HAL
open science

Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème

Julie Abergel

To cite this version:

Julie Abergel. Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENT030 . tel-01192910

HAL Id: tel-01192910

https://theses.hal.science/tel-01192910

Submitted on 3 Sep 2015

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

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

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **NanoElectronique NanoTechnologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julie ABERGEL

Thèse dirigée par **Emmanuel DEFAY**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information**
dans **l'École Doctorale Electronique, Electrotechnique et Traitement du Signal**

Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsystème

Thèse soutenue publiquement le **04/06/14**,
devant le jury composé de :

Alain SYLVESTRE
Professeur, G2ELab, Polytech Grenoble, Président
Danick BRIAND
Enseignant-Chercheur, EPFL, Rapporteur
Mario MAGLIONE
Directeur de Recherche, ICMCB, CNRS, Rapporteur
Emmanuel DEFAY
Ingénieur Chercheur, CEA-LETI, Membre
Catherine DUBOURDIEU
Directeur de Recherche, INL, CNRS, Membre
Peter MARDILOVICH
Ingénieur de Recherche, Xaar Technology, Membre
Cédrick CHAPPAZ
Ingénieur Chercheur, ST Microelectronics, Invité
Gwenaël LE RHUN
Ingénieur Chercheur, CEA-LETI, Invité

Table des matières

Remerciements

Introduction générale

Chapitre 1 : chapitre introductif

Introduction 15
1 Les MicroSystèmes ElectroMécaniques (MEMS) 16
1.1 Le marché MEMS 16
1.2 Les techniques d'actionnement 17
1.2.1 L'actionnement électrostatique 17
1.2.2 L'actionnement thermique 19
1.2.3 L'actionnement par matériaux actifs 20
2 La piézoélectricité 21
2.1 Formalisme thermodynamique 23
2.2 Formalisme piézoélectrique 25
2.3 Electrostriction 27
3 Matériaux piézoélectriques 27
3.1 Cas de l'AlN 27
3.2 Cas du PZT 28
3.3 Matériaux relaxeurs 29
3.4 Matériaux sans plomb 29
3.4.1 Législation 30
3.4.2 Matériaux alternatifs 30
3.5 Techniques de dépôt 33
3.5.1 Pulvérisation cathodique 33
3.5.2 Ablation laser 34
3.5.3 Sol-Gel 35
3.6 Etat de l'art 36
4 Applications 37
4.1 Résonateurs acoustiques 37
4.2 Capteurs 38
4.3 Actionneurs 39
Conclusion 41

Bibliographie 42

Chapitre 2 : Augmentation du champ électrique dans une couche piézoélectrique

Introduction 49
1 Augmentation du champ électrique dans une couche d'AlN : diminution de l'épaisseur .51
1.1 Dépôt et caractérisations structurales.....53
1.1.1 Ajustement du procédé de dépôt 54
1.1.2 Propriétés cristallographiques des couches obtenues 58
1.2 Caractérisations piézoélectriques de couches non libérées.....63
1.2.1 Mesure du coefficient $e_{31,eff}$ par la méthode de la poutre vibrante 65
1.2.2 Résultats.....67
1.3 Réalisation de structures libérées.....70
1.3.1 Conception de l'empilement.....70
1.3.2 Procédé de réalisation technologique 74
1.4 Caractérisation électrique des structures libérées 76
1.4.1 Mesures d'impédance.....76
1.4.2 Mesures de déflexion statique 81
1.5 Résultats et discussions.....83
2 Augmentation du champ de claquage de couches de Pb(Zr,Ti)O3 par insertion d'atomes de lanthane 85
2.1 Phénomènes de claquage dans les matériaux diélectriques 85
2.2 Effet de l'insertion de dopants dans un cristal de PZT 88
2.3 Dépôt et caractérisation de couches de PZT et PLZT 91
2.3.1 Propriétés structurales et électriques de couches de PZT et PLZT de 180 nm d'épaisseur 91
2.3.2 Propriétés structurales et électriques du PZT et du PLZT en fonction de l'épaisseur.....96
2.4 Résultats et discussions.....101
Conclusion 103
Bibliographie 104

Chapitre 3 : Optimisation des coefficients piézoélectriques de couches minces de $Pb(Zr,TiO)_3$

Introduction 108

1 Confinement du PZT dans la zone morphotropique 109
1.1 Influence du ratio de zirconium/titane sur les propriétés piézoélectriques 109
1.2 Cas des films déposés par voie sol-gel : mise en évidence d'un gradient de composition 109
1.3 Réalisation de membranes de PZT compensé en gradient de composition 111
1.3.1 Procédé de dépôt 111
1.3.2 Réalisation de membranes 113
1.4 Mesures diélectriques 115
1.5 Mesures de déflexion statique 115
1.6 Extraction de coefficient piézoélectrique 117
1.6.1 Principe de la méthode de résolution 117
1.6.2 Modélisation de la structure 118
1.6.3 Utilisation des courbes de déflexion 122
1.6.4 Résultats et discussions 124
1.7 Etude des mouvements de parois de domaines 126
1.7.1 Mouvements de parois de domaines 127
1.7.2 Comparaison du PZT avec et sans gradient 128
2 Etude en température 133
2.1 Influence de la température sur les propriétés piézoélectriques 133
2.2 Mesures diélectriques en température 134
2.3 Mesures de résonance et extraction de coefficients piézoélectriques 136
2.3.1 Principe de la mesure 136
2.3.2 Caractérisation fréquentielle à température ambiante 137
2.3.3 Mesures en température 142
3 Obtention d'un matériau relaxeur par insertion de dopants 149
3.1 Réalisation technologique 149
3.2 Caractérisations structurales 149
3.3 Mesures diélectriques 151
3.3.1 Mesures diélectriques 151
3.3.2 Mise en évidence de transitions de phase 152
3.4 Mesures électrostrictives, caractérisation de l'effet piézoélectrique induit 161
3.5 Caractérisation de l'effet piézoélectrique induit par mesures de résonances acoustiques 165
Conclusion 174
Bibliographie 175

Conclusion générale……..……174

Annexe……..……179

Résumés……180

Edité chez Plomb

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes rapporteurs Danick Briand et Mario Maglione pour avoir évalué ce travail de thèse ainsi que les autres membres du jury Cédrick Chappaz, Emmanuel Defaÿ, Catherine Dubourdieu, Gwenaël Le Rhun, Peter Mardilovich et Alain Sylvestre. Je vous remercie également pour vos remarques et les discussions fructueuses que nous avons eues le jour de la soutenance.

J'adresse un merci particulier à mon directeur de thèse Emmanuel Defaÿ. Passionné d'acoustique (au sens très large !), il n'a pas son pareil pour transmettre sa passion et son enthousiasme. Ton expertise scientifique et ton soutien m'ont été très précieux. Merci, et bonne continuation au Luxembourg ! Un grand merci également à mon encadrant Gwenaël Le Rhun pour son aide, ses encouragements, sa bonne humeur, et pour le soutien qu'il apporte à l'économie bretonne grâce à ses fars au beurre salé. Je remercie également Marc Aïd et Stéphane Fanget de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires et m'avoir donné accès à des moyens exceptionnels. Je me dois aussi de souligner le rôle d'Alexandre Reinhardt, qui m'a consacré beaucoup de temps. Merci pour ton aide, pour les traditionnelles cinq minutes ignobles et pour ta cravate de sécurité.

Je souhaite remercier mes collègues PZTologues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci à Gwenaël le Rhun, Marjolaine Allain, Christel Dieppedale, Aurélien Suhm, Thibault Ricart, Matthieu Cueff, Yin Shi, Pierre-Antoine Delean alias Dlllllllll, et Martin Ghis. J'ai également bénéficié du soutien de nombreux collègues RFistes et technologues : merci à Aude Lefèvre pour son bel AlN et sa motivation en course à pied, à Angélique Rascle qui m'a encadrée en stage, à Guy Parat, Marie-Hélène Vaudaine, Brigitte Desloges, Christophe Billard, Michel Borel, Marie Bousquet, Sylvain Pelloquin et Patrick Lassagne pour ses patriquades mais aussi pour son très précieux soutien dans les moments de doutes. Merci également à Fanny Delaguillaumie pour le nom de sa ville, pour ses Gatotfanny© et pour sa dextérité au MEB dans des conditions parfois périlleuses. Merci aussi à l'échantillon d'avoir accepté de se charger au bout de la troisième fois. Merci aussi à Samuel de s'être libéré le jour de ma soutenance ! Un très grand merci aux stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer : Alexia Bontempi, Veronika Kovacova et Pierre-Henri Cazorla. Merci pour votre travail et votre bonne humeur. C'est maintenant à moi de vous souhaiter bon courage pour la fin de thèse. Un grand merci à tous. Par ailleurs, que serait une thèse de fabrication de microsystèmes sans le soutien de technologues de salle blanche ? Je dois beaucoup à Laurence Andreutti alias Lolotte, Mathieu Delcroix –merci aussi pour ton expertise en postitologie- Jean Guerrero, Josiane Peyron –et ses chats !-, Stéphane Ballerand, Laurent Truong, Laurent Ortiz, Sophie Ortiz, Jean-François Boronat, Xavier Zucchi et Djamel Belhachemi. Merci également à l'équipe de la plateforme technologique amont pour leur disponibilité. Faute de pouvoir tous vous citer, je remercie particulièrement Thibault Haccart, Thierry Chevolleau, Helge Haas, Marlène Terrier et Jean-Luc Thomassin. Merci aux différentes équipes de caractérisation électrique et notamment à Denis Blachier, Patrick Grosgeorges, Marcel Audouin et Philippe Renaux. Merci également à Patrice Gergaud pour son expertise sur les caractérisations structurales. Un grand merci aussi à nos assistantes Christine Courtois et Béatrice Rostand, véritables secondes mamans de tout le laboratoire. Que ferions-nous sans vous ??!

J'ai eu la chance de collaborer avec Cédric Bermond de l'université de Savoie. Je tiens à le remercier pour ses caractérisations. Merci également aux équipes du LETI/SLIR qui nous ont accueillis pour une étude sur l'effet électrocalorique. Merci notamment à Nicolas Baier, Sébastien Becker, Eric de Borniol, Simon Jolly, Pierre Castelein, Lydie Mathieu et Sylvette Bisotto pour cette collaboration aussi fructueuse qu'agréable.

Merci également à mes nombreux co-bureaux successifs. Si tu es triste, que tu as un gros chagriiiin, tu sais qu'il existe au bureau 220, des thésards aimables, des stagiaires des post-docs, qui font plein de blagues pas drôles, c'est le boat-people ! Merci à Pijjjjjjj, à Benzg..., Xiao-Hong et Marie. Merci aussi à nos voisins d'avoir supporté nos chansons. Merci à Alesk et Touki pour ces grands moments, merci à Touki de ne pas avoir porté plainte. Merci à Thierry pour ses blagues fines et pour m'avoir prêté quelques un de ses mètres cubes. Merci à mes collègues de l'open space: merci à Gwen pour ses cours de rugby, merci également de ne pas avoir tiré sur nos boîtes de lots. Merci aussi pour tes performances à la powerball. Merci à Shumi pour ses murder parties, sa soupe au choume et sa dextérité en lancer de stylo. Merci à Enri Sibuet de m'avoir prêté son H et de m'avoir fait visiter Cambéry ! Merci à Christel et Anaïs pour leur bonne humeur, véritables GO de l'open space ! Merci à Bruno de nous faire profiter des talents culinaires de ses enfants, merci à Yin Shi pour ses cours de cuisine, à Chtibo pour apporter un peu de orange dans cette ambiance tellement pink, à Hervé pour ses remontants ancestraux interdits dans 78 états et utilisés comme carburants dans 35 autres. Merci à Bertrand pour sa théorie des pâtes et pour ses leçons de jonglage à une balle. Merci à Marie pour ses gâteaux et ses gauffres (prononcer « gaffres ») et à Gwen de nous en avoir laissé quelques-unes. Merci à Vero à qui mon estomac doit également beaucoup. Un grand merci à nos Hélènes : Hélène et Elena. Merci à Bernard, Marie-Claire, Valentin, PH, Jean, Cyril, Sylvain, Jean-Claude, Catherine et Vanessa pour tous ces bons moments. Un merci particulier à mes voisines d'open space. Merci à Cécile et sa petite Anaïs de l'avoir un peu laissée travailler, merci à Warda d'avoir épargné mon stylo bi, même s'il daille gavé. Enfin, un très grand merci à ma Marjo pour son soutien de tous les jours, je n'ose pas imaginer ce qu'aurait été la rédaction sans toi !! Merci de te laisser corrompre pour des pauses chocolat et de venir avec moi les éliminer sur le tour d'Europole.

Je remercie bien sûr tous mes autres collègues pour les bons moments passés dans la salle café, à Patrick et le gang des gallinacées, Aude, Fanny, Stéphanie, Mouna… Merci à Nicolas et ses macarons, JS, Sébastien, Christophe, Delphine, Marie-Hélène, Brigitte, Nils, David, Sophie G, Henri, Joan, Raïssa, Jennifer, Sophie O pour ses magnifiques photos de poubelles, Alesk et sa petite amie N'Hary ! Et un merci particulier aux thésards Lise, Eric, Yannick, Jarek, Rémy-aou, Ibrahima, Djé pour ses bubble teas et ses défaites au Splendor, Hélène pour son « ctrl S » et pour m'avoir sensibilisée aux dangers des épingles à cheveux. Merci également à AnnSy, Véro et Caro, courageuses conjointes de thésards, pour ces soirées inoubliables.

Je souhaite adresser un remerciement particulier à Alain Degiovanni, chercheur au CRMCN, qui m'a fait découvrir la piézoélectricité en TIPE de classes préparatoires. Merci pour ton temps et ta pédagogie, les quelques jours que j'ai passés dans ton laboratoire ont été déterminants pour mon orientation professionnelle. Avec le recul, je comprends mieux la valeur de l'impressionnant montage maison que tu avais réalisé pour moi. Merci encore !

Un grand merci à mes amis, Monsieur i qui a courageusement supporté cette pénurie de tiramisu, Axelle, Julia, Camille, les Mathildes, Ducont, Hugodard et toute la clique lilloise, à

Siamak, à Sara, Amy, Ines, Ismaïl (mais vous êtes fous, oh oui !), Ilyes (par temps froids et par temps chauds, Tom Pouce n'est pas manchot !), Piiiiiiierre, Mélanie, Greg, Cécile, Antoine, Mélina & co, Cédric, Nathalie, Hélène, Djé, Olivia, Louis, Marie, Shumi, Marie et Sèb alias ze big, Mélanie, Julien, et bien sûr mon immonde Bob : merci pour ton soutien, je n'ose pas imaginer combien de poussins tu vas devoir écraser pour rééquilibrer ton karma.

Un immense merci à ma famille, mes parents, Fabien, Jérôme, Rémy et Yui (et Azuki !!), Violette ma frigotte et Renato, Grand-Ma, Papy Oscar, tous les tontons, taties et cousins, et bien sûr à Chantal de ne pas avoir posé de question à ma soutenance ☺. Merci aussi à Christine, Pitou, les italiens et tous les autres.

J'en arrive à toi, heureux collègue ou proche que j'aurais malencontreusement oublié de citer : cet oubli te donne le droit de réclamer un gâteau de compensation. Quelle chance !

Enfin, j'adresse un grand merci à mes deux hommes, à Matthieu qui m'a soutenu pendant toutes ces années et à Polin, mon petit soleil qui devient chaque jour un peu plus grand.

Introduction générale

“I have to say that in 1981, making those decisions, I felt like I was providing enough freedom for 10 years. That is, a move from 64k to 640k felt like something that would last a great deal of time. Well, it didn’t. ” affirme Bill Gate en 1989 lors d’un discours à l’Université de Waterloo [Gates 1989]. Depuis l’invention du transistor en 1947, le monde des microtechnologies connaît une croissance que même les experts peinent à prévoir. Des efforts technologiques constants permettent depuis plus de cinquante ans de doubler le nombre de transistors par puce tous les deux ans, comme le conjecturait Gordon E. Moore en 1975. Parallèlement à cette course effrénée à la miniaturisation, désignée sous le nom d’axe « More Moore », de nombreux développements, regroupés sous la dénomination « More than Moore » visent désormais à diversifier les fonctions présentes sur une puce. Ainsi, capteurs, actionneurs, dispositifs de traitement du signal, dispositifs de stockage voire de récupération d’énergie se côtoient sur une même puce, permettant au système de proposer des fonctions de plus en plus variées. Les « smartphones » constituent probablement l’exemple qui illustre le mieux ce phénomène. Apparus à la fin des années 2000, ils représentent désormais un volume de vente d’environ 200 millions d’unités par an. Ils regroupent désormais des fonctions de navigation sur internet, de téléchargement, de géolocalisation, de photographie, de lecture audio et convoitent des fonctions de vidéo-projection, de paiement sans contact et même… de bijoux (cf. figure i1).

(a) (b) (c)

Figure i1 : trois axes potentiels de développement de la téléphonie mobile (a) Concept du Samsung Galaxy Beam : téléphone incluant un vidéoprojecteur (b) Principe du paiement sans contact « Near Field Contact », (c) Concept du Nokia 888 : téléphone flexible, pouvant s’enrouler autour du poignet, faisant office de montre

L’essor de ce marché implique des exigences drastiques de réduction des coûts, de consommation énergétique et de rapidité d’exécution, alimentant de nombreux axes de recherche. A titre d’exemple, la carte graphique Ge Force 8600, commercialisée en 2007 pour les ordinateurs bureautiques, était capable de réaliser 113 milliards d’opérations élémentaires par seconde (113 GFlops), pour une puissance consommée de 43 W [Gpureview]. Seulement six années plus tard, l’Apple A7, Processeur Graphique (GPU) qui équipe l’Iphone 5s, présente une vitesse d’exécution équivalente (115 GFlops), alors que la consommation totale sur l’ensemble de l’Iphone 5s est de 12 W [Anandtech].

Dans ce contexte, le marché des MicroSystèmes ElectroMécaniques (MEMS) connaît une forte croissance, avec une hausse prévisionnelle de près de 100 % entre 2012 et 2018 [Yole 2013]. De par sa nature de marché grand public, le marché des télécommunications est probablement le secteur où les enjeux technologiques sont les plus parlants, mais il est loin d’être le seul marché appelant le monde des microsystèmes à se développer. Les MEMS font l’objet d’importants développements pour les secteurs du médical, du militaire et de

l'automobile, où de plus en plus de capteurs inertiels, capteurs d'analyse chimique, imageurs, actionneurs et dispositifs microfluidiques sont requis.

Dans le domaine des actionneurs MEMS coexistent les technologies électrostatique, thermique et les technologies basées sur des matériaux actifs. La technologie électrostatique se distingue principalement par sa simplicité. Elle a également l'avantage de présenter de faibles temps d'actionnement et des forces de contact élevées, ce qui est particulièrement important pour la réalisation de micro-interrupteurs. Cependant, leurs tensions d'actionnement élevées (plusieurs dizaines de volts) constituent l'inconvénient majeur de cette technologie, pouvant constituer un obstacle à l'intégration de ces dispositifs dans des systèmes sur batterie. La technologie thermique allie simplicité, rapidité et basse tension d'actionnement, mais induit des consommations électriques et temps de réponse plus élevés. Les technologies basées sur des matériaux actifs, magnétiques ou piézoélectriques, constituent des alternatives intéressantes en termes de temps de réponse et de rapport déplacement/tension d'actionnement. Leur inconvénient majeur est lié à la complexité des matériaux mis en jeu, demandant d'importants efforts pour les déposer en couches minces, les intégrer dans des procédés CMOS compatibles et les qualifier en terme de fiabilité et reproductibilité. La technologie piézoélectrique s'avère particulièrement pertinente pour la réalisation de têtes d'imprimantes jet d'encre. Les dispositifs préexistants sont basés sur l'actionnement thermique, qui impose des limites en terme de rapidité et nécessite l'utilisation d'encres spécifiques et onéreuses, qui puissent être utilisées à leurs points d'ébullition. La technologie piézoélectrique permet d'apporter une amélioration significative en termes de rapidité et de coût.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le projet européen Lab4mems visant à optimiser, intégrer et transférer dans une ligne pilote des matériaux piézoélectriques pour la réalisation d'actionneurs microsystèmes, notamment pour l'impression jet d'encre. Les résultats présentés dans ce manuscrit concernent des études amont de ce projet, qui visent à développer des procédés de dépôt de matériaux pouvant atteindre des niveaux de déformation les plus élevés possibles.

Un état de l'art présentant les différents enjeux et applications des MEMS et en particulier des actionneurs MEMS est proposé dans le premier chapitre de ce manuscrit. Le principe de l'effet piézoélectrique y sera présenté et mis en équation, afin de définir les différents coefficients dont il sera question dans le reste de ce manuscrit. Les principaux matériaux piézoélectriques et les techniques de dépôt associées seront également présentés.

La déformation piézoélectrique d'un matériau s'écrit comme le produit du tenseur piézoélectrique indirect d par le champ électrique appliqué. Ainsi, elle peut être optimisée par deux approches, qui feront l'objet des chapitres II et III.

Présentée dans le second chapitre, l'une des approches consiste à augmenter le champ électrique dans la couche active. Pour cette approche, le nitrure d'aluminium, ou AlN, présentant un champ de claquage particulièrement élevé, est un matériau intéressant. Or le champ électrique dans une couche est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche. Ainsi, dans l'optique de proposer des technologies à faible tension d'actionnement, une étude visant à réduire l'épaisseur de la couche active d'AlN est présentée. Des couches d'AlN sont alors élaborées à des épaisseurs usuelles -800 nm- et à des épaisseurs ultrafines, allant jusqu'à 12 nm, puis caractérisées aux niveaux structural, électrique et piézoélectrique. La dépendance en épaisseur du coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ est évaluée. Des couches ultrafines d'AlN sont ensuite intégrées dans des structures libérées, qui sont ensuite caractérisées en termes de fréquence de résonance et de déflexion statique.

Pour des applications nécessitant des énergies mécaniques élevées –interrupteurs, micropompes-, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à coefficients piézoélectriques élevés, tels que le Titano-Zirconate de Plomb, ou PZT. Dans l'optique d'augmenter le champ électrique dans une couche de PZT, une étude visant à augmenter son champ de claquage par insertion d'atomes de lanthane est présentée. Les couches déposées ont été caractérisées aux niveaux structural, électrique et piézoélectrique. L'intérêt applicatif du PZT dopé au lanthane est étudié, notamment par le biais de considérations énergétiques.

Le troisième chapitre présente une étude visant à optimiser les coefficients piézoélectriques du PZT. Les coefficients piézoélectriques élevés tiennent en partie au caractère complexe de son diagramme de phase. Selon la température et la composition du PZT, celui-ci peut présenter une structure cubique, rhomboédrique, monoclinique et tétragonale. La coexistence de plusieurs de ces phases est susceptible de modifier le diagramme d'énergie libre du matériau, facilitant la rotation et/ou l'extension du vecteur polarisation, pouvant exacerber les propriétés piézoélectriques du matériau.

En particulier, il existe à température ambiante une zone dite morphotropique, où coexistent les phases rhomboédrique, monoclinique et tétragonale. Cette zone correspond à une composition Zr/Ti donnée. Or le gradient de composition Zr/Ti inhérent au procédé de dépôt sol-gel classique induit des excursions hors de cette zone morphotropique. Des couches de PZT compensées en gradient de composition ont été élaborées et caractérisées sous champ, c'est-à-dire dans des conditions d'actionnement. L'influence du gradient de composition sur les propriétés piézoélectriques, les mécanismes associés et l'intérêt applicatif de ces résultats y sont étudiés.

Le PZT est également caractérisé à haute température, au voisinage de la transition de Curie, où coexistent des phases ferroélectriques et une phase paraélectrique. La difficulté de cette étude réside dans le nombre important de propriétés du matériau qui sont susceptibles de varier en fonction de la température et dont la connaissance est nécessaire à l'extraction de coefficients piézoélectriques. Des caractérisations fréquentielles ont permis d'évaluer les variations de raideur mécanique, de permittivité et du coefficient de couplage du dispositif en fonction de la température, ce qui a permis d'estimer l'évolution des propriétés piézoélectriques du matériau au voisinage de la transition de phase.

Enfin, l'insertion de lanthane dans des couches de PZT peut, à certaines concentrations, modifier drastiquement son diagramme de phase. Entre les phases paraélectrique et ferroélectrique peut apparaître une phase relaxeur, susceptible de bénéficier d'une transition critique. Comme dans la phase paraélectrique, les mailles sont centrosymétriques et présentent un moment dipolaire nul. Cependant, des nanodomaines polaires existent et créent un ordre local à courte portée. Au niveau macroscopique, la polarisation rémanente du matériau est quasiment nulle. L'absence de comportement hystérétique est intéressant d'un point de vue applicatif. De plus, ces matériaux peuvent présenter un effet électrostrictif exacerbé, conférant au matériau des coefficients piézoélectriques induits élevés, pouvant être plus élevés que ceux des matériaux piézoélectriques. Des caractérisations électriques ont permis de mettre en évidence le comportement relaxeur de couches de $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$. Des mesures en température ont permis de mettre en évidence plusieurs transitions de phases. Enfin, les propriétés piézoélectriques induites du matériau ont été évaluées par deux méthodes différentes.

[Gates 1989] Discours prononcé par Bill Gates à l'Université de Waterloo devant le Computer Science Club en 1989 :
http://csclub.uwaterloo.ca/media/1989%20Bill%20Gates%20Talk%20on%20Microsoft.html
[Anandtec] http://anandtech.com/show/7460/apple-ipad-air-review/3
[Gpureview] http://www.gpureview.com/geforce-8600-gt-card-513.html
[Yole 2013] Yole Development, Status of the MEMS industry report, 2013

Chapitre 1

Chapitre introductif

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de définir le contexte dans lequel les matériaux piézoélectriques en couches minces sont développés, pour aboutir aux différents objectifs de ces travaux de thèse.

Dans une première partie, nous nous intéresserons au marché des microsystèmes électromécaniques (MEMS). Un des enjeux de ce secteur est de diversifier les fonctions d'un système électronique et d'y intégrer des systèmes de récupération d'énergie, des capteurs, des composants de traitement du signal et des actionneurs. En particulier, la demande des actionneurs connait une croissance importante. Une des problématiques est de proposer des solutions basse tension et à faible temps de réponse. En ce sens, la piézoélectricité constitue une solution intéressante aux problématiques actuelles.

Dans la seconde partie, nous présenterons la piézoélectricité en décrivant dans un premier temps son principe. A partir de considérations énergétiques, nous présenterons ensuite le formalisme permettant de mettre le phénomène en équation, afin de définir les différents coefficients dont il sera question dans ce manuscrit.

Dans la troisième partie nous présenterons les différents matériaux piézoélectriques développés en couches minces. L'AlN et le PZT, qui constituent les matériaux les plus matures, y seront présentés. Cette partie évoquera également les matériaux relaxeurs, qui présentent un effet piézoélectrique induit exacerbé, constituant une perspective prometteuse pour obtenir de fortes déformations. Les travaux visant à élaborer des matériaux sans plomb, en réponse à des problématiques environnementales, seront également présentés. A la fin de cette partie, un état de l'art des différents matériaux piézoélectriques en couches minces sera dressé.

Dans la quatrième partie nous présenterons différentes applications de l'effet piézoélectrique et notamment les actionneurs. En particulier, les têtes d'impression jet d'encre constituent une des applications majeures des actionneurs microsystèmes, avec un marché de l'ordre du milliard de dollars en 2014, pour lequel l'actionnement piézoélectrique constitue une solution très pertinente.

En conclusion, nous présenterons les problématiques et objectifs de ces travaux de thèse.

1 Les MicroSystèmes ElectroMécaniques (MEMS)

Pour avoir prédit en 1959 que le contenu de l'encyclopédie Britannica tiendrait un jour sur une tête d'épingle [Drexler 1959], Richard Feynman est considéré comme l'inventeur des micro-nanotechnologies. La seconde moitié du XXe siècle a en effet été marquée par une course effrénée à la miniaturisation, en particulier dans le domaine de la microélectronique. Qui aurait pu imaginer, lors de l'invention du transistor en 1947 alors de taille centimétrique, que les tailles de grilles de transistors se mesureraient en dizaines de nanomètres dans les années 2000 ? Ainsi, le nombre de transistors sur une puce de silicium double tous les deux ans depuis plus de 50 ans, comme le conjecturait Gordon E. Moore dans ses fameuses « lois de Moore » en 1975. Bien que toujours vérifiée aujourd'hui, cette loi se heurte désormais à des limites fondamentales telles que l'effet tunnel. Aussi, parallèlement à l'axe « More Moore » qui vise à poursuivre cette quête de miniaturisation, l'International Technology Roadmap for Semiconductors ITRS [ITRS] présente l'axe « More than Moore », qui vise à diversifier les fonctions réalisées sur une même puce. Ainsi, une même puce pourrait comporter des composants divers tels que capteurs, dispositifs de traitement du signal, actionneurs, composants de stockage et/ou de récupération d'énergie, etc. Dans ce contexte, les MEMS connaissent un essor important tant en termes de volume que de diversification.

1.1 Le marché MEMS

Selon Yole development, le marché MEMS mondial représentait 7 milliards de dollars en 2007 [Yole 2008] et 11 milliards de dollars en 2012 [Yole 2013]. A titre de comparaison, cette somme correspond au budget national de la recherche d'un pays comme la France [Gouv 2014]. Cette croissance devrait encore s'accentuer dans les années à venir, avec une hausse prévisionnelle de 100 % entre 2012 et 2018, comme présenté sur la figure 1.1 [Yole 2013].

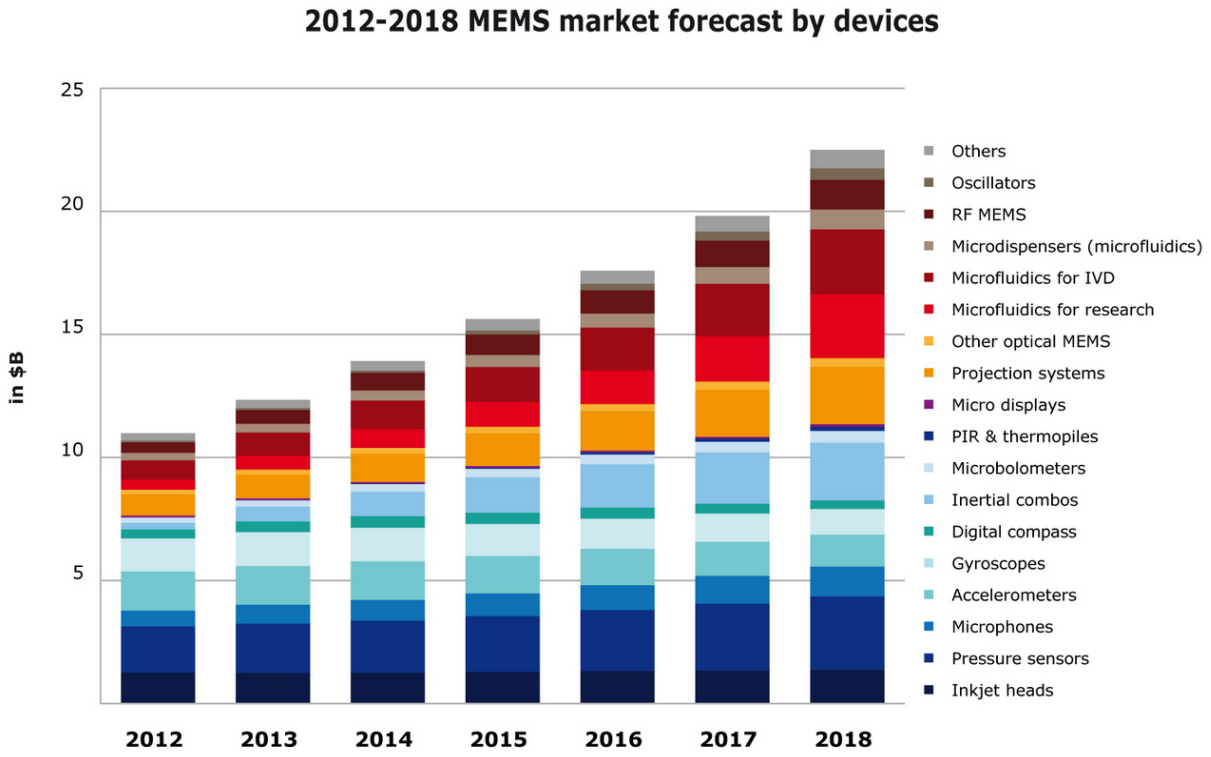


Figure 1.1 : le marché MEMS 2012-2018 selon Yole Development [Yole 2013]

Cette croissance concerne de nombreux secteurs tels que celui des capteurs inertiels, des MEMS radiofréquence, des composants optiques et surtout des dispositifs de microfluidique.

En outre, l'essor du marché de la téléphonie mobile s'accompagne d'une nette hausse de la demande en composants inertiels, qui visent à être de plus en plus polyvalents –capteurs multi-axes intégrant des accéléromètres et gyromètres- et bas coût, ce qui implique notamment des problématiques de co-intégration monolithique. Le marché des télécommunications constitue par ailleurs un débouché majeur des composants radiofréquence tels que les oscillateurs, filtres, interrupteurs, mais également des systèmes d'affichage.

Le marché médical constitue un autre secteur d'application majeur pour les MEMS. Ce secteur soulève en outre deux grands axes de développement. Le premier axe concerne les dispositifs médicaux implantés dans le corps humain, tels que des systèmes de régulation de propriétés physiologiques comme la glycémie. Cette famille d'application soulève des problématiques pluridisciplinaires visant à développer des capteurs, circuits de microfluidique, systèmes de dispense de médicaments et éventuellement des systèmes de récupération d'énergie. Le second axe porte sur le diagnostic médical et vise à développer des laboratoires sur puce, c'est-à-dire des dispositifs intégrés qui rassemblent plusieurs fonctions de laboratoire. Ce type de dispositifs vise à réaliser des chaînes complètes de traitement et d'analyse d'un échantillon –gaz expiré, sang, etc.-, allant idéalement jusqu'à l'affichage du résultat.

Ainsi, le marché des télécommunications et le secteur médical occasionnent une demande croissante de MEMS. En particulier, le marché des actionneurs MEMS suscite un intérêt grandissant, alimentant de nombreuses thématiques de recherche.

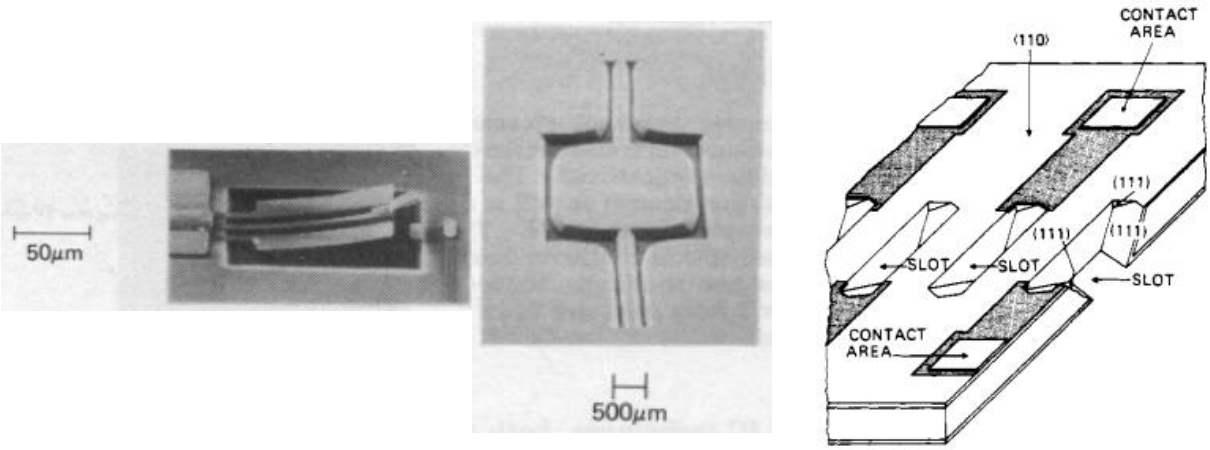
Le marché des têtes d'imprimantes jet d'encre représente environ 1 milliard de dollars par an. Ce chiffre est stable, témoignant d'un marché mature et saturé. Cependant, les exigences du marché ne cessent de croître, notamment en terme de vitesse d'impression, cf. paragraphe 4, ce qui alimente de nombreuses thématiques de recherche et de développement industriel.

Les MEMS ne cessent de s'améliorer en termes de consommation, rapidité, tension d'actionnement et amplitude de déplacement. La performance selon ces différents critères est très variable selon la méthode d'actionnement, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant de ce manuscrit.

1.2 Les techniques d'actionnement

1.2.1 L'actionnement électrostatique

Basée sur les forces d'interactions coulombiennes, l'actionnement électrostatique se distingue par sa simplicité et son faible coût de fabrication. A la fin des années 1970, l'émergence de nombreux procédés de fabrication du silicium s'est accompagnée de nombreuses réalisations de microsystèmes électrostatiques [Petersen 1982]. La figure 1.2 en présente quelques exemples. L'actionnement électrostatique requiert cependant des tensions d'actionnement élevées, de plusieurs dizaines de volts typiquement [Rebeiz 2003], ce qui peut être pénalisant dans des systèmes alimentés sur batterie, comme la téléphonie mobile. Des systèmes élévateurs de tension sont alors nécessaires pour les alimenter, ce qui implique une consommation énergétique élevée.



(a) (b) (c)

Figure 1.2 : exemples de réalisation de microactionneurs électrostatiques [Petersen 1982]. (a) interrupteur à simple contact [Petersen 1979], (b) micro-miroir rotatif [Petersen 1980], (c) démonstrateur pour impression jet d'encre [Kuhn 1978]

L'essor des télécommunications des années 1990 et 2000 ont motivé le développement de micro-interrupteurs pour la radiofréquence. Les performances d'un interrupteur s'évaluent selon les paramètres suivants :

- la taille
- la consommation énergétique pendant la commutation et hors commutation (maintien à l'état fermé)
- le temps de commutation
- les pertes par réflexion
- les pertes d'insertion, qui caractérisent l'impédance du dispositif lorsque l'interrupteur est fermé. Pour minimiser ces pertes, les forces de contact doivent être élevées dans le cas d'interrupteurs ohmiques (c'est-à-dire à contact métal-métal). Les dispositifs se doivent alors de présenter une raideur suffisante pour que l'interrupteur puisse passer de l'état fermé à ouvert.
- l'isolation, qui caractérise le découplage entre les lignes d'entrée et de sortie lorsque l'interrupteur est ouvert. Pour obtenir une isolation élevée, la distance entre la ligne et le plot de contact de l'interrupteur doit être la plus grande possible.
- la fiabilité

En 2001, l'université du Michigan [Muldavin 2001], cf figure 1.3, présente un interrupteur radiofréquence présentant un temps de commutation de 20 à 30 µs, une tension d'actionnement de 30 à 40 V, une isolation de -35 dB à 4 GHz et -20 dB à 16 GHz et des pertes d'insertion de -0,15 dB.

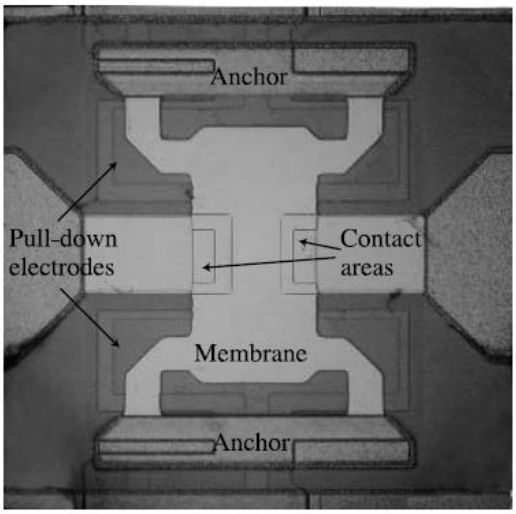
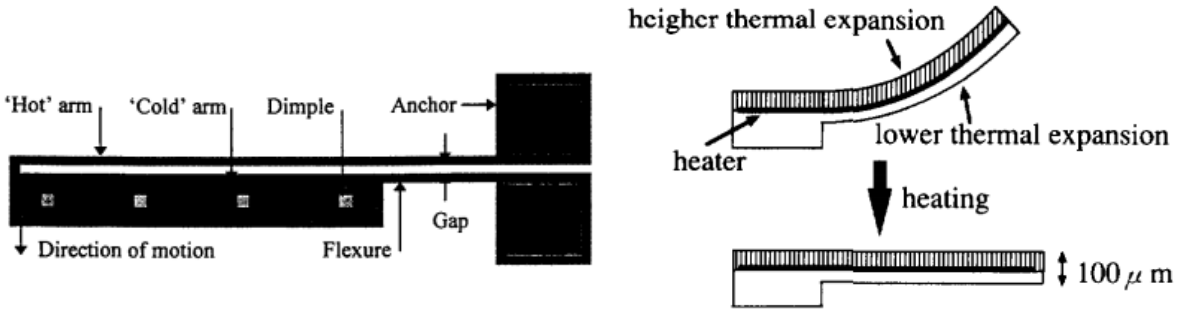


Figure 1.3 : photographie en vue de dessus d'un interrupteur radiofréquence développé par l'université du Michigan [Muldavin 2001]

Pour présenter une isolation élevée, des pertes d'insertion faibles et une bonne fiabilité, l'interrupteur doit atteindre des valeurs de déflexion élevées tout en étant suffisamment raide. La tension d'actionnement requise est alors élevée. La conception d'un interrupteur électrostatique résulte alors d'un compromis entre isolation, pertes d'insertion, fiabilité et tension d'actionnement.

1.2.2 L'actionnement thermique

Dans les années 90 sont apparus des actionneurs basés sur la dilatation thermique. En réponse à une variation de température, un matériau homogène subit une déformation proportionnelle à son coefficient de dilatation thermique et à la variation de température. Deux techniques permettent de créer un effet bilame basé sur la dilatation thermique, comme présenté figure 1.4. La première consiste à créer un gradient de température, en associant par exemple deux bras de résistances différentes et d'y faire passer un courant. Les puissances dissipées par effet Joule y sont alors différentes ce qui crée un gradient de température et une déflexion de la structure par effet bilame. La seconde technique consiste à créer un gradient de coefficient de dilatation thermique en associant deux matériaux différents. Les matériaux sont échauffés par le passage d'un courant et se dilatent chacun de manière différente, ce qui crée également une déflexion par effet bilame. Les micro-actionneurs thermiques se distinguent par la simplicité de leur procédé de fabrication et par les faibles tensions requises, mais les temps de réponse sont plus élevés ceux des actionneurs électrostatiques, à cause du temps de chauffe.



(a) (b)

Figure 1.4 : exemples de microactionneurs thermiques (a) actionneur asymétrique chaud/froid [Comtois 1995], (b) actionneur bimorphe, d'après Ataka et al. [Ataka 1993]

Dans les années 1990-2000, de nombreux micro-interrupteurs thermiques ont été développés, cf. figure 1.5, avec l'avantage de pouvoir combiner forte valeur de déflexion, raideur élevée et faible tension d'actionnement, ce qui permet d'obtenir des performances intéressantes en termes d'isolation, de pertes d'insertion et de tension d'actionnement.

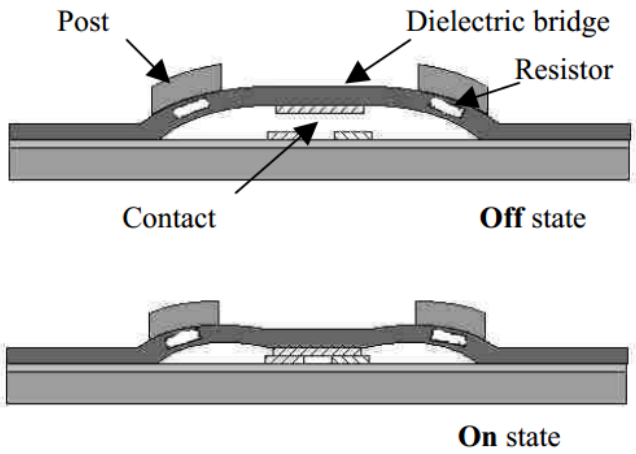


Figure 1.5 : schéma de principe d'un interrupteur thermique [Blondy 2001]

En 2001, Blondy et al. [Blondy 2001] proposent un interrupteur thermique présentant une isolation de -30 dB et des pertes d'insertion de -0,2 dB. La tension d'actionnement mesurée est de 5 à 6 V, soit 5 à 8 fois moins élevée que celle de l'interrupteur électrostatique proposé par Muldavin et al. [Muldavin 2002], avec un temps de commutation de 50 µs à l'ouverture et 300 µs à la fermeture, contre un temps de commutation de 20 à 30 µs pour celui de Muldavin et al. Cependant, le maintien à l'état fermé d'un interrupteur thermique nécessite le passage d'un courant ; la consommation énergétique d'un tel dispositif est donc élevée. En 2003, Robert et al. [Robert 2003] combinent ces deux techniques d'actionnement en réalisant un interrupteur à actionnement thermique et à maintien électrostatique. Le dispositif est actionné thermiquement par une tension de 2 V et un courant de 20 mA et maintenu par effet électrostatique sous une tension de 15 V. L'association de ces deux techniques d'actionnement a donc permis d'obtenir des performances radiofréquences satisfaisantes avec une tension de commutation relativement faible et une basse consommation énergétique à l'état fermé.

1.2.3 L'actionnement par matériaux actifs

Les matériaux actifs font l'objet de nombreux travaux de recherche pour la réalisation d'actionneurs microsystèmes. En particulier, les matériaux dits piézoélectriques et magnétiques ont la particularité de se déformer sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique respectivement. En particulier, les matériaux piézoélectriques se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique et donc à une tension. Lorsqu'ils sont déposés sur une couche élastique non piézoélectrique, l'application d'un champ crée un effet bilame qui a pour effet de courber la structure. A raideur et déflexion égales, les tensions d'actionnement sont plus faibles que pour des actionneurs électrostatiques et les temps d'actionnement sont de l'ordre de dix fois plus faibles que ceux des actionneurs thermiques [Rebeiz 2003]. Cependant, les matériaux actifs associés mettent en jeu des procédés de fabrication et d'intégration plus complexes. Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration et l'optimisation de matériaux piézoélectriques avec l'objectif d'obtenir un rapport déflexion/tension appliquée le plus élevé possible. Le comparatif des différentes techniques d'actionnement est présenté dans le tableau t1.1.

Technique d'actionnement	Consommation	Tension	Vitesse	Complexité
Electrostatique	☺	☹	☺	☺
Thermique	☹	☺	☹	☺
Magnétique	☹	☺	☺	☹
Piézoélectrique	☺	☺	☺	☹

Tableau t1.1 : avantages et inconvénients des différentes techniques d'actionnement microsystème [Rebeiz 2003]

2 La piézoélectricité

En 1880, les frères Pierre et Jacques Curie ont entrepris une étude théorique et expérimentale de l'effet piézoélectrique, qui a permis d'établir des conditions que doit remplir un matériau pour être piézoélectrique. Ces travaux sont considérés comme étant la découverte de l'effet piézoélectrique direct [Brissaud 2007]. Comme l'illustre la figure 1.6, les matériaux dits piézoélectriques ont la propriété de convertir de l'énergie mécanique en énergie électrique : sous l'effet d'une contrainte mécanique, la polarisation électrique du cristal est modifiée. L'année suivante, Lippmann et les frères Curie mettent en évidence l'effet inverse, qui est illustré figure 1.6. Sous l'action d'une tension électrique, le matériau se déforme proportionnellement à la tension appliquée.

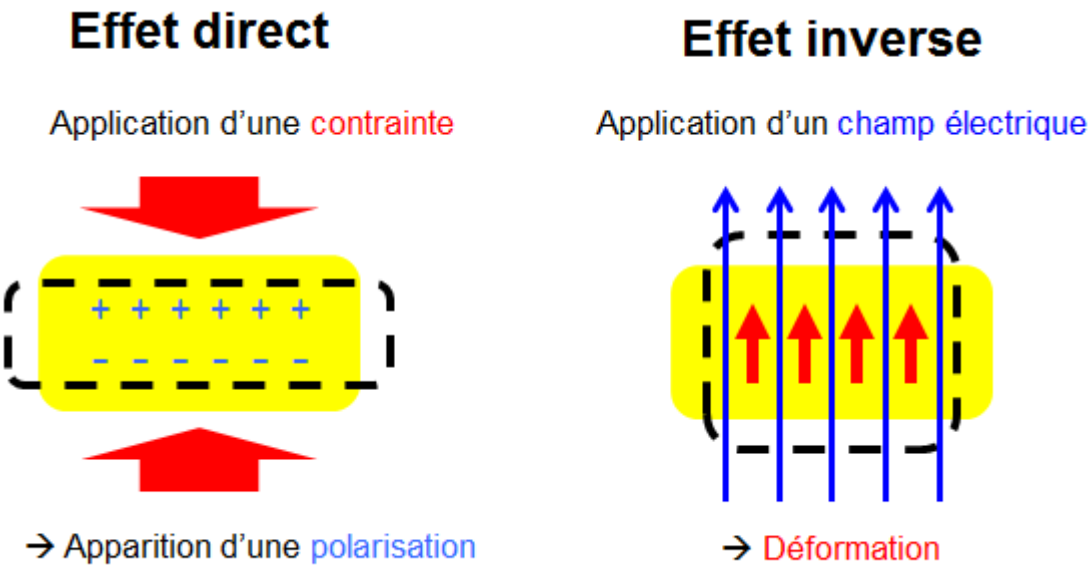


Figure 1.6 : illustrations de l'effet piézoélectrique direct et inverse [Yin 2013]

Par effet piézoélectrique direct, l'application d'une contrainte provoque un déplacement relatif des barycentres des charges positives et négatives de la maille, induisant une variation de polarisation. Ceci n'est possible que dans des mailles non centrosymétriques. Ainsi, l'ensemble des classes cristallines présentant un effet piézoélectrique est inclus dans l'ensemble des classes cristallines non centrosymétriques, comme l'illustre la figure 1.7. Certains matériaux piézoélectriques ont la propriété de présenter une polarisation spontanée P_s non nulle, en l'absence de champ appliqué. Cette polarisation varie en fonction de la température, conférant à ces matériaux des propriétés pyroélectriques. Enfin, certains

matériaux pyroélectriques possèdent deux états de polarisation spontanée et peuvent passer de l'un à l'autre sous l'effet d'un champ électrique. Ces matériaux sont dits ferroélectriques. Ce double état de rémanence peut notamment être utilisé pour réaliser des mémoires ferroélectriques FeRAM, mais les matériaux ferroélectriques sont également très utilisés pour leurs coefficients piézoélectriques particulièrement élevés, comme le montrent les valeurs présentées paragraphe 3. Les effets piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique sont illustrés figure 1.7 et les classes cristallines correspondantes sont présentées figure 1.8.

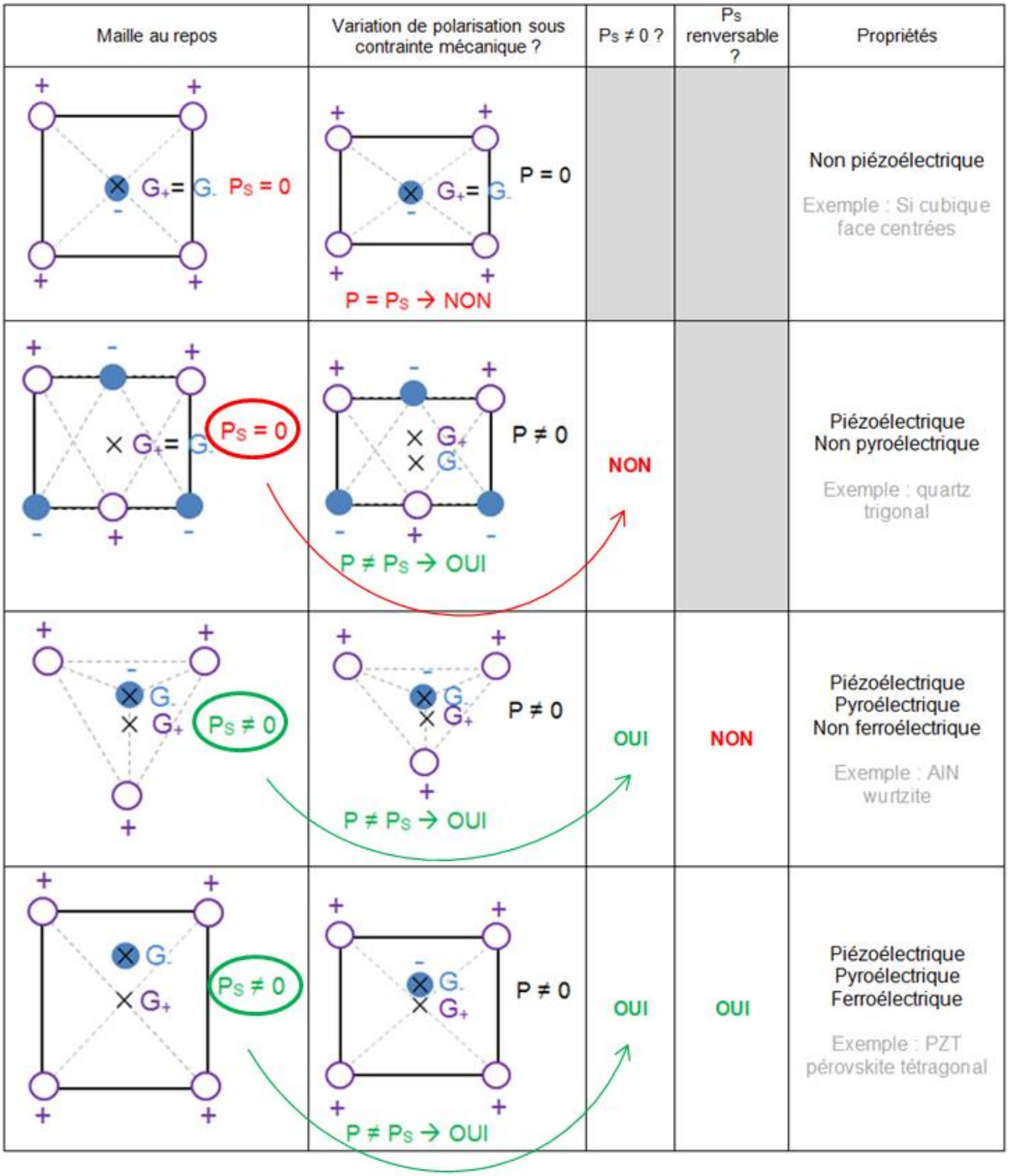


Figure 1.7 : illustration des effets piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique

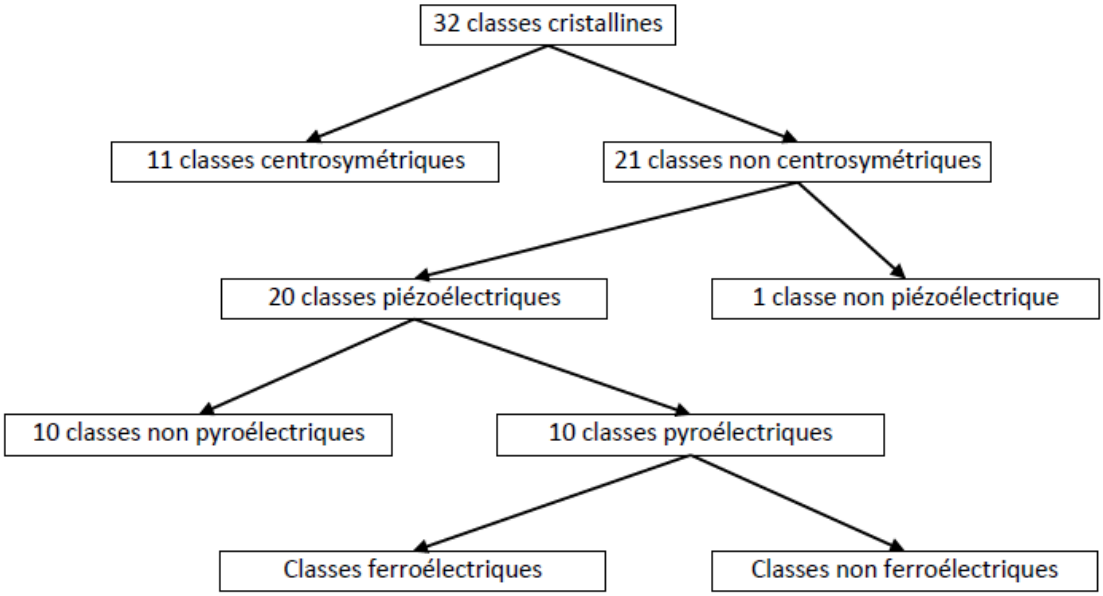


Figure 1.8 : les différentes classes cristallines et leurs propriétés

2.1 Formalisme thermodynamique

Les effets piézoélectrique direct et indirect sont caractérisés par un couplage entre de l'énergie mécanique et électrique. Afin de décrire ces phénomènes, une approche thermodynamique [Damjanovic 1998], [Defaÿ 2010] se propose de définir une variable d'état appropriée dépendant des variables thermodynamiques classiques (température θ et entropie σ), mécaniques (contrainte T et déformation S) et électriques (champ E et déplacement électrique D). L'énergie interne U du système représente une variable d'état puisque l'équilibre du système se caractérise par dU=0. Dans le cas d'une transformation quasistatique, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$dU = \theta d\sigma + TdS + EdD \; (E1.1)$$

Dans ce formalisme, les grandeurs intensives θ, T et E sont considérées comme constantes tandis que les grandeurs extensives σ, S et D sont considérées comme des variables. Par transformée de Legendre, il est possible de changer de jeu de variables indépendantes. Cette approche permet de définir l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G comme suit :

$$G = U - \theta\sigma - TS - ED \; (E1.2)$$

Par dérivation, on obtient :

$$dG = -\sigma d\theta - SdT - DdE \; (E1.3)$$

Avec :

$$\begin{cases} \sigma = \left(\dfrac{\partial G}{\partial \theta}\right)_{T,E} \\ S = \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_{E,\theta} \\ D = \left(\dfrac{\partial G}{\partial E}\right)_{\theta,T} \end{cases} \quad (E1.4)$$

Les grandeurs intensives sont cette fois considérées comme variables. L'équilibre thermodynamique se caractérise alors par une valeur de température, de contrainte et de champ électrique. Les dérivées des variables σ, S et D par rapport au jeu de variables indépendantes θ, T, E s'expriment comme suit :

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\dfrac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{\theta,T} \\ \left(\dfrac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\dfrac{\partial S}{\partial E}\right)_{\theta,T} \\ \left(\dfrac{\partial D}{\partial \theta}\right)_{T,E} & \left(\dfrac{\partial D}{\partial T}\right)_{E,\theta} & \left(\dfrac{\partial D}{\partial E}\right)_{\theta,T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix} \quad (E1.5)$$

Cette relation peut également s'écrire :

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ \bar{b} & d & e \\ \bar{c} & \bar{e} & f \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix} \quad (E1.6)$$

Les termes diagonaux a, d et f correspondent aux couplages triviaux du matériau, car ils relient deux grandeurs de même nature –entropie et température, déformation et contrainte, déplacement électrique et champ électrique. Les coefficients définis dans l'équation E1.6 correspondent aux grandeurs physiques suivantes :

- a représente la capacité thermique
- d représente la rigidité élastique
- f représente la permittivité diélectrique
- $\bar{b}$ et b représentent respectivement la dilatation thermique et l'effet inverse associé, qui est l'effet élastocalorique
- $\bar{c}$ et c représentent respectivement l'effet pyroélectrique et l'effet inverse associé, qui est l'effet électrocalorique
- $\bar{e}$ et e représentent respectivement l'effet piézoélectrique direct et l'effet piézoélectrique inverse

Les matériaux ferroélectriques se caractérisent par une exacerbation des coefficients non diagonaux de la matrice définie équation E1.6, rendant ces matériaux particulièrement intéressants pour de nombreuses applications définies paragraphe 4. Ce formalisme permet en particulier de décrire l'effet piézoélectrique direct et inverse [IEEE 1987], [IEEE 1996]. Le formalisme piézoélectrique ainsi développé est présenté dans le paragraphe suivant.

2.2 Formalisme piézoélectrique

Cette partie s'inspire du formalisme piézoélectrique de la norme ANSI/IEEE [IEEE 1987], [IEEE 1996]. En considérant des transformations isentropiques et isothermes, le développement de l'énergie libre G peut s'écrire :

$$\begin{cases} S_{ij} = s^{E}_{ijkl} T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon^{T}_{ik} E_k \end{cases} \quad (E1.7)$$

où s^E correspond à la rigidité élastique à champ constant, d à l'effet piézoélectrique inverse et ε^T à la permittivité diélectrique à contrainte constante. Comme évoqué dans le paragraphe précédent, la variable d'état correspond à un choix de jeu de variables indépendantes : une variable thermodynamique σ ou θ, une variable mécanique T ou S et une variable électrique D ou E. Ainsi, le comportement thermodynamique peut être décrit par 2^3 variables d'états différentes, menant à 8 triplets d'équations différents. Dans le cas de transformations isentropiques et isothermes, on se ramène à 4 couples d'équations électromécaniques différentes. Ces 4 couples d'équations sont équivalents. Ainsi, le comportement d'un matériau piézoélectrique peut se décrire de manière équivalente par le couple d'équations E1.7, ou par l'un des couples E1.8, E1.9, E1.10, définis ci-dessous :

$$\begin{cases} S_{ij} = s^{D}_{ijkl} T_{kl} + g_{kij} D_k \\ E_i = -g_{ikl} T_{kl} + \beta^{T}_{ik} D_k \end{cases} \quad (E1.8)$$

$$\begin{cases} T_{ij} = c^{D}_{ijkl} S_{kl} - h_{kij} D_k \\ E_i = -h_{ikl} S_{kl} + \beta^{S}_{ik} D_k \end{cases} \quad (E1.9)$$

$$\begin{cases} T_{ij} = c^{E}_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \\ D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon^{S}_{ik} E_k \end{cases} \quad (E1.10)$$

Ces couples d'équations font intervenir différents tenseurs s^E, s^D, c^E, c^D traduisant la souplesse ou la raideur du matériau, à champ ou à déplacement électrique constant. Ces couples d'équations font également intervenir différents tenseurs ε^T, ε^S, β^T et β^S traduisant la permittivité ou l'impermittivité diélectrique du matériau, à contrainte ou à déformation constante. Enfin, les effets piézoélectriques direct et inverse du matériau considéré peuvent se décrire de manière équivalente par quatre tenseurs différents : g, h, d et e. Dans le cas de couches minces, le e fait partie des tenseurs les plus utilisés. e est un tenseur à trois indices, qui peut s'écrire sous forme d'un tenseur à deux indices, suivant les règles définies ci-après :

- $e_{ij} = e_{ikl}$ lorsque i=k et l=1,2,3
- $e_{ij} = 2e_{ikl}$ lorsque i≠j et l=4,5,6

Ainsi, la forme générale du tenseur piézoélectrique direct e s'écrit comme suit :

$$e = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} \end{pmatrix} \quad (E1.11)$$

De la même forme, le tenseur d est également très utilisé dans la littérature. Les deux tenseurs dont il sera question dans ce manuscrit sont e et d, qui correspondent aux couples d'équations E1.10 et E1.7.

Dans le cas particulier des couches minces, le matériau piézoélectrique est lié à un substrat ou à une couche élastique, qui exercent des contraintes sur la couche piézoélectrique dans le plan du substrat. Pour prendre en compte ces contraintes, des coefficients effectifs ont été définis. En particulier, dans le cas d'une couche mince encastrée sur un substrat, on considère que la déformation de la couche piézoélectrique dans le plan du substrat est nulle à l'interface couche piézoélectrique/substrat. La couche piézoélectrique étant beaucoup plus fine que le substrat, on considère que les contraintes et déformations y sont uniformes. Si l'on note 1 et 2 deux directions du plan du substrat qui sont perpendiculaires entre elles, on écrit que $S_1 = S_2 = 0$ dans toute la couche piézoélectrique. La face supérieure de la couche piézoélectrique est libre de toute contrainte mécanique selon l'axe normal au substrat, noté 3. Par uniformité du champ de contrainte dans la couche piézoélectrique, on peut alors écrire que $T_3 = 0$ dans toute la couche piézoélectrique. On peut donc écrire que :

$$\begin{cases} S_1 = S_2 = 0 \\ T_3 = 0 \end{cases} \quad (E1.12)$$

Lorsqu'un tel échantillon est encastré à une extrémité et défléchi à l'autre extrémité (cf. figure 1.9) le coefficient $e_{31,eff}$ permet d'établir une relation simple entre les contraintes dans le plan, du substrat au champ électrique selon l'axe normal au substrat [Muralt 1996]. De même, lorsque la couche piézoélectrique d'un tel échantillon est soumise à un champ électrique selon l'axe normal au substrat (cf. figure 1.9), le coefficient $d_{33,eff}$ permet d'établir une relation simple entre la déformation et le champ électrique appliqué [Lefki 1994].

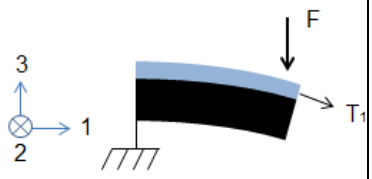
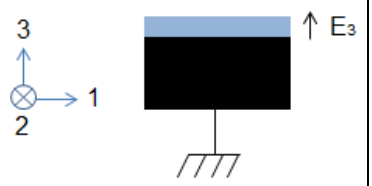
Cas	Schéma	Formalisme	Résolution
Capteur mode 31		Variables S, E (Equations E1.10)	$T_1 = T_2 = -e_{31,eff} E_3$ $e_{31,eff} = e_{31} - \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} e_{33}$ [Muralt 1996]
Actionneur mode 33		Variables T, E (Equations E1.7)	$S_3 = d_{33,eff} E_3$ $d_{33,eff} = d_{33} - 2\frac{s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} d_{31}$ [Lefki 1994]

Figure 1.9 : définition et illustration des coefficients $e_{31,eff}$ [Muralt 1996] et $d_{33,eff}$ [Lefki 1994]

Ainsi, les coefficients dont il sera question dans ce manuscrit sont les coefficients des tenseurs d et e ainsi que les coefficients effectifs $e_{31,eff}$ et $d_{33,eff}$.

2.3 Electrostriction

Tout matériau diélectrique, qu'il soit piézoélectrique ou non, se polarise en réponse à un champ électrique. Cette polarisation provoque, par effet électrostatique, une déformation du matériau. Ce phénomène diffère de l'effet piézoélectrique inverse de par le caractère quadratique de la relation S(E) :

$$S = QP^2 = Q\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2E^2 \ (E1.12)$$

où Q représente le tenseur d'électrostriction du diélectrique considéré [Defaÿ 2010].

Dans le cas d'un faible champ alternatif d'amplitude E_{ac} ajouté à un champ continu E_0, la relation E1.12 peut s'écrire :

$$S = Q\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2E_0{}^2 + 2Q\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2E_0E_{ac} \quad (E1.13)$$

Le terme de droite peut alors s'apparenter à un effet piézoélectrique induit. On peut alors écrire :

$$S_{induit} = d_{induit}E_{ac} \quad (E1.14)$$

où

$$d_{induit} = 2Q\varepsilon_0{}^2\varepsilon_r{}^2E_0 \quad (E1.15)$$

Ainsi, il est possible de définir un tenseur d pour des matériaux non piézoélectriques. Dans un certain type de matériaux, appelés relaxeurs, l'effet électrostrictif est exacerbé. Les coefficients induits $d_{induit\ ij}$ correspondants peuvent alors être très élevés, alors que le matériau n'est pas piézoélectrique.

3 Matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques déposés en couches minces les plus matures sont l'AlN et le PZT. Par ailleurs, les matériaux relaxeurs sont très étudiés. Outre leur effet piézoélectrique induit exacerbé, ils ont l'avantage de ne pas présenter de cycle d'hystérésis. Enfin, des problématiques environnementales incitent les industriels à limiter l'utilisation de matériaux à base de plomb. Le matériau piézoélectrique le plus utilisé pour l'actionnement étant le PZT, de nombreuses équipes cherchent à élaborer des matériaux alternatifs sans plomb présentant des propriétés piézoélectriques à la hauteur de celles du PZT. Ce paragraphe présente les matériaux piézoélectriques précédemment cités, leurs coefficients piézoélectriques et leurs techniques d'élaboration en couches minces.

3.1 Cas de l'AlN

Le nitrure d'aluminium, ou AlN, a d'abord été étudié pour sa conductivité thermique très élevée pour un isolant électrique (de l'ordre de 20 W/cmK, [Slack 1987]), qui constitue une solution intéressante pour des applications de « packaging » de composants nécessitant une dissipation thermique importante.

L'AlN est également un semiconducteur III-V à large bande interdite, d'environ 6 eV. Il est par conséquent étudié pour la réalisation de diodes électroluminescentes dans l'ultraviolet. De l'(Al,Ga)N est en outre utilisé pour réaliser des diodes électroluminescentes émettant des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm [Gil 2013]. En 2006, Taniyasu et al. [Taniyasu 2006] présentent une diode à base d'AlN permettant d'émettre une longueur d'onde de 210 nm. Il s'agit de la longueur d'onde la plus courte jamais émise par un semiconducteur [Moreno 2009].

Dans cette étude, nous nous intéresserons à l'AlN pour ses propriétés piézoélectriques.

L'AlN cristallise en phase wurtzite, représentée figure 1.9. La maille de l'AlN est non centrosymétrique, ce qui est une condition nécessaire pour qu'un matériau soit piézoélectrique. En l'absence de champ électrique et de contrainte mécanique, les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus. Ainsi, le matériau possède une polarisation spontanée, de l'ordre de 0,08 C/m² [Bernardini 1997], ce qui lui confère des propriétés pyroélectriques. En revanche, cette polarisation ne peut être renversée par l'application d'un champ électrique : le matériau n'est donc pas ferroélectrique.

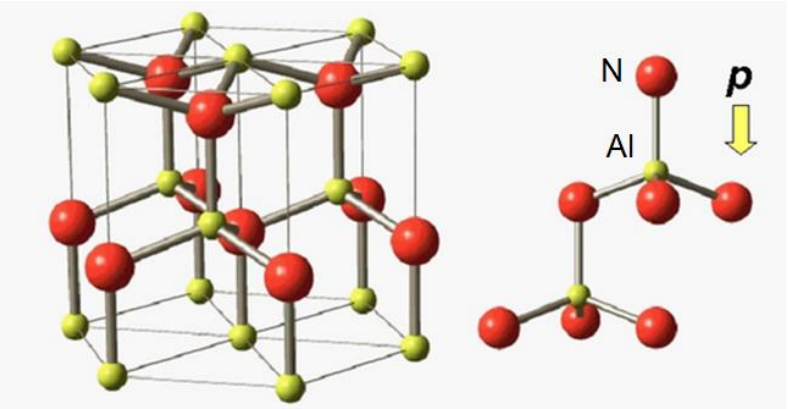


Figure 1.9 : maille wurtzite de l'AlN, d'après [Baranco 2012]

L'AlN à l'état de l'art possède un coefficient $e_{31,eff}$ de 1,02 C/m² [Dubois 1999] et un coefficient $d_{33,eff}$ de 5 pm/V [Martin 2004]. Ces coefficients étant beaucoup plus faibles que ceux du PZT, l'AlN est peu utilisé comme actionneur. De récentes études ont montré que la substitution d'une partie des atomes d'aluminium par du scandium permettait d'augmenter le coefficient d_{33} d'un facteur 5 [Akiyama 2009]. Ces résultats pourraient permettre de reconsidérer l'AlN en tant que matériau d'actionnement. A l'heure actuelle, l'AlN est très utilisé pour les applications radiofréquences comme le filtrage ou comme base de temps. Ces applications seront détaillées paragraphe 4. L'AlN présente l'avantage d'être un matériau stable, qui peut être utilisé à température élevées et dans des milieux corrosifs [Moreno 2009]. Il a également l'avantage de ne pas comporter de plomb, élément considéré comme polluant présent dans la plupart des matériaux piézoélectriques commercialisés. Enfin, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.5, il peut être élaboré à relativement basse température (300-400°C), ce qui le rend compatible avec les contraintes de l'industrie de la microélectronique.

3.2 Cas du PZT

Le Titano-Zirconate de Plomb $Pb(Zr,Ti)O_3$, ou PZT, est une solution solide composée de zirconate de plomb $PbZrO_3$, ou PZO, et de titanate de plomb $PbTiO_3$, ou PTO. Comme nous le verrons par la suite, la concentration relative de titane et de zirconium joue un rôle très important sur les propriétés piézoélectriques du matériau. Le PZT cristallise en phase pérovskite, représentée figure 1.10. Selon le rapport Zr/Ti et la température, la maille peut

être tétragonale, rhomboédrique, monoclinique, ou cubique lorsque la température dépasse une température critique appelée température de Curie [Noheda 2000].

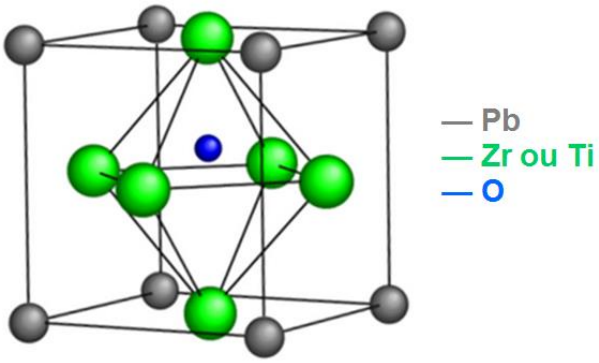


Figure 1.10 : maille de PZT représentée en phase tétragonale d'après [Lallart 2011]

En-dessous de la température de Curie, le PZT est piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique. A la température de Curie, la maille devient cubique et donc centrosymétrique. Le matériau perd alors les propriétés précédemment évoquées. On dit qu'il est paraélectrique. Comme tout diélectrique, il présente un effet électrostrictif.

Le PZT présente des coefficients piézoélectriques très élevés. Un coefficient d_{31} de -170 pm/V [Okumura 2010] et un coefficient $e_{31,eff}$ de -18 C/m² [Calame 2004] ont été rapportés en couches minces. Comme nous le verrons dans le chapitre 3, ces coefficients élevés sont obtenus dans une zone particulière du diagramme de phase, appelée zone morphotropique, où coexistent les phases tétragonale, rhomboédrique et monoclinique. Dans cette zone morphotropique du diagramme de phase, il existe un grand nombre de directions autorisées pour le vecteur polarisation. La rotation du vecteur polarisation est alors facilitée, ce qui a pour conséquence d'exacerber les propriétés piézoélecriques du matériau [Damjanovic 2010].

3.3 Matériaux relaxeurs

Dans certains matériaux pérovskites, une phase intermédiaire apparaît entre les phases ferroélectriques et la phase paraélectrique. Les mailles sont cubiques, mais des nanorégions polaires subsistent dans le matériau. Les propriétés électrostrictives du matériau peuvent alors être exacerbées, ce qui conduit à l'obtention de coefficients piézoélectriques induits très élevés. C'est notamment le cas du $Pb(Mg,Nb)O_3$-$PbTiO_3$ ou PMN-PT, ou du $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ou PLZT et du $Pb(Zr,Nb)O_3$-$PbTiO_3$ ou PZN-PT [Zhang 2012], qui sont également très étudiés. Les matériaux relaxeurs sont présentés de manière plus détaillée dans le troisième chapitre de ce manuscrit, dans lequel une étude visant à déposer du PLZT relaxeur est présentée.

3.4 Matériaux sans plomb

Le PZT, qui est à l'heure actuelle le matériau piézoélectrique le plus utilisé pour l'actionnement, présente l'inconvénient de comporter du plomb, qui est un élément polluant. Ainsi, de nombreux travaux de recherche sont menés pour identifier et élaborer de nouveaux matériaux présentant des performances à la hauteur de celles du PZT. En 2009, Rödel et al. [Rödel 2009] récapitulent différents critères –environnementaux, économiques, applicatifs- permettant d'identifier des alternatives aux matériaux piézoélectriques à base de plomb. Par différentes approches –analyses morphologiques et configurations électroniques de différents éléments chimiques susceptibles de remplacer le plomb dans des matériaux

pérovskites, analyse de diagrammes de phases dans le but de chercher des frontières de phase morphotropiques, ces travaux visent à identifier plusieurs axes pour la recherche de matériaux alternatifs.

3.4.1 Législation

En réponse aux problématiques environnementales liées à l'usage de substances toxiques dans les équipements électriques et électroniques, l'Union Européenne a imposé des directives portant sur les déchets d'équipements électriques et électroniques (Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEE) [EU 2003a] et des restrictions sur l'utilisation de substances dangereuses (Restriction of use of Hazardous Substances, RoHS) [EU 2003b], [Rödel 2009]. Pour un certain nombre d'applications domestiques et industrielles, l'usage de certains constituants comme le plomb et le mercure a été limitée à une concentration massique de 0,1 %. Cette législation prévoit une tolérance pour certaines applications spécifiées, pour lesquelles aucun matériau alternatif satisfaisant n'a été identifié. Parmi les exceptions spécifiées figurent les céramiques piézoélectriques. Ainsi, l'usage du plomb reste autorisé dans les céramiques piézoélectriques, jusqu'à ce qu'un matériau alternatif ne soit identifié. La liste des exceptions sera réexaminée tous les quatre ans. En résumé, le plomb est à l'heure actuelle toléré dans les céramiques piézoélectriques, mais dès lors qu'un matériau alternatif sera identifié, l'usage du plomb sera limité à une concentration massique de 0,1%.

3.4.2 Matériaux alternatifs

Comme évoqué précédemment, les coefficients piézoélectriques du PZT sont exacerbés sur une frontière de phase morphotropique. D'importants efforts sont alors déployés pour identifier un matériau sans plomb et sans autre substance toxique ou polluante, présentant une frontière de phase similaire à celle du PZT. Les matériaux candidats sont d'abord élaborés sous forme massive puis l'étape suivante consiste à les élaborer sous forme de couche mince.

Les ions Bi^{3+} présentent des caractéristiques rappelant celles du Pb^{2+} de par leur taille, leur nombre élevé d'électrons et leur configuration électronique qui présente une paire d'électrons seule. Ainsi, plusieurs matériaux pérovskites comportant des atomes de bismuth en site A sont étudiés. En 2010, Wylie-Van Eerd et al. [Wylie-Van Eerd 2010] publient une étude portant sur des solutions solides de $(Na_{1/2}Bi_{1/2})_{1-x}Ba_xTiO_3$ (NBT-BT). Aucune frontière de phase morphotropique accompagnée d'un aplatissement du diagramme d'énergie libre n'a été mise en évidence, ce qui, selon les auteurs, pourrait expliquer les faibles coefficients piézoélectriques du matériau.

Parmi les matériaux les plus étudiés figure le $(K_x,Na_{1-x})NbO_3$ ou KNN, qui, comme le PZT, peut cristalliser en phase pérovskite. Les propriétés ferroélectriques du KNN ont été mises en évidence dès 1954 [Shirane 1954]. En 1959, Egerton et al. [Egerton 1959] mettent en évidence une exacerbation des propriétés piézoélectriques pour une concentration relative en potassium x de 47,5 %. Ces résultats sont confirmés en 1978 par Ahtee et al [Ahtee 1978], qui présentent le diagramme de phase du KNN, cf. figure 1.11.

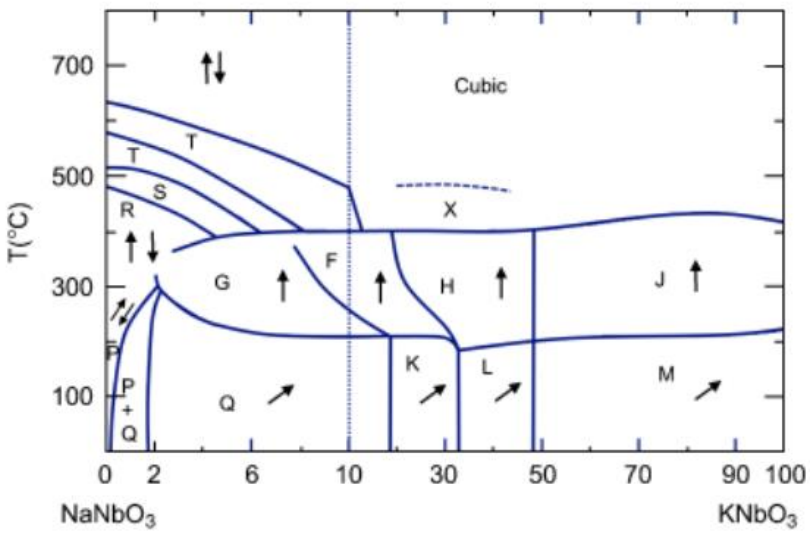


Figure 1.11 : diagramme de phase du KNN [Ahtee 1978]

Des frontières de phase sont mises en évidence pour des concentrations en potassium x de 17,5 %, 32,5 % et 47,5%. Les phases notées Q, K et L sont monocliniques, mais à cause de distorsions angulaires, elles sont assimilables à des phases orthorhombiques [Rödel 2009]. Les phases M et G sont orthorhombiques ferroélectriques, alors que les phases F, H et J sont tétragonales ferroélectriques [Rödel 2009]. Les phases Q, K, L et M étant toutes les quatre orthorhombiques ou pseudo-orthorhombiques, on comprend aisément que les frontières morphotropiques associées soient moins intéressantes que celle du PZT. En particulier, ces transitions de phase ne bénéficient pas de la rotation facilitée du vecteur polarisation qui est à l'origine de l'exacerbation des propriétés piézoélectriques du PZT [Wylie-Van Eerd 2010]. Ceci peut expliquer que les coefficients piézoélectriques du KNN soient relativement modestes, compris entre 80 et 160 pC/N [Egerton 1959], [Birol 2006], [Du 2006]. En 2009, Tellier et al. [Tellier 2009] montrent, par des caractérisations aux rayons X, que pour une composition x comprise entre 40 et 60 %, aucune variation significative de symétrie n'est observée à température ambiante. Des transformations de phases monoclinique-tértagonale et tétragonale-cubique sont en revanche observées lorsque la température augmente. Le diagramme de phase du KNN présente également des frontières de phase quasiment horizontales, c'est-à-dire que les transformations de phase associées sont induites non pas par une variation de composition mais par une variation de température. Par opposition aux frontières morphotropiques, ces frontières sont qualifiées de polymorphiques. D'un point de vue applicatif, les transitions de phase polymorphiques sont moins intéressantes puisqu'elles restreignent la plage de température de fonctionnement du dispositif associé. Cependant, les frontières polymorphiques KF, LH et MJ, toutes trois observées autour de 200°C, séparent une phase orthorhombique, ou pseudo orthorhombique, d'une phase tétragonale, ce qui permet d'espérer une exacerbation des propriétés piézoélectriques plus marquée. En 2004, Saito et al. [Saito 2004] réalisent des céramiques de KNN comportant des atomes de lithium, de tantale et d'antimoine. L'insertion de ces atomes permet de ramener ces frontières polymorphiques à température ambiante, ce qui se traduit par une nette amélioration des propriétés piézoélectriques, avec un coefficient d_{33} qui atteint 416 pC/N. Suite à ces résultats, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le but d'améliorer ce coefficient piézoélectrique d'une part et de déposer ce matériau en couches minces d'autre part. En outre, plusieurs études [Guo 2004], [Kosec 2004], [Bobnar 2005], [Kroupa 2005], [Wang 2005] mettent en évidence un comportement relaxeur dans une solution solide de KNN-STO, ce qui constitue un autre résultat prometteur. En outre, Wang et al. [Wang 2005] rapportent un coefficient d_{33} de 195 pC/N. Pour adresser le marché des microsystèmes, de nombreuses études visent à déposer du KNN et des composés à base de KNN en couches minces. Cependant, le caractère volatile du sodium

Na et du potassium K rendent l'élaboration de ce matériau assez difficile. Shibata et al. [Shibata 2008] ont déposé des couches de KNN dont le coefficient $e_{31,eff}$ atteint -5,5 C/m². Si le résultat est prometteur, les performances du KNN restent à l'heure actuelle en-dessous de celles du PZT.

D'autres matériaux pérovskites sans plomb sont également étudiés. Parmi eux, le $Ba(Zr,Ti)O_3$ ou BZT présente un comportement relaxeur. En 2006, Michau et al. [Michau 2006] ont réussi à élaborer du BZT en couche mince et à mettre en évidence le comportement relaxeur du matériau pour des températures inférieures à 200 K. Il s'agit du premier matériau relaxeur sans plomb élaboré en couche minces. Le BZT peut également être associé à du $(Ba,Ca)TiO_3$, ou BCT, qui est un autre matériau pérovskite sans plomb. La solution solide obtenue, appelée BZT-BCT, a été étudiée par Liu et al. [Liu 2009] qui mettent en évidence un point tricritique sur le diagramme de phase, cf. figure 1.12.

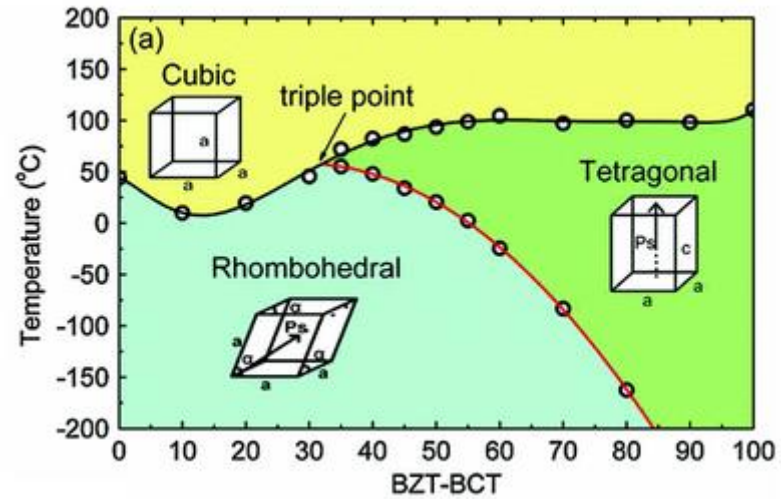


Figure 1.12 : diagramme de phase du BZT-BCT [Liu 2009]

Pour une concentration particulière en BZT, il existe une température proche de la température ambiante à laquelle coexistent une phase cubique, rhomboédrique et tétragonale. La coexistence de ces trois phases facilite la rotation du vecteur polarisation et confère au matériau des propriétés piézoélectriques exacerbées. Liu et al. rapportent un coefficient d_{33} de 620 pC/N, ce qui fait du BZT-BCT un candidat sérieux au remplacement du PZT. D'importants efforts sont alors déployés pour élaborer ce matériau en couches minces. En 2012, Kang et al. [Kang 2012] réalisent les premiers dépôts de BZT-BCT en couches minces. Leurs couches présentent des valeurs de permittivité relative très élevées, qui atteignent la valeur de 2913, pour une tangente de pertes de 6%. Ainsi, le matériau présente une permittivité quasiment deux fois plus élevée que celle du PZT, pour des pertes diélectriques équivalentes. Cependant, le coefficient $d_{33,eff}$ mesuré est de 71,7 pm/V. La rotation du vecteur polarisation serait significativement moins aisée que les résultats sur matériaux massifs ne le laissaient espérer. Des travaux sont actuellement menés pour augmenter ce coefficient piézoélectrique.

Si des résultats prometteurs ont été obtenus avec des matériaux massifs, il n'existe à l'heure actuelle pas d'alternative à la hauteur du PZT pour les matériaux en couches minces. Le PZT reste largement utilisé au niveau industriel et fait toujours l'objet de recherches académiques, tant pour optimiser ses performances que pour comprendre les facteurs à l'origine de l'exaltation des propriétés piézoélectriques dans le but d'avancer dans la recherche de matériaux sans plomb.

3.5 Techniques de dépôt

Cette partie a pour but de présenter les techniques de dépôt en couches minces les plus utilisées pour élaborer les matériaux piézoélectriques.

3.5.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt physique. Comme présenté figure 1.13, les cations d'un plasma bombardent une cible. De la matière est alors arrachée de la surface de la cible et se dépose sur le substrat. Un pompage de la chambre permet tout d'abord d'atteindre un vide de 10^{-4} à 10^{-7} Torr. Un flux d'argon est ensuite introduit dans la chambre puis ionisé sous forme de plasma sous l'effet d'une différence de potentiel appliquée entre le substrat et la cible, qui joue le rôle de cathode. Ce principe est utilisé pour déposer des matériaux de natures variées : conducteurs, isolants, semi-conducteurs.

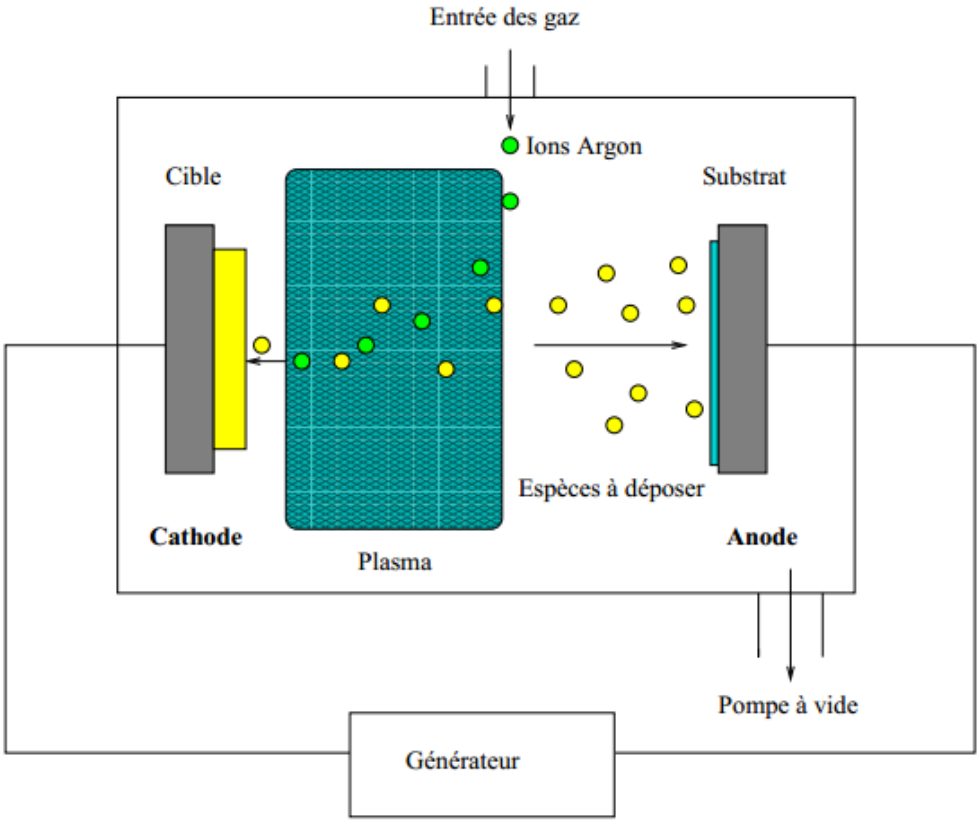


Figure 1.13 : principe de la pulvérisation cathodique, d'après [Guigues 2008]

Lorsqu'il s'agit de déposer un matériau conducteur, une tension continue peut être utilisée pour allumer le plasma. Dans le cas de matériaux isolants ou semi-conducteurs, les ions Ar^+ ont pour effet de charger la cible en surface, ce qui fait chuter la tension effective entre l'anode et la cathode. Le plasma finit alors par s'éteindre et le dépôt s'arrête.

Pour résoudre ce problème, la technique la plus répandue consiste à appliquer une tension radiofréquence à une fréquence normalisée à 13,56 MHz. Beaucoup plus lourds que les électrons, les cations sont considérés comme immobiles à cette fréquence. En revanche, pendant une demi-période, les électrons sont accélérés vers la cible, provoquant l'apparition d'une tension continue appelée tension d'autopolarisation. C'est cette tension d'autopolarisation qui, par le procédé décrit précédemment, va permettre d'accélérer les cations vers la cible. Une autre technique consiste à appliquer une tension dite « DC

pulsée ». Comme présenté figure 1.14, il s'agit d'appliquer entre le substrat et la cible une tension continue négative de plusieurs centaines de volts pendant un temps τ_{on} pour arracher des espèces chimiques de la cible et les déposer sur le substrat, comme expliqué précédemment. Pour éviter que la cible ne se charge en surface, on applique pendant une durée τ_{rev} une tension positive de quelques volts afin d'accélérer des électrons vers la cible et la neutraliser électriquement. Typiquement, la durée τ_{rev} est de 1 à 10 µs et τ_{on} ~ 10 τ_{rev} [Belkind 2005].

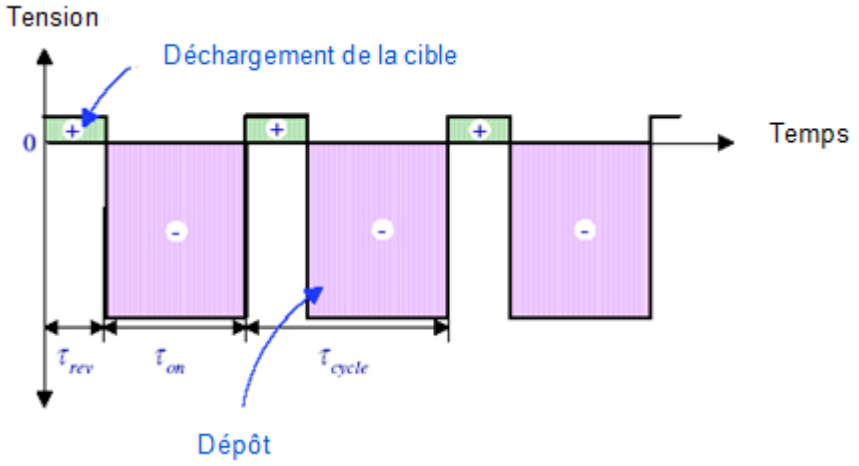


Figure 1.14 : chronogramme d'une tension DC pulsée [Belkind 2005].

Pour augmenter le taux d'ionisation, certains équipements comportent un magnétron, qui génère un champ magnétique au niveau de la cathode. Les électrons suivent les lignes de champ et parcourent une distance plus grande, ce qui leur permet d'ioniser plus d'atomes.

L'avantage principal de cette technique est de permettre d'obtenir des couches cristallisées pour des températures de dépôt relativement faibles, de l'ordre de 300 ou 400°C pour certains matériaux. En revanche, la stœchiométrie de la couche obtenue peut être difficile à maîtriser.

La pulvérisation cathodique est la technique la plus utilisée pour l'élaboration de couches d'AlN, au niveau industriel [Oshmyansky 2003] comme au niveau académique [Martin 2004], [Artieda 2010], [Clement 2004]. Les industriels Oerlikon Systems [Kratzer 2011] et Ulvac [Kokaze 2007] produisent des équipements de pulvérisation cathodique de PZT. A la différence des couches d'AlN, le PZT doit être déposé à des températures élevées, de l'ordre de 700°C, pour être cristallisé.

3.5.2 Ablation laser

L'ablation laser est une technique de dépôt physique par évaporation. Le principe général d'un dépôt par évaporation est de placer dans une enceinte sous vide le substrat et une cible ou un creuset contenant le matériau à déposer. Par diverses techniques (passage d'un courant, bombardement par un faisceau d'électrons, etc.), le matériau à déposer est chauffé jusqu'à son point d'ébullition et s'évapore pour se déposer sur le substrat. Dans le cas de l'ablation laser, c'est un laser qui va permettre d'évaporer le matériau à déposer. Entre la cible et le substrat se crée alors un plasma appelé « plume », cf. figure 1.15.

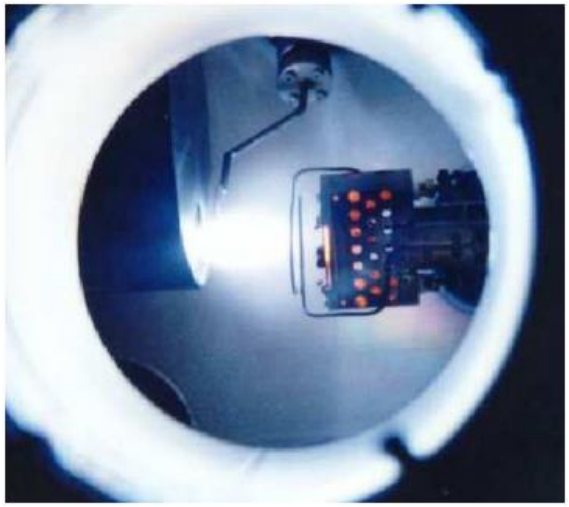


Figure 1.15 : photo de la plume créée entre la cible (à gauche) et le substrat (à droite) dans un bâti d'ablation laser [Guigues 2008]

Cette technique de dépôt permet une bonne maîtrise de la stœchiométrie de la couche obtenue. En revanche, une température de dépôt élevée est souvent nécessaire pour obtenir des couches cristallisées, ce qui peut être incompatible avec certaines contraintes de l'industrie microélectronique.

Cette technique est utilisée pour déposer de l'AlN [Jagannadham 1998], [Bathe 2001], [Basillais 2005], même si ce matériau est majoritairement déposé par pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt est par ailleurs utilisée pour élaborer des couches de PZT [Pandey 2004]. En 2013, la start-up Solmates a livré à l'organisme de recherche Sintef son premier équipement industriel de dépôt de PZT par ablation Laser [Sintef 2013].

3.5.3 Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une technique de dépôt chimique. Les précurseurs à déposer sont introduits sous forme solide dans un liquide appelé solvant. La solution est tout d'abord étalée sur la surface sur laquelle on souhaite effectuer le dépôt. L'étalement peut être réalisé par trempage de l'échantillon dans la solution (« dip-coating ») ou par centrifugation (« spin-coating »). L'échantillon est ensuite séché pour évaporer les solvants, puis calciné afin de casser les chaînes carbonées. Ce procédé permet de déposer une couche de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur à chaque étalement. Cette opération peut être répétée plusieurs fois afin d'épaissir la couche obtenue. Le matériau obtenu par ce procédé étant amorphe, il est nécessaire d'effectuer un recuit de cristallisation. Ce recuit permet également de densifier la couche obtenue. Lorsque le matériau que l'on souhaite déposer est un oxyde, il est nécessaire d'effectuer ce recuit sous une atmosphère contenant de l'oxygène, comme de l'air. La figure 1.16 illustre le procédé de dépôt par voie sol-gel.

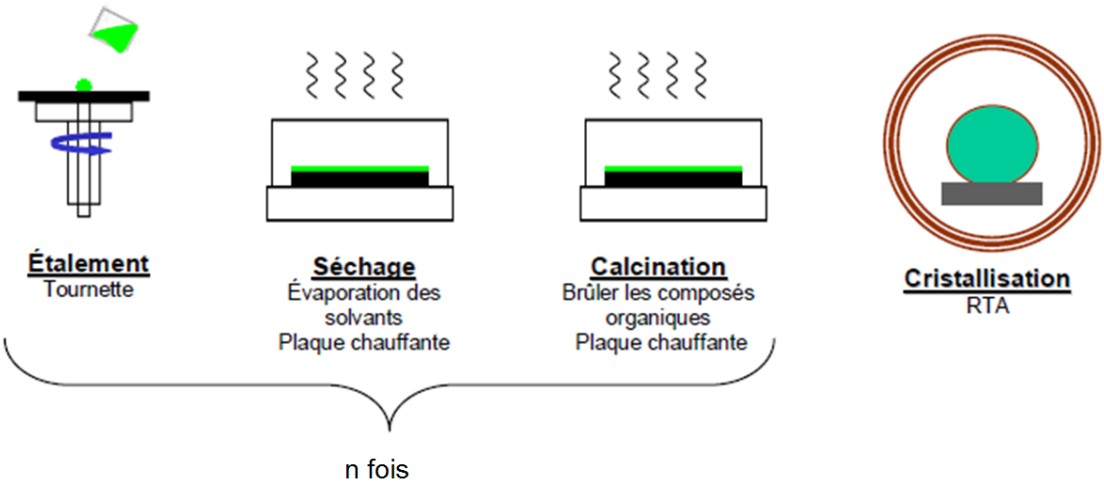


Figure 1.16 : procédé de dépôt sol-gel

Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter de bâti sous vide. Par ailleurs, la stœchiométrie de la couche peut aisément être modifiée en changeant la solution de précurseurs. Cependant, l'élaboration des couches peut être longue : à titre d'exemple, il faut environ 20 heures pour déposer une couche de 2 µm d'épaisseur sur trois plaques. Par ailleurs, la stœchiométrie du matériau obtenu n'est pas toujours uniforme dans l'épaisseur de la couche. Mais c'est à l'heure actuelle la méthode de dépôt la plus mature permettant de déposer du PZT à l'état de l'art.

C'est la technique la plus employée pour déposer des couches de PZT [Calame 2007], [Muralt 2000]. En outre, dans le cadre du projet européen Lab4MEMS, ST Agrate monte une ligne pilote de PZT sol-gel. Il s'agit d'un transfert du procédé développé au LETI.

3.6 Etat de l'art

Les coefficients obtenus sur les différents matériaux piézoélectriques en couches minces présentés dans la partie 3 sont récapitulés dans le tableau t1.2.

Matériau	Technique de dépôt	$e_{31,eff}$ (C/m²)	d_{31} (pm/V)	Référence
AlN	Pulvérisation	-1,02		[Dubois 1999]
PZT	Sol-Gel		-170	[Okumura 2010]
PZT	Sol-Gel	-18	-	[Calame 2007]
PZT	Pulvérisation	-12,6	-120	[Kratzer 2011]
PMN-PT	PMN-PT/$SrRuO_3$: pulvérisation $SrTiO_3$: épitaxie par jet moléculaire	-27	-	[Baek 2011] [Baek 2012]
KNN	Pulvérisation	-5,5	-	[Shibata 2008]

Tableau t1.2 : état de l'art des matériaux piézoélectriques déposés en couches minces

Les applications de ces matériaux sont présentées dans le paragraphe suivant.

4 Applications

D'abord considéré comme une curiosité de laboratoire, l'effet piézoélectrique a fait l'objet de recherches intensives pendant la première guerre mondiale à l'initiative de Paul Langevin, pour réaliser des sonars. Par la suite, de nombreuses applications de l'effet piézoélectrique ont été commercialisées, comme des synthétiseurs de fréquence, allume-gaz ou injecteurs piézoélectriques. A la fin du vingtième siècle, l'essor des microsystèmes s'est accompagné d'une apparition de nombreuses applications basées sur l'effet piézoélectrique.

4.1 Résonateurs acoustiques

L'effet piézoélectrique indirect peut permettre de générer une onde acoustique de surface ou de volume dans un matériau piézoélectrique. Lorsque les ondes réfléchies sont en phase ou en opposition de phase avec l'onde incidente, l'impédance du matériau atteint respectivement un minimum ou un maximum, ce qui génère respectivement une résonance ou une antirésonance. Ce principe est utilisé pour réaliser des filtres acoustiques à ondes de surface « Surface Acoustic Waves filters » (SAW filters) ou de volume « Bulk Acoustic Waves filters » (BAW filters), notamment utilisés pour la téléphonie mobile. Le marché SAW représentait 997,7 millions d'euros en 2010, 1,1 milliard d'euros en 2011 et devrait atteindre 1,8 milliard de dollars en 2018. Deux peignes métalliques sont déposés sur une couche piézoélectrique permettant d'émettre et recevoir une onde acoustique en surface du dispositif. Il s'agit d'une technologie bas coût et permettant de réaliser des filtres jusqu'à une fréquence de 2 GHz environ, comme le montre la figure 1.17.

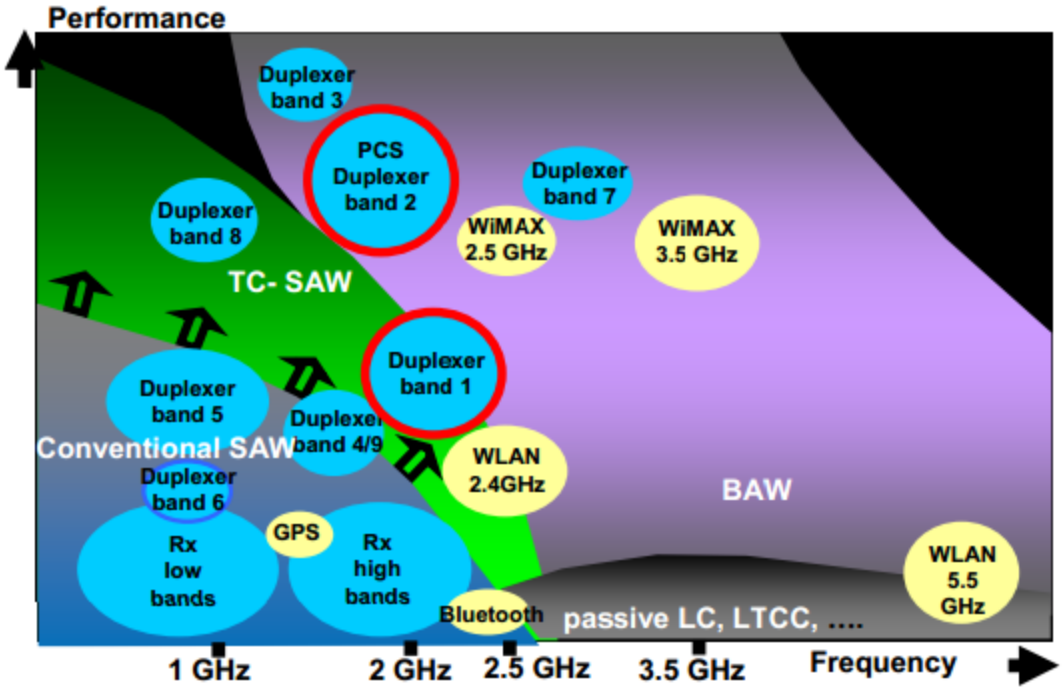
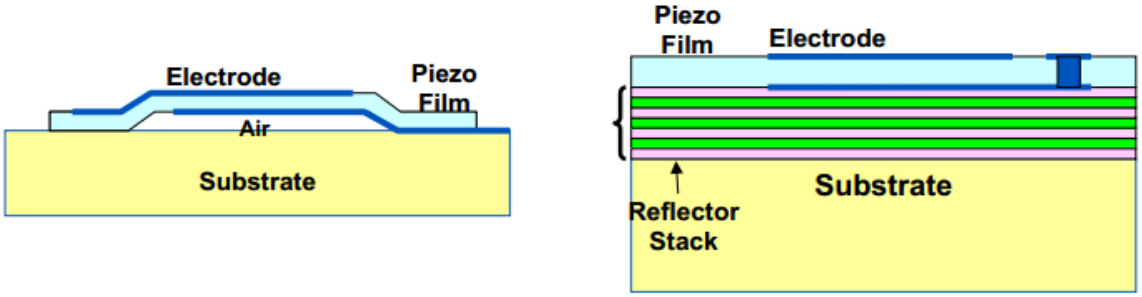


Figure 1.17 : applications des technologies BAW et SAW [Mahon 2007]

Des filtres à plus haute fréquence peuvent être réalisés à partir de la technologie BAW. Le marché BAW représentait 570 millions d'euros en 2010, 826 millions en 2011 et devrait atteindre 3,1 milliards d'euros en 2016 [BBC 2012]. L'onde doit être astreinte à se réfléchir dans la couche piézoélectrique ; afin d'éviter qu'elle ne soit transmise dans le substrat, deux techniques coexistent et sont présentées figure 1.18. La première consiste à libérer l'empilement électrode/couche piézoélectrique/électrode ; les dispositifs correspondants sont appelés Film Bulk Acoustic Resonator (FBAR). La seconde technique consiste à déposer

l'empilement électrode/couche piézoélectrique/électrode sur un empilement appelé miroir de Bragg, qui a la propriété de réfléchir les ondes générées par la couche piézoélectrique. Les dispositifs ainsi réalisés sont appelés Solidly Mounted Resonators (SMR).



FBAR SMR

Figure 1.18 : schéma de principe de filtres BAW, avec les deux familles de dispositifs : FBAR et SMR [Mahon 2007]

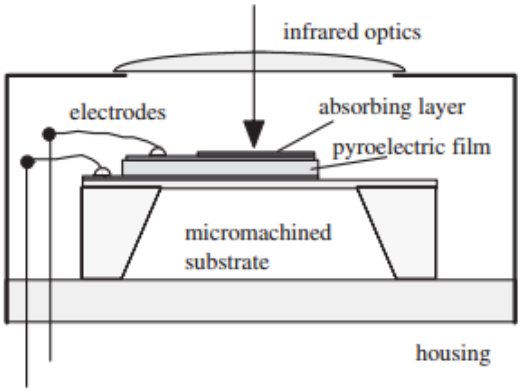
Très lucratives, les applications SAW et BAW alimentent de nombreux projets portant notamment sur l'optimisation de matériaux piézoélectriques. Ainsi, une partie des matériaux étudiés dans ces travaux de thèse trouvent également des applications dans le filtrage.

4.2 Capteurs

Les résonateurs piézoélectriques ont la propriété d'être sensibles à certaines perturbations extérieures, comme le dépôt d'une micro-masse, qui a pour effet de décaler la fréquence de résonance du dispositif. Cet effet permet de réaliser des spectromètres de masse, utilisés dans le domaine médical ou militaire [Janshoff 2000]. De même, des dispositifs résonants peuvent également être utilisés comme capteurs de pression [Defaÿ 2002].

Par ailleurs, des dispositifs piézoélectriques peuvent être mis en résonance sous l'effet de vibrations extérieures. Par effet piézoélectrique direct, des charges apparaissent au niveau des électrodes, ce qui permet de récupérer une tension. Cet effet est utilisé pour la récupération d'énergie [Marzencki 2007], mais également pour réaliser des capteurs tels que des accéléromètres. Ainsi, les matériaux électriques sont utilisés pour réaliser des capteurs résonants, fonctionnant par effet direct ou indirect.

Par ailleurs, des imageurs infrarouges ont été réalisés à partir de matériaux piézoélectriques en couches minces. Comme présenté figure 1.8, parmi les vingt classes cristallines piézoélectriques, dix présentent un effet pyroélectrique : une variation de température s'accompagne d'une migration transitoire de charges ce qui se traduit par le passage d'un courant. Ce principe est utilisé pour la réalisation de capteurs infrarouges non refroidis pyroélectriques, dont le schéma de principe est présenté figure 1.19. En 2000, Raytheon System présente un imageur infrarouge pyroélectrique en couche mince avec une couche active de PLZT. Une image extraite, sans moyennage temporel, d'un film obtenu par ce détecteur est présentée figure 1.19. La différence de température équivalente au bruit, ou Noise Equivalent Temperature Difference (NETD), qui caractérise la résolution en température, atteint 200 mK.



(a) (b)

Figure 1.19 : capteur infrarouge pyroélectrique (a) schéma de principe [Muralt 2001] (b) photographie obtenue par le premier imageur infrarouge basé sur un matériau pyroélectrique en couche mince présenté par Raytheon System [Hanson 2000]

4.3 Actionneurs

Les actionneurs microsystèmes piézoélectriques se distinguent principalement par leur rapidité et les faibles tensions d'actionnement requises. Ainsi, les matériaux piézoélectriques font l'objet de nombreux travaux de recherche pour réaliser des micro-miroirs mobiles [Filhol 2005], [Kobayashi 2007] pour des imprimantes laser, des lecteurs de code-barre ou des vidéoprojecteurs, mais également des micro-moteurs [Dubois 1998], [Muralt 2000], des haut-parleurs digitaux [Dejaeger 2012], des interrupteurs radiofréquences [Gross 2003], [Cueff 2010] ou encore des actionneurs de positionnement de précision, notamment pour les têtes de lecture de disque durs [Soeno 1999].

L'application principale de l'actionnement piézoélectrique porte sur la réalisation de têtes d'imprimante jet d'encre. L'un des principaux défis de cette application est de proposer des systèmes de plus en plus rapides. Dans cette optique, la fréquence maximale d'éjection double tous les dix-huit mois depuis vingt ans [Wijshoff 2010]. On parle alors de loi de Moore des imprimantes jet d'encre, cf. figure 1.20.

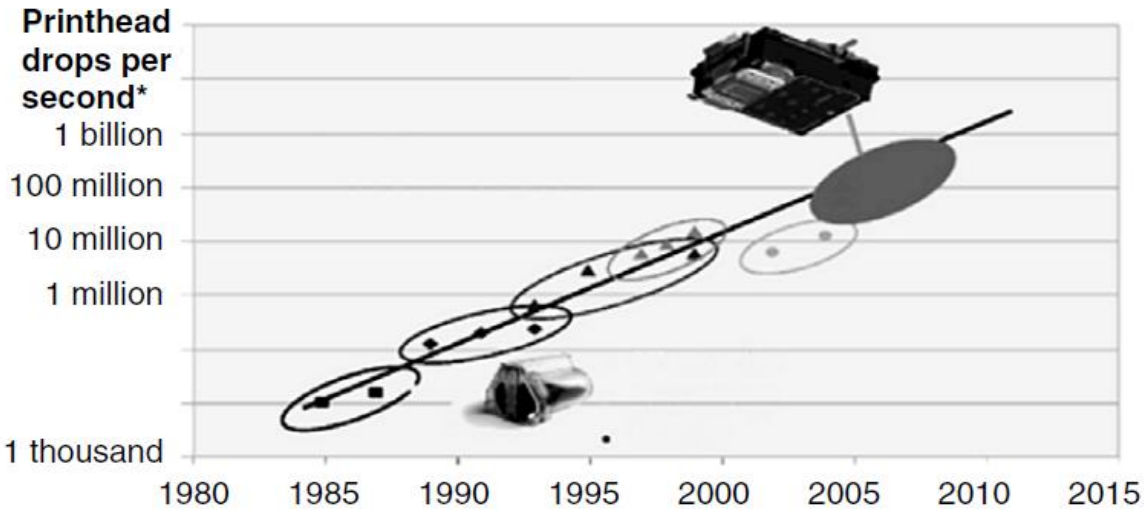
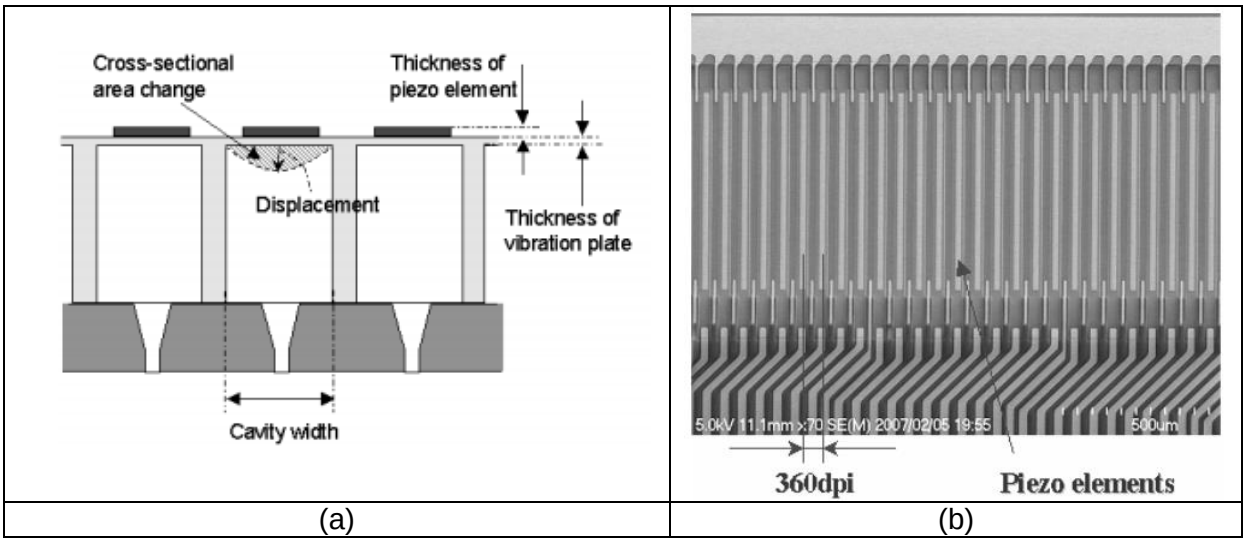


Figure 1.20 : illustration de la loi de Moore des imprimantes jet d'encre [Wijshoff 2010]

La technologie la plus répandue sur le marché est basée sur de l'actionnement thermique : l'encre est localement chauffée par une résistance et portée à une température proche de son point d'ébullition, ce qui permet de la vaporiser. Cette technologie permet d'atteindre une densité de pixels élevée, de 600 DPI, mais des fréquences d'éjection relativement faibles. De plus, cette technologie impose d'utiliser des encres spécifiques qui puissent être utilisées au voisinage de leur point d'ébullition. Epson a commercialisé des têtes d'imprimantes basées sur un actionnement piézoélectrique [Okumura 2007]. Comme décrit figure 1.21, un empilement de type électrode/matériau piézoélectrique/électrode est déposé sur une membrane. Sous l'application d'un champ, le matériau piézoélectrique se contracte dans le plan de la couche et la membrane se défléchit, ce qui permet d'éjecter un fluide hors de la cavité. La densité de pixels obtenue est plus faible que celles des têtes d'imprimante à actionnement thermique (~180 DPI environ), mais l'actionnement est plus rapide, ce qui permet d'avoir des fréquences d'éjection plus élevées. La technologie piézoélectrique permet en outre d'être compatible avec une plus large gamme d'encres et notamment des encres bas coût, des encres séchables par ultraviolet ou encore des encres à solvant, ce qui a pour conséquence de réduire le coût d'impression et d'adresser des applications variées- impression sur tissus, fabrication de filtres couleurs et de circuits imprimés pour l'électronique. Par ailleurs, à la différence de la technologie thermique qui réalise une éjection d'encre de type « tout-ou-rien », les têtes d'imprimantes piézoélectriques permettent d'éjecter des volumes d'encre variables selon le niveau de tension appliquée. En 2007, Epson commercialise des systèmes Variable Sized Droplet Technology, qui permettent d'éjecter jusqu'à cinq volumes d'encres différents avec une seule tête d'impression [Epson]. L'éjection de petits volumes d'encre –jusqu'à 1,5 pL- est réalisée dans les zones riches en détails, tandis que des volumes d'encres plus importants sont utilisés dans des zones plus unies. Ceci permet de réaliser un compromis entre précision et vitesse d'impression. Pour ces raisons, de nombreux industriels se tournent vers cette technologie.



(a) (b)

Figure 1.21 : (a) schéma de principe et (b) vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage de têtes d'imprimante jet d'encre [Okumura 2007]

Pour toutes les applications présentées dans le paragraphe précédent, optimiser le couplage électromécanique constitue un enjeu majeur. Dans le cas des actionneurs, l'un des objectifs est d'obtenir la plus grande déformation possible. D'après les équations (E1.7), les deux paramètres à optimiser sont le champ électrique appliqué à la couche active et les coefficients piézoélectriques. Ces deux approches sont développées dans les deux chapitres expérimentaux de ce travail de thèse.

Conclusion

Les matériaux piézoélectriques permettent d'apporter une réponse pertinente pour de nombreuses applications microsystèmes. En outre, les actionneurs piézoélectriques sont particulièrement intéressants de par leur rapidité et les faibles tensions d'actionnement requises. La réalisation de têtes d'imprimantes jet d'encre piézoélectriques suscite un engouement certain qui catalyse de nombreuses études visant à optimiser les performances du matériau.

Les principaux matériaux piézoélectriques et leurs techniques de dépôts ont été présentés. Pour ses coefficients piézoélectriques élevés, le PZT est le matériau qui a fait l'objet de l'essentiel de ces travaux de thèse. L'AlN a également été étudié, en partie pour son champ de claquage élevé. Les différentes études présentées dans ce manuscrit de thèse visent à optimiser la déformation d'un matériau piézoélectrique, par deux approches différentes.

Afin d'optimiser la déformation d'un matériau piézoélectrique, une première approche consiste à augmenter le champ électrique. Cette approche sera présentée dans le second chapitre de ce manuscrit. A tension d'alimentation fixée, une manière d'augmenter le champ électrique dans une couche piézoélectrique est de diminuer son épaisseur, à condition que le champ de claquage du matériau considéré le permette. Dans cette optique, des couches piézoélectriques d'AlN de très faibles épaisseurs ont été élaborées, caractérisées et intégrées dans des structures libérées. Pour la majorité des applications, il est nécessaire d'utiliser des matériaux avec des coefficients piézoélectriques très élevés, comme le PZT. Dans cette optique, une étude visant à augmenter le champ de claquage du PZT a été menée. L'insertion d'atomes de lanthane a pour effet de neutraliser des lacunes d'oxygène présentes dans les couches de PZT, qui seraient à l'origine d'un des mécanismes de claquage identifiés dans le PZT. L'effet d'insertion de lanthane dans des couches de PZT sur les propriétés diélectriques, piézoélectriques et le champ de claquage est alors étudié.

La seconde approche consiste à optimiser les coefficients piézoélectriques du matériau considéré et fera l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit. Le matériau PZT a été choisi pour ses coefficients piézoélectriques particulièrement élevées. Le PZT a été étudié au voisinage de deux transitions de phases différentes et caractérisé au niveau diélectrique et piézoélectrique, le but étant de rechercher une exacerbation des propriétés piézoélectriques et d'en comprendre les mécanismes. Enfin, l'effet de l'introduction de lanthane en quantité importante dans le PZT a été étudié. Le comportement relaxeur du matériau obtenu a été mis en évidence. Des caractérisations diélectriques en température ont permis d'esquisser un diagramme de phase du matériau et des mesures piézoélectriques ont été réalisées.

Par ces deux approches, ce travail de thèse permet d'identifier plusieurs axes d'amélioration des performances d'un matériau piézoélectrique. L'objectif de cette thèse est double. Il s'agit d'une part de proposer des matériaux piézoélectriques les plus performants possibles en vue de les intégrer dans des actionneurs piézoélectriques pour des applications industrielles identifiées, telles que l'impression jet d'encre. D'autre part, ces études visent à approfondir notre compréhension des mécanismes d'exacerbation et de limitations des propriétés piézoélectriques des matériaux étudiés.

Bibliographie

[Akiyama 2009] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering”, Advanced Materials volume 21, page 593-596, 2009

[Artieda 2010] A. Artieda, C. Sandu, P. Muralt, “Highly piezoelectric AlN thin films grown on amorphous, insulating substrates”, J. Vac. Sci. Technol. A 28, 3, 2010

[Ataka 1993] M. Ataka, M. Omodaka, N. Takeshima, H. Fujita, “Fabrication and operation of polyimide bimorph actuators for a ciliary motion system”, Journal of MicroElectroMechanical Systems, volume 2 n. 4, 1993

[Ahtee 1978] M. Ahtee, A. W. Hewat, “‘Structural Phase-Transitions in Sodium-Potassium Niobate Solid-Solutions by Neutron Powder Diffraction”, Acta Crystallogr., 34, 309–17, 1978

[Baek 2011] S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, C. B. Eom, “Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS”, Science 334, 958, 2011

[Baek 2012] S.-H. Baek , M. S. Rzchowski , V. A. Aksyuk, “Giant Piezoelectricity In PMN-PT Thin Films: Beyond PZT”, MRS Bulletin, vol. 37, n. 11, 2012

[Bathe 2001] R. Bathe, R.D. Vispute, D. Habersat, R. P Sharma, T. Venkatesan, C. J. Scozzie, M. Ervin, B. R. Geil, A. J. Lelis, S.J. Dikshit, R. Bhattacharya, “AlN thin films deposited by pulsed laser ablation, sputtering and filtered arc techniques”, Thin Solid Films 398 –399, 575–580, 2001

[Baranco 2012] A. P. Baranco, “Advances in ferroelectrics”, http://www.intechopen.com/books/advances-in-ferroelectrics/electronic-ferroelectricity-in-ii-vi-semiconductor-zno, 2012

[Basillais 2005] A. Basillais, R. Benzerga, H. Sanchez, E. Le Menn, C. Boulmer-Leborgne, J. Perriere, “Improvement of the PLD process assisted by RF plasma for AlN growth”, Applied Physics A, 851-859, 2005

[BBC 2012] “Global markets and Technologies for Bulk Acoustic Wave Devices”, http://www.bccresearch.com/market-research/instrumentation-and-sensors/bulk-acoustic-wave-sensors-global-markets-ias038a.html

[Belkind 2005] A. Belkind, A. Freilich, J. Lopez, Z. Zhao, W. Zhu, K. Becker, “Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas”, New Journal of Physics 7-90, 2005

[Bernardini 1997] F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt, “Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides”, Physical Review B, 56(16): p. R10024, 1997

[Birol 2006] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, ‘‘Preparation and Characterization of (K0.5Na0.5)NbO3 Ceramics,’’ J. Eur. Ceram. Soc., 26 [6] 861–6, 2006

[Blondy 2001] P. Blondy, D. Mercier, D. Cros, P. Guillon, P. Rey, P. Charvet, B. Diem, C. Zanchi, L. Lapierre, J. Sombrin, J.B. Quoirin, ‘‘Packaged Millimeter Wave Thermal MEMS Switches”, 31st European Microwave Conference, 2001

[Bobnar 2005] V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen, H. Beige, ‘‘Electrostrictive Effect in Lead-Free Relaxor K0.5Na0.5NbO3–SrTiO3 Ceramic System,’’ J. Appl. Phys., 98-2 024113, 2005

[Brissaud 2007] M. Brissaud, “Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration”, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007

[Calame 2007] F. Calame, P. Muralt, “Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films”, Applied Physics Letters, 90, 062907, 2007

[Comtois 1995] J. H. Comtois, V. M. Bright, M. W. Phipps, “Thermal microactuators for surface micromachining processes”, SPIE proceedings 2642, 1995

[Clement 2004] M. Clement, L. Vergara, J. Sangrador, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, “SAW characteristics of AlN films sputtered on silicon substrates”, Ultrasonics 42(1-9):403-7, 2004

[Cueff 2010] M. Cueff, E. Defaÿ, P. Rey, G. Le Rhun, F. Perruchot, C. Ferrandon, D. Mercier, F. Domingue, A. Suhm, M. Aïd, L. Liu, S. Pacheco, M. Miller, “A fully packaged piezoelectric switch with low-voltage actuation and electrostatic hold” IEEE 23rd International conference on Micro Electro Mechanical System, p. 212-215, 2010

[Damjanovic 1998] D. Damjanovic, “Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics”, Reports on Progress in Physics, 61, 1267-1324, 1998

[Damjanovic 2010] D. Damjanovic, “A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension”, Applied Physics Letters, vol. 97, issue 10, pages 062906-062906-3, 2010

[Defaÿ 2002] E. Defaÿ, C. Millon, C. Malhaire, D. Barbier, “PZT thin films integration for the realisation of a high sensitivity pressure microsensor based on a vibrating membrane” Sensors and Actuators A, vol. 99, nO 1-2, 64, 2002

[Defaÿ 2010] E. Defaÿ, “Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films” John Wiley & Sons, 2010

[Dejaeger 2012] R. Dejaeger, F. Casset, B. Desloges, G. Le Rhun, P. Robert, S. Fanget, Q. Leclère, K. Ege, J. L. Guyader, ‘‘Development and Characterization of a Piezoelectrically Actuated MEMS Digital Loudspeaker”, Procedia Engineering 47, 184-187, 2012

[Drexler 1959] E. Drexler, “There’s plenty of room at the bottom”, American Physical society, Pasadena, 1959

[Du 2006] H. Birol, D. Damjanovic, N. Setter, ‘‘Preparation and Characterization of (K0.5Na0.5)NbO3 Ceramics,’’ J. Eur. Ceram. Soc., 26 [6] 861–6, 2006

[Eu 2003a] ‘‘EU-Directive 2002/96/EC : Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE),’’ Off. J. Eur. Union, 46, L37 24–38, 2003

[Eu 2003b] EU-Directive 2002/95/EC : Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS),’’Off. J. Eur. Union, 46, L37 19–23, 2003

[Egerton 1959] L. Egerton and D. M. Dillon, ‘‘Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium Sodium Niobate,’’ J. Am. Ceram. Soc., 42 [9] 438–42, 1959

[Epson] Site internet d’Epson : http://www.epson.com.sg/sites/epson_singapore/explore_epson/innovation/epson_micro_piezo_technology.page

[Filhol 2005] F. Filhol, E. Defaÿ, C. Divoux, C. Zinck, M. T. Delaye, “Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning ”Sensors and Actuators A, vol. 123, 483, 2005

[Gil 2013] B. Gil, “III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices”, Oxford science publications, 2013

[Gouv] Site du ministère de l’enseignement et de la recherche http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr

[Gross 2003] S. J. Gross, S. Tadigadapa, T. N. Jackson, S. Trolier-McKinstry, Q. Q. Zhang “Lead-zirconate-titanate-based piezoelectric micromachined switch “ Appl. Phys. Lett. 83, 174, 2003

[Guigues 2008] B. Guigues, “Elaboration de Capacités Variables Ferroélectriques à base de (Ba,Sr)TiO_3 pour Applications RadioFréquences”, thèse soutenue le 16/12/08

[Guo 2004] Y. P. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, ‘‘Ferroelectric-Relaxor Behavior of (Na0.5K0.5)NbO3-Based Ceramics,’’ J. Phys. Chem. Solids, 65 [11] 1831–5, 2004

[Hanson 2000] C. M. Hanson, H. R. Beratan, J. F. Belcher, “Uncooled infrared imaging using thin films ferroelectrics”, SPIE Optical Engineering Press, Infrared detectors and focal plane arrays volume 6, 2000

[IEEE 1987] IEEE standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std, 176, 1987

[IEEE 1996] [IEEE1996] Publication and Proposed Revision of ANSI/IEEE Standard 176-1987 "ANSI/IEEE Standard on Piezoelectricity", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 43, 1996

[ITRS] “International Technology Roadmap for Semiconductors”, 2013 Edition, IRC Overview http://www.itrs.net/Links/2013ITRS/2013Chapters/2013Overview.pdf

[Jagannadham 1998] K. Jagannadham, A. K. Sharma, Q. Wei, R. Kalyanraman, J. Narayan, “Structural characteristics of AlN films deposited by pulsed laser deposition and reactive magnetron sputtering: A comparative study”, Journal of Vacuum Science and Technology A 16-5, 28204-28212, 1998

[Janshoff 2000] A. Janshoff, H. J. Galla, C. Steinem, “Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors-An Alternative to Optical Biosensors?” Angew. Chem. Int.

[Kang 2012] G. Kang, K. Yao, J. Wang, “(1 − x)Ba(Zr0.2Ti0.8)O3 x(Ba0.7Ca0.3)TiO3 Ferroelectric Thin Films Prepared from Chemical Solutions”, Journal of the American Ceramic Society, Volume 95, Issue 3, pages 986–991, 2012

[Kobayashi 2007] T. Kobayashi, R. Maeda, “Smart optical microscanner with piezoelectric resonator, sensor and tuner using Pb(Zr, Ti)O_3 thin film”, Applied Physics Letters, volume 90, 183514, 2007

[Kokaze 2007] Y. Kokaze, I. Kimura, T. Jimbo, M. Endo, M. Ueda, K. Suu, “Development of Deposition and Etching Technologies for Piezoelectric Elements for Ferroelectric MEMS”, Ulvac Technical Journal no. 66E, 2007

[Kosec 2004] M. Kosec, V. Bobnar, M. Hrovat, J. Bernard, B. Malic, J. Holc, ‘‘New Lead-Free Relaxors Based on the K0.5Na0.5Nb0.3–SrTi0.3 Solid Solution,’’ J. Mater. Res., 19 [6] 1849–54, 2004

[Kroupa 2005] J. Kroupa, J. Petzelt, B. Malic, M. Kosec, ‘‘Electro-Optic Properties of KNN–STO Lead-Free Ceramics,’’ J. Phys. D—Appl. Phys., 38 [5] 679–81, 2005

[Kuhn 1978] L. Kuhn, E. Bassous, and R. Lane, “Silicon charge electrode array for ink jet printing,” IEEE Truns. Elecnon Devices, vol. ED-25, p. 1257, 1978

[Lallart 2011] M. Lallart, “Ferroelectric-Material aspects”, http://www.intechopen.com/books/ferroelectrics-material-aspects/lead-free-ferroelectric-ceramics-with-perovskite-structure, 2011

[Lefki 1994] K. Lefki, G. Dormans, “Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films”, Journal of Applied Physics, 76, 1764-1767, 1994

[Liu 2009] W. Liu, X. Ren “Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics” Phys. Rev. Lett. 103, 257602, 2009

[Mahon 2007] S. Mahon, R. Aigner, “Bulk Acoustic Wave Devices – Why, how, where they are going”, CS Mantech conference, 2007

[Martin 2004] “Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films”, F. Martin, P. Muralt, M. A. Dubois, A. Pezous, Journal of Vacuum Science and Technology A, volume 22 page 361, 2004

[Marzencki 2007] M. Marzencki, Y. Ammar, S. Basrour, “Integrated Power Harvesting System Including a MEMS Generator and a Power Management Circuit”, Transducers and Eurosensors 2007, 4th international conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, n. 4300273, p. 887-890, 2007

[Michau 2006] D. Michau, A. Simon, M. Maglione, “Lead-free relaxor thin films of tungsten bronze symmetry”, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 07540, 2009

[Moreno 2009] J. C. Moreno, “Etude de la croissance et des propriétés de films minces d'AlN épitaxiés par jets moléculaires sur substrat silicium : application aux résonateurs acoustiques et perspectives d'hétérostructures intégrées sur silicium”, thèse soutenue le 17/12/09

[Muldavin 2001] J. B. Muldavin, G. M. Rebeiz, “All-metal series and series/shunt MEMS switches”, IEEE Microwave Wireless Comp. Lett., Vol. 11, No. 9, pp. 373‑375, 2001

[Muralt 1996] P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, T. Maeder, “Piezoelectric actuation of PZT thin-film
diaphragms at static and resonant conditions”, Sensors and Actuators A: Physical, 53, 398-404, 1999

[Muralt 2000] P. Muralt, “PZT Thin Films for Microsensors and Actuators: Where Do We Stand?” IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 47, n. 4, p 903-915, 2000

[Muralt 2001] P. Muralt, “Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films”, Report on Progress in Physics, page 1339-1388, 2001

[Noheda 2000] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$”, Physical Review B, vol. 61, no. 13, 2000

[Okumura2007] M. Okumura, T. Takahashi, “Novel Micro Piezo technology for Inkjet printhead”,
23rd International Conference on Digital Printing Technologies and Digital Fabrication, NIP23/Digital Fabrication 2007, 2007

[Okumura 2010] M. Okumura, T. Thakashi, J. Kato, S. Dendu, “Micro piezo technology for inkjet printer with high density nozzles”, International Workshop on Piezoelectric MEMS, 2010

[Oshmyansky 2003] Y. Oshmyansky, J. D. Larson, R. Ruby, S. Mishin, “Sputtering Processes for Bulk Acoustic Wave Filters” Issue of Semiconductor International 2003

[Pandey 2004] S.K. Pandey, A.R. James, Chandra Prakash, T.C. Goel, K. Zimik, “Electrical properties of PZT thin films grown by sol–gel and PLD using a seed layer”, Materials Science & Engineering B 112 p. 96–100, 2004

[Petersen 1979] K. E. Petersen, “Fabrication of an integrated, planar silicon inkjet structure,” IEEE Truns Elecnon Devices, vol. ED-26, p. 1918, 1979

[Petersen 1979] K. E. Petersen, “Silicon torsional scanning mirror,’’ IBM J. Res. Develop., vol. 24, p. 631, 1980

[Petersen 1982] K. E. Petersen, “Silicon as a Mechanical Material”, Proceedings of the IEEE, vol. 70, no. 5, 1982

[Kratzer 2011] M. Kratzer, L. Castaldi, B. Heinz, D. Kaden, H. J. Quenzer, S. Harada, P. Muralt, “Oerlikon PVD production solution for in-situ large scale production deposition of PZT”, 2nd International Workshop of PiezoMEMS, Lausanne, 2011

[Rebeiz 2003] G. M. Rebeiz, “RF MEMS: Theory, Design, and Technology”, John Wiley & Sons, 2004

[Robert 2003] P. Robert, D. Saias, C. Billard, C. Boret, N. Sillon, C. Maeder-Pachurka, P. L. Charvet, G. Bouche, P. Ancey, P. Berruyer, “Integrated RF-MEMS switch based on a combination of thermal and electrostatic actuation”, 12th international conference on transducers, vol. 2, 1714-1717, 2003

[Rödel 2009] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics” Journal of the American Ceramic Society, Vol. 92, No. 6, 1153–1177, 2009

[Saito 2004] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, ‘‘Lead-Free Piezoceramics,’’ Nature, 432 [7013] 84–7, 2004

[Shirane 1954] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepinsky, ‘‘Phase Transitions in Ferroelectric KNbO3,’’ Phys. Rev., 93 [4] 672–3, 1954

[Shibata 2008] K. Shibata, F. Oka, A. Ohishi, T. Mishima, I. Kanno, “Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO3 Films Deposited by RF Magnetron Sputtering”, Applied Physics Express 1, 011501, 2008

[Sintef 2013] http://www.sintef.no/Projectweb/piezoMEMS/Technology1/PLD-of-PZT/

[Slack 1987] Glen A. Slack, “The intrinsic thermal conductivity of AlN”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, volume 48, issue 7, p 641-647, 1987

[Soeno 1999] Y. Soeno, S. Ichikawa, T. Tsuna, Y Sato, I. Sato, “Piezoelectric piggy-back microactuator for hard disk drive”, IEEE Transactions on Magnetics, vol. 35, I. 2, 983-987, 1999

[Taniyasu 2006] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makito, “An aluminium nitride light -emitting diode with a wavelength of 210 nanometres”, Nature, 441, 325-328, 2006s

[Tellier 2009] J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, M. Kosec “Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites”, Solid State Sciences Volume 11, Issue 2, Pages 320–324, 2009

[Wang 2005] R. P. Wang, R. J. Xie, K. Hanada, K. Matsusaki, H. Bando, and M. Itoh, ‘‘Phase Diagram and Enhanced Piezoelectricity in the Strontium Titanate Doped Potassium–Sodium Niobate Solid Solution,’’ Phys. Status Solidi A—Appl. Mater. Sci., 202-6 R57–9, 2005

[Wijshoff 2010] H. Wijshoff, “The dynamics of the piezo inkjet printhead operation”, Physics Reports 491 p. 77-177, 2010

[Wylie Van Eerd 2010] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, J. Trodahl, “The Structural Complexity of (Na0.5Bi0.5)TiO3-BaTiO3 as Revealed by Raman Spectroscopy”, Phys. Rev. B 82, 104112, 2010

[Yin 2013] S. Yin, “Integration of epitaxial ferroelectric films on silicon”, thèse soutenue en 11/13

[Yole 2008] Yole Development, Status of the MEMS industry report, 2018

[Yole 2013] Yole Development, Status of the MEMS industry report, 2013

[Zhang 2012] S. Zhang, F. Li, “High performance ferroelectric relaxor-PbTiO3 single crystals : status and perspective”, Journal of Applied Physics 111, 031301, 2012

Chapitre 2

Augmentation du champ électrique dans une couche piézoélectrique

Introduction

Comme évoqué dans le chapitre introductif, la déflexion d'un actionneur piézoélectrique est proportionnelle au champ électrique appliqué dans la couche active. L'étude présentée dans ce chapitre a donc pour but d'augmenter ce champ électrique. Or on se heurte à deux limites, l'une étant d'ordre pratique et l'autre d'ordre physique : il s'agit de la limite imposée par la source de tension d'une part et du phénomène de claquage d'autre part. Ainsi, deux approches permettent d'augmenter le champ dans une couche de diélectrique : la première consiste à augmenter le rapport champ/tension, à condition que le champ de claquage du matériau le permette et la seconde consiste à augmenter le champ de claquage du matériau.

Dans certains environnements, tels que des systèmes portatifs ou autoalimentés, les alimentations électriques ne permettent de délivrer que de basses tensions. Les circuits intégrés évoluant vers les basses tensions, il est primordial de proposer des technologies basses tensions. En outre, l'essor des « smartphones » et tablettes et la diversification de leurs fonctions fait de la consommation énergétique une problématique cruciale. Augmenter le champ électrique sans augmenter la tension permet donc de répondre à des problématiques de grande envergure. Or le champ électrique est égal, en valeur absolue, au gradient de potentiel dans la couche de diélectrique. En supposant que le champ E est uniforme dans le diélectrique, cela donne :

$$|E| = \frac{V}{d} \qquad (E2.1)$$

où V représente la tension appliquée et d l'épaisseur de diélectrique. Ainsi, le fait de diminuer l'épaisseur d'un diélectrique permet d'augmenter le champ sans pour autant augmenter la tension. Ceci est possible à deux conditions : il faut d'une part que le champ de claquage du matériau soit suffisamment élevé et d'autre part que les propriétés piézoélectriques du matériau considéré ne soient pas dégradées par la diminution d'épaisseur. Parmi les matériaux piézoélectriques présentés dans le chapitre introductif, le nitrure d'aluminium ou AlN présente un champ de claquage élevé, de 5 MV/cm environ [Ben Hassine 2009] contre 1 MV/cm pour le PZT [Bouyssou 2006]. Cependant, l'AlN est peu utilisé en tant qu'actionneur car il possède des coefficients piézoélectriques nettement inférieurs à ceux du PZT. Il est alors majoritairement utilisé en tant que résonateur ou capteur résonant. Pour rappel, le coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ de l'AlN à l'état de l'art est de -1,02 C/m² [Dubois 1999], contre -18 C/m² pour du PZT hors champ [Calame 2007] et -27 C/m² sous champ [Abergel 2012], ce qui correspond à un facteur d'environ 20. Cependant, l'AlN fait l'objet de nombreuses études visant à augmenter son coefficient d_{31} par insertion de dopants. En particulier, l'$(Al_{1-x}Sc_x)N$, solution solide composée d'AlN et de ScN non piézoélectrique, présente un diagramme de phase particulier, sur lequel apparaît une transition de phase comparable à une transition de Curie pour un matériau ferroélectrique [Akiyama 2009], [Tasnadi 2010]. Au voisinage de cette transition de phase, la compétition entre les différentes phases en présence crée un aplatissement du diagramme d'énergie libre, ce qui conduit à une exacerbation des propriétés piézoélectriques. Akiyama et al. [Akiyama 2009] ont élaboré des couches d'AlScN présentant un coefficient d_{33} de 25 C/m²,

ce qui correspond à une augmentation de 500% par rapport à de l'AlN classique. Ainsi, le coefficient d_{31} de l'AlScN serait environ 4 fois plus faible que celui du PZT.

Si l'épaisseur d'AlN pouvait être diminuée de manière drastique et que l'on pouvait passer d'une épaisseur usuelle de 2 µm à une épaisseur de 100 nm ou moins, le système pourrait atteindre des niveaux de déflexions équivalentes ou supérieures à celles du PZT avec la même tension. L'AlN a de plus l'avantage d'être CMOS compatible, c'est-à-dire déposé à une température suffisamment basse pour ne pas dégrader les composants CMOS qui seraient présents sur la plaque et de ne pas contenir d'éléments contaminants.

Tout ceci est réalisable à condition que les coefficients piézoélectriques de l'AlN restent suffisamment élevés lorsque l'épaisseur diminue. L'objectif de cette première partie est d'évaluer la dépendance des coefficients piézoélectriques en fonction de l'épaisseur.

Cette approche est intéressante pour des systèmes suffisamment fins pour pouvoir être actionnés par une couche active ultra-mince. Pour actionner des surfaces plus épaisses – écran de tablette, micro-pompe-, une épaisseur élevée de matériau actif peut être requise. Il est donc important d'avoir des coefficients piézoélectriques et un champ de claquage les plus élevés possibles. Comme présenté dans le chapitre introductif, le $Pb(Zr,Ti)O_3$ est le matériau mature présentant les coefficients piézoélectriques les plus élevés, mais possède un champ de claquage de l'ordre de 1 MV/cm, soit environ cinq fois moins élevé que celui de l'AlN. La seconde partie de ce chapitre présente une étude visant à réaliser des couches de PZT dopées au lanthane et à les caractériser notamment en termes de champs de claquage.

1 Augmentation du champ électrique dans une couche d'AlN : diminution de l'épaisseur

L'objectif de cette première partie est d'évaluer la dépendance en épaisseur d'un coefficient piézoélectrique de l'AlN. Parmi les différents coefficients qui caractérisent un matériau piézoélectrique, le coefficient $e_{31,eff}$ est très utilisé dans la communauté piézoélectrique. Ainsi, dans cette étude, le coefficient qui sera extrait sera le coefficient $e_{31,eff}$. Dans la littérature, l'AlN est majoritairement utilisé avec des épaisseurs de 1 à 2 µm. En 2004, l'équipe de Martin et al. [Martin 2004] présente une caractérisation de couches d'AlN d'épaisseurs comprises entre 35 nm et 2 µm. Le coefficient piézoélectrique qui a été extrait est le $d_{33,f}$. La courbe du coefficient $d_{33,f}$ en fonction de l'épaisseur est présentée figure 2.1.

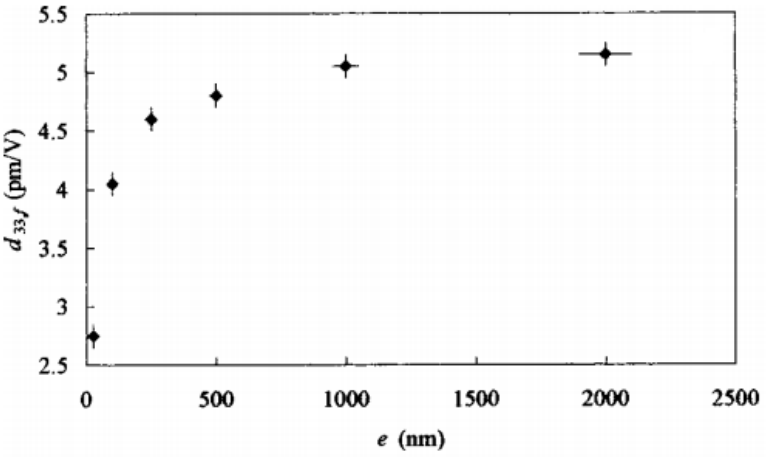
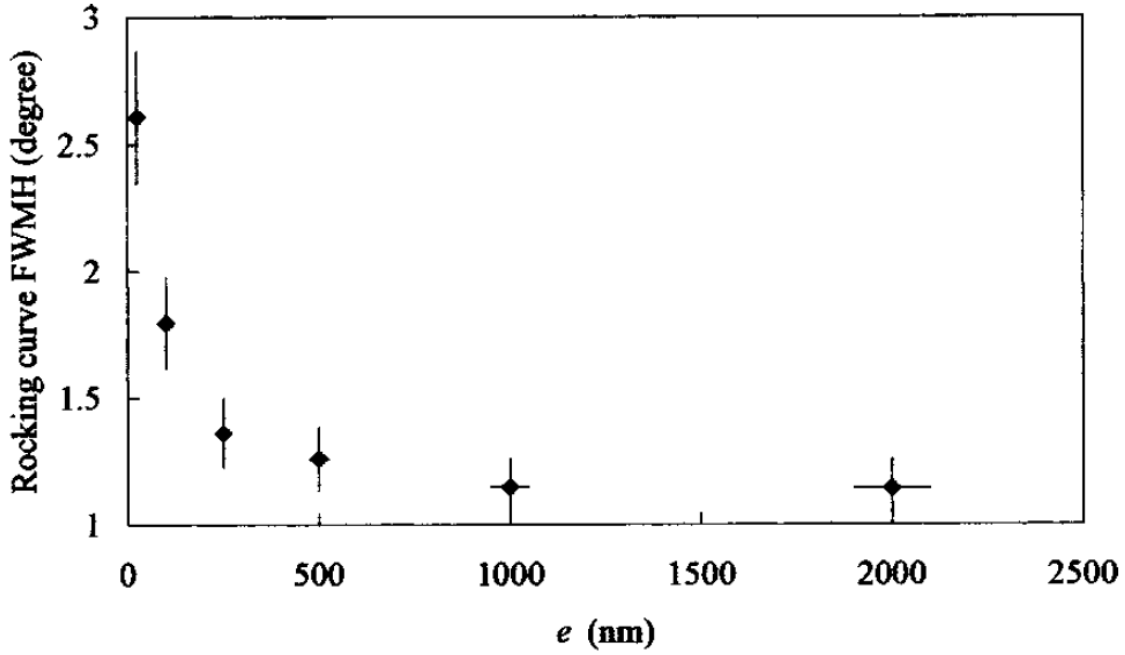


Figure 2.1 : dépendance du coefficient $d_{33,f}$ en fonction de l'épaisseur, d'après Martin et al. [Martin 2004].

D'après la courbe présentée figure 2.1, le coefficient piézoélectrique $d_{33,f}$ chute significativement lorsque l'épaisseur devient inférieure à 250 nm. Leur étude présente également des analyses par diffraction de rayons X qui met en évidence un net élargissement des pics de rocking curve lorsque l'épaisseur des films diminue. L'évolution de la FWHM en fonction de l'épaisseur de leurs films est présentée figure 2.2a. Selon Martin et al. [Martin 2004] l'augmentation de la FWHM est directement liée à une dégradation des propriétés piézoélectriques du matériau, comme présenté figure 2.2b.

(a)



(b)

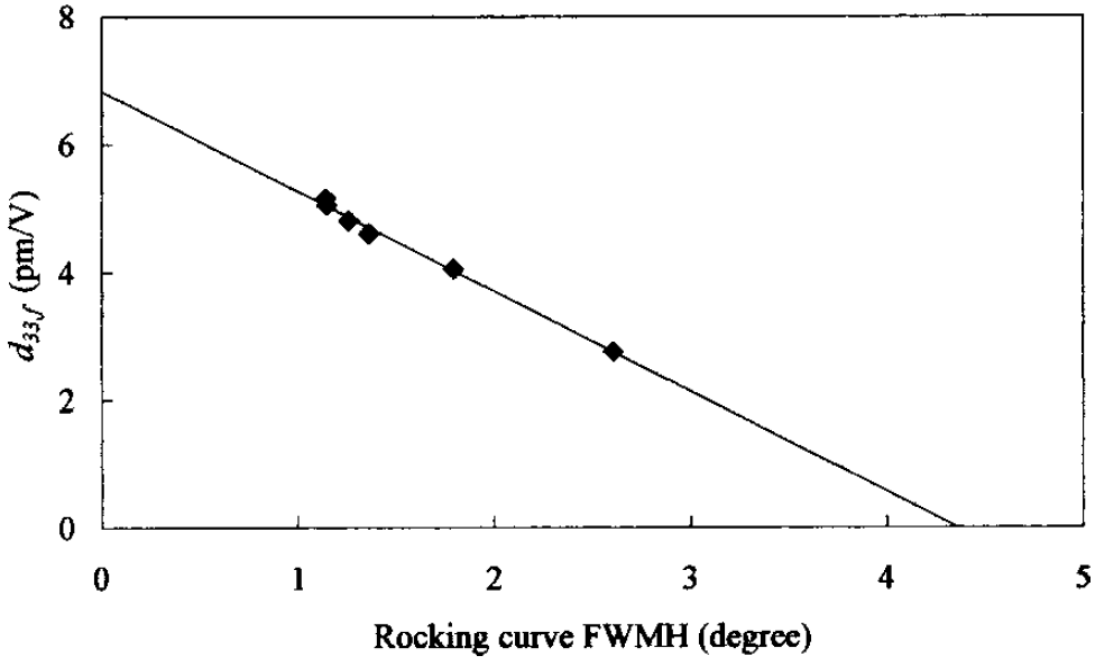


Figure 2.2 : analyses par diffraction de rayons X de couches d'AlN de 2 µm à 35 nm et lien avec les propriétés piézoélectriques d'après Martin et al. [Martin 2004]. (a) FWHM de la « rocking curve » en fonction de l'épaisseur (b) $d_{33,f}$ en fonction de la FWHM de la « rocking curve »

Au contraire, selon Sanz-Hervaz et al. [Sanz-Hervás 2006] la FWHM ne permettrait pas de préjuger des propriétés piézoélectriques du matériau. Ils ont pu élaborer des couches avec des valeurs de FWHM très différentes, allant de 2° à 8°, avec des coefficients d_{31} quasiment identiques, d'environ 2,1 pm/V, ce qui est proche de l'état de l'art. Selon Sanz-Hervás et al., les propriétés piézoélectriques sont considérablement dégradées si le matériau n'est pas entièrement orienté selon l'axe c et présente des traces d'autres orientations. Ces résultats semblent être en accord avec les calculs théoriques de Mishin et al. [Mishin 2003]. Ils

considèrent une distribution gaussienne de désalignement des grains par rapport à l'axe c et somment les contributions à l'effet piézoélectrique longitudinal de chaque grain. D'après ce calcul, le coefficient $e_{33,eff}$ diminuerait de moins de 0,5 % lorsque la FWHM passe de 0 à 6°.

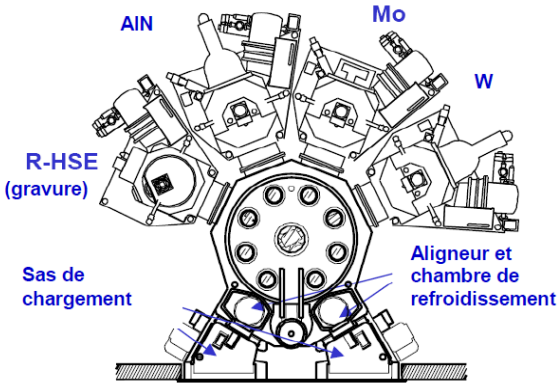
Les causes d'un élargissement des pics de rocking curve sont diverses : mosaïcité, tailles des grains différentes, dislocations, etc. Il est donc légitime de penser que toutes ces causes d'augmentation de la FWHM n'auront pas la même incidence sur les propriétés piézoélectriques du matériau considéré. Si les caractérisations structurales ne peuvent pas dans le cas général se substituer à des caractérisations électriques, elles permettent d'obtenir de précieuses indications sur la qualité d'une couche.

En 2009, Sinha et al. [Sinha 2009] présentent une structure libérée comportant une couche active d'AlN de 100 nm, avec un coefficient d_{31} de -1,9 pm/V, ce qui est proche de l'état de l'art. Enfin, Felmetsger et al. [Felmetsger 2011] ont réalisé des couches d'AlN avec des épaisseurs comprises entre 200 et 25 nm et étudié leurs propriétés structurales. Ils se proposent de déposer les couches d'AlN en deux étapes de sorte à réduire le gradient de contraintes résiduelles dans l'épaisseur des couches. Comme Martin et al., ils constatent que la diminution d'épaisseur d'AlN s'accompagne d'un élargissement des pics de « rocking curve ». Cependant, des analyses par microscopie électronique en transmission montrent que les couches de 25 nm d'épaisseur sont bien texturées, ce qui est de bon augure pour les caractérisations piézoélectriques. Cependant, cette étude ne présente pas de caractérisations électriques.

Cette étude se propose de déposer et caractériser des couches d'AlN à des épaisseurs comprises entre 12 et 800 nm et de déterminer leurs coefficients $e_{31,eff}$. Ensuite, des structures libérées à couche active d'AlN ultra-mince ont été réalisées et caractérisées électriquement.

1.1 Dépôt et caractérisations structurales

Les couches d'AlN présentées dans cette étude ont été déposées par pulvérisation réactive à magnetron à l'aide d'un équipement Sigma fxp, représenté figure 2.3.



(a) (b)

Figure 2.3 : (a) photo de l'interface utilisateur et (b) schéma des différentes chambres de l'équipement de dépôt Sigma fxp

Comme présenté dans le chapitre introductif, la méthode de dépôt consiste à bombarder une cible avec un plasma, de sorte à casser des liaisons de la cible et en extraire des atomes. Dans ce cas précis, la cible est constituée d'aluminium à 99,999%. Un flux d'argon et de diazote gazeux est introduit dans la chambre. Sous l'effet d'une différence de potentiel entre le substrat et la cible, ces gaz sont ionisés pour former un plasma. Les molécules de diazote sont dissociées et de l'AlN est formé en surface de la cible. Par un effet mécanique des ions Ar^+, les molécules d'AlN en surface de la cible sont arrachées et pulvérisées sur le substrat. La couche d'AlN formée en surface de la cible étant isolante, la cible risque de se charger en surface, créant une tension qui viendrait s'opposer à la tension qui crée le plasma. Pour éviter que la cible ne se charge, la source de tension délivre une tension DC pulsée. Comme expliqué dans le chapitre introductif, la tension appliquée entre le substrat et la cible est négative (quelques centaines de volts) pendant une partie du cycle, ce qui permet d'accélérer les cations vers la cible qui viennent en arracher des espèces chimiques pour réaliser le dépôt. Pendant l'autre partie du cycle, la tension est légèrement positive (de quelques volts à quelques dizaines de volts), ce qui permet aux électrons d'être accélérés vers la cible et de rétablir la neutralité électrique à la surface de la cible.

Par ailleurs, une tension de polarisation radiofréquence est appliquée et permet de créer un champ local au niveau de la plaque, qui modifie l'énergie cinétique des espèces qui se déposent sur le substrat. Comme nous le verrons plus loin, cette tension radiofréquence a une forte influence sur les contraintes résiduelles des couches d'AlN obtenues.

Cet équipement étant habituellement utilisé pour déposer des couches de l'ordre du micromètre d'épaisseur, une étude préliminaire a consisté à adapter les recettes existantes pour obtenir des couches de 50 à 800 nm d'épaisseur. L'objectif est de maîtriser :

- l'épaisseur des couches d'AlN
- la contrainte résiduelle dans les couches d'AlN

1.1.1 Ajustement du procédé de dépôt

Il s'agit dans un premier temps d'ajuster le procédé de dépôt dans le but de maîtriser l'épaisseur d'AlN. L'épaisseur des couches obtenues est mesurée par ellipsométrie. L'empilement à caractériser reçoit un faisceau incident de polarisation rectiligne. Les couches à caractériser étant partiellement transparentes, une partie du faisceau est transmise dans la couche puis réfléchie par le substrat. La nature des couches et leurs indices optiques étant connus, l'analyse de la polarisation du faisceau réfléchi permet d'évaluer, par rétrosimulation, l'épaisseur des différentes couches de l'empilement.

En premier lieu, 18 nm d'AlN ont été déposés sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, en guise de couche de texturation de l'électrode inférieure. Ensuite, 110 nm de molybdène ont été déposés par pulvérisation en guise d'électrode inférieure. Un dépôt d'une minute avec la recette usuelle a permis d'évaluer la vitesse de dépôt à 0,5 nm/s. Des couches ont alors été déposées avec des temps de dépôt de 100, 200, 400, 800 et 1600 s. L'épaisseur obtenue a été mesurée par ellipsométrie, en neuf points de chaque plaque, avec un écart-type inférieur à 0,7%. La valeur moyenne de l'épaisseur d'AlN a été tracée en fonction du temps de dépôt (cf. figure 2.4).

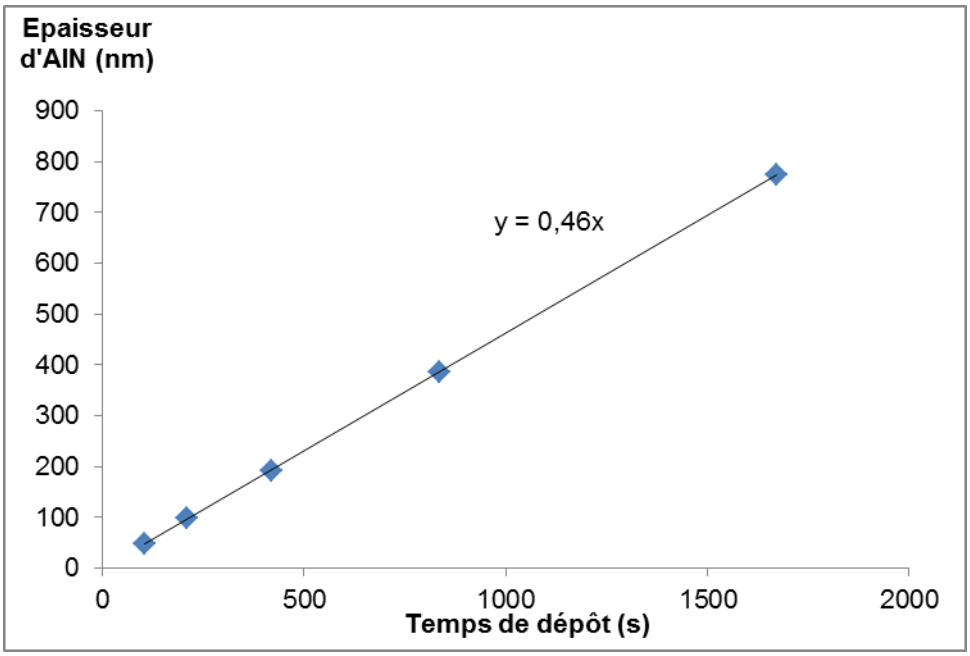


Figure 2.4 : épaisseur d'AlN moyenne mesurée en fonction du temps de dépôt

D'après la courbe présentée figure 2.4, l'épaisseur est bien proportionnelle au temps de dépôt, avec un coefficient de corrélation de 0,99999, ce qui signifie que la vitesse de dépôt est constante et vaut environ 0,46 nm/min. Elle est en réalité dépendante de l'usure de la cible et doit être réévaluée avant chaque série de dépôts. Mais à partir d'une seule mesure sur plaque témoin, une règle de trois permet de déterminer les temps de dépôts nécessaires pour chacune des épaisseurs visées. Ainsi, des couches ont été élaborées avec des épaisseurs moyennes de 50, 100, 200, 400 et 800 nm à 2% près.

L'épaisseur des couches ayant été ajustée, on se propose à présent d'évaluer les contraintes résiduelles des couches obtenues. Pour cela, le rayon de courbure des plaques est mesuré par réflectométrie laser avant et après le dépôt d'AlN ; la contrainte moyenne dans la couche est alors évaluée via la formule de Stoney :

$$\sigma_{couche} = \frac{E_{substrat}}{6(1-\nu_{substrat})} \frac{t_{substrat}^{2}}{t_{couche}} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \qquad (E2.2)$$

où σ_{couche} représente la contrainte moyenne dans la couche à caractériser, $E_{substrat}$, $\nu_{substrat}$ représentent le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat, $t_{substrat}$ et t_{couche} les épaisseurs du substrat et de la couche et R et R_0 le rayon de courbure après et avant le dépôt. La précision de cette méthode de mesure est d'environ 50 MPa. Par ailleurs, cette méthode de caractérisation repose sur l'hypothèse que le dépôt de la couche n'a pas affecté les contraintes des couches inférieures. Ainsi, cette méthode de caractérisation ne peut être valable que si chacune des couches est déposée à une température plus faible que les couches précédentes. L'AlN étant déposé à plus haute température que le Mo, il est au préalable nécessaire de vérifier que l'empilement Si/AlN/Mo n'est pas modifié en termes de contraintes internes par le plasma de nettoyage et par le dépôt d'AlN. Ainsi, le rayon de courbure de quatre plaques de Si a été mesuré. De manière similaire au procédé décrit figure 2.6, les plaques ont reçu un dépôt de couche de texturation d'AlN et de Mo 110 nm,

puis le rayon de courbure a été mesuré afin de déterminer la contrainte résiduelle de la couche de molybdène. Les plaques ont ensuite été introduites dans le bâti de pulvérisation où elles ont reçu un plasma d'argon pour graver l'oxyde sur la couche de molybdène. Elles ont été placées dans la chambre de dépôt pendant une durée correspondant à un dépôt de 50, 100, 200 et 400 nm respectivement, sans que le plasma ne soit allumé. Le rayon de courbure des plaques a de nouveau été mesuré, ce qui a permis d'évaluer les contraintes internes du Mo après le passage dans le bâti de dépôt. La valeur des contraintes résiduelles du molybdène avant et après le passage dans le bâti de dépôt est tracée en fonction du temps passé dans le bâti de dépôt, cf figure 2.5.

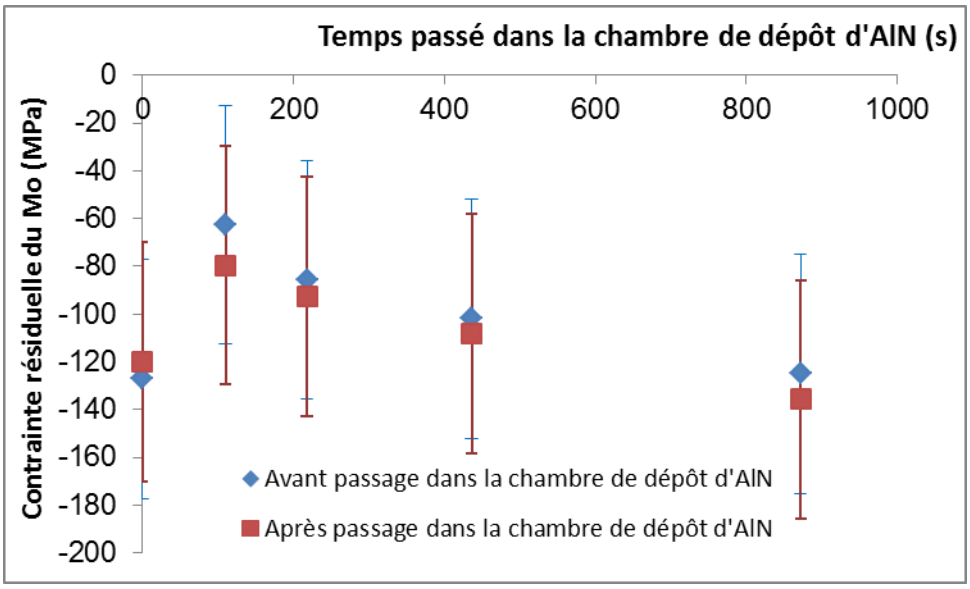


Figure 2.5 : contrainte résiduelle du molybdène avant et après passage dans le bâti de dépôt d'AlN

Comme présenté figure 2.5, la contrainte résiduelle des couches de molybdène varie de moins de 20 MPa pendant le passage dans le bâti de dépôt, alors que la précision de la mesure est de 50 MPa. Ainsi, le dépôt d'AlN ne modifie pas les contraintes résiduelles du molybdène. Les contraintes résiduelles des couches d'AlN ont donc pu être mesurées à partir de la formule de Stoney. Pour cela, des couches d'AlN ont été déposées selon le procédé décrit figure 2.6.

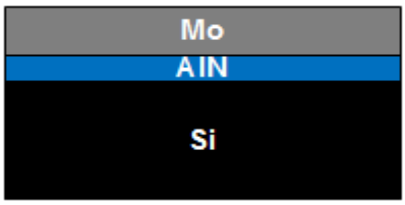
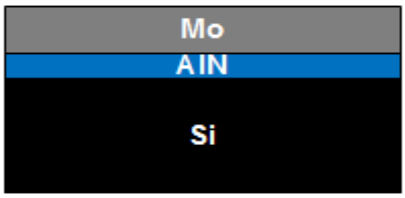
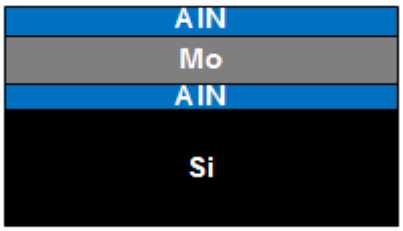
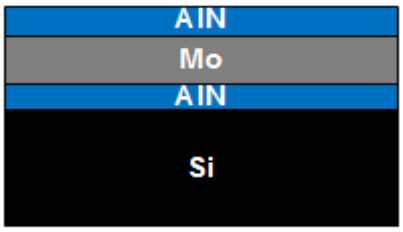
1		Dépôt de la couche de texturation d'AlN puis de l'électrode inférieure de 110 nm de Mo.
2		Mesure du rayon de courbure de la plaque avant dépôt d'AlN
3		• Plasma d'argon pour retirer l'oxyde sur la couche de molybdène. Epaisseur de Mo consommée ≈ 10 nm • Dépôt d'AlN
4		Mesure du rayon de courbure et calcul de la contrainte résiduelle.

Figure 2.6 : procédé de dépôt de l'empilement Si/AlN/Mo/AlN avec mesure de la contrainte résiduelle de la couche d'AlN.

Ainsi, des couches de différentes épaisseurs ont été déposées sous différentes valeurs de tension de polarisation radiofréquence. Les courbes correspondantes sont présentées figure 2.7.

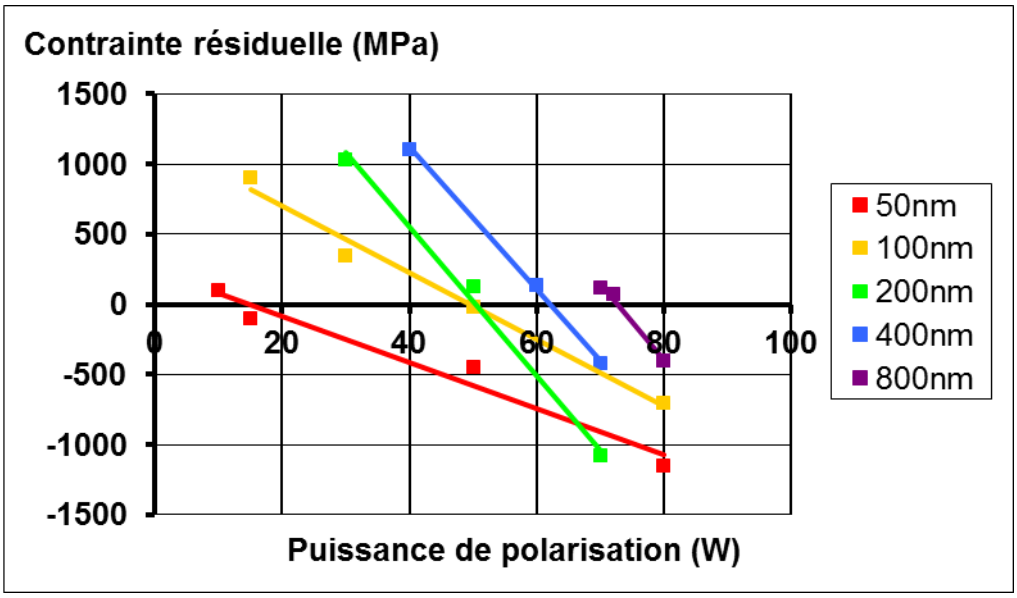


Figure 2.7 : contrainte résiduelle dans la couche d'AlN en fonction de la puissance de polarisation radiofréquence, pour différentes épaisseurs d'AlN.

Comme présenté sur les courbes figure 2.7, la contrainte résiduelle dépend fortement de la puissance de polarisation radiofréquence appliquée. Ainsi, il est possible d'ajuster la contrainte résiduelle de la couche d'AlN. Comme présenté dans la suite de ce chapitre, ces résultats ont permis de réaliser des structures libérées compensées en contraintes résiduelles. Le procédé de dépôt de couches d'AlN de 50, 100, 200, 400 et 800 nm ayant été ajusté, on se propose de vérifier que les couches obtenues sont cristallisées.

1.1.2 Propriétés cristallographiques des couches obtenues

Afin de vérifier que les couches d'AlN obtenues sont cristallisées, des caractérisations par diffraction de rayons X ont été effectuées. En particulier, une mesure θ-2θ a été réalisée afin d'évaluer les différentes phases en présence ainsi que leurs orientations. Le diffractogramme obtenu est présenté figure 2.8.

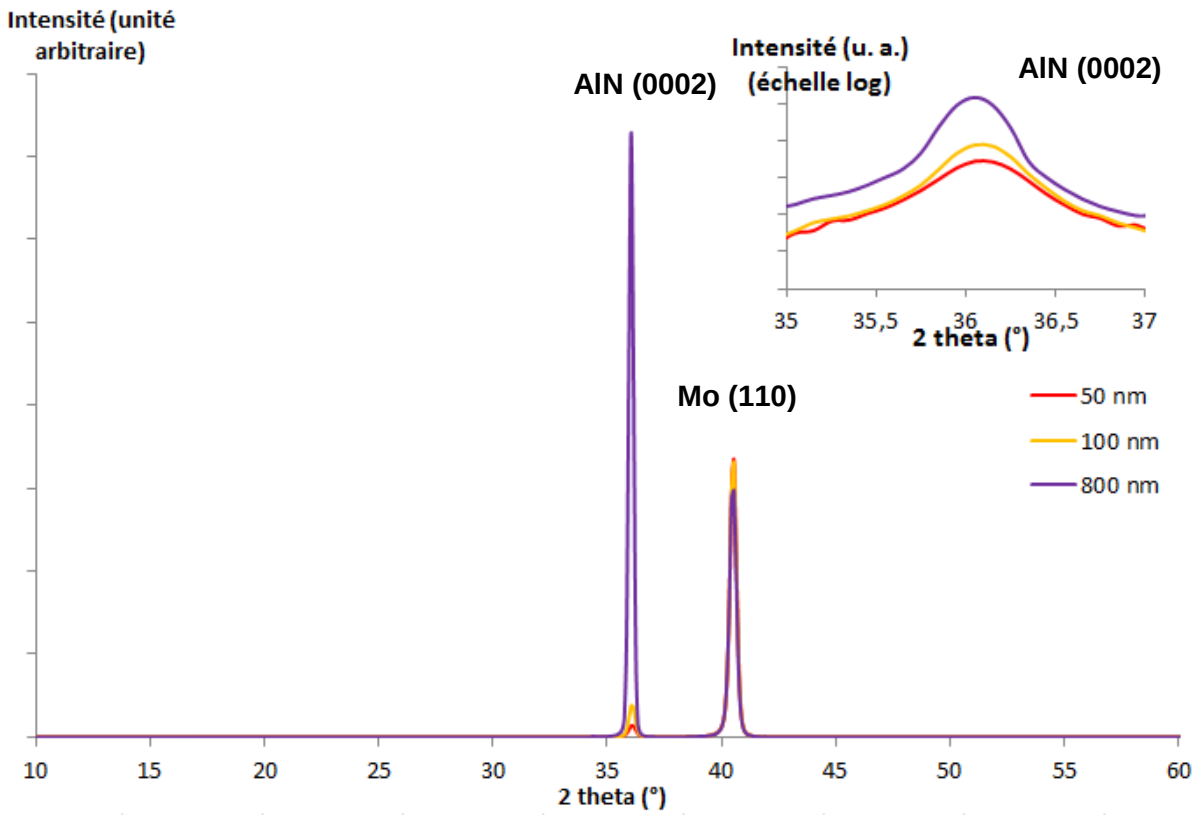


Figure 2.8 : diffractogramme d'un échantillon Si / AlN 18 nm / Mo 100 nm / AlN 50-100-800 nm

D'après le diffractogramme présenté figure 2.8, l'AlN est cristallisé en phase wurtzite uniquement et est entièrement orienté selon l'axe c. C'est le cas de toutes les couches d'AlN réalisées dans cette étude, quelles que soient leurs épaisseurs et leurs valeurs de contraintes résiduelles. Pour les couches de 50 nm d'épaisseur, l'orientation (0002) est visible mais beaucoup moins marquée que pour les couches de 800 nm. Cela peut témoigner d'une couche moins cristallisée ou de la présence de grains légèrement désorientés par rapport au plan de mesure, qui ne seraient donc pas visibles sur une mesure à Ω fixé. Ainsi, pour visualiser ces éventuels grains légèrement désorientés et évaluer la qualité de cette orientation, un balayage en Ω a été effectué : des mesures de « rocking curve » ont été réalisées. Les courbes correspondantes sont présentées figure 2.9.

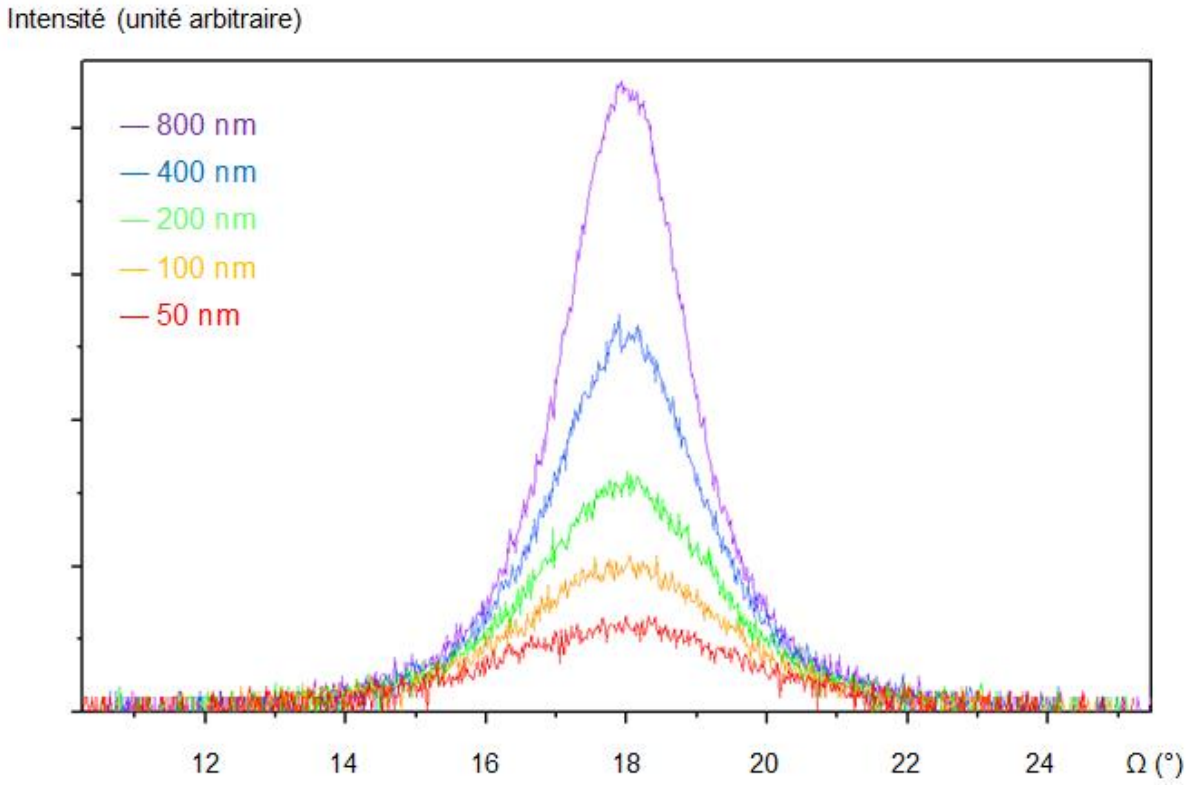


Figure 2.9 : courbes de « rocking curve » des échantillons Si / AlN 18 nm / Mo 100 nm / AlN 50-100-200-400-800 nm

D'après les courbes présentées figure 2.9, des pics de rocking curve correspondant à de l'AlN en phase wurtzite orienté selon l'axe c sont clairement observables sur tous les échantillons d'AlN, quelles que soient leurs épaisseurs. Les courbes présentées correspondent aux couches compensées en contraintes résiduelles. Comme dans les études présentées par Martin et al. [Martin 2004] et Felmetsger [Felmetsger 2011], la largeur à mi-hauteur FWHM des pics augmente lorsque l'épaisseur des couches d'AlN diminue. La dépendance de la FWHM en fonction de l'épaisseur d'AlN est tracée figure 2.10 pour les couches d'épaisseurs comprises entre 50 et 800 nm.

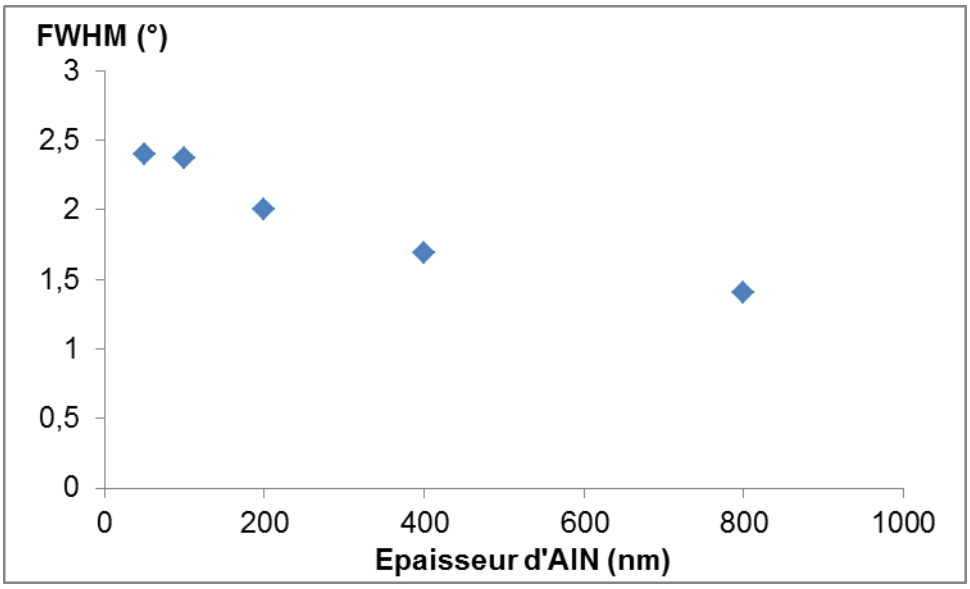


Figure 2.10 : FWHM en fonction de l'épaisseur d'AlN

D'après la figure 2.10, la FWHM augmente lorsque l'épaisseur d'AlN diminue et sa valeur reste inférieure à 2,5°. En pratique, la taille des grains a une influence sur la largeur des pics et donc sur la FWHM. Ce phénomène peut être quantifié par la formule de Scherrer :

$$\varepsilon_{\theta-2\theta} = \frac{k\lambda}{t\cos(\theta)} \quad E2.3$$

où k est une constante reliant la largeur intégrale d'un pic à sa largeur à mi-hauteur, λ représente la longueur d'onde de la source, t la taille des grains et θ la moitié de l'angle de Bragg. Or la largeur à mi-hauteur en « rocking curve » correspond à la moitié de celle en mesure θ-2θ. On considère que les échantillons sont suffisamment cristallisés pour que la hauteur des grains corresponde à l'épaisseur de la couche. Avec une source émettant une longueur d'onde de 1,54 Å et des épaisseurs comprises entre 50 et 800 nm, l'élargissement des pics de rocking curve lié à la taille des grains serait inférieur à 0,1°. Il ne suffit donc pas à expliquer les variations constatées figure 2.10. Ainsi, les couches les plus fines présenteraient une mosaïcité plus importante.

L'influence des contraintes résiduelles sur la FWHM a également été étudiée, cf. figure 2.11.

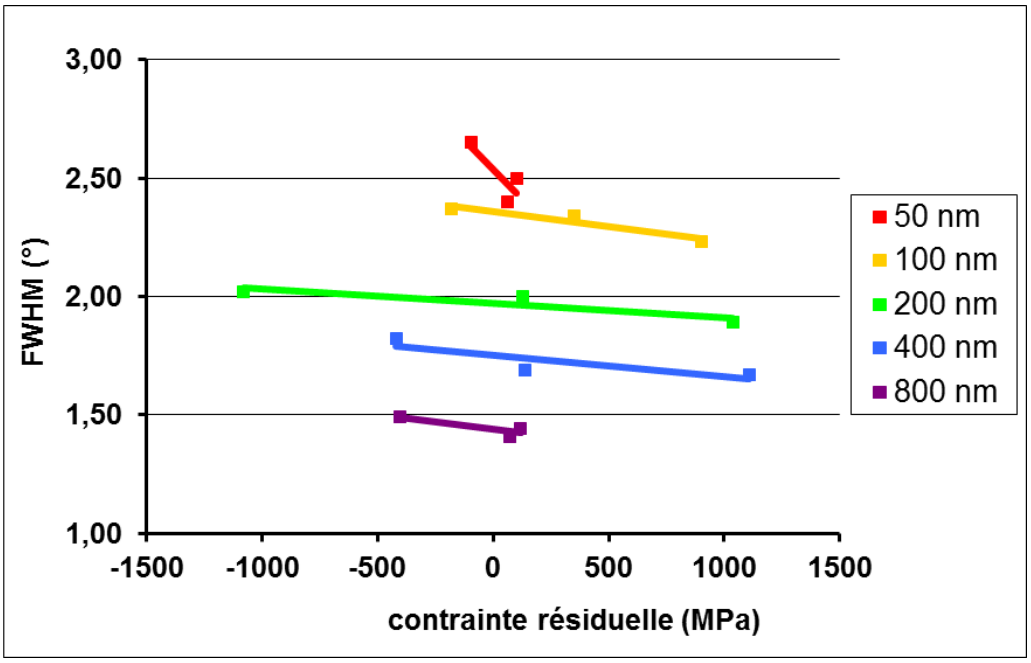
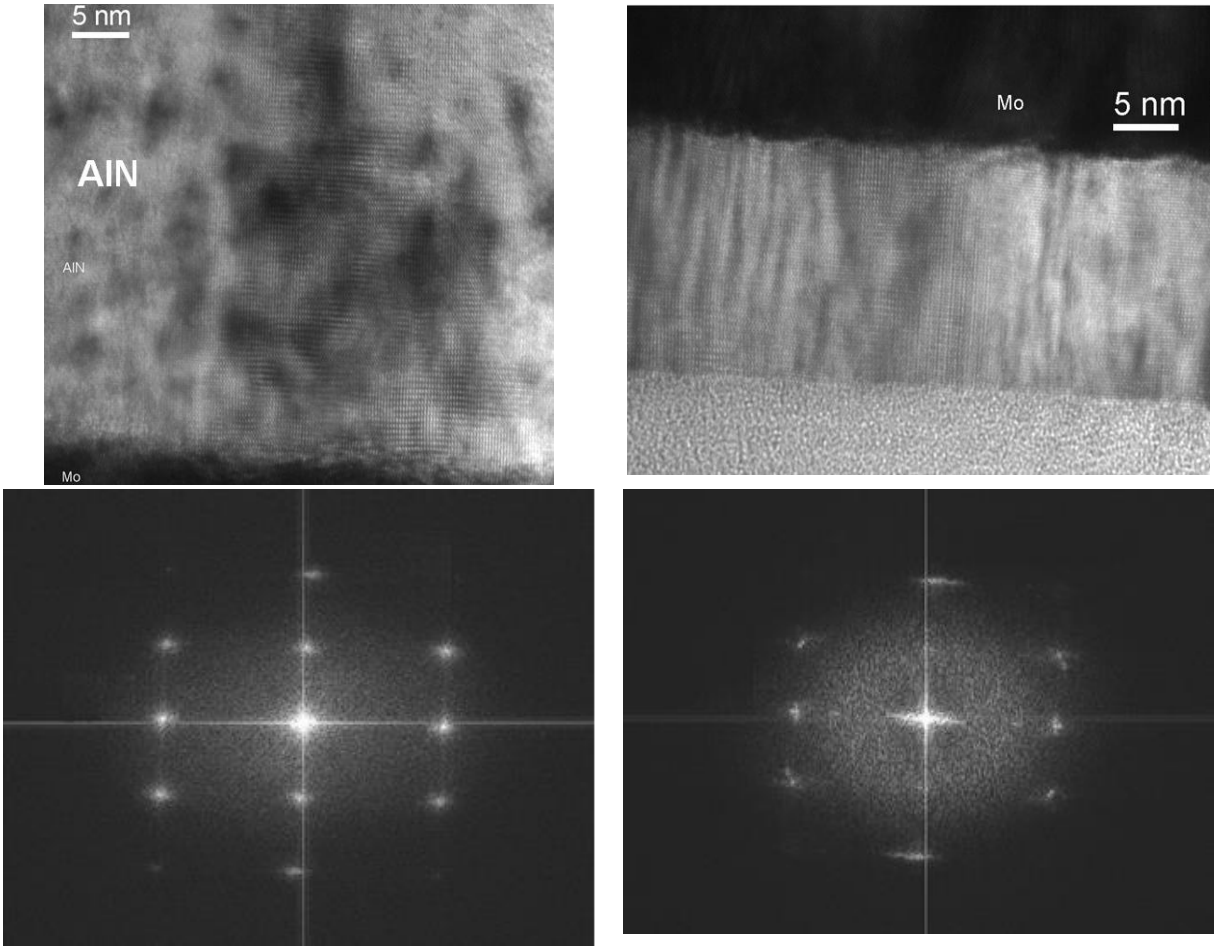


Figure 2.11 : FWHM en fonction de la contrainte résiduelle des couches d'AlN d'épaisseurs de 50, 100, 200, 400 et 800 nm.

Comme présenté figure 2.11, les couches d'AlN tensiles semblent avoir une FWHM légèrement plus faible que les couches à contraintes compressives, avec une différence inférieure à 10%.

Par ailleurs, une caractérisation par microscopie électronique en transmission a permis d'observer une coupe d'échantillon Si / AlN 18 nm / Mo / AlN 1 µm. Les images correspondantes sont présentées figure 2.12.



(a) (b)

Figure 2.12 : images par microscope électronique en transmission haute résolution d'un empilement Si / AlN 18 nm / Mo / AlN 1 µm (a) AlN 1 µm (b) AlN 18 nm et transformées de Fourier correspondantes. Images du haut : vue en coupe ; images du bas : figures de diffraction.

Sur les vues en coupe par microscopie électronique en transmission présentées figure 2.12, images du haut, les grains sont visibles et semblent présenter une structure colonnaire, que ce soit sur la couche de 1 µm d'épaisseur –image de gauche- ou sur la couche de texturation de 18 nm d'épaisseur. Les transformées de Fourier présentées figure 2.12, images du bas, permettent de constater que l'AlN 18 nm présente les mêmes orientations que l'AlN 1 µm. Les figures de diffraction diffèrent uniquement par le caractère légèrement elliptique des taches de diffraction correspondant à l'AlN 18 nm, qui peut témoigner d'une mosaïcité plus importante. Mais l'AlN très fin présente une structure cristalline semblable à l'AlN de 1 µm d'épaisseur.

On se propose alors de réaliser des échantillons de test pour mesurer le coefficient $e_{31,eff}$ de couches d'AlN de différentes épaisseurs.

1.2 Caractérisations piézoélectriques de couches non libérées

Sur les échantillons précédemment réalisés, 80 nm de platine ont été déposés par pulvérisation en guise d'électrode supérieure. Une lithographie optique a ensuite été réalisée

et l'électrode supérieure de platine a été gravée par usinage ionique. La résine a enfin été retirée à l'aide d'une solution d'acétone agitée par ultrasons et les plaques ont été séchées à l'alcool. Le procédé de réalisation est illustré figure 2.13. Pour chacune des plaques, une mesure de capacité a permis de mesurer une permittivité relative de 10 ce qui est conforme aux valeurs usuelles et confirme que les épaisseurs obtenues sont conformes aux valeurs annoncées.

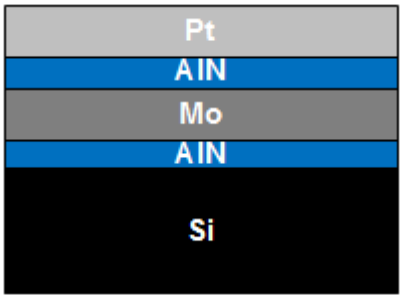
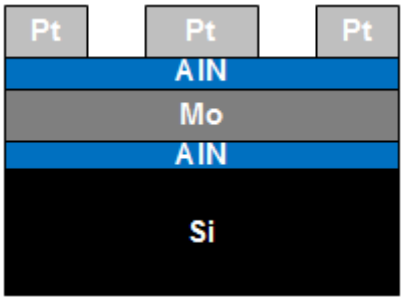
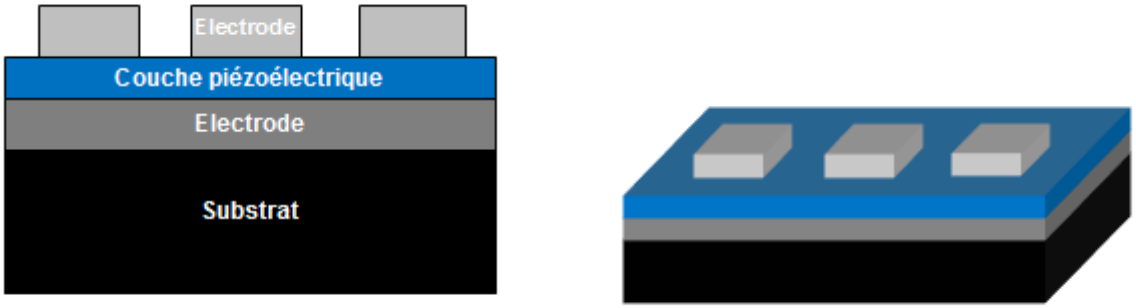
	Dépôt de l'empilement sur substrat de silicium : Si / AlN 18 nm / Mo 100 nm / AlN / Pt 80 nm Epaisseurs d'AlN : 12, 25, 50, 100, 200, 400 et 800 nm.
	Réalisation de l'électrode supérieure de platine : • Lithographie optique : couchage, insolation et développement de 1,5 µm de résine positive S1813 • Gravure du platine par usinage ionique, sous plasma d'argon de 500 W sous un débit de 3 sccm. • Retrait de la résine par acétone avec ultrasons et séchage à l'alcool.

Figure 2.13 : procédé de réalisation des échantillons d'AlN.

Afin d'évaluer les propriétés piézoélectriques des différentes couches d'AlN, les plaques ont été découpées sous forme d'échantillons de 4*1 cm², de sorte à former des macropoutres. Un schéma des macropoutres obtenues est présenté figure 2.14.



Vue en coupe

Vue en perspective

Figure 2.14 : schéma des macropoutres obtenues, en coupe et en perspective

Ces macropoutres ont été caractérisées électriquement par la méthode de la poutre vibrante, décrite ci-après.

1.2.1 Mesure du coefficient piézoélectrique e31,eff par la méthode de la poutre vibrante

La mesure des coefficients e_{ij} consiste à collecter les charges générées par une sollicitation mécanique. La méthode ici employée est décrite par Defaÿ et al. [Defaÿ 2006]. Comme l'illustre la figure 2.15, l'une des extrémités de la macropoutre est encastrée et l'autre est lâchée à partir d'une position δ, que l'on règle avec une vis micrométrique. Le substrat est alors en oscillations libres jusqu'à son retour à l'équilibre. La déflexion de la structure selon l'axe 3 provoque un étirement de la couche piézoélectrique selon l'axe 1. Les charges générées selon l'axe 3 sont alors collectées pendant la durée des oscillations.

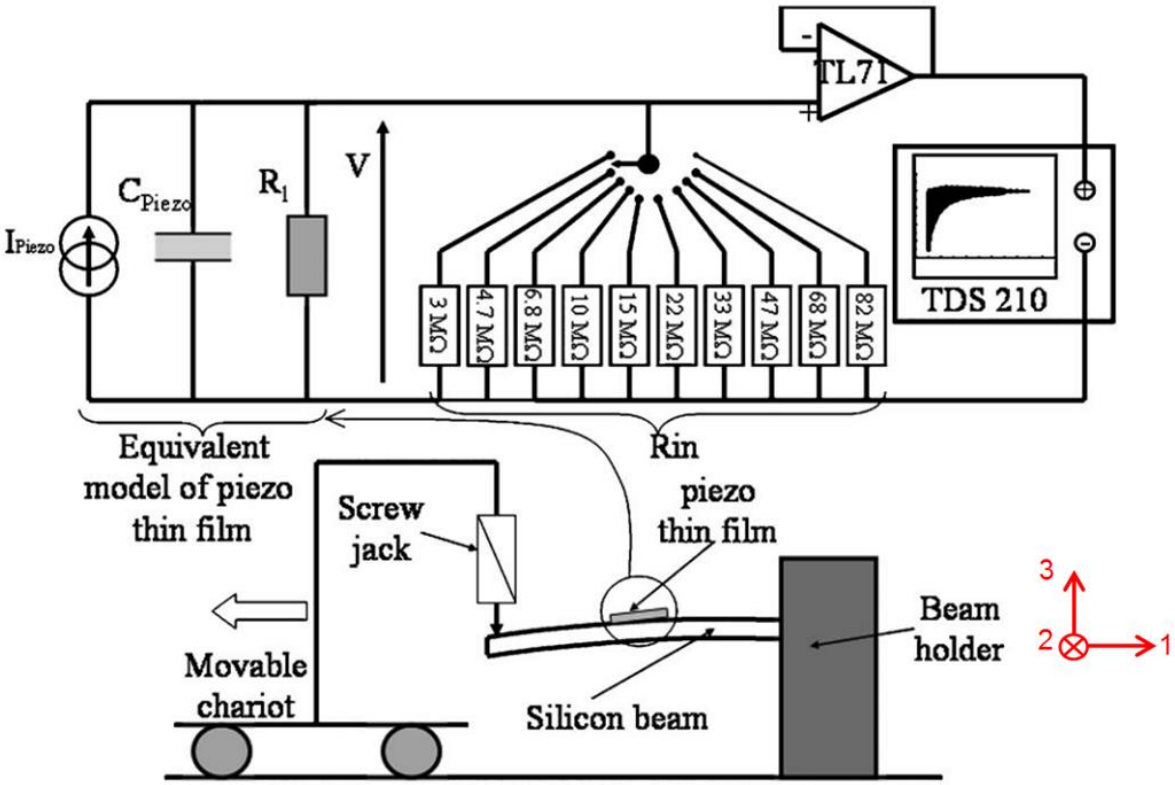


Figure 2.15 : principe de la méthode de caractérisation par la méthode de la poutre vibrante [Defaÿ 2006]

Dans le montage proposé par Defaÿ et al., l'échantillon piézoélectrique à caractériser est modélisé par l'association parallèle d'une source de courant, une capacité et une résistance de fuite R_l. L'échantillon est connecté à une résistance ajustable notée R_{in} connectée à l'entrée d'un oscilloscope via un montage suiveur. La tension engendrée par les oscillations de l'échantillon se relie au coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ comme suit :

$$\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = \frac{1}{A e_{31,eff} k \delta(0)} \left(\frac{1}{R_l} + \frac{1}{R_{in}} \right) \qquad (E2.4)$$

où A représente la surface de la capacité, δ(0) la flèche initialement imposée au dispositif, k une constante dépendant de paramètres géométriques et mécaniques de l'échantillon définie ci-dessous :

$$k = \left(1 + \frac{s_{21Si}}{s_{11Si}}\right)\frac{3d_{Si}(L - l_m)}{2L^3} \qquad (E2.5)$$

où $s_{ij\ Si}$ représente le tenseur de compliance du substrat, d_{Si} son épaisseur, L la longueur de l'échantillon et l_m la distance entre l'encastrement et le centre de la capacité à mesurer.

Ainsi, la courbe $\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = f\left(\frac{1}{R_{in}}\right)$ est une droite de pente p donnée par :

$$p = \frac{1}{Ae_{31,eff}\, k\delta(0)} \qquad (E2.6)$$

Ainsi, mesurer la pente de la courbe $\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = f\left(\frac{1}{R_{in}}\right)$ permet d'évaluer le coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ et les seuls paramètres qu'il est nécessaire de connaître sont des données géométriques de l'échantillon et des paramètres mécaniques du substrat. En particulier, il n'est pas nécessaire de connaître le module d'Young et le coefficient de Poisson de la couche piézoélectrique qui sont dans le cas général difficiles à évaluer.

Ainsi, chacun des échantillons Si/Mo/AlN/Pt a été caractérisé par la méthode de la poutre vibrante, dont le montage est représenté figure 2.16.

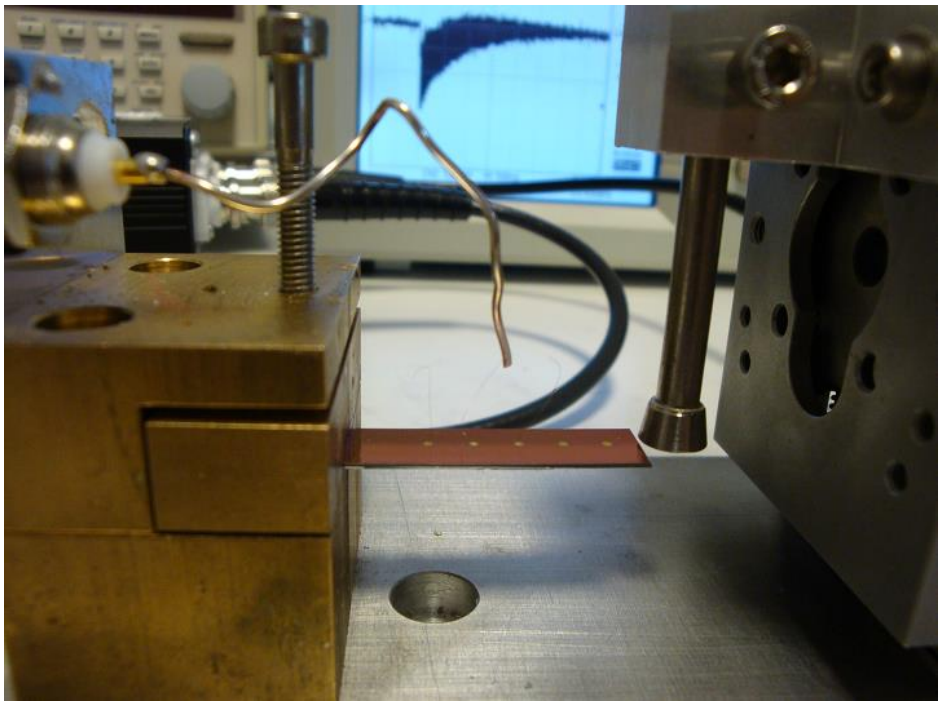
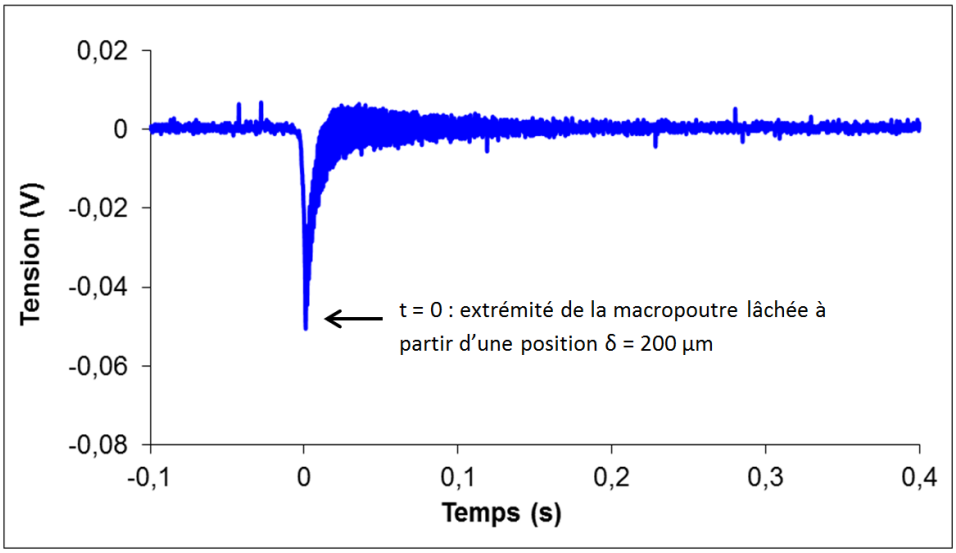


Figure 2.16 : photo du banc de mesure du coefficient $e_{31,eff}$ par la méthode de la poutre vibrante.

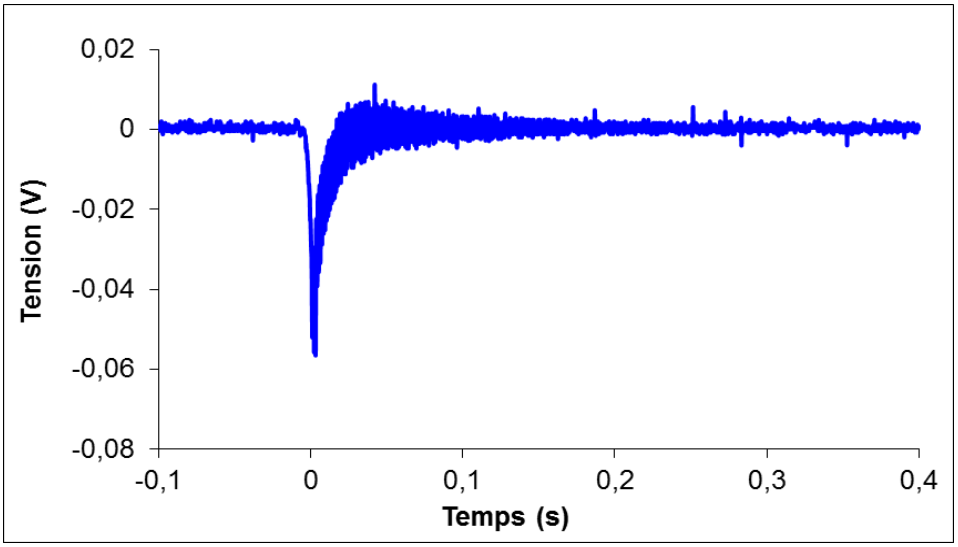
1.2.2 Résultats

Par la méthode de la poutre vibrante, précédemment décrite, chacun des échantillons Si/Mo/AlN/Pt a été caractérisé. Le chronogramme de la tension aux bornes de la capacité piézoélectrique a été relevé pour différentes valeurs de la résistance R_{in}, comme présenté figure 2.17. A titre d'exemple, les courbes correspondantes sont présentées figure 2.17 pour un échantillon de 50 nm d'AlN, avec une flèche initiale de 200 µm. La courbe $\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = f\left(\frac{1}{R_{in}}\right)$ correspondant à l'échantillon de 50 nm d'AlN a été représentée figure 2.18, avec une flèche initiale de 200 µm.

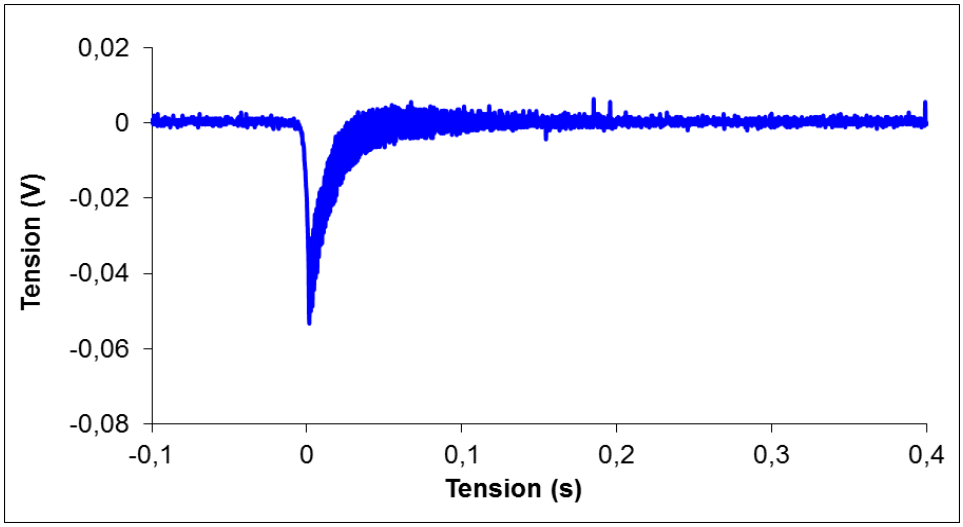
R_{in} = 3,3 MΩ



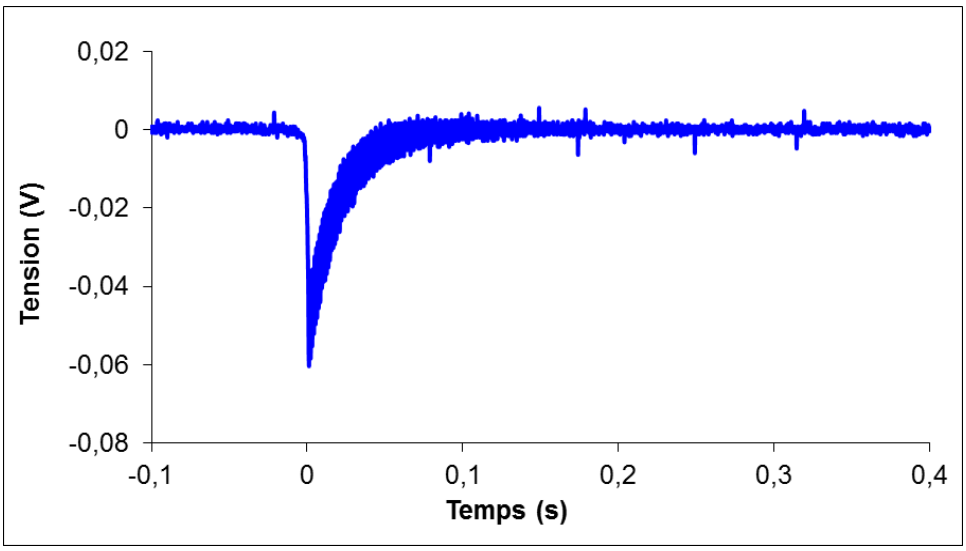
R_{in} = 4,7 MΩ



R_{in} = 6,8 MΩ



R_{in} = 10 MΩ



R_{in} = 15 MΩ

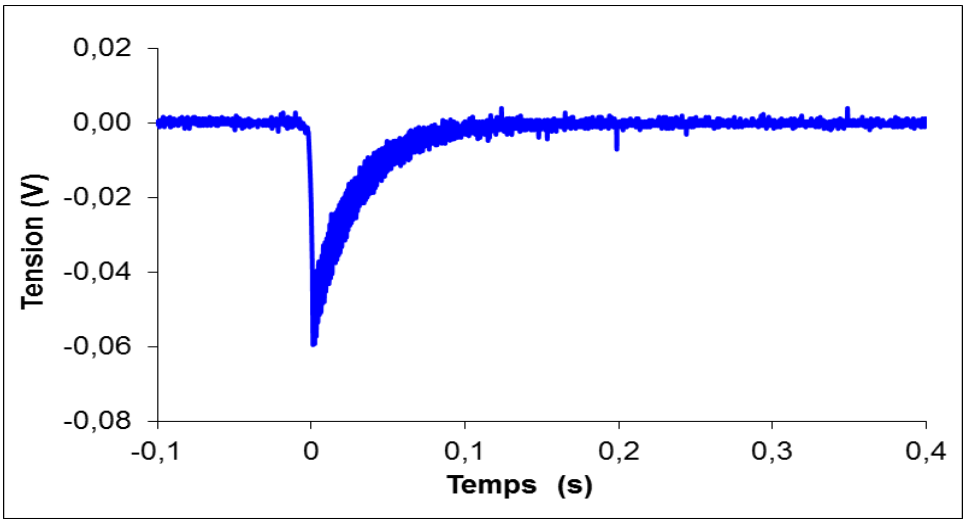


Figure 2.17 : chronogrammes de la tension aux bornes de la capacité piézoélectrique de 50 nm d'AlN pour différentes valeurs de la résistance R_{in}.

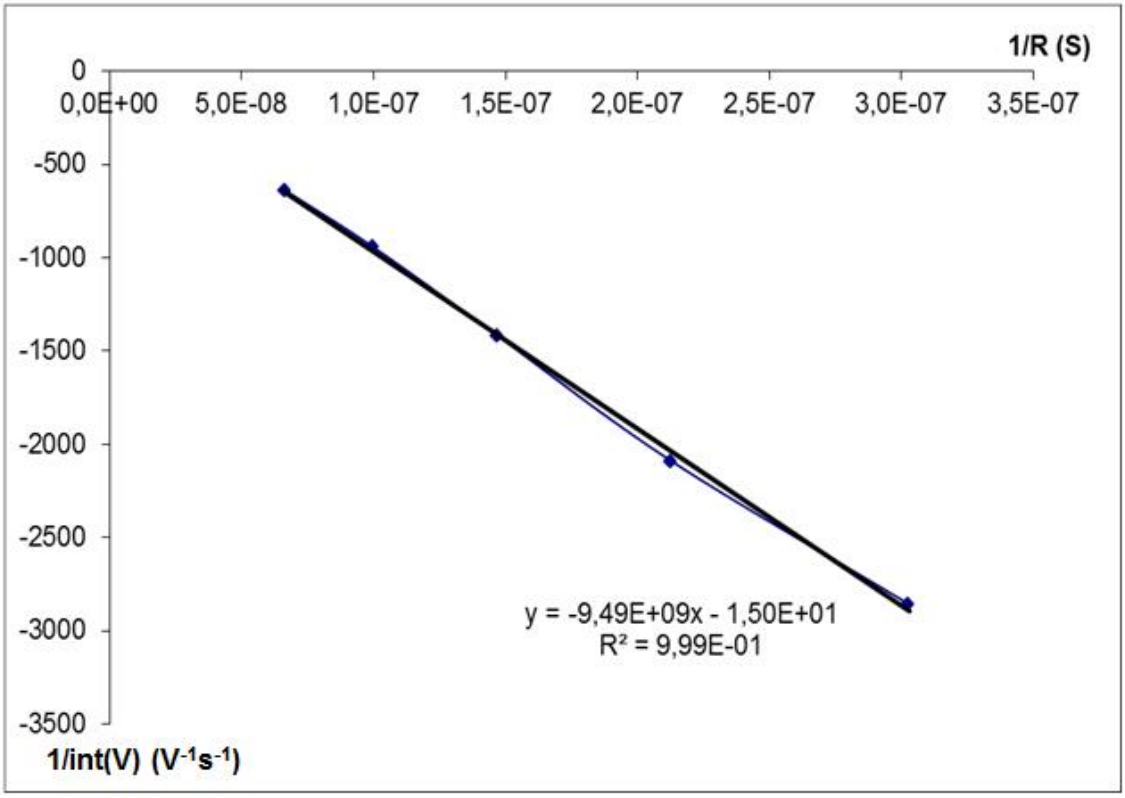


Figure 2.18 : courbe $\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = f\left(\frac{1}{R_{in}}\right)$ correspondant à l'échantillon Si/Mo/AlN/Pt de 50 nm d'AlN

La courbe $\frac{1}{\int_0^{+\infty} V dt} = f\left(\frac{1}{R_{in}}\right)$ présentée figure 2.18 a permis de calculer une pente p de -9,49.10^9 USI. Les valeurs numériques des paramètres numériques nécessaires à l'extraction du coefficient $e_{31,eff}$ via l'équation (E2.4) sont reportées dans le tableau t2.1.

Paramètre	Symbole	Valeur numérique
Longueur de la macropoutre	L_m	3,1 cm
Epaisseur du substrat	t_{Si}	725 µm
Abscisse de la capacité	l_m	1,3 cm
Surface de la capacité	A	0,96 mm²
Coefficient de Poisson du substrat	$-\frac{s_{21Si}}{s_{11Si}} = \nu_{Si}$	0,06
Flèche initiale	δ(0)	200 µm

Tableau t2.1 : valeurs numériques des paramètres nécessaires à l'extraction du coefficient $e_{31,eff}$

Ainsi, la valeur du coefficient $e_{31,eff}$ extraite de ces mesures est de -0,89 C/m² +/- 10 %. Cette valeur correspond quasiment à l'état de l'art, qui est de -1,02 C/m² [Dubois 1999]. La même

opération a été réalisée sur chacun des échantillons, avec des épaisseurs d'AlN comprises entre 12 et 800 nm. La courbe du coefficient $e_{31,eff}$ en fonction de l'épaisseur est présentée figure 2.19.

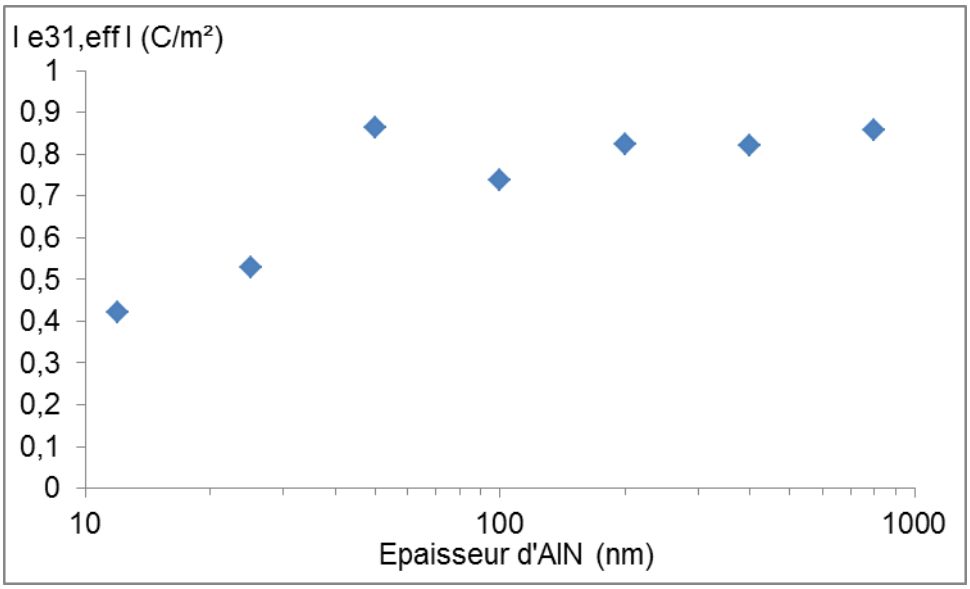


Figure 2.19 : coefficient $|e_{31,eff}|$ en fonction de l'épaisseur d'AlN

D'après la courbe présentée figure 2.19, le coefficient $e_{31,eff}$ est quasiment constant entre 800 et 50 nm et vaut -0,8 C/m², ce qui est proche de l'état de l'art. Ainsi, on peut diviser l'épaisseur d'AlN par 20 par rapport aux épaisseurs usuelles (~1 µm) sans que les propriétés piézoélectriques ne soient dégradées. De plus l'AlN reste piézoélectrique pour une épaisseur de 12 nm, avec un coefficient $e_{31,eff}$ de -0,42 C/m². Par ailleurs, pour les épaisseurs comprises entre 50 et 800 nm la mesure a été effectuée sur des échantillons provenant de deux plaques différentes, avec des valeurs de contraintes résiduelles différentes ; aucune influence de la contrainte résiduelle moyenne n'a été constatée.

Afin de confirmer ces résultats, on se propose de réaliser des structures libérées à couche active d'AlN de 12, 25 et 50 nm d'épaisseur.

1.3 Réalisation de structures libérées

Des structures libérées, appelées micropoutres, ont été réalisées avec une couche active de 12, 25 et 50 nm d'AlN. Ce paragraphe décrit les critères qui ont motivé le choix de l'empilement.

1.3.1 Conception de l'empilement

Dans le cas de cette étude, il s'agit de définir un empilement de type substrat/couche sacrifiée/couche élastique/couche de texturation/électrode inférieure/AlN/électrode supérieure. Le choix des matériaux appropriés a été dans un premier temps motivé par des contraintes technologiques.

1.3.1.1 Contraintes technologiques

Parmi les procédés de libération maîtrisés par le laboratoire, la gravure isotrope de silicium en XeF_2 a l'avantage d'utiliser le substrat de silicium comme couche sacrifiée, ce qui simplifie le procédé de fabrication. Pour s'affranchir de tout risque d'attaque de l'électrode inférieure par le XeF_2, le matériau utilisé en guise d'électrode inférieure est le platine. Par la méthode de la poutre vibrante décrite dans le paragraphe précédent, des mesures de coefficients $e_{31,eff}$ ont été effectuées sur ces nouveaux empilements et ont montré que les coefficients $e_{31,eff}$ étaient les mêmes que ceux présentés figure 2.19 à moins de 10 % près. Outre sa stabilité chimique, le platine a l'avantage d'avoir une contrainte résiduelle qui varie de -650 à 1000 MPa en fonction de sa température de recuit [Cueff 2011]. Il a donc été choisi comme électrode supérieure et la température de recuit est utilisée comme variable d'ajustement pour équilibrer les contraintes de la structure. L'empilement choisi pour les micropoutres est donc de type : couche élastique/couche de texturation TiO_2 / Pt /AlN /Pt. Il reste donc à choisir les matériaux constituant la couche élastique et la température de recuit. Pour la couche élastique, les trois diélectriques les plus couramment utilisés sont le Si, le SiO_2 et le SiN. Le Si a été écarté à cause du procédé de libération choisi. Les deux candidats restants sont donc le SiO_2 et le SiN. L'empilement correspondant est représenté figure 2.20.

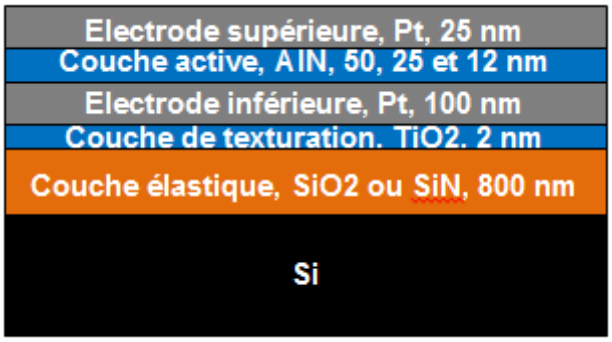


Figure 2.21 : empilement des microstructures

Sur l'empilement représenté figure 2.21, le matériau de la couche élastique reste à déterminer. Or en l'absence d'un dimensionnement particulier des différentes couches, un empilement multimorphe présente en général un gradient de contraintes résiduelles. Les structures sont alors défléchies après la libération. Une étude a donc été menée dans le but de réaliser des structures équilibrées en contraintes résiduelles.

1.3.1.2 Equilibre des contraintes résiduelles

On s'intéresse à des poutres encastrées-libres multimorphes. On suppose que les dispositifs ne se défléchissent que dans le sens de la longueur et sont plates dans le sens de la largeur. La déflexion δ à l'extrémité d'une telle structure se décompose en trois termes, comme suit :

$$\delta = \delta_{piézoélectrique} + \delta_{thermique} + \delta_{contraintes} \quad (E2.7)$$

Le terme $\delta_{piézoélectrique}$ représente la déflexion liée à l'effet piézoélectrique et est proportionnel à la tension appliquée dans la couche active. Le terme $\delta_{thermique}$ représente la déflexion liée à

la dilatation thermique des différentes couches. $\delta_{contraintes}$ représente la déflexion liée aux contraintes résiduelles à température ambiante des différentes couches.

Hsueh [Hsueh 2002a], [Hsueh 2002b], [Hsueh 2006] propose une formule analytique permettant d'exprimer le rayon de courbure lié aux dilatations thermiques :

$$\frac{1}{R} = \frac{-3\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(c - \alpha_i \Delta T\right)\left(2h_{i-1} + t_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(6h_{i-1}^{\ 2} + 6h_{i-1}t_i + 2t_i^{\ 2} - 3b\left(2h_{i-1}t_i\right)\right)} \qquad (E2.8)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(2h_{i-1} + t_i\right)}{2\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i} \qquad (E2.9)$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \alpha_i \Delta T}{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i} \qquad (E2.10)$$

$$h_i = \sum_{j=1}^{n} t_j \qquad (E2.11)$$

n représente le nombre de couches, Y_i et t_i le module d'Young et l'épaisseur de la couche i, E_i le champ électrique appliqué à la couche i, α_i le coefficient de dilatation thermique de la couche i et ΔT la différence entre la température à laquelle la structure est caractérisée et la température ambiante.

En 2011, Cueff et al. [Cueff 2011] propose d'inclure dans ce modèle les déformations liées à l'effet piézoélectrique et aux contraintes résiduelles. Le terme $\alpha_i \Delta T$ est alors remplacé par l'expression de la déformation longitudinale d'une couche i seule :

$$S_1 = \alpha_i \Delta T + d_{31} E_3 - \frac{\sigma_r}{Y} \qquad (E2.12)$$

où σ_r correspond à la contrainte résiduelle moyenne dans la couche considérée. L'inverse du rayon de courbure de la structure s'écrit alors [Cueff 2011] :

$$\frac{1}{R} = \frac{-3\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(c - \alpha_i \Delta T - d_{31,i} E_{3,i} + \frac{\sigma_{r,i}}{Y_i}\right)\left(2h_{i-1} + t_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(6h_{i-1}^{\ 2} + 6h_{i-1}t_i + 2t_i^{\ 2} - 3b\left(2h_{i-1}t_i\right)\right)} \qquad (E2.13)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(2h_{i-1} + t_i\right)}{2\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i} \quad (E2.14)$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(\alpha_i \Delta T + d_{31,i} E_{3,i} - \frac{\sigma_{r,i}}{Y_i}\right)}{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i} \quad (E2.15)$$

$$h_i = \sum_{j=1}^{n} t_j \quad (E2.16)$$

La déflexion en bout de poutre peut s'écrire, dans le cas de petites déformations [Timoshenko 1930] :

$$\delta = \frac{L^2}{2R} \quad (E2.17)$$

Les caractérisations étant réalisées à température ambiante, on ne tient pas compte de la déflexion liée à la dilatation thermique. Afin de minimiser la déflexion liée aux contraintes résiduelles $\delta_{contraintes}$, on cherche à minimiser le terme $\frac{-3\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(c + \frac{\sigma_{r,i}}{Y_i}\right)\left(2h_{i-1} + t_i\right)}{\sum_{i=1}^{n} Y_i t_i \left(6h_{i-1}{}^2 + 6h_{i-1}t_i + 2t_i{}^2 - 3b\left(2h_{i-1}t_i\right)\right)}$.

Pour réaliser la couche élastique, les deux matériaux disponibles sont :

- SiO_2, avec une contrainte résiduelle de -200 MPa et un module d'Young de 70 GPa
- SiN, avec une contrainte résiduelle de +700 MPa et un module d'Young de 220 GPa

La contrainte résiduelle du platine variant fortement en fonction de sa température de recuit [Cueff 2011], la déflexion de la structure est ajustable par un recuit de l'empilement. Pour chacune de ces deux options, la déflexion à l'extrémité d'une poutre de 150 µm de long a été calculée en fonction de la température de recuit. Les courbes correspondantes sont présentées figure 2.22.

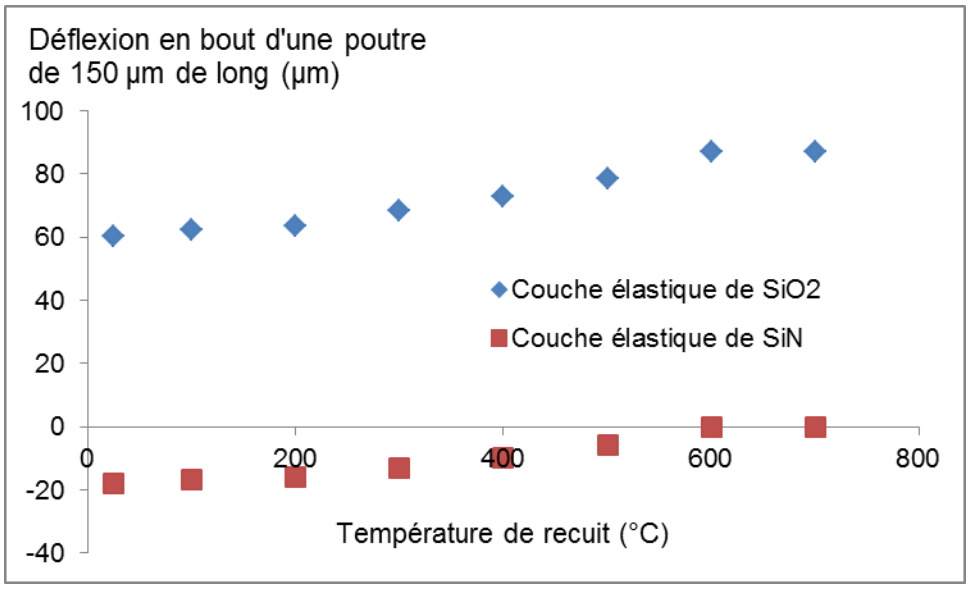


Figure 2.22 : déflexion calculée au bout d'une poutre de 150 µm de long avec une couche d'AlN de 50 nm en fonction de la température de recuit, avec une couche élastique de SiO_2 et de SiN.

D'après les courbes présentées figure 2.22, il est difficile de compenser les contraintes résiduelles lorsque la couche élastique est en SiO_2. En revanche, le modèle prédit que pour une couche élastique de SiN, les contraintes sont équilibrées avec un recuit à 700°C. C'est donc le SiN qui a été choisi en guise de couche élastique et la température de recuit choisie est de 700°C.

1.3.2 Procédé de réalisation technologique

Comme décrit figure 2.23, un procédé à deux niveaux de masque a été utilisé. Les dépôts de l'empilement Si/SiN/TiO_2/Pt/AlN/Pt ont été réalisés pleine plaque. Le premier niveau de masque a été réalisé par lithographie optique et a permis de graver l'électrode supérieure et la couche active d'AlN par usinage ionique. Le second niveau de masque a également été réalisé par lithographie optique et a permis de graver l'électrode inférieure par usinage ionique et la couche élastique de SiN par gravure ionique réactive, afin de réaliser une ouverture sur la couche sacrifiée de Si. Afin de libérer la structure, le silicium a été gravé de manière isotrope par la face avant par un plasma de XeF_2.

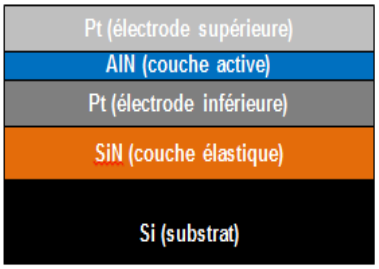
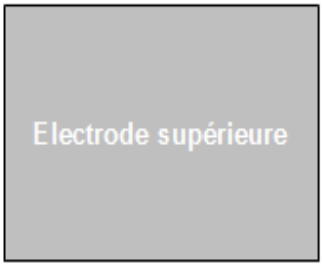
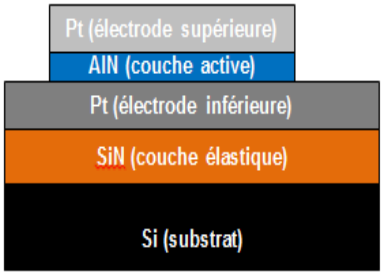
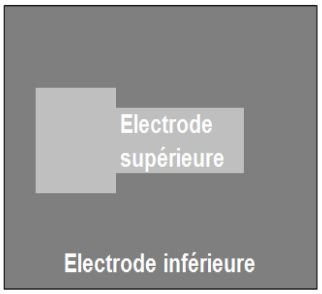
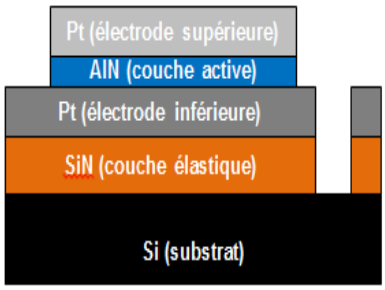
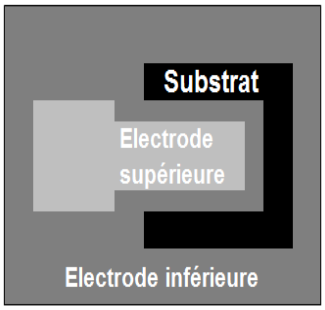
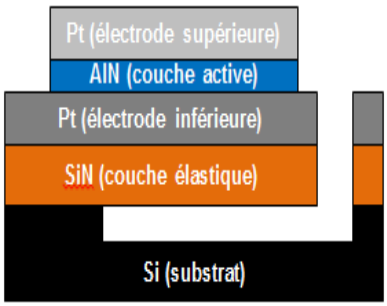
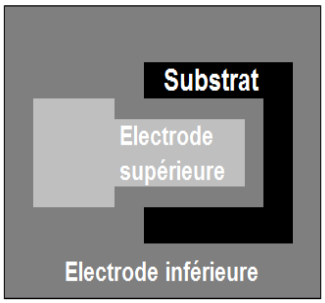
Etape	Vue en coupe dans le sens de la longueur	Vue de dessus
Dépôt de l'empilement : • 800 nm de SiN par PECVD • Pulvérisation de la couche de texturation de Ti, recuit pour oxydation puis pulvérisation de 100 nm de Pt à 450°C • Pulvérisation d'AlN de 12, 25 et 50 nm • Pulvérisation de Pt à 25°C		
Photogravure de l'électrode supérieure et de la couche active piézoélectrique : • Lithographie : couchage, insolation et développement de résine S1813 de 1,5 µm d'épaisseur • Gravure de l'électrode supérieure de platine et de la couche de texturation de TiO_2 par usinage ionique sous plasma d'argon. Puissance radiofréquence : 400 W ; débit d'argon : 3 sccm • Gravure de la couche active d'AlN par usinage ionique sous plasma d'argon. Puissance radiofréquence : 400 W ; débit d'argon : 3 sccm • Retrait de la résine par acétone et séchage à l'isopropanol		
Photogravure de l'électrode inférieure et de la couche active piézoélectrique : • Lithographie : couchage, insolation et développement de résine S1828 de 2,5 µm d'épaisseur • Gravure de l'électrode inférieure de platine par usinage ionique sous plasma d'argon. Puissance radiofréquence : 400 W ; débit d'argon : 3 sccm • Gravure de la couche élastique de SiN par gravure ionique réactive sous un plasma de CHF_3/O_2 30 sccm / 3 sccm • Retrait de la résine par acétone et séchage à l'isopropanol		
Libération de la structure : • Recuit de l'empilement à 700°C sous air • Gravure isotrope de la couche sacrifiée de Si par plasma de XeF_2		

Figure 2.23 : procédé de réalisation des micropoutres SiN / Pt / AlN (épaisseur variable) / Pt

Des photographies par microscope électronique à balayage des micropoutres obtenues sont présentées figure 2.24.

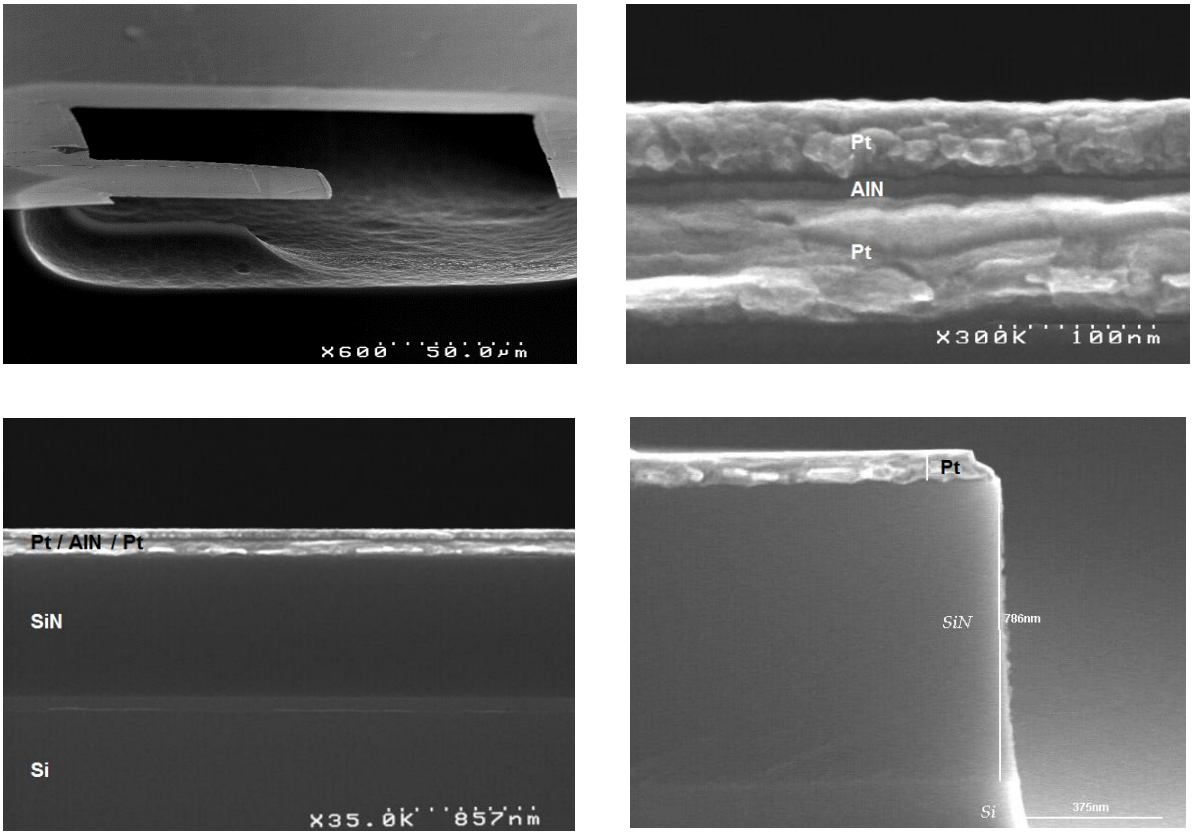


Figure 2.24 : photographies par microscope électronique à balayage des micropoutres obtenues avec une couche d'AlN de 12 nm d'épaisseur

Une fois les micropoutres réalisées, des caractérisations électriques ont été effectuées afin d'extraire des coefficients piézoélectriques.

1.4 Caractérisation électrique des structures libérées

La manière la plus simple de mettre en évidence l'effet piézoélectrique dans ce type de structure est de réaliser des mesures d'impédance afin d'observer un phénomène de résonance. C'est l'approche qui a été utilisée dans un premier temps.

1.4.1 Mesures d'impédance

Les dispositifs réalisés peuvent être considérés comme des résonateurs de type FBAR, présentés dans le chapitre introductif. Par effet piézoélectrique inverse, une onde acoustique longitudinale est générée dans la structure. Lorsque l'épaisseur de la couche piézoélectrique correspond à un nombre entier de demi-longueur d'ondes, l'onde incidente est en phase avec l'onde réfléchie et l'amplitude de l'onde diverge. Ce phénomène correspond à une résonance. Le comportement électrique de la structure à la résonance peut se décrire par le modèle de Butterworth-Van Dyke [Van Dyke 1928] représenté figure 2.25. Alors que le comportement électrique d'un matériau diélectrique classique peut se décrire par une simple capacité C_0, le couplage électromécanique des matériaux piézoélectriques peut se décrire en ajoutant une branche motionnelle en parallèle de cette capacité C_0. Cette branche motionnelle est constituée de l'association série d'une capacité C_1, une inductance L_1 et une

résistance R_1 qui représente les pertes mécaniques à la résonance. On notera que ce modèle ne prend pas en compte les pertes diélectriques de la couche piézoélectrique.

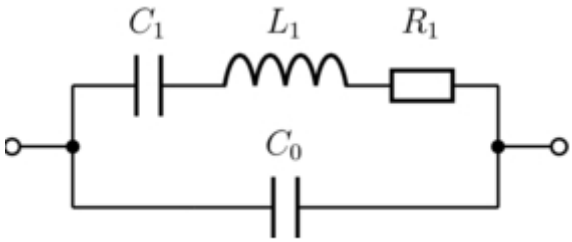


Figure 2.25 : circuit de Butterworth-Van Dyke

Sur le circuit de Butterworth-Van Dyke représenté figure 2.25, l'impédance complexe Z_m de la branche motionnelle s'écrit :

$$Z_m = R_1 + jL_1\omega + \frac{1}{jC_1\omega} \quad (E2.18)$$

Et son admittance complexe Y_m s'écrit :

$$Y_m = \frac{jC_1\omega}{1 + jR_1C_1\omega - L_1C_1\omega^2} \quad (E2.19)$$

L'impédance Z du circuit s'écrit alors comme suit :

$$Z = \frac{1}{jC_0\omega}\frac{1 + jR_1C_1\omega - L_1C_1\omega^2}{\left(1 + \frac{C_1}{C_0}\right) + jR_1C_1\omega - L_1C_1\omega^2} \quad (E2.20)$$

On pose :

$$\omega_R = \sqrt{\frac{1}{L_1C_1}} \quad (E2.21)$$

$$\omega_A = \omega_R\sqrt{1 + \frac{C_1}{C_0}} \quad (E2.22)$$

$$Q = \frac{1}{R_1}\sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \quad (E2.23)$$

L'impédance Z peut alors s'exprimer sous la forme :

$$Z = \frac{1}{jC_0\omega}\frac{\omega_R{}^2 + j\omega\frac{\omega_R}{Q} - \omega^2}{\omega_A{}^2 + j\omega\frac{\omega_R}{Q} - \omega^2} \quad (E2.24)$$

Le module IZI de l'impédance Z s'écrit alors comme suit :

$$|Z| = \frac{1}{C_0 \omega} \sqrt{\frac{\left(\omega_R{}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{\omega \omega_R}{Q}\right)^2}{\left(\omega_A{}^2 - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{\omega \omega_R}{Q}\right)^2}} \quad (E2.25)$$

Ainsi, le module de l'impédance admet un maximum lorsque $\omega = \omega_A$. La structure se comporte alors comme un circuit ouvert, ce qui correspond à un phénomène d'antirésonance. Il admet également un minimum lorsque $\omega = \omega_R$; la structure se comporte comme un court-circuit, ce qui correspond à un phénomène de résonance. En basse fréquence, le dispositif se comporte comme une capacité de valeur $C = C_0 \left(\frac{\omega_A}{\omega_R}\right)^2$; en haute fréquence, il se comporte comme une capacité de valeur C_0. En première approximation, la fréquence de résonance et d'antirésonance correspondent à un maximum de la partie réelle de l'admittance et de l'impédance respectivement. La fréquence à laquelle apparaît ce phénomène de résonance-antirésonance peut être prédite par une modélisation mécanique de la structure, comme décrit-ci après.

La couche élastique étant beaucoup plus épaisse que les électrodes et la couche piézoélectrique, on assimile la structure à une poutre homogène dont l'épaisseur correspond à l'épaisseur totale des différentes couches et le module d'Young correspond à celui de la couche élastique.

$$f_1 = \alpha_1 \sqrt{\frac{K}{M}} \quad (E2.26)$$

où α_1 est une constante égale à 1,8751, K représente la raideur de la structure et M sa masse totale.

La raideur K s'exprime sous la forme :

$$K = E \frac{I}{L^3} \quad (E2.27)$$

où E, I et L représentent respectivement le module d'Young équivalent, le moment d'inertie et la longueur de la structure.

Le moment d'inertie de la poutre s'écrit :

$$I = \frac{wt^3}{12} \quad (E2.28)$$

où w représente la largeur de la poutre.

La masse totale de la poutre s'écrit :

$$M = \sum_{i=1}^{n} \rho_i t_i L w \quad (E2.29)$$

où ρ_i et t_i représentent la masse volumique et l'épaisseur de la i^e couche et n représente le nombre de couches.

Les masses volumiques des différentes couches utilisées sont présentées dans le tableau t2.2 :

Couche	Matériau	Masse volumique (10^3 kg.m^{-3})
1	SiN	3,5
2	Pt	20
3	AlN	3,3
4	Pt	20

Tableau t2.2 : masse volumique des différentes couches

On considère que la couche élastique de SiN a un module d'Young de 220 GPa [Defaÿ 2010]. Trois dispositifs différents ont été testés ; les données géométriques correspondantes sont reportées dans le tableau t2.3. Ainsi, pour chacune des trois structures les fréquences de résonance théoriques du premier mode ont été calculées et reportées dans le tableau t2.3.

Paramètre	Notation	Dispositif 1	Dispositif 2	Dispositif 3
Epaisseur de la couche élastique	t_{SiN}	800 nm	800 nm	800 nm
Epaisseur de l'électrode inférieure	t_{Pt1}	100 nm	100 nm	100 nm
Epaisseur de la couche piézoélectrique	t_{AlN}	50 nm	25 nm	12 nm
Epaisseur de l'électrode supérieure	t_{Pt2}	25 nm	50 nm	50 nm
Longueur de la poutre	L	180 µm +/- 10%	141 µm +/- 10%	135 µm +/- 10%
Largeur de la poutre	W	40 µm	40 µm	40 µm
Fréquence de résonance théorique	f_1	30,5 kHz +/- 25%	47,8 kHz +/- 25%	51,3 kHz +/- 25%

Tableau t2.3 : dimensions géométriques et fréquences de résonance théoriques des dispositifs étudiés

Une fréquence de résonance théorique a pu être estimée pour chacun des trois dispositifs. On se propose ensuite de les caractériser.

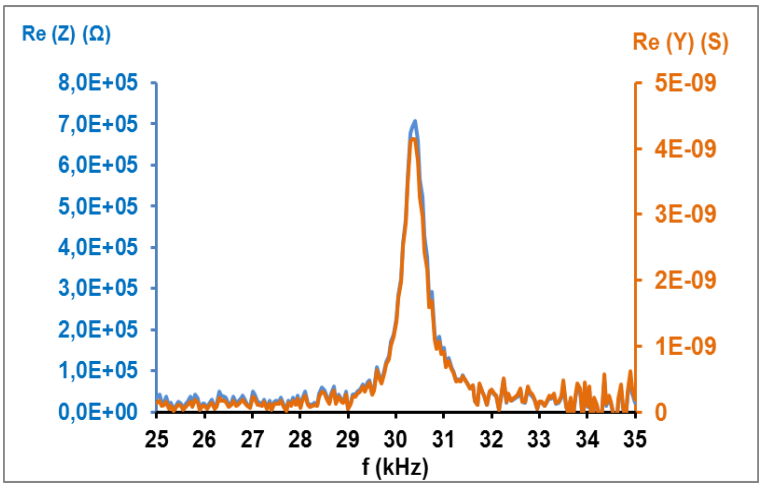
Pour cela, les dispositifs ont été reliés à un impédancemètre HP4194A. Une tension alternative d'amplitude 0,1 V et de fréquence f variable a été appliquée aux bornes de chaque dispositif. Le courant généré a été mesuré ce qui permet de déterminer l'impédance complexe et de tracer la partie réelle de l'impédance et celle de l'admittance en fonction de la fréquence. Les courbes correspondantes ainsi que les valeurs théoriques des fréquences de résonance précédemment calculées sont présentées figure 2.26.

Dispositif 1

Epaisseur d'AlN : 50 nm

Fréquence de résonance théorique :

30,5 kHz

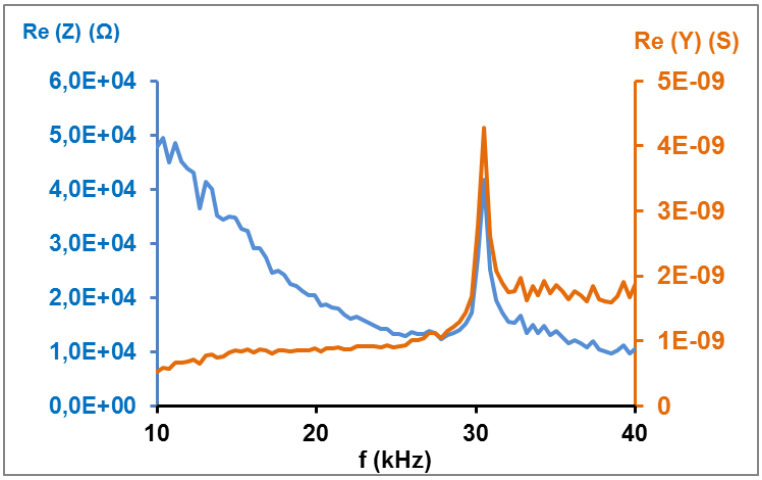


Dispositif 2

Epaisseur d'AlN : 25 nm

Fréquence de résonance théorique :

47,8 kHz



Dispositif 3

Epaisseur d'AlN : 12 nm

Fréquence de résonance théorique :

51,3 kHz

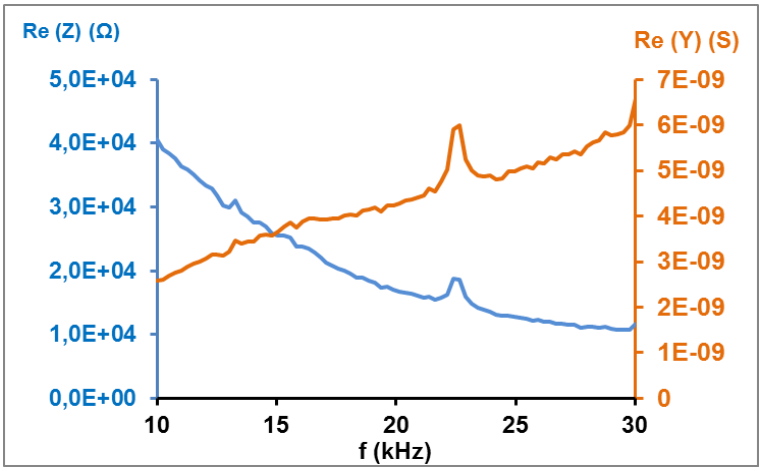


Figure 2.26 : courbes Re (Z) (f) et Re(Y) (f) sur des micropoutres SiN/Pt/AlN/Pt avec des couches d'AlN de 50, 25 et 12 nm d'épaisseur.

D'après les courbes présentées figure 2.26, les trois dispositifs présentent un phénomène de résonance, ce qui confirme le caractère piézoélectrique de l'AlN à des épaisseurs de 50, 25 et 12 nm. On remarque que pour chacun des dispositifs, les fréquences de résonance et d'antirésonance sont quasiment confondues, ce qui témoigne d'un coefficient de couplage très faible. Pour le dispositif 1, dont la couche active d'AlN mesure 50 nm d'épaisseur, la fréquence de résonance mesurée est de 30 kHz, ce qui correspond à la valeur théorique. Pour le dispositif 2, comportant une couche d'AlN de 25 nm d'épaisseur, la fréquence de résonance mesurée est de 30 kHz, pour une fréquence de résonance théorique de 47,8 kHz, ce qui correspond à un écart de 37 %. On remarque par ailleurs que cette résonance est moins marquée que pour le dispositif 1, ce qui témoigne d'un facteur de qualité plus faible. Pour le dispositif 3, comportant une couche d'AlN de 12 nm, la fréquence de résonance mesurée est de 23 kHz, pour une fréquence théorique de 51,3 kHz, ce qui correspond à un écart de 55 %. De plus, la résonance est beaucoup moins marquée que pour les deux autres dispositifs, ce qui témoigne d'un facteur de qualité très faible. Ainsi, le dispositif 2 et particulièrement le dispositif 3 ont une fréquence de résonance plus basse que la fréquence théorique et un facteur de qualité significativement plus faible que celui du dispositif 1. En réalité, les bords de la piscine de libération ne sont pas arrondis, ce qui a provoqué des fissures au moment de la libération. Pour les poutres de 25 et 12 nm d'AlN, ces fissures étaient longues de plusieurs dizaines de microns et atteignent les bords des poutres. Les poutres présentaient alors des fissures au niveau de l'encastrement, ce qui a pour effet de diminuer la raideur d'une part, ce qui entraine une baisse de la fréquence de résonance, et de diminuer le facteur de qualité d'autre part, ce qui pourrait expliquer que les résonances soient moins marquées. Si les dispositifs n'ont pas été optimisés, ils mettent clairement en évidence le caractère piézoélectrique de l'AlN jusqu'à 12 nm d'épaisseur. Les coefficients piézoélectriques $e_{31,eff}$ des couches de 50, 25 et 12 nm d'épaisseur ont, dans le premier paragraphe, été estimées respectivement à -0,89 C/m², -0,53 C/m² et -0,42 C/m², via des mesures directes. Dans le paragraphe suivant, on se propose d'estimer les coefficients d_{31} par des mesures indirectes. Pour cela, des mesures de déflexion statique ont été effectuées sur les micropoutres présentées dans ce paragraphe.

1.4.2 Mesures de déflexion statique

Des mesures de déflexion statique ont été effectuées par interférométrie en lumière blanche, dont le principe est présenté chapitre 3. Le modèle de Smits [Smits 1991] permet d'exprimer analytiquement le rayon de courbure d'une structure bimorphe, c'est-à-dire composée de deux couches homogènes. Ces deux couches sont la couche élastique et la couche piézoélectrique, les électrodes étant négligées du fait de leur faible épaisseur. Dans cette étude, cette approximation n'est pas valide puisque les électrodes sont plus épaisses que la couche piézoélectrique. Ainsi, l'électrode inférieure est incluse dans la couche élastique. On considère donc que cette couche a pour épaisseur la somme de l'épaisseur de SiN (800 nm) et de celle de l'électrode inférieure de platine (100 nm). Le module d'Young du SiN et du Pt étant assez proches –ils sont respectivement égaux à 220 et 180 GPa – et le SiN étant 8 fois plus épais que l'électrode inférieure de Pt, on suppose que le module d'Young de la couche équivalente correspond à celui du SiN, soit 220 GPa. Par ailleurs, l'électrode supérieure de Pt est négligée. Ainsi, les micropoutres sont modélisées par des structures bimorphes représentées sur le schéma figure 2.27.

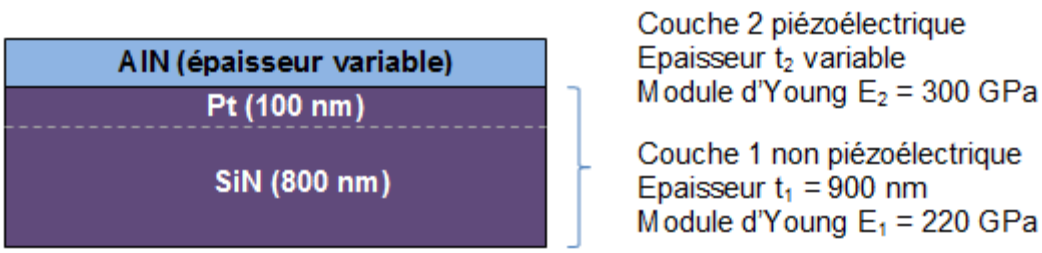


Figure 2.27 : modélisation des micropoutres pour le modèle de Smits [Smits 1991]

Selon le modèle de Smits [Smits 1991], la déflexion en bout d'une poutre bimorphe liée à l'actionnement piézoélectrique s'écrit sous la forme :

$$\delta = \frac{3Ad_{31}BL^2V}{K} \qquad (E2.30)$$

où L représente la longueur libérée de la poutre, V la tension d'actionnement et A, B et K sont des constantes mécaniques définies par :

$$A = s_1 s_2 (s_2 t_1 + s_1 t_2) \qquad (E2.31)$$

$$B = \frac{t_1(t_1 + t_2)}{s_2 t_1 + s_1 t_2} \qquad (E2.32)$$

$$K = 4s_1 s_2 t_1 t_2^{\ 3} + 4s_2 s_1 t_2 t_1^{\ 3} + s_2^{\ 2} t_1^{\ 4} + s_1^{\ 2} t_2^{\ 4} + 6s_1 s_2 t_1^{\ 2} t_2^{\ 2} \qquad (E2.33)$$

où le terme s_i correspond au paramètre s_{11} du matériau de la couche i et t_i représente l'épaisseur de la couche i. Les paramètres d'extraction sont récapitulés dans le tableau t2.4.

Dispositif	t_1 (nm)	t_2 (nm)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	L (µm)	V (V)
D_{25} : 25 nm d'AlN	900	25	220	300	75 +/- 5	4
D_{12} : 12 nm d'AlN	900	12	220	300	80 +/- 5	2,5

Tableau 2.4 : paramètres d'extraction des coefficients d_{31} des dispositifs D_{12} et D_{25}.

Avec les paramètres et conditions définies tableau t2.4, les dispositifs D_{25} et D_{12} sont défléchis en bout de poutre de 0,30 et 0,11 µm respectivement. A partir du modèle de Smits, les coefficients d_{31} correspondants ont été évalués. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.5. En considérant un module d'Young de 300 GPa et un coefficient de Poisson de 0,3 pour l'AlN, le coefficient $e_{31,eff}$ correspondant a été évalué à partir de la formule :

$$e_{31,eff} = d_{31}\frac{E}{1-\nu} \qquad (E2.34)$$

Les valeurs des coefficients $e_{31,eff}$ obtenues sont présentées dans le tableau t2.5 et sont confrontées aux valeurs obtenues par la mesure directe présentée paragraphe 1.2.

Epaisseur d'AlN (nm)	d_{31} (pm/V)	$e_{31,eff}$ (C/m²) extrait à partir des mesures de déflexion	$e_{31,eff}$ (C/m²) obtenue par les mesures directes
12	-1,3 +/-0,6	-0,56 +/- 0,25	-0,42 +/- 0,04
25	-3,0 +/-1,5	-1,3 +/- 0,65	-0,53 +/- 0,05

Tableau 2.5 : valeurs mesurées des coefficients d_{31} et $e_{31,eff}$ via les mesures de déflexion et les mesures directes.

D'après les résultats présentés dans le tableau t2.5, les couches d'AlN de 12 et 25 nm présentent des coefficients d_{31} de -1,3 pm/V et -3,0 pm/V, ce qui correspond à des coefficients $e_{31,eff}$ de -0,56 C/m² et -1,3 C/m². Pour la couche de 12 nm d'AlN, les deux méthodes de mesure donnent des coefficients e_{31} assez proches, avec un écart de 25 %. Pour la couche de 25 nm d'AlN, la valeur extraite des mesures de déflexion est bien plus élevée que celle mesurée de manière directe. L'incertitude de mesure est liée à la lecture de la valeur de déflexion -30% d'erreur environ- et à la mesure de la longueur libérée –environ 5 µm- qui est délicate du fait du caractère isotrope de la technique de libération. Il n'en reste pas moins que le caractère piézoélectrique de l'AlN de 25 et 12 nm d'épaisseur est confirmé à partir des mesures de déflexion, qui est la mesure la plus proche de l'application pour la problématique actionnement.

1.5 Résultats et discussions

L'étude précédente a permis de mettre en évidence de trois manières différentes le caractère piézoélectrique de l'AlN à des épaisseurs ultra fines, allant jusque 12 nm. Le fait d'utiliser des couches piézoélectriques ultraminces pour la réalisation d'actionneurs permet d'augmenter le champ électrique à tension d'actionnement donnée. On suppose que le coefficient d_{31} de la couche d'AlN est de 2 pm/V et celui de PZT de 200 pm/V. On considère un actionneur d'AlN et un de PZT, alimentés par une même tension. L'épaisseur d'AlN est de 10 nm et celle de PZT de 100 nm. Ainsi, le champ électrique dans la couche d'AlN est dix fois plus élevé que dans celle de PZT. Or la déformation du matériau piézoélectrique considéré s'écrit :

$$S = dE \qquad (E2.35)$$

Ainsi, la déformation de l'actionneur d'AlN est égale à 10 % de celle de l'actionneur de PZT. En utilisant de l'AlN dopé au scandium, ce taux pourrait atteindre 50 %. L'AlScN pourrait donc constituer un matériau sans plomb intéressant, avec l'avantage d'être déposé à basse température (<400°C). En ce sens, l'AlScN peut apporter une réponse pertinente à cette problématique, à condition que son champ de claquage soit aussi élevé que celui de l'AlN et que, comme pour l'AlN, ses propriétés piézoélectriques ne se dégradent pas –ou peu- lorsque l'épaisseur atteint 50 ou 10 nm.

En outre, l'AlN sera particulièrement adapté pour actionner des structures résonantes [Karabalin 2009], notamment pour la réalisation de capteurs. Outre la diminution de tension d'alimentation, le fait d'utiliser de l'AlN fin permet de réaliser des structures résonnant à plus hautes fréquences. Ces résultats ont été utilisés pour des applications de mesures de masse, avec des limites de détection attendues de 53 zg/µm² [Ivaldi 2011]. L'AlN ultramince fait également l'objet de recherches pour la réalisation de résonateurs à très haute fréquence pour la réalisation de filtres [Piazza 2012].

Ainsi, cette étude a montré par trois méthodes différentes que l'AlN restait piézoélectrique à des épaisseurs très faibles, allant jusqu'à 12 nm. Des mesures directes ont permis de montrer que l'AlN présentait à 50 nm d'épaisseur un coefficient $e_{31,eff}$ de -0,89 C/m² +/- 10 %, ce qui correspond à la valeur mesurée sur de l'AlN de 100, 200, 400 et 800 nm. Autrement dit, les propriétés piézoélectriques ne sont pas dégradées lorsque l'épaisseur passe de 800 nm à 50 nm. Des couches de 25 et 12 nm ont également été caractérisées et les coefficients $e_{31,eff}$ correspondants ont été évalués à -0,53 C/m² et -0,42 C/m² respectivement. Des micropoutres ont également été réalisées à partir de couches de 50, 25 et 12 nm. Des mesures d'impédance ont permis de mettre en évidence des résonances sur ces dispositifs, ce qui confirme le caractère piézoélectrique du matériau. Des mesures de déflexion ont été effectuées sur les structures comportant des couches de 12 et 25 nm et ont également permis de confirmer le caractère piézoélectrique des couches d'AlN. Par ailleurs, de récents travaux sur de l'AlScN rapportent un coefficient d_{33} est 5 fois plus élevé que celui de l'AlN [Akiyama 2009], ce qui permet de reconsidérer l'AlN en tant que matériau d'actionnement. De plus, l'AlN possède l'avantage d'être déposé à plus basse température que le PZT, ce qui le rend compatible avec des procédés CMOS et des réalisations sur des substrats de verre ou de matériaux polymères.

Ainsi, l'introduction de scandium et la diminution d'épaisseur constituent deux approches prometteuses qui peuvent faire de l'AlN un matériau intéressant pour l'actionnement.

2 Augmentation du champ de claquage de couches de Pb(Zr,Ti)O3 par insertion d'atomes de lanthane

Dans l'optique d'utiliser des matériaux piézoélectriques à fort champ, l'approche présentée en première partie consistait à diminuer l'épaisseur de matériau piézoélectrique en maintenant la tension d'actionnement constante. Cette approche s'avère être adaptée aux problématiques d'actionnement basse tension ne nécessitant pas une forte énergie mécanique. Lorsqu'il s'agit d'obtenir des forts déplacements et des forces d'actionnement élevées –interrupteur, micropompe-, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à coefficients piézoélectriques élevés, comme le PZT. Il s'agit donc d'augmenter le champ appliqué à une couche de PZT. Or cette approche se heurte à un phénomène de claquage qui existe dans tous les diélectriques. Dans l'étude présentée dans le premier paragraphe de ce chapitre, des couches d'AlN ont pu être caractérisées sous des champs supérieurs à 2 MV/cm, ce qui est difficilement envisageable pour du PZT. L'objectif de cette seconde partie est d'augmenter le champ de claquage dans des couches de PZT.

2.1 Phénomènes de claquage dans les matériaux diélectriques

Dans tout matériau diélectrique, il existe un champ à partir duquel le matériau se dégrade, jusqu'à destruction du composant. Ce phénomène de claquage limite l'approche qui consiste à augmenter la tension dans une couche de matériau piézoélectrique pour augmenter sa déformation. En 2002, Mc Pherson et al. [Mc Pherson 2002] répertorient les valeurs de champ de claquage de nombreux matériaux à forte permittivité. Cette étude met en évidence une relation « universelle » empirique entre le champ de claquage et la permittivité relative du matériau, comme présenté figure 2.28.

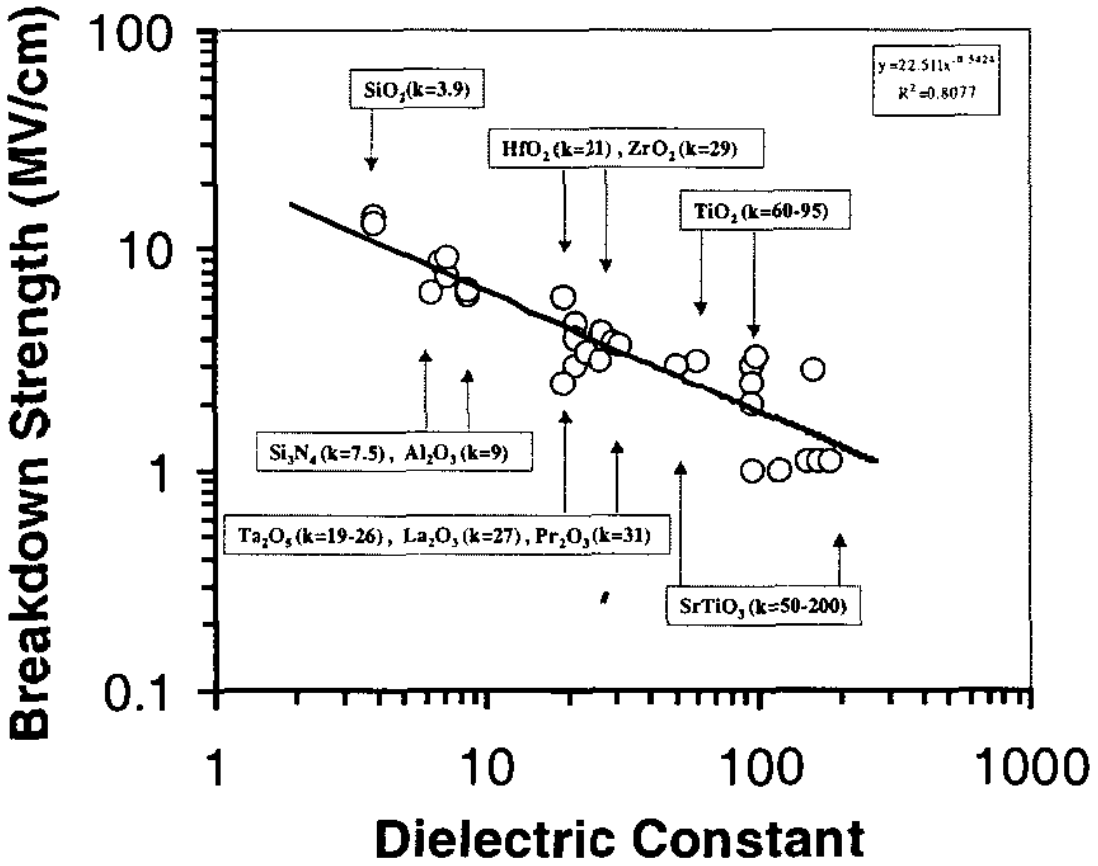


Figure 2.28 : relation « universelle » empirique entre la permittivité relative d'un diélectrique et son champ de claquage, d'après Mc Pherson et al. [Mc Pherson 2002]

Ainsi, sur près de deux décades de permittivité relative, se vérifie la loi empirique suivante :

$$E_{BD} = \alpha \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_r}} \quad (E2.36)$$

où α est une constante universelle déterminée expérimentalement et où E_{BD} et ε_r représentent le champ de claquage et la permittivité relative du matériau considéré. Mc Pherson et al. proposent un calcul théorique permettant d'évaluer le champ de claquage. Ce phénomène de claquage serait principalement lié à l'apparition d'un champ local E_{loc}, dit champ de Mossoti, en réponse à l'application d'un champ externe $E_{ext.}$ Ce champ de Mossoti peut s'exprimer à partir de la relation de Lorentz :

$$E_{loc} = \frac{2+\varepsilon_r}{3} E_{ext} \quad (E2.37)$$

Lorsque l'énergie générée par ce champ atteint l'énergie d'activation des liaisons polaires ΔH_0^*, ces liaisons polaires sont susceptibles de se rompre, ce qui crée alors un chemin de conduction à travers le matériau. Mc Pherson et al. proposent alors un calcul théorique du champ de claquage sur plusieurs diélectriques de permittivités diélectriques différentes. Les

champs de claquage ainsi calculés suivent la loi expérimentale précédemment annoncée, comme présenté figure 2.29.

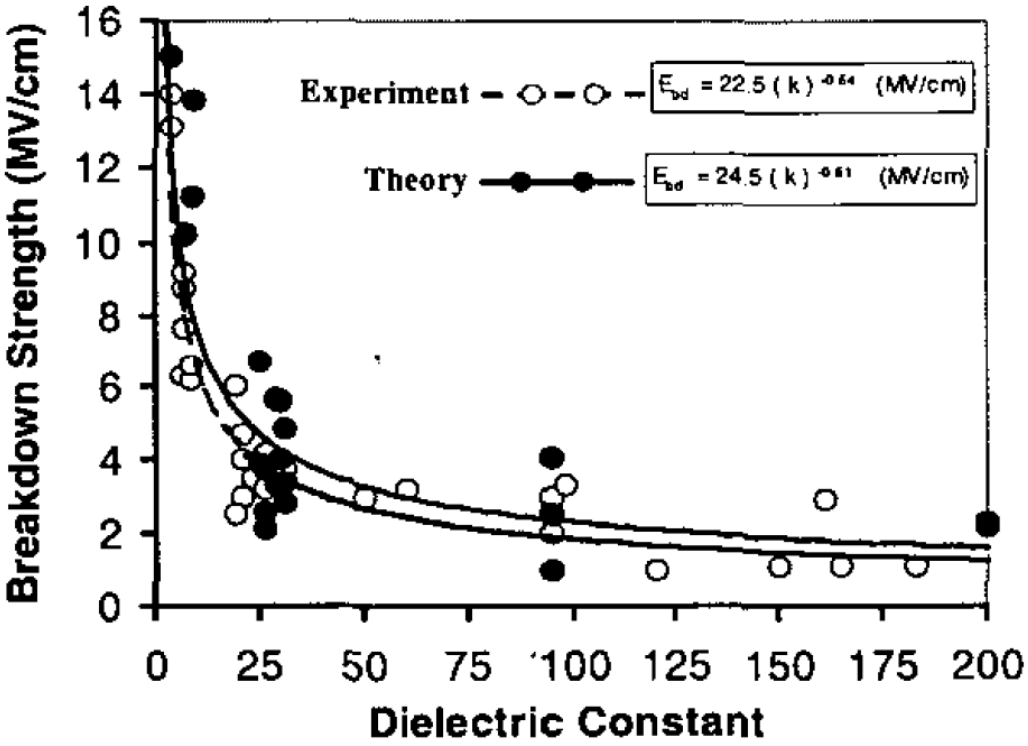


Figure 2.29 : corrélation entre le modèle théorique et la loi empirique du champ de claquage en fonction de la permittivité diélectrique

Par ailleurs, l'énergie électrique U stockée dans un condensateur de capacité C s'exprime comme suit :

$$U = \frac{1}{2} C V^2 \quad (E2.38)$$

où V représente la tension appliquée. Dans le cas de matériaux dont la permittivité est variable en fonction du champ, comme les ferroélectriques, cette relation peut être utilisée en considérant une permittivité effective. En considérant un champ E uniforme dans le condensateur, la tension s'exprime, en valeur absolue, comme le produit du champ par l'épaisseur d du diélectrique. On obtient alors :

$$U = \frac{1}{2} C d^2 E^2 \quad (E2.39)$$

On considère un condensateur plan de surface S, d'épaisseur d, constitué d'un matériau de constante diélectrique ε_r. La capacité du condensateur s'exprime alors :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad (E2.40)$$

L'énergie électrique stockée dans le condensateur s'exprime alors :

$$U = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_r S d E^2 \quad (E2.41)$$

La densité volumique d'énergie électrique que l'on peut stocker dans un condensateur est donc donnée par la relation suivante :

$$u_v = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \varepsilon_r E_{BD}{}^2 \quad (E2.42)$$

En utilisant la loi proposée par Mc Pherson et al. [Mc Pherson 2002], cette relation devient :

$$u_v = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \alpha^2 \quad (E2.43)$$

où ε_0 et α sont des constantes universelles, indépendantes du matériau utilisé. Ainsi, la relation proposée par Mc Pherson et al. implique une limite fondamentale de la densité d'énergie électrique que l'on peut stocker dans un condensateur. Or l'énergie mécanique fournie par un actionneur piézoélectrique s'exprime comme le produit de l'énergie électrique stockée par le coefficient de couplage. Ainsi, la seule approche permettant d'augmenter l'énergie mécanique fournie par un actionneur piézoélectrique serait d'augmenter son coefficient de couplage. Le fait d'augmenter le champ de claquage du matériau ne permettrait pas d'augmenter l'énergie mécanique disponible en sortie de l'actionneur. Cette étude se propose de réaliser des couches de PZT dopé et d'étudier l'effet du dopage sur le champ de claquage et sur la permittivité.

2.2 Effet de l'insertion de dopants dans un cristal de PZT

En pratique, E. Bouyssou [Bouyssou 2012] distingue deux mécanismes majeurs de claquage : le claquage électrothermique d'une part et le claquage par percolation d'autre part. Le claquage électrothermique est lié au passage d'un courant de fuite dans le diélectrique. Lorsque ce courant de fuite est activé thermiquement, il induit un mécanisme d'auto-échauffement du matériau, jusqu'à atteindre la température de fusion du matériau. Le claquage par percolation se traduit par l'agglomération de défauts qui provoque l'apparition d'un chemin de conduction. E. Bouyssou distingue par ailleurs deux types de défauts qui amorcent le phénomène de claquage dans un matériau diélectrique. Le premier est qualifié d'intrinsèque, lié aux propriétés inhérentes au matériau considéré. Le second type de défauts est qualifié d'extrinsèque et est lié à l'élaboration du matériau (contamination particulaire, lacunes, etc.). Or le PZT en couche mince est un matériau difficile à maîtriser, notamment en termes de stœchiométrie. En particulier, Chentir et al. [Chentir 2009 a] soulignent le rôle de cavités dans le mécanisme de claquage. Ces cavités apparaîtraient suite à l'évaporation de plomb en excès sous forme de PbO. L'équipe de M. Chentir et E. Bouyssou souligne par ailleurs le rôle des lacunes d'oxygène dans les mécanismes de défaillance du matériau. Ces lacunes d'oxygène constituent des charges positives [Chentir 2009 b] qui se déplacent sous l'effet d'un champ électrique et s'accumulent au voisinage d'une électrode [Nishida 2007], [Chentir 2009 b].

Dans cette optique, le fait d'insérer en site A ou B de la maille pérovskite ABO_3 des donneurs d'électrons revient à insérer des électrons libres dans le matériau, qui permettent de neutraliser les lacunes d'oxygène. En 2000, Haccart et al. [Haccart 2000] déposent par pulvérisation cathodique des couches de PZT dopées en site B par des atomes de niobium Nb. Les couches de Pb $(Zr_{0.54}\ Ti_{0.46})_{1-y}Nb_yO_3$ (PNZT) obtenues présentent une polarisation rémanente plus stable : la polarisation rémanente du PNZT dopé avec 2% de niobium reste constante pendant 10^8 cycles, contre 10^6 cycles pour du PZT non dopé. L'insertion de 2% de niobium se traduit également par une augmentation de la permittivité relative du matériau -1100 pour du PNZT 2 % contre 900 pour du PZT- et du coefficient $d_{33,eff}$ – 75 pm/V pour du PNZT 2% contre 50 pour du PZT-.

En 2003, Zhang et al. déposent par voie sol-gel des couches de $Pb(ZrTiMn)O_3$ (PMZT), ou PZT dopé en site B par du manganèse Mn. La polarisation rémanente des couches de PMZT obtenues reste stable pendant plus de 10^{10} cycles, contre 10^8 cycles pour du PZT classique. Par ailleurs, la permittivité mesurée des couches de PZT présentée varie en fonction de l'épaisseur, passant de 313 pour des couches de 300 nm d'épaisseur à 372 pour des couches de 700 nm d'épaisseur. Cette dépendance est attribuée à la présence d'une couche d'interface. En revanche, les couches de PMZT présentent une permittivité indépendante de l'épaisseur, ce qui témoignerait de l'absence de couche d'interface. En revanche, la permittivité relative correspondante serait de 255 et donc plus faible que celle du PZT.

Pour Haccart et al. comme pour Zhang et al., qui proposent de doper le PZT en site B par un donneur d'électron, la stabilité accrue de la polarisation est attribuée à un mécanisme de neutralisation des lacunes d'oxygène, qui auraient pour effets de s'agréger à l'interface de l'électrode mais également de créer un champ interne dans le volume du matériau par ségrégation des charges d'espace. Par ailleurs, ces lacunes d'oxygène peuvent constituer des défauts susceptibles de bloquer les parois de domaines, limitant ainsi la contribution extrinsèque des effets diélectrique et piézoélectrique.

En 2009, Chentir et al. réalisent des couches de PZT dopées en site A par des atomes de lanthane (cf. figure 2.30), appelées $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ (PLZT).

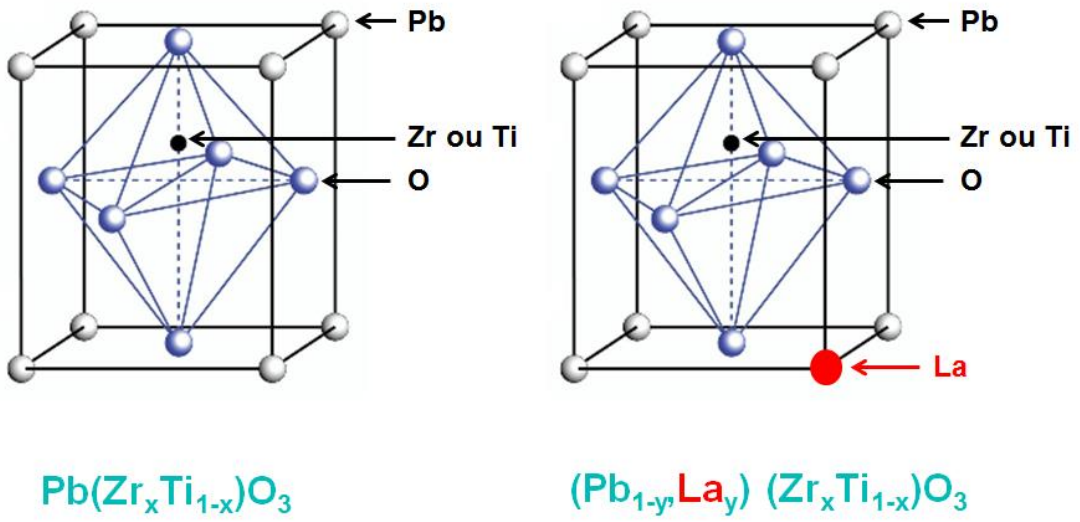


Figure 2.30 : mailles de PZT et de PLZT

Ainsi, le fait de substituer à une partie des atomes de plomb, de valence 2, des atomes de lanthane, de valence 3, dans des cristaux de PZT se traduit par une meilleure fiabilité du matériau [Bouyssou 2012], cf figure 2.31.

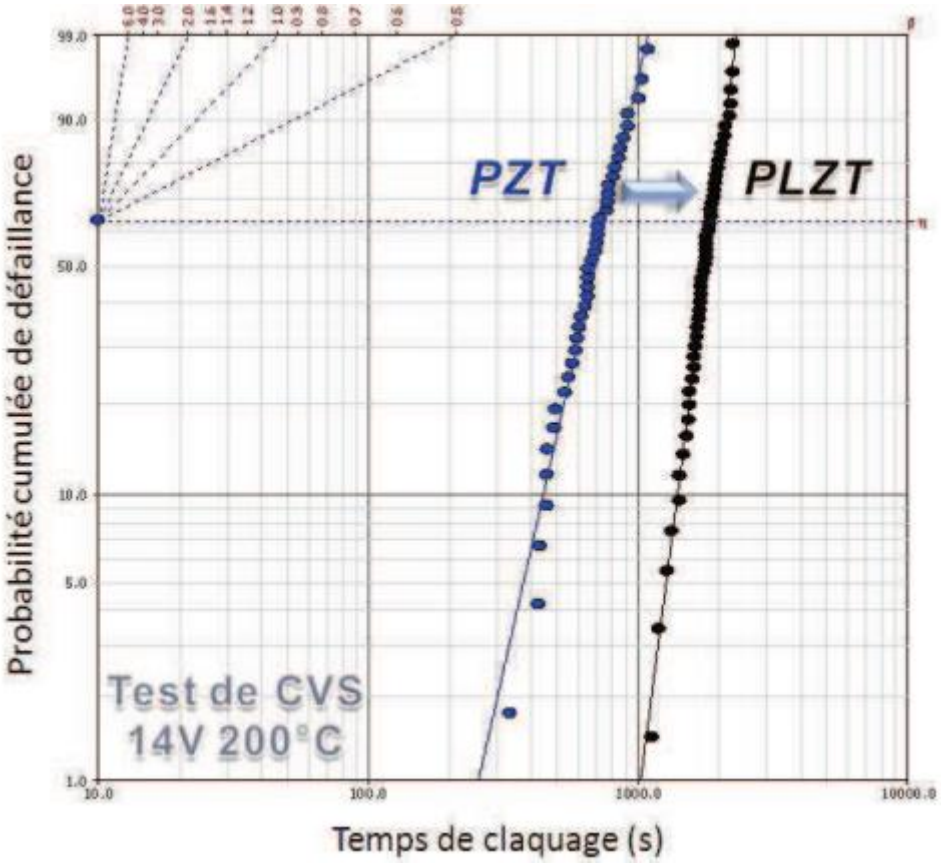


Figure 2.31 : mesure du temps de claquage de capacités de PZT et de PLZT sous tension constante (Constant Voltage Stress) [Bouyssou 2012]

Comme le décrit la figure 2.31, le temps de claquage sous tension constante est significativement plus élevé pour du PLZT que pour du PZT. Au bout de 1000 secondes sous tension, plus de 90 % des capacités de PZT ont claqué, contre 0 % des capacités de PLZT. Là encore, le phénomène est attribué à un mécanisme de neutralisation des lacunes d'oxygène, qui seraient en partie responsables des défaillances observées dans les couches de PZT.

Le processus de neutralisation des lacunes d'oxygène est décrit par les équations ci-dessous [Chentir 2009 b] :

$$\begin{aligned} &2La^{x}{}_{Pb} \rightarrow 2La^{\bullet\bullet\bullet} + 6e \\ &\underline{3V_O{}^{\bullet\bullet} + 6e \rightarrow 3V^{x}{}_{O}} \qquad\qquad (E2.44) \\ &2La^{x}{}_{Pb} + 3V_O{}^{\bullet\bullet} \rightarrow 2La^{\bullet\bullet\bullet} + 3V^{x}{}_{O} \end{aligned}$$

Ainsi, des films de PZT et de PLZT ont été élaborés afin d'évaluer l'influence du lanthane sur les propriétés diélectriques du matériau.

2.3 Dépôt et caractérisation de couches de PZT et PLZT

Pour réaliser des couches de PZT et de PLZT, des substrats 200 mm de Si ont été utilisés. Un recuit à 1050°C a été réalisé afin d'obtenir 500 nm d'oxyde thermique SiO_2. Du titane a été déposé par pulvérisation puis oxydé thermiquement à 750°C sous forme de TiO_2, d'une épaisseur de 10 nm. 100 nm de platine ont ensuite été déposés in situ par pulvérisation à une température de 450°C. Les couches de PZT et PLZT ont été déposées par procédé sol-gel, à partir de solutions commerciales de stœchiométries respectives de $Pb_{1,1}(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ et $(Pb_{1,09}, La_{0,01})(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$. Dans un premier temps, des couches de PZT et PLZT de 180 nm ont été déposées et comparées en termes de propriétés structurales et électriques.

2.3.1 Propriétés structurales et électriques de couches de PZT et PLZT de 180 nm d'épaisseur

Sur des plaques 200 mm identiques de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ obtenues par le procédé précédemment décrit, des couches de PZT et PLZT ont été déposées par le procédé sol-gel décrit figure 2.32.

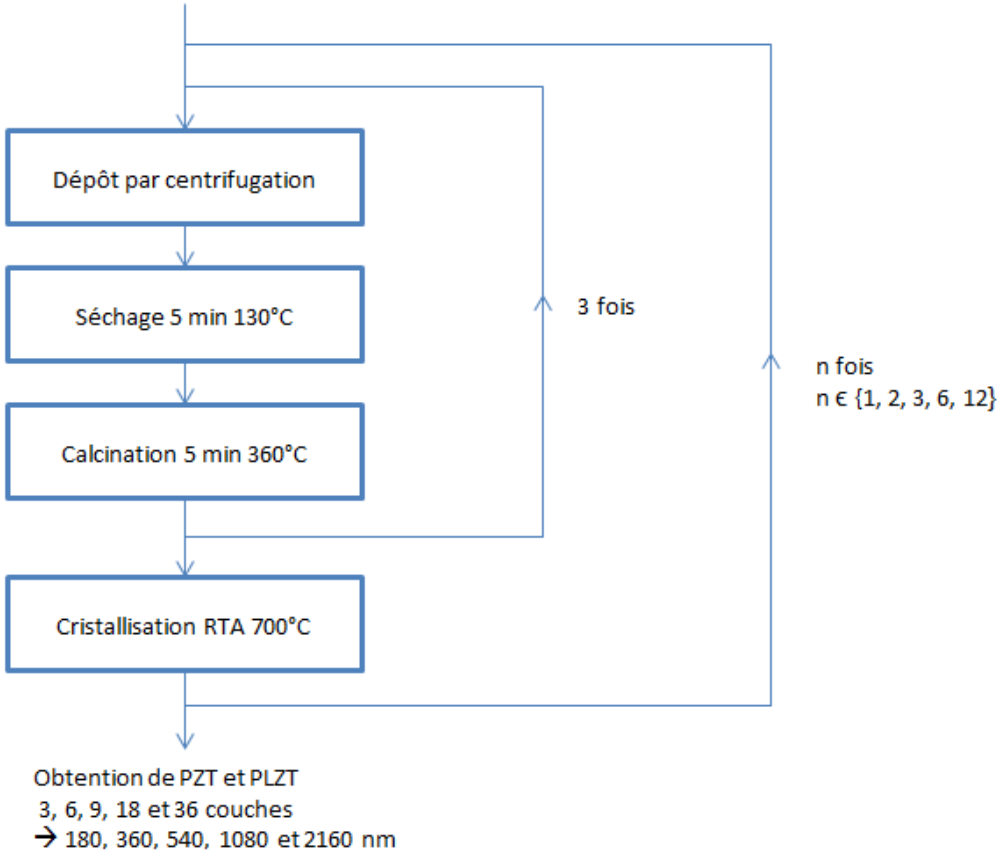


Figure 2.32 : procédé de dépôt sol-gel utilisé

Comme décrit figure 2.32, la solution contenant les précurseurs à déposer est étalée par centrifugation. La plaque est ensuite séchée sur plaque chauffante afin de faire évaporer les solvants. La plaque est ensuite transférée sur une autre plaque chauffante, à plus haute

température, afin de brûler les composés organiques. L'opération est répétée trois fois. La couche obtenue étant amorphe, un recuit rapide (Rapid Thermal Annealing) est effectué sous dioxygène afin de cristalliser la couche. Des études préliminaires ont permis d'évaluer l'épaisseur de PZT déposé par ce procédé. Pour cela, les couches ont été observées en coupe par microscopie électronique à balayage. La couche de 500 nm de SiO_2, dont l'épaisseur a été mesurée par ellipsométrie, sert de référence d'étalonnage, permettant de mesurer l'épaisseur de PZT. Avec cette recette de dépôt, le PZT obtenu a une épaisseur de 60 nm par couche étalée, soit une épaisseur totale de 180 nm pour le procédé décrit ici.

Les couches de PZT et de PLZT ainsi obtenues ont été observées par microscopie électronique à balayage, cf figure 2.33.

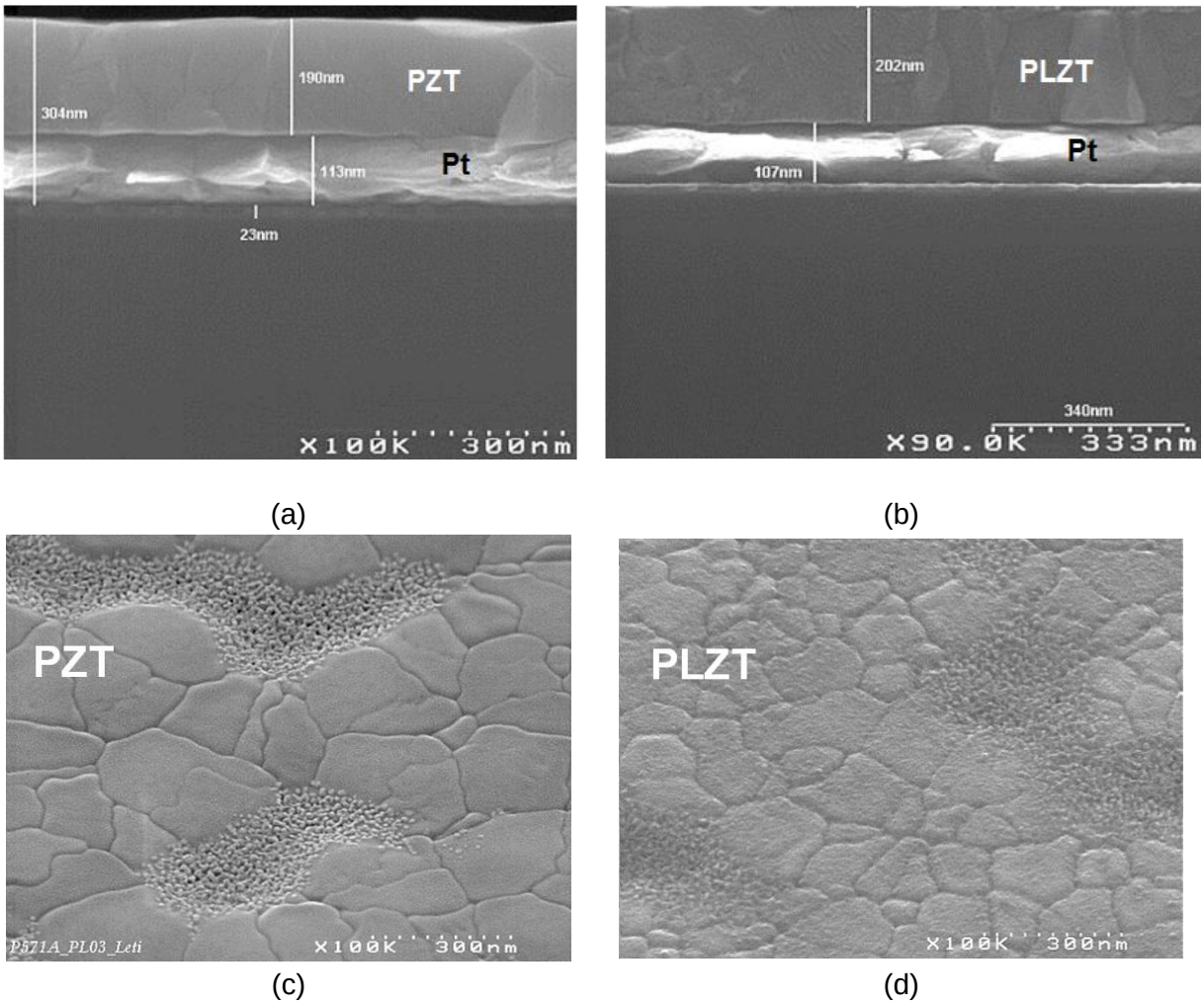


Figure 2.33 : images par microscope électronique à balayage de PZT et PLZT : (a), (b), vue en coupe ; (c), (d), vue de dessus

D'après les images présentées figure 2.33 (a) et (b), les couches de PZT et de PLZT obtenues sont denses, sans porosité apparente. Les vues de surface (c) et (d) montrent que les grains de PZT seraient de taille similaire voire légèrement plus gros que ceux du PLZT. Sur ces deux photos apparaissent des zones où des grains de petites tailles, appelés nanocristallites, sont agglomérés. Ces nanocristallites sont liées à un déficit de plomb [Cueff 2011], qui semble donc être présent dans les deux matériaux. De manière générale, les

images présentées figure 2.33 ne mettent pas en évidence de différence structurale marquée entre la couche de PZT et celle de PLZT.

Les propriétés cristallines des deux couches ont également été comparées par diffraction de rayons X. Une mesure θ-2θ a été effectuée sur les deux matériaux. Les diffractogrammes correspondants sont présentés figure 2.34.

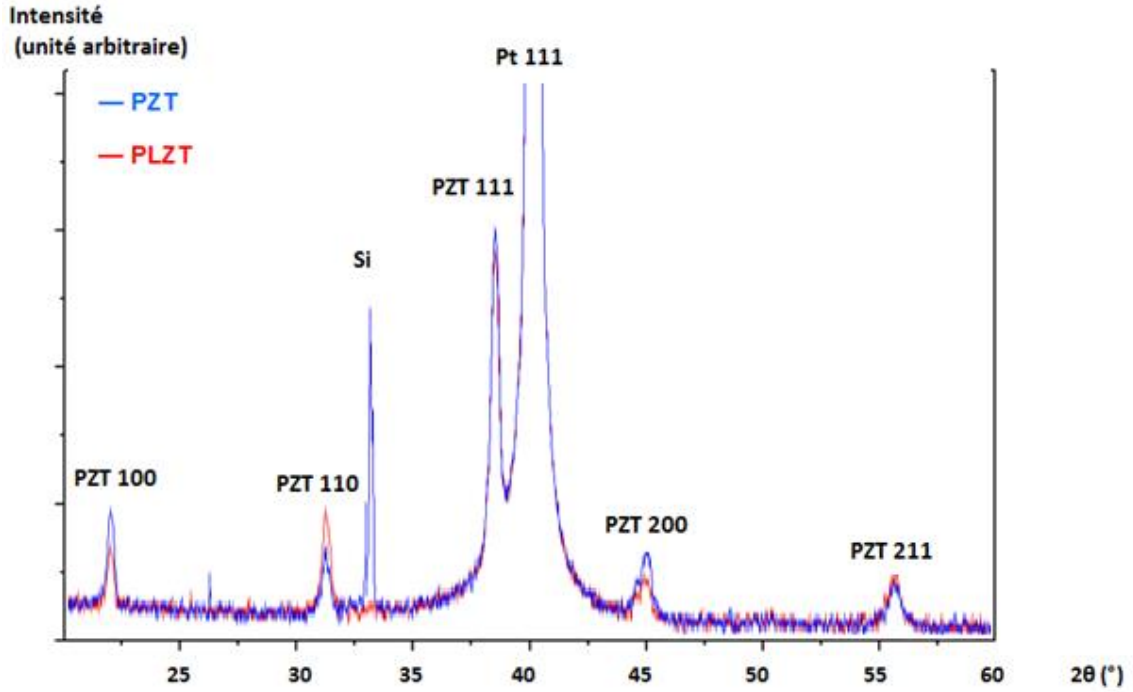


Figure 2.34 : diffractogrammes de rayons X obtenus sur la couche de PZT et de PLZT

Comme le montrent les diffractogrammes présentés figure 2.34, le PZT et le PLZT sont tous deux cristallisés en phase pérovskite pure, avec une orientation majoritaire (111). Les deux matériaux semblent donc assez proches en termes de propriétés cristallographiques.

On se propose à présent de comparer les propriétés électriques des deux matériaux. Pour cela, 100 nm de ruthénium ont été déposés par pulvérisation en guise d'électrode supérieure. Le ruthénium a ensuite été gravé en solution de NaOCl 5,7% sous forme de carrés de 280 à 980 µm de côtés. Les capacités correspondantes ont été reliées à un impédancemètre HP4194A et soumises à une tension alternative de 0,1 V de fréquence f = 10 kHz et à une tension continue variant linéairement de -12 à +12 V puis de +12 à -12 V. L'admittance complexe Y des capacités a ainsi été mesurée en fonction de la tension continue. Ces capacités sont modélisées par une capacité réelle C en parallèle avec une conductance de fuite G. La permittivité relative réelle ε_r et la tangente de perte tan δ du matériau mesuré s'expriment comme suit :

$$C = \frac{\mathrm{Im}(Y)}{2\pi f} \quad (E2.45)$$

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \quad (E2.46)$$

$$G = \mathrm{Re}(Y) \quad (E2.47)$$

$$\tan(\delta) = \frac{G}{2\pi f C} \quad (E2.48)$$

où d et S représentent respectivement l'épaisseur et la surface de la capacité et où ε_0 désigne la permittivité du vide. Ainsi, les variations de la permittivité relative et de la tangente de perte des deux matériaux ont été mesurées en fonction de la tension continue appliquée. Les courbes correspondantes sont représentées figure 2.35.

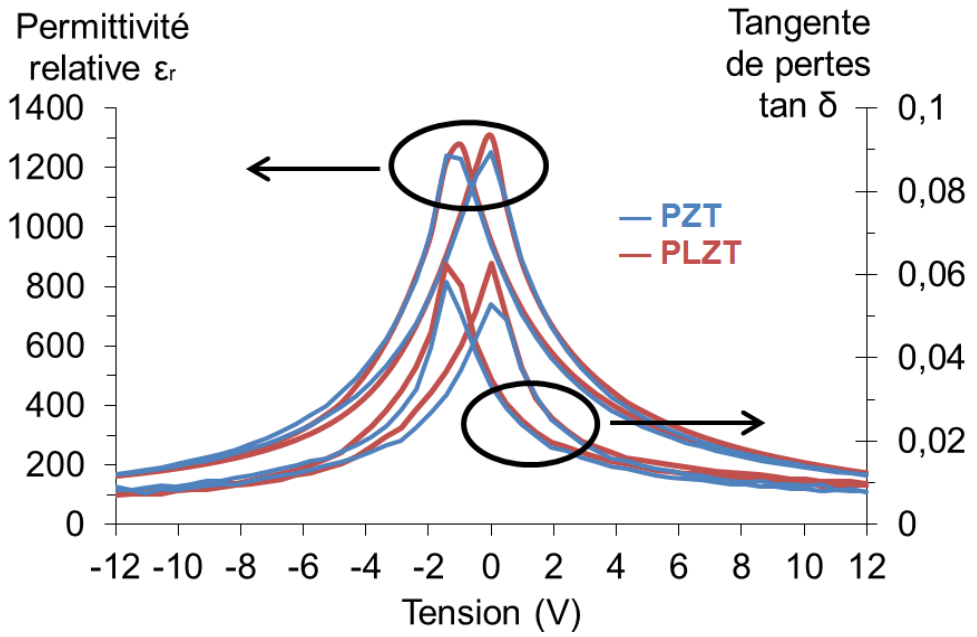


Figure 2.35 : variation de la permittivité relative et de la tangente de pertes des couches de PZT et PLZT en fonction de la tension continue appliquée

D'après les mesures C(V) présentées figure 2.35, les couches de PZT et de PLZT semblent présenter des propriétés diélectriques très similaires, avec une permittivité maximale de 1300 et des pertes diélectriques de 6% pour les deux matériaux.

Le coefficient $e_{31,eff}$ de ces deux échantillons a été mesuré par la méthode de la poutre vibrante, après avoir polarisé les échantillons sous tension continue de 10 V pendant 10 secondes à température ambiante. Les échantillons de PZT et de PLZT mesurés présentent un coefficient $e_{31,eff}$ de -9,0 C/m² et -9,6 C/m² respectivement, avec une précision de mesure de 10%. Ainsi, le PLZT présente un coefficient piézoélectrique équivalent voire légèrement supérieur à celui du PZT.

On se propose ensuite de réaliser des essais de claquage sur les deux matériaux. Les mesures LRVS (Linear Ramp Voltage Stress), qui consistent à soumettre l'échantillon à une rampe de tension et à relever la tension à partir de laquelle le courant de fuite atteint une

valeur seuil, apparaissent comme un standard de mesure de champ de claquage. Le champ de claquage étant fortement lié au protocole de mesure utilisé, l'étude suivante n'a pas la prétention de présenter des mesures de champ de claquage. Elle a en revanche pour but de montrer une tendance visant à comparer les deux matériaux en termes de champs de claquage. Pour cela, les mesures C(V) précédemment décrites ont été réalisées sur un ensemble de dix capacités sur chacune des deux plaques, en incrémentant la tension continue maximale de 1 V après chaque essai. Ainsi, sur chacune des capacités, la tension continue maximale avant claquage a été relevée. Les données correspondantes sont représentées figure 2.36.

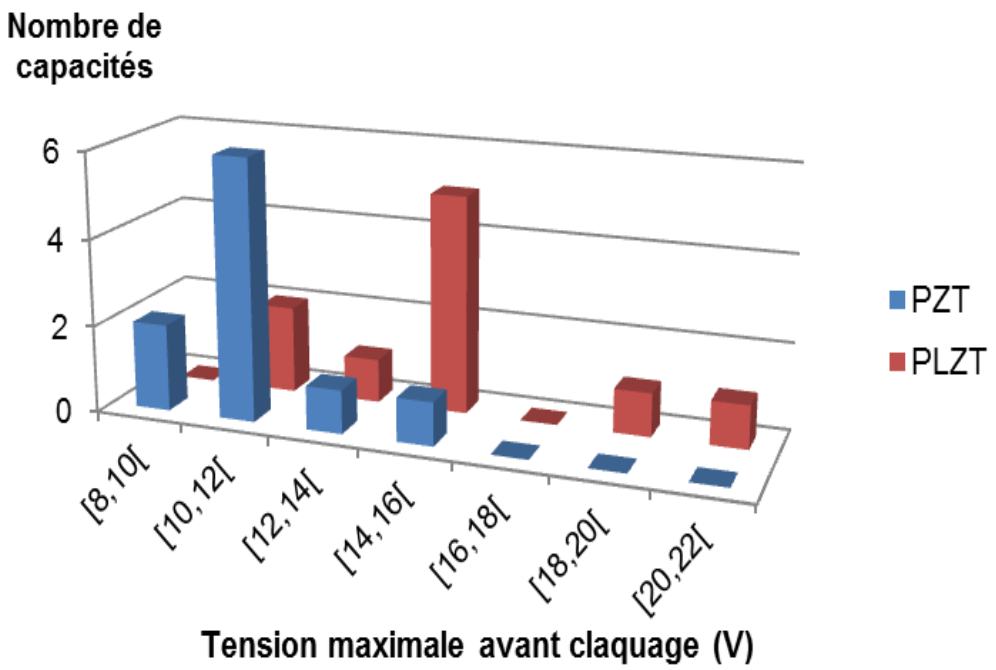


Figure 2.36 : tension maximale avant claquage des capacités de PZT et PLZT mesurées

D'après les résultats présentés figure 2.36, 6 des 10 capacités de PZT testées présentent une tension maximale avant claquage comprise entre 10 et 12 V. La tension maximale appliquée avant claquage est en moyenne de 10,6 V, ce qui correspond à un champ de 0,59 MV/cm. Par ailleurs, 5 des 10 capacités de PLZT testées présentent une tension maximale avant claquage comprise entre 14 et 16 V. La tension maximale appliquée avant claquage est en moyenne de 14,5 V, ce qui correspond à un champ de 0,81 MV/cm. Ainsi, le PLZT présente un champ de claquage sensiblement plus élevé que le PZT. Ces observations sont en accord avec les résultats présentés par Chentir et al. [Chentir 2009 a], [Chentir 2009 b], qui montrent, via des mesures à tension constante (Constant Voltage Stress), qu'à tension égale, les couches de PLZT présentent un temps de claquage sensiblement plus élevé que les couches de PZT. Ainsi, l'insertion d'atomes de lanthane a pour effet d'augmenter le champ de claquage du matériau. Contrairement à ce que laisserait présager la loi empirique de Mc Pherson, cette augmentation de champ de claquage ne se traduit pas par une diminution de la permittivité. Ainsi, ces couches peuvent stocker une densité d'énergie plus importante, ce qui est intéressant d'un point de vue applicatif.

Cette étude a permis de comparer des couches de PZT et de PLZT de 180 nm d'épaisseur en termes de propriétés structurales et électriques. Si les deux matériaux semblent être

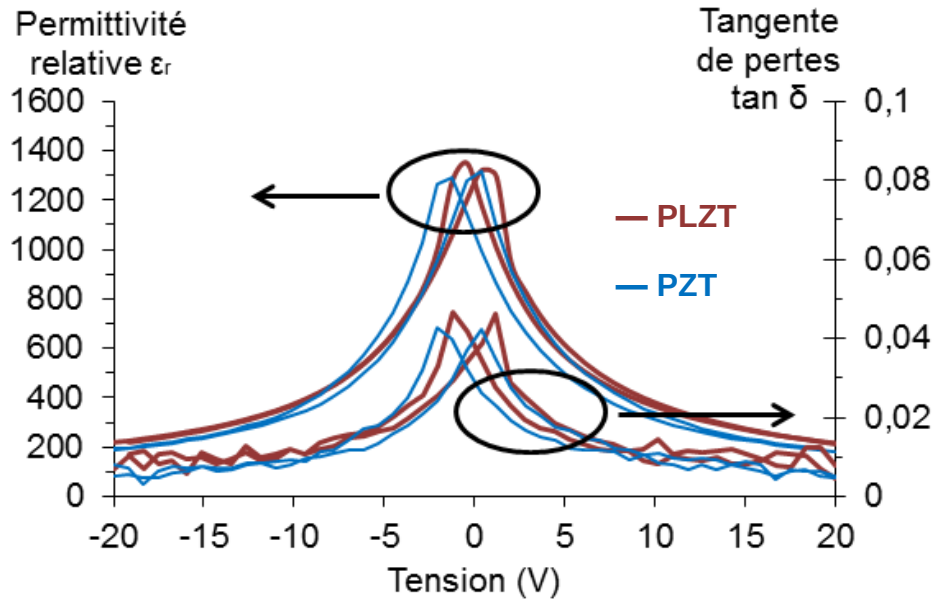
équivalents en termes de propriétés structurales et de permittivité diélectrique, les couches de PLZT présentent un champ de claquage plus élevé. De plus, le PLZT présente un coefficient $e_{31,eff}$ équivalent voire légèrement plus élevé que le PZT. Cette étude confirme l'intérêt de doper le PZT au lanthane pour des applications diélectriques et également pour réaliser des actionneurs. Cette étude concerne du PLZT de 180 nm d'épaisseur ; pour des applications de type actionnement, où des forces importantes sont requises, l'épaisseur de la couche active piézoélectrique est de l'ordre de 1 ou 2 µm. Le paragraphe suivant se propose d'observer l'effet du dopage au lanthane pour des épaisseurs allant de 180 nm à 2,1 µm.

2.3.2 Propriétés structurales et électriques du PZT et du PLZT en fonction de l'épaisseur

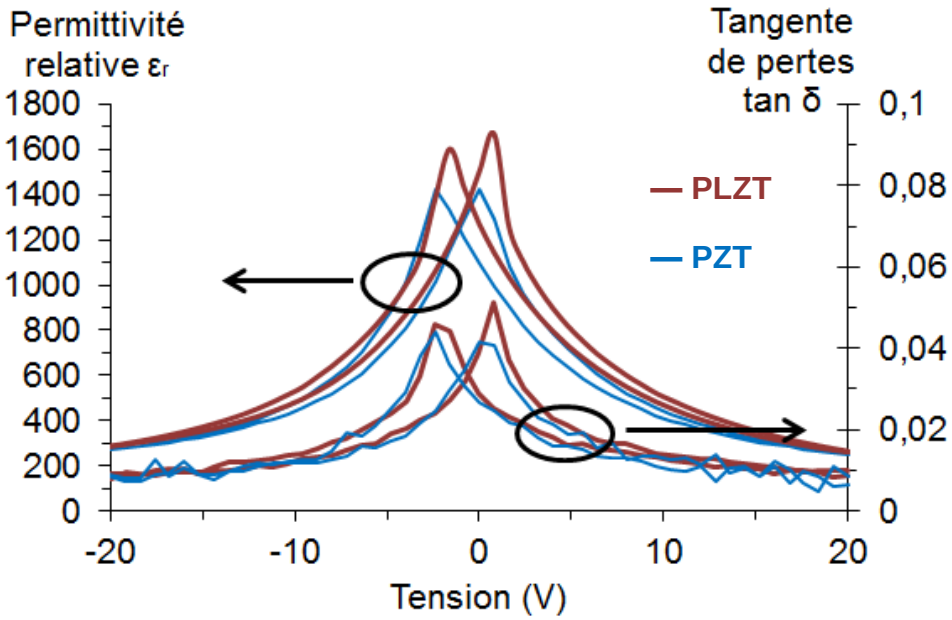
Comme décrit précédemment, des plaques de 200 mm de $Si/SiO_2/TiO_2/Pt$ ont été utilisées. Le procédé de dépôt présenté figure 2.32 a été réalisé 1 fois sur les deux premières plaques, 2 fois sur les deux suivantes, 3 fois sur les deux suivantes, 6 fois sur les deux suivantes et 12 fois sur les deux dernières, afin d'obtenir des couches de PZT et de PLZT de 180 nm, 360 nm, 540 nm, 1080 nm et 2160 nm d'épaisseur.

Comme pour les couches de 180 nm d'épaisseur présentées précédemment, les couches obtenues sont cristallisées en phase pérovskite avec une orientation préférentielle (111). Afin de comparer les propriétés diélectriques des deux matériaux, des courbes C(V) ont été relevées sur chacune des couches et sont présentées figure 2.37.

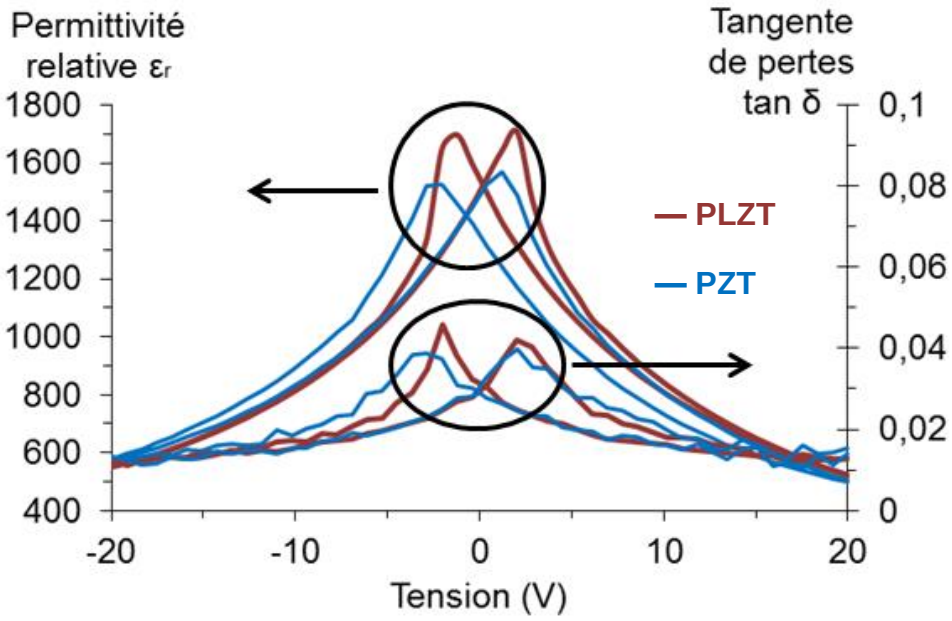
360 nm



540 nm



1080 nm



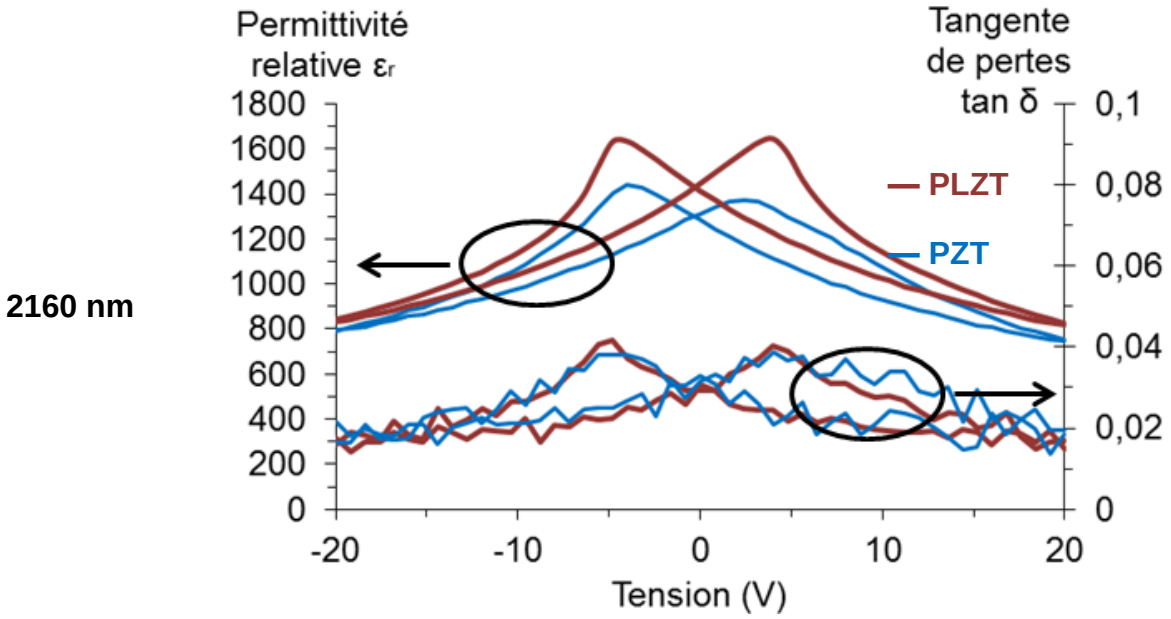


Figure 2.37 : courbes C(V) de PZT et PLZT à différentes épaisseurs

D'après les courbes C(V) présentées figure 2.37, les couches de PZT et de PLZT présentent des propriétés diélectriques très proches pour des épaisseurs de 180 nm et 360 nm. En revanche, pour des épaisseurs plus élevées, allant de 540 nm à 2160 nm, la permittivité maximale du PLZT devient supérieure à celle du PZT, avec un écart de plus de 10 % pour les couches de 1080 nm et 2160 nm. Pour confirmer ces résultats, la valeur de la permittivité maximale du PZT et du PLZT a été mesurée sur cinq capacités pour chacune des épaisseurs considérées. Les valeurs moyennes correspondantes sont représentées figure 2.38.

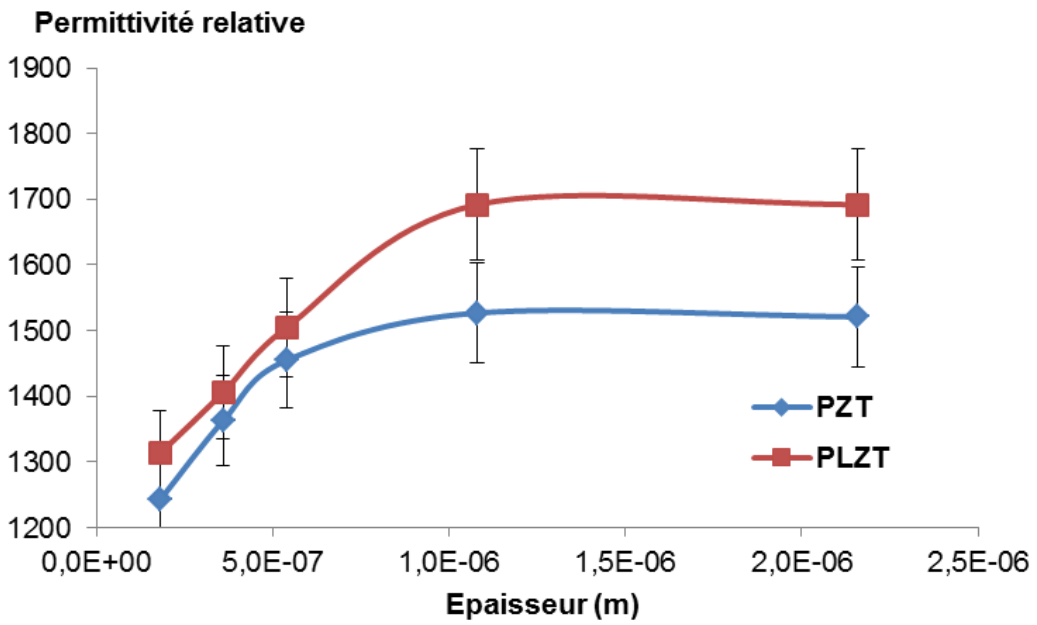


Figure 2.38 : évolution de la permittivité relative en fonction de l'épaisseur, pour des couches de PZT et de PLZT

D'après les courbes présentées figure 2.38, la différence de permittivité entre PZT et PLZT s'accentue avec l'épaisseur. L'erreur de mesure est estimée à 5%, et est principalement liée au pas de mesure en tension sur les mesures C(V). Si les couches de PZT et PLZT d'épaisseurs inférieures à 360 nm présentent des permittivités équivalentes, la différence est plus marquée pour les couches de 2160 nm d'épaisseur. Chentir et al. [Chentir 2009 b], qui ont constaté que les couches de PLZT avaient une meilleure fiabilité que celles de PZT, expliquent leurs résultats par une différence au niveau de la couche morte, qui se situe aux interfaces avec les électrodes-cf. figure 2.39. En neutralisant des lacunes d'oxygène, qui s'accumulent dans ces couches mortes, le lanthane aurait pour effet de diminuer l'épaisseur de ces couches mortes.

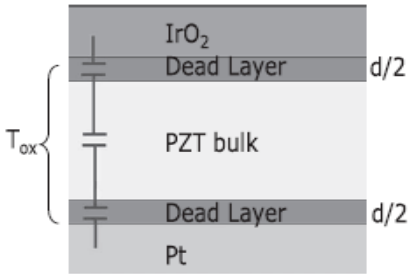


Figure 2.39 : illustration des couches mortes dans une capacité de Pt/PZT/IrO_2 [Chentir 2009 b]

Avec les notations définies figure 2.39, le rapport $\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}}$ peut s'exprimer comme suit [Chentir 2009 b] :

$$\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}} = \frac{1}{\varepsilon_i} T_{ox} + d\left(\frac{1}{\varepsilon'_i} - \frac{1}{\varepsilon_i}\right) \Leftrightarrow \frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}} = \alpha T_{ox} + \beta \quad (E2.49)$$

où ε_i et ε'_i désignent la permittivité du PZT et de la couche morte respectivement et où A et C_{mes} représentent la surface et la valeur mesurée de la capacité. Cette relation permet d'évaluer l'épaisseur de couche morte comme suit [Chentir 2009 b] :

$$d \approx \frac{\beta}{\alpha} si \begin{cases} d << T_{ox} \\ \varepsilon'_i \leq \varepsilon_i \end{cases} \quad (E2.50)$$

Avec cette méthode, Chentir et al [Chentir 2009 b] ont évalué l'épaisseur de la couche morte à 40 nm pour du PZT et 30 nm pour du PLZT. Le rapport $\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}}$ peut également s'écrire :

$$\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}} = \frac{T_{ox}}{\varepsilon_{r,mes}} \quad (E2.51)$$

Ainsi, les courbes présentées figure 2.38 ont permis de tracer $\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}}$=f($T_{ox}$) pour chacun des deux matériaux. Il faut noter que les couches de cette étude sont plus épaisses que celles présentées par Chentir et al. (100 à 400 nm pour Chentir et al. contre 180 à 2100 nm pour cette étude), différence qu'il faudra prendre en compte dans l'interprétation des résultats. Les courbes correspondantes sont présentées figure 2.40.

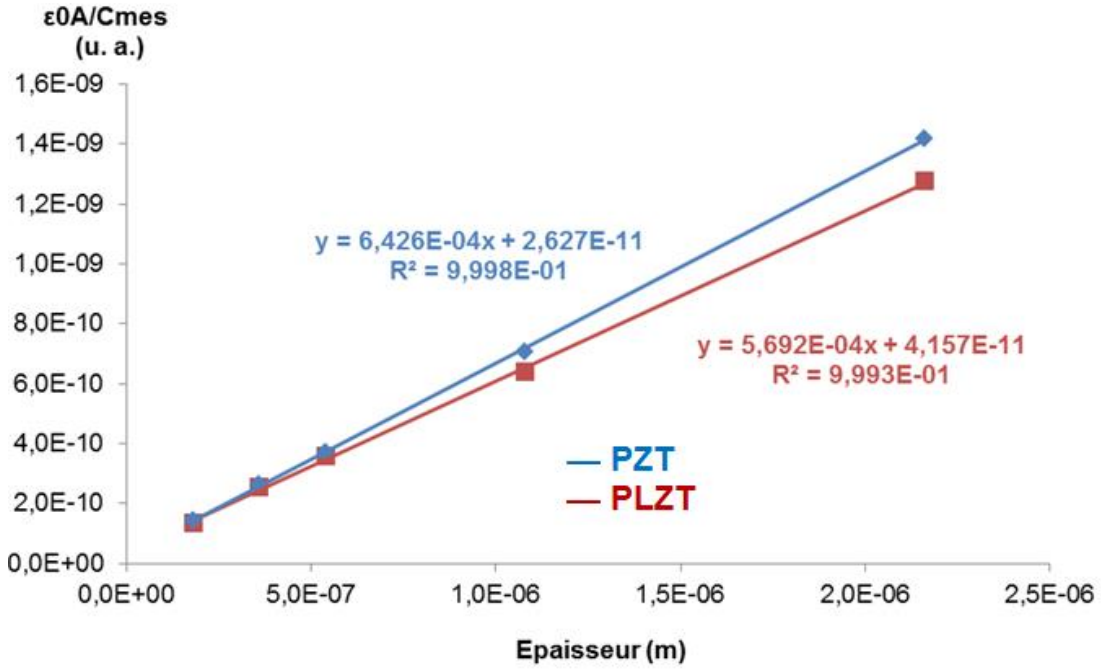


Figure 2.40: courbe $\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}}$=f($T_{ox}$) pour les couches de PZT et de PLZT

A partir des courbes représentées figure 2.40, l'épaisseur de couche morte est estimée à 40 nm pour le PZT et 70 nm pour du PLZT. On notera que les variations de permittivité relevées sont inférieures à 30% et que l'incertitude de cette mesure de la couche morte est par conséquent élevée. Cette étude semble montrer que, contrairement aux résultats présentés par Chentir et al. [Chentir 2009 b], l'insertion de lanthane n'aurait pas eu pour effet de diminuer l'épaisseur de couche morte. Cette couche morte serait plutôt plus épaisse dans le cas du PLZT que dans celui du PZT. De manière qualitative, les couches de PZT et de PLZT ont des permittivités très proches pour des faibles épaisseurs tandis qu'à épaisseurs plus élevées, les couches de PLZT présentent une plus haute permittivité que celles de PZT. Ainsi, la pente de la courbe $\varepsilon_{r,mes}$ (T_{ox}) est plus élevée pour du PLZT que du PZT, ce qui explique que la pente de la courbe $\frac{\varepsilon_0 A}{C_{mes}}$= f($T_{ox}$) soit plus faible pour du PLZT, ce qui se traduirait par une épaisseur de couche morte plus importante. Le lanthane aurait donc pour effet d'augmenter cette épaisseur de couche morte, par exemple en créant un gradient de composition dans le matériau.

Si l'incertitude de mesure est élevée, il faut également noter que dans cette étude, les électrodes utilisées ne sont pas des oxydes. Contrairement à l'électrode d'IrO_2, utilisée dans l'étude de Chentir et al, qui est chargée en oxygène, le ruthénium, utilisé dans cette étude aurait plutôt tendance à appauvrir le diélectrique en oxygène. Il est donc envisageable que les lacunes d'oxygène soient réparties différemment dans les deux études.

Une autre manière d'interpréter ces résultats serait de considérer que le PZT et le PLZT présentent des couches mortes d'épaisseurs équivalentes, mais des valeurs de permittivités diélectriques différentes. Dans le cas d'une association série de deux capacités, c'est la capacité la plus faible qui est prépondérante, c'est-à-dire celle qui présente le rapport permittivité/épaisseur le plus faible. La capacité correspondant à la couche morte est supposée indépendante de l'épaisseur de matériau piézoélectrique, tandis que la capacité de matériau piézoélectrique va décroître avec l'épaisseur de matériau piézoélectrique. Ainsi, l'effet de la couche morte est d'autant moins visible que l'épaisseur de matériau piézoélectrique est élevée. C'est ce qui pourrait expliquer que le rapport entre les permittivités apparentes des deux capacités tende vers 1 à faible épaisseur de couche piézoélectrique et que la supériorité du PLZT en terme de permittivité ne soit visible qu'à épaisseur de couche piézoélectrique élevée.

2.4 Résultats et discussions

Les couches de PLZT et de PZT de 180 nm d'épaisseur élaborées pour cette étude présentent des propriétés structurales similaires et des permittivités diélectriques très proches. Cependant, les premiers tests, présentés paragraphe 2.3, ont montré que la tenue en tension du PLZT semblait meilleure, avec une augmentation du champ de claquage d'environ 35 %. La « loi universelle » de Mc Pherson et al. [Mc Pherson 2002] prévoit que toute hausse de champ de claquage s'accompagne d'une baisse de permittivité et réciproquement. Cette loi imposerait une limite fondamentale de densité volumique d'énergie stockée dans une capacité. Cette loi empirique ne serait pas vérifiée dans cette étude. Ainsi, l'insertion de lanthane aurait pour effet d'augmenter l'énergie volumique maximale stockable dans une capacité. Par ailleurs, le coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ des couches de PLZT est équivalent, voire légèrement plus élevé que celui des couches de PZT. Le coefficient de couplage du PLZT serait donc au moins équivalent à celui du PZT. L'énergie mécanique disponible en sortie d'un actionneur de PLZT serait donc plus élevée que pour un actionneur de PZT, ce qui confirme l'intérêt applicatif d'utiliser du PLZT.

Des résultats présentés par Chentir et al. [Chentir 2009 b] suggèrent que l'insertion de lanthane aurait pour effet de diminuer l'épaisseur de couche morte dans la capacité. Cela ne semble pas être le cas dans cette étude, où la couche morte pourrait être plus épaisse dans le cas du PLZT. L'insertion de lanthane pourrait avoir pour effet de créer un gradient de composition dans la couche, créant ainsi des couches mortes au niveau des recuits de cristallisation. Ce gradient pourrait avoir pour effet de piéger les lacunes d'oxygène, les empêchant de créer un chemin de conduction. De manière similaire, les couches de PZT déposés par pulvérisation, non étudiées dans ce manuscrit, diffèrent des couches élaborées par voie sol-gel de par l'absence de gradient de composition. Or les couches de PZT déposées par pulvérisation peuvent présenter des champs de claquage et des permittivités relatives inférieurs à ceux du PZT déposé par voie sol-gel [Suu 2013]. Il est également possible que le PZT et PLZT présentent des couches mortes d'épaisseurs équivalentes,

mais que la permittivité du PLZT soit plus élevée. L'effet serait peu visible à faible épaisseur à cause de cette couche morte qui serait prépondérante. Mais pour des épaisseurs plus élevées, de l'ordre du micron, la différence de permittivité entre PZT et PLZT deviendrait bien plus visible, avec une différence de plus de 10 % en faveur du PLZT.

Conclusion

Dans ce chapitre, deux études visant à utiliser des couches piézoélectriques à fort champ ont été présentées. Dans un premier temps, des couches d'AlN d'épaisseurs très faibles –de 12 nm à 50 nm, contre 1 µm pour les épaisseurs usuelles- ont été élaborées et intégrées dans des structures libérées. L'AlN de 50 nm présente un coefficient piézoélectrique de -0,8 C/m², ce qui est proche de l'état de l'art. Les couches d'AlN de 12 nm d'épaisseur présentent un coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ de -0,4 C/m². L'AlN conserve donc des propriétés piézoélectriques remarquables à des épaisseurs inférieures à 100 nm. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour actionner des résonateurs à haute fréquence pour le filtrage radiofréquence et les capteurs résonants. Cette approche permet par ailleurs de proposer des solutions à faible tension d'alimentation, ce qui est particulièrement intéressant pour les systèmes portatifs, alimentés par batterie. Cependant, les forces d'actionnement obtenues sont trop faibles pour réaliser des actionneurs mécaniques. Dans cette optique, il est nécessaire d'utiliser des matériaux à coefficients piézoélectriques élevés, comme le PZT.

Ainsi, la seconde étude de ce chapitre a permis de montrer l'effet d'insertion de lanthane dans des couches de PZT. Le champ de claquage est amélioré, sans que les propriétés diélectriques et piézoélectriques du matériau ne soient dégradées. Les couches de PLZT sont donc capables de stocker plus d'énergie électrique que celles de PZT. Cette approche constitue donc une perspective intéressante pour réaliser des actionneurs fournissant une énergie mécanique élevée.

Bibliographie

[Akiyama 2009] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, N. Kawahara, “Enhancement of piezoelectric response in scandium aluminum nitride alloy thin films prepared by dual reactive cosputtering”, Advanced Materials volume 21, page 593-596, 2009

[Ben Hassine 2009] N. Ben Hassine, D. Mercier, P. Renaux, G. Parat, S. Basrour, P. Waltz, C. Chappaz, P. Ancey, S. Blonkowski, “Dielectrical properties of metal-insulator-metal aluminum nitride structures : Measurement and modeling”, Journal of Applied Physics, volume 105, issue 4, pages 044111-044111.10, 2009

[Bobnar 2005] V. Bobnar, B. Malic, J. Holc, M. Kosec, R. Steinhausen, and H. Beige, ‘‘Electrostrictive Effect in Lead-Free Relaxor K0.5Na0.5NbO3–SrTiO3 Ceramic System,’’ J. Appl. Phys., 98-2 024113, 2005

[Bouyssou 2006] E. Bouyssou, “Fiabilité fonctionnelle de condensateurs intégrés pour la téléphonie mobile : cas du PZT”, thèse soutenue le 23/05/06

[Bouyssou 2012] E. Bouyssou, Habilitation à Diriger des Recherches, soutenue le 6/06/12

[Cueff 2010] M. Cueff, E. Defaÿ, P. Rey, G. Le Rhun, F. Perruchot, C. Ferrandon, D. Mercier, F. Domingue, A. Suhm, M. Aïd, L. Liu, S. Pacheco, M. Miller, “A fully packaged piezoelectric switch with low-voltage actuation and electrostatic hold” IEEE 23rd International conference on Micro Electro Mechanical System, p. 212-215, 2010

[Chentir 2009 a] M. T Chentir, L. Ventura, E. Bouyssou, C. Anceau, “Cavity origin and influence on reliability in lead zirconate titanate thin film capacitors”, Journal of Applied Physics 106, 054108, 2009

[Chentir 2009 b] M. T Chentir, E. Bouyssou, L. Ventura, C. Anceau, “Leakage current evolution versus dielectric thickness in lead zirconate titanate thin film capacitors”, Journal of Applied Physics 105, 061605, 2009

[Cueff 2011] M. Cueff, “Micro-actionneurs piézoélectriques”, thèse soutenue le 17/11/2011

[Defaÿ 2006] E. Defaÿ, C. Zinck, C. Malhaire, N. Baboux, D. Barbier, “Modified free vibrating method for characterization of effective e 31 coefficient and leakage resistance of piezoelectric thin films”, Review of Scientific Instruments, volume 77, page 103903, 2006

[Defaÿ 2010] E. Defaÿ, “Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films” John Wiley & Sons, 2010

[Dubois 1999] M. A. Dubois, P. Muralt, “Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications”, Applied Physics Letters, volume 74, n. 20, 1999

[Felmetsger 2011] V. V. Felmetsger, P. N. Laptev, R. J. Graham, “Deposition of ultrathin AlN films for high frequency electroacoustic devices”, Journal of Vacuum Science and Technology A, volume 29, page 021014, 2011

[Hsueh 2002a] C. Hsueh, “Thermal stresses in elastic multilayer systems”, Thin solid films, volume 418, pages 182-188, 2002

[Hsueh 2002b] C. Hsueh, “Modelling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending”, Journal of Applied Physics, volume 91, pages 9652-9656, 2002

[Hsueh 2006] C. Hsueh, C. Luttrell, T. Cui, “Thermal stress analysis of multilayered films on substrates and cantilever beams for micro sensors and actuators”, Journal of Micromechanics and Microengineering, volume 16, pages 2509-25-15, 2006

[IEEE 1987] IEEE standard on piezoelectricity, ANSI/IEEE Std 176, 1987

[Haccart 2000] T. Haccart, D. Remiens, E. Cattan, “Substitution of Nb doping on the structural, microstructural and electrical properties in PZT films” Thin Solid Films, Volume 423, Issue 2, 15, Pages 235–242, 2003

[Ivaldi 2011] P. Ivaldi, J. Abergel, M. H. Matheny, L. G. Villanueva, R. B. Karabalin, M. L. Roukes, P. Andreucci, S. Hentz, E. Defaÿ, 50 nm thick AlN film-based piezoelectric cantilevers for gravimetric detection, J. Micromech. Microeng., volume 21, page 085023, 2011

[Karabalin 2009] R. B. Karabalin, M. H. Matheny, X. L. Feng, E. Defaÿ, G. Le Rhun, C. Marcoux, S. Hentz, P. Andreucci, M. L. Roukes, “Piezoelectric nanoelectromechanical resonators based on aluminum nitride thin films” Applied Physics Letters 95, 103111, 2009

[Martin 2004] “Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films”, F. Martin, P. Muralt, M. A. Dubois, A. Pezous, Journal of Vacuum Science and Technology A, volume 22 page 361, 2004

[McPherson 2002] J. McPherson, “Proposed universal relationship between dielectric breakdown and dielectric constant”, IEEE 7803-7463, 2002

[Mishin 2003] S. Mishin, D. R. Marx, B. Sylvia, V. Lughi, K. L. Turner, D. R. Clarke “Sputtered AlN thin films on Si and electrodes for MEMS resonators : relationship between surface quality microstructure and film quality”, Proceedings of International Ultrasonics Symposium 2032, 2003

[Piazza 2012] G. Piazza, V. Felmetsger, P. Muralt, R. H. Olsson III, R. Ruby, “Piezoelectric aluminum nitride thin films for microelectromechanical systems”, material research society, volume 37, 2012

[Sanz-Hervás 2006] A. San Hervaz, M. Clement, E. Iborra, L. Vergara, J. Olivares, J. Sangrador, “Degradation of the piezoelectric response of sputtered c-axis AlN thin films with

traces of non-(0002) X-Ray Diffraction peaks", Applied Physics Letters, volume 88, issue 16, p161915, 2006

[Sinha 2009] N. Sinha, G. E. Wabiszewski, R. Mahameed, V. V. Felmetsger, S. M. Tanner, R. W. Carpick, G. Piazza, "Piezoelectric aluminum nitride nanoelectromechanical actuators", Applied Physics Letters, volume 95, p053106, 2009

[Suu 2013] K. Suu, "Thin-Film Process Technology for Ferroelectric Application", Advances in Ferroelectrics, 370, 2013

[Tasnadi 2010] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Birch, L. Hultman, I. A. Abrikosov, "Origin of the anomalous piezoelectric response in wurtzite $Sc_xAl_{1-x}N$ alloys", Physical Review Letters, volume 104, issue 13, page 137601, 2010

[Timoshenko 1930] S. Timoshenko, "Strenght of materials", D. Van Nostrand and co., 1930

[Van Dyke 28] K. S. Van Dyke, "The piezo-electric resonator and its equivalent network", Proceedings of the IRE, vol. 16, p. 742-764, 1928

[Zhang 2003] Q. Zhang, R. W. Whatmore, "Improved ferroelectric and pyroelectric properties in Mn-doped lead zirconate titanate thin films" Journal of Applied Physics, Volume 94 , Issue 8, 2003

Chapitre 3

Optimisation des coefficients piézoélectriques de couches minces de $Pb(Zr,TiO)_3$

Introduction

Toujours dans l'optique d'optimiser la déflexion d'un actionneur piézoélectrique, l'étude présentée dans ce chapitre vise à maximiser les coefficients piézoélectriques du matériau considéré. Comme présenté dans le chapitre introductif, le matériau mature présentant les meilleurs coefficients piézoélectriques est le titano-zirconate de plomb (PZT) de formule brute $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. C'est donc sur ce matériau que se focalise cette étude. Comme l'indique sa formule brute, le PZT est une solution solide composée de $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$; les phases en présence dans ce matériau dépendent donc fortement du ratio zirconium/titane [Zr]/([Zr]+[Ti]), que nous noterons x, et de la température, comme présenté dans le diagramme de phase figure 3.1.

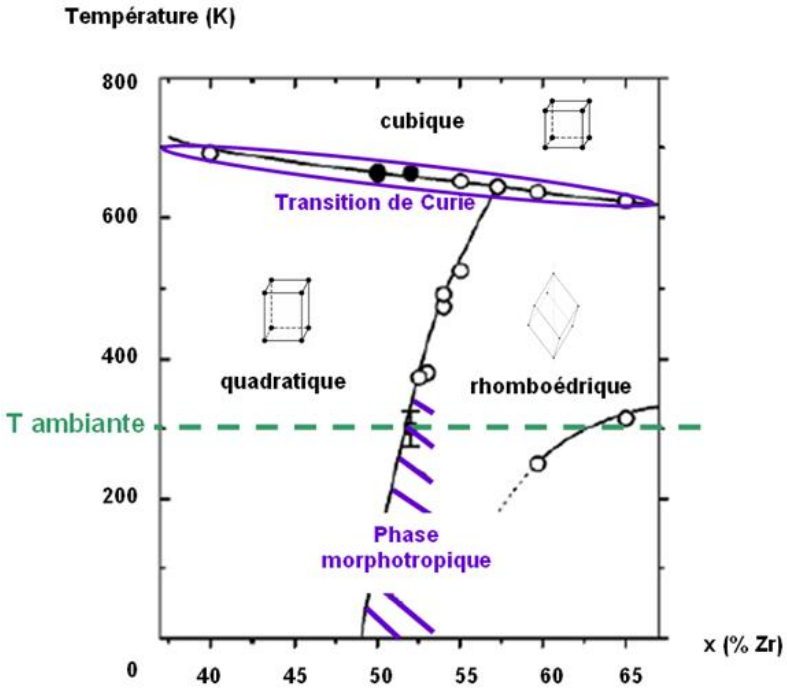


Figure 3.1 : diagramme de phase du PZT, d'après Noheda et al. [Noheda 2000]

Le diagramme de phase présenté sur la figure 3.1 décrit les phases en présence en fonction du taux de zirconium et de la température pour du PZT. Comme nous le verrons plus loin, ce diagramme peut être modifié par insertion de dopants. D'après ce diagramme de phase, le PZT présente deux zones particulières : la zone morphotropique et la zone de transition de Curie. Dans ces zones, différentes phases coexistent, ce qui confère au matériau des propriétés particulières. Dans les matériaux pérovskites massifs, les transitions de phase sont marquées par une exacerbation des propriétés diélectriques et/ou piézoélectriques [Shaw 1999]. En 2010, Damjanovic et al [Damjanovic 2010] présentent des calculs qui mettent en évidence une modification des profils d'énergie libre dans ces deux zones. Dans la zone de transition de Curie, le profil d'énergie libre serait sensiblement plus plat, ce qui facilite l'extension du vecteur polarisation. Dans la zone morphotropique, l'anisotropie du profil d'énergie libre facilite la rotation du vecteur polarisation. Ceci permet de prévoir une exacerbation des propriétés diélectriques et piézoélectriques dans ces deux zones. Ainsi,

trois approches permettent d'optimiser les propriétés du PZT : la première consiste à confiner le PZT dans la zone morphotropique, la seconde consiste à travailler au voisinage de la transition de Curie et la troisième consiste à modifier le diagramme de phase du PZT par insertion de dopants. Ce sont ces trois approches qui seront étudiées dans ce chapitre.

1 Confinement du PZT dans la zone morphotropique

1.1 Influence du ratio de zirconium/titane sur les propriétés piézoélectriques

Il a été montré [Ledermann 2003] que le ratio x a une forte influence sur les propriétés piézoélectriques du film de PZT obtenu et en particulier sur le coefficient $e_{31,eff}$. Les variations de ce coefficient $e_{31,eff}$ en fonction du ratio x sont présentées figure 3.2, dans le cas d'un film de PZT orienté majoritairement (100).

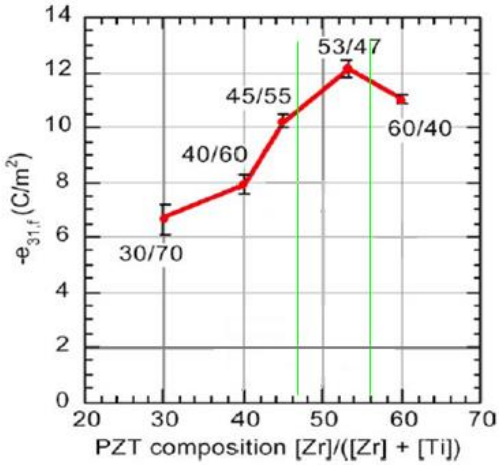


Figure 3.2 : influence du ratio x sur le coefficient $e_{31,eff}$, pour des films de PZT d'après N. Ledermann et al. [Ledermann 2003]

D'après les résultats présentés figure 3.2, il existe un ratio x optimal pour lequel le coefficient $e_{31,eff}$ est maximal. Ce ratio serait d'environ 53%. Ceci correspond à la zone morphotropique, dans laquelle coexistent les phases rhomboédrique et tétragonale. En 1999 Noheda et al. [Noheda 1999] ont montré l'existence d'une phase supplémentaire dans cette zone morphotropique. Cette phase monoclinique permet une rotation aisée de la polarisation du PZT, ce qui entraîne une amélioration de toutes les propriétés électriques, notamment les coefficients piézoélectriques. Or la rotation aisée du vecteur polarisation a été identifié comme l'un des facteurs permettant d'exacerber les propriétés électromécaniques d'un matériau piézoélectrique [Fu 2000]. Ainsi, une optimisation du matériau PZT nécessite une maîtrise précise du ratio x, de manière à obtenir un PZT confiné dans cette étroite zone morphotropique.

1.2 Cas des films déposés par voie sol-gel : mise en évidence d'un gradient de composition

De précédentes études [Calame 2007] ont permis de constater que les films de PZT déposés par voie sol-gel présentaient naturellement un gradient de composition dans l'épaisseur. La formation de $PbTiO_3$ (PTO) étant plus exothermique que celle du $PbZrO_3$ (PZO), le mécanisme de nucléation et croissance de PTO se fait à plus basse température.

Ainsi, durant chaque recuit de cristallisation du procédé de dépôt sol-gel, une phase riche en titane a tendance à se former en profondeur de la couche, tandis qu'une phase riche en zirconium se forme en surface.

Ainsi, des échantillons de PZT sol-gel du LETI ont été analysés par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire. Cette technique consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'ions. Les matériaux de la surface de l'échantillon sont alors pulvérisés et analysés via un spectromètre de masse. Cette technique permet alors d'observer l'évolution de la composition de la couche en fonction de l'épaisseur et en particulier l'évolution des concentrations en zirconium et en titane, cf figure 3.3. Il a été observé que ces concentrations présentent des oscillations périodiques avec une période correspondant à l'épaisseur de PZT déposée entre deux recuits de cristallisation.

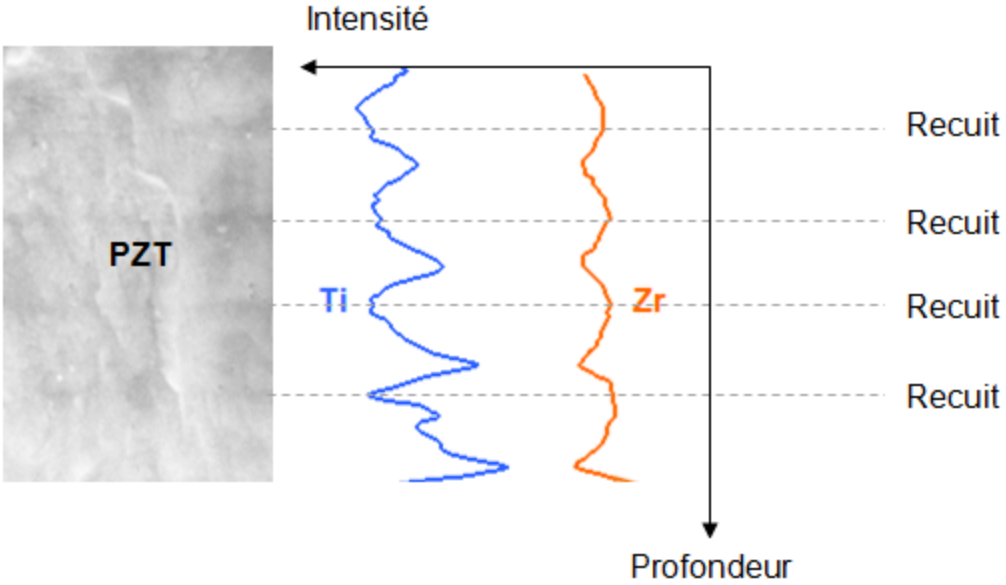


Figure 3.3 : Image par microscope électronique à balayage d'une couche de PZT et évolution du ratio x en fonction de l'épaisseur dans la couche de PZT

Le ratio x présente donc des variations importantes dans l'épaisseur de la couche ; le PZT n'est donc pas confiné dans la zone morphotropique dans laquelle les propriétés ferroélectriques sont exacerbées. Ainsi, pour améliorer les propriétés piézoélectriques des couches de PZT obtenues par voie sol-gel, il est souhaitable de compenser ce gradient de composition. Dans cette optique, Calame et al. [Calame 2007] ont déposé des couches de PZT en utilisant alternativement plusieurs solutions de précurseurs avec différents ratios x. Le PZT obtenu présentait un gradient de composition atténué, ce qui a eu pour conséquence d'augmenter le coefficient $| e_{31,eff} |$ de 14 C/m² à 17,7 C/m². Cependant, ces mesures piézoélectriques ont été réalisées sous faibles champs électriques, c'est-à-dire sous des champs inférieurs au champ coercitif et donc dans des conditions éloignées des conditions d'actionnement. Afin de vérifier l'intérêt applicatif de réaliser des actionneurs de PZT compensés en gradient, une étude a été menée dans le but d'effectuer des mesures piézoélectriques pour différentes valeurs du champ électrique et en particulier pour des champs supérieurs au champ coercitif. Dans cette étude, des couches de PZT ont été déposées de deux manières différentes, de sorte à obtenir du PZT avec et sans gradient de composition. Pour réaliser des mesures sous champ, ces couches ont été intégrées dans des membranes libérées et caractérisées de manière indirecte, c'est-à-dire en appliquant un

champ électrique et en mesurant la déflexion de la structure en réponse à ce champ. Pour ce type de mesures, il est naturel d'extraire des coefficients d_{ij} ; cependant, les mesures de coefficients $e_{31,eff}$ apparaissent comme un standard dans la communauté piézoélectrique. C'est donc ce coefficient qui a été extrait de ces mesures de déflexion.

1.3 Réalisation de membranes de PZT compensé en gradient de composition

1.3.1 Procédé de dépôt

Comme décrit dans le chapitre introductif, des couches de PZT ont été déposées par procédé sol-gel. Des solutions commerciales ont été utilisées. Selon ce procédé, la solution est étalée par centrifugation à l'aide d'une tournette puis séchée et calcinée sur des plaques chauffantes. L'opération est répétée trois fois avant de procéder à un recuit de cristallisation. L'ensemble du procédé est ensuite répété jusqu'à obtention du nombre de couches souhaité. Le PZT est alors recuit toutes les trois couches, soit tous les 180 nm environ. On s'attend donc à observer des oscillations périodiques sur les compositions de zirconium et de titane d'une périodicité de 180 nm environ. On se propose alors d'observer ce phénomène et de réaliser un dépôt de PZT ne présentant pas ces oscillations. Ainsi, l'objectif est de réaliser deux couches de PZT avec et sans gradient de composition respectivement. Pour cela, deux plaques de 200 mm SOI/SiO_2/Pt identiques ont été utilisées. Comme décrit sur la figure 3.4, la première plaque, que nous appellerons « grad », a reçu un dépôt standard à partir d'une seule solution de précurseur, tandis que pour la seconde plaque que nous appellerons « grad-free », trois solutions de précurseurs différentes ont été utilisées avec trois ratios x différents. Il a été montré dans une autre étude que les propriétés piézoélectriques dépendaient fortement de l'orientation cristalline et notamment que l'orientation (100) était la plus favorable [Muralt 2006], [Cueff 2011]. La finalité de cette étude étant de comparer les deux couches en termes de propriétés piézoélectriques, la première étape était de vérifier qu'elles étaient équivalentes en termes d'orientations. Ainsi, une analyse aux rayons X a été réalisée. Les diffractogrammes obtenus sont présentés figure 3.4.

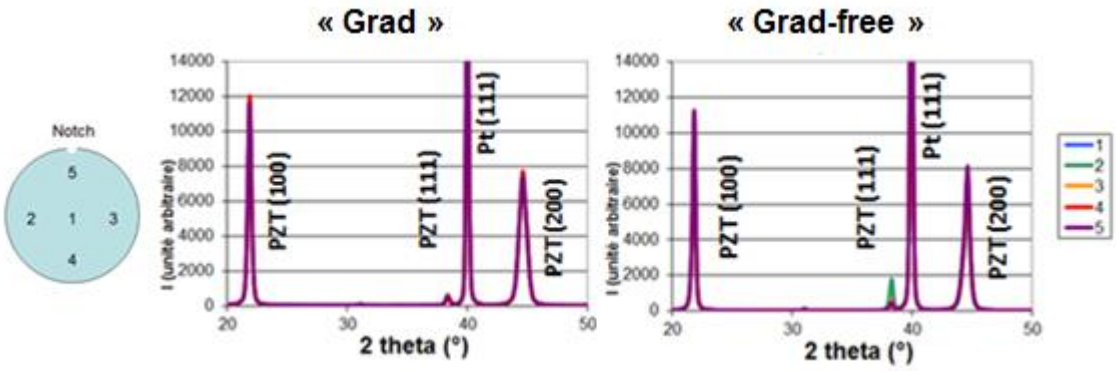


Figure 3.4 : cartographie des diffractogrammes de rayons X obtenus sur les deux couches de PZT

Comme présenté figure 3.4, les diffractogrammes relevés en cinq points différents des deux plaques révèlent que le PZT est dans les deux cas très majoritairement orienté 100. Il n'y a donc pas de différence majeure entre ces deux échantillons en termes d'orientation cristalline qui pourrait biaiser la comparaison entre le PZT avec et le PZT sans gradient. Pour ces deux couches de PZT, une analyse de composition en épaisseur a été réalisée par Spectroscopie de Masse à Ions Secondaires (SIMS).

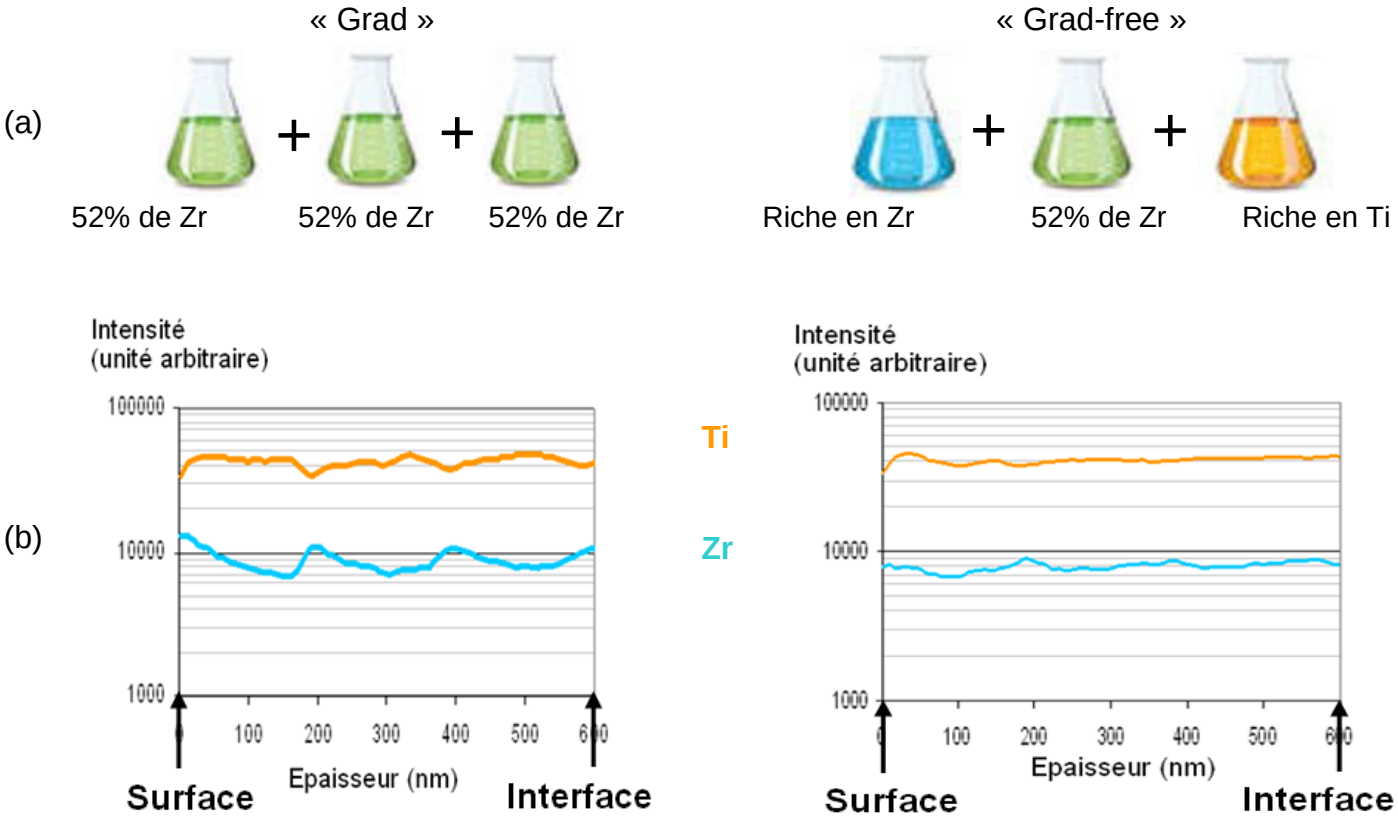


Figure 3.5 : (a) précurseurs utilisés pour les dépôts de PZT ; (b) analyse de composition SIMS en épaisseur des couches de PZT

D'après l'analyse de composition des deux plaques présentée figure 3.5, le gradient de composition a bien été atténué sur la plaque « grad-free ». L'étape suivante de cette étude consistait alors à réaliser des membranes à partir de ces deux couches de PZT.

1.3.2 Réalisation de membranes

Un procédé en 200 mm a été utilisé pour réaliser des membranes à partir des plaques « Grad » et « Grad-free ». Ce procédé comporte deux niveaux de masque et une étape de libération face arrière, comme décrit figure 3.6.

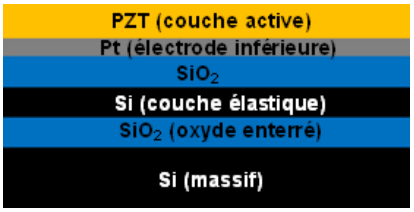
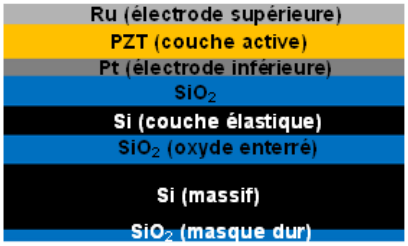
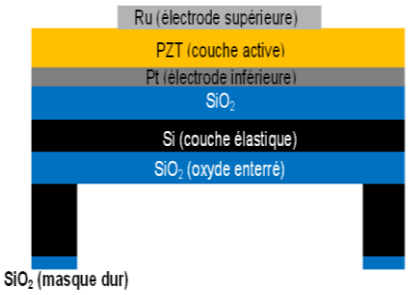
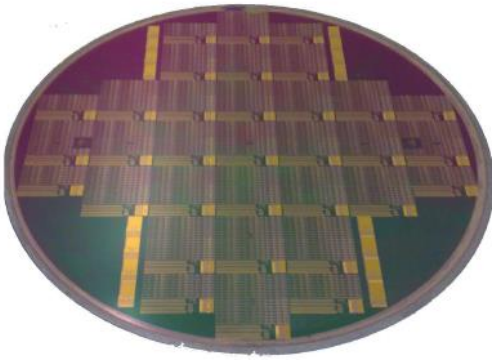
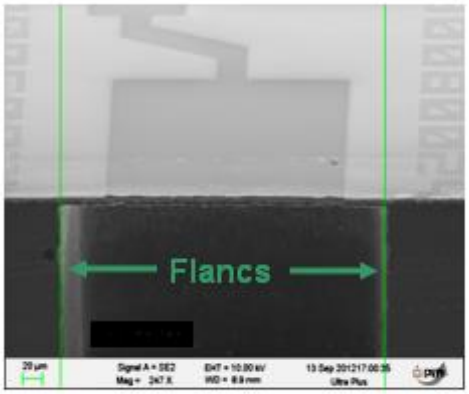
	Réalisation des échantillons « Grad » et « Grad-free » : • Procédé sur plaques SOI (Si massif/SiO_2 1 µm/Si 5 µm) • Recuit pour réalisation d'oxyde thermique 500 nm ; l'épaisseur théorique de Si est alors de 4,78 µm • Dépôt par pulvérisation de couche d'accroche de TiO_2 puis de platine Pt 100 nm à température ambiante • Couchage de PZT par procédé sol-gel 1,6 µm
	Dépôt en face avant de 100 nm de ruthénium Ru par pulvérisation pour réalisation de l'électrode supérieure, puis de 5 µm d'oxyde de silicium en face arrière pour réalisation du masque dur, par dépôt chimique assisté par plasma –PECVD- avec précurseur de silane -SiH_4
	Réalisation de l'électrode supérieure de ruthénium Ru : • Photolithographie, épaisseur de résine : 1,5 µm ; puis étuvage de la résine à 150°C 30 min • Gravure humide en solution de NaOCl 5,7 % vaporisée • Retrait de la résine en humide avec ultrasons
	Réalisation du masque dur en oxyde de silicium en face arrière : • Photolithographie, épaisseur de résine : 5 µm ; puis étuvage de la résine à 150°C 30 min • Gravure humide en solution de BOE diluée en proportion 7 : 1 • Retrait de la résine par voie sèche par plasma
	Réalisation des cavités : • Protection de la face avant par film sec • Libération des structures par gravure ionique réactive, basée sur le procédé Bosch : alternance d'étapes de gravure en SF_6 et de passivation des flans en C_4F_8. • Retrait du film sec par voie humide

Figure 3.6 : procédé de réalisation de membranes à couche active de PZT

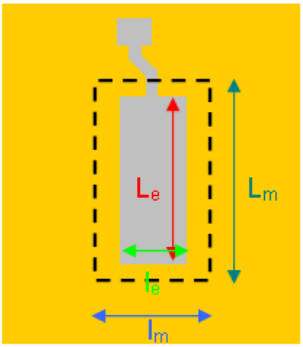
Comme décrit figure 3.6, le procédé de libération utilisé est basé sur le procédé Bosch ®, c'est-à-dire l'alternance d'étape de gravure en SF_6 et de passivation des flancs en C_4F_8. Ce procédé de libération permet d'obtenir des cavités à flancs droits, ce qui permet de connaître précisément les dimensions latérales des membranes obtenues. Ceci est indispensable pour interpréter les mesures de déflexion et extraire des coefficients piézoélectriques. Le jeu de masque utilisé comporte un grand nombre de dispositifs, avec des largeurs allant de 50 à 100 µm et des longueurs de 300 à 1000 µm. La vitesse de gravure du silicium face arrière dépendant des dimensions de la cavité, le procédé de libération a été optimisé pour une taille de membranes : 300 par 600 µm de dimensions théoriques. Une coupe MEB a permis d'évaluer la largeur réelle de ces membranes à 326 µm +/- 5 µm, cf figure 3.7. Quant aux dimensions latérales des électrodes, elles ont également été mesurées au MEB et sont sensiblement équivalentes aux dimensions théoriques, ie à celles du masque. Les dimensions géométriques des dispositifs étudiés sont récapitulées figure 3.7.



(a)



(b)



(c)

Paramètre	Notation	Dimension (µm)
Longueur de membrane	L_m	600
Longueur d'électrode	L_e	560
Largeur de membrane	l_m	326
Largeur d'électrode	l_e	240
Epaisseur de Silicium	t_{Si}	4,7
Epaisseur de PZT	t_{PZT}	1,6

(d)

Figure 3.7 : (a) photographie de plaque obtenue par le procédé décrit figure 3.4 ; (b) image par microscopie électronique à balayage d'une des membranes obtenues, (c) schéma des structures obtenues en vue de dessus, (d) récapitulatif des dimensions latérales.

Afin d'évaluer les propriétés piézoélectriques de ces structures, des caractérisations sous champ ont ensuite été effectuées.

1.4 Mesures diélectriques

Avant de procéder aux caractérisations électromécaniques, des mesures diélectriques ont été réalisées sur des capacités non libérées. Pour cela, la permittivité des couches de PZT a été mesurée en fonction du champ électrique. Ces mesures ont été réalisées sous tension d'excitation de 0,1 V sur des capacités carrées de 500 µm de côté. Les courbes obtenues sont présentées figure 3.8.

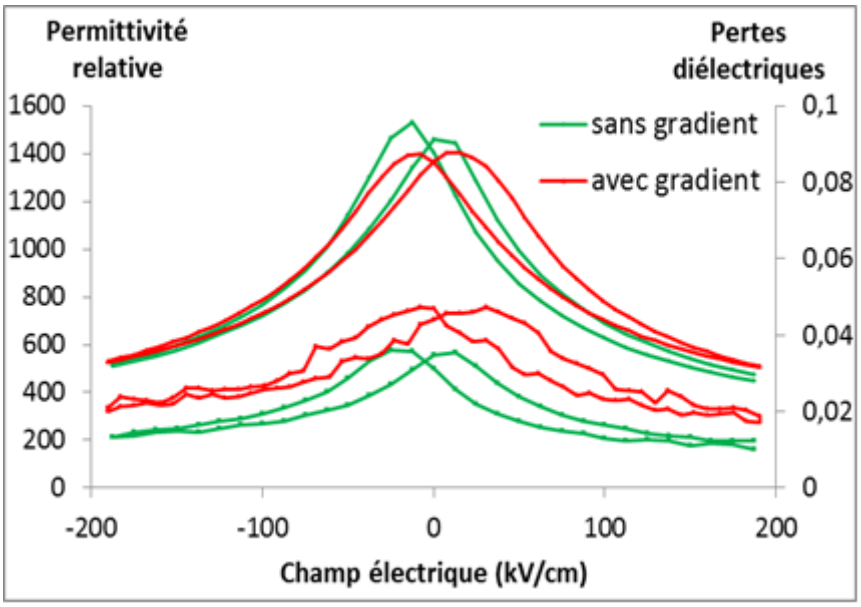


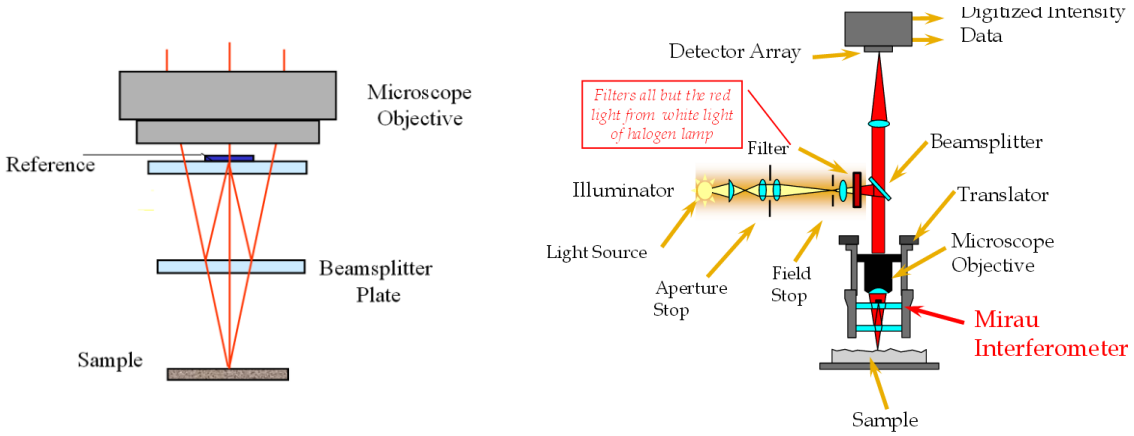
Figure 3.8 : courbe $\varepsilon_r(E)$ de PZT avec et sans gradient

Les courbes $\varepsilon_r(E)$ présentées figure 3.8 mettent en évidence des propriétés diélectriques très proches pour du PZT avec et sans gradient. La permittivité maximale du PZT sans gradient est de 1500, contre 1400 pour du PZT avec gradient, ce qui correspond à une augmentation de 7% environ. Ces mesures correspondent à une moyenne réalisées sur sept motifs avec un écart type de 3%. Par ailleurs, les pertes diélectriques de l'échantillon sans gradient sont légèrement inférieures à celles du PZT avec gradient. Les mesures diélectriques ne mettent donc pas en évidence de forte différence entre les deux échantillons.

1.5 Mesures de déflexion statique

Des mesures de déflexion sous champ électrique continu ont été réalisées. Pour cela, les membranes ont été polarisées à l'aide d'une source de tension. La borne positive de la source de tension a été connectée à la métallisation supérieure de la membrane à analyser, tandis qu'un motif d'électrode supérieure dont la surface est très grande par rapport à la membrane a été connecté à la borne négative comme expliqué en annexe. Le montage peut alors se modéliser comme l'association série de deux capacités, l'une étant très grande par rapport à l'autre. Du fait de la grande différence de valeur entre ces deux capacités, l'ensemble du champ est confiné dans la petite capacité, ie entre l'électrode inférieure et la métallisation supérieure de la membrane. Cela permet d'accéder à l'électrode inférieure sans avoir à graver la couche active de PZT. Les membranes sont alors observées par interférométrie en lumière blanche, de manière à connaître leurs états de déformation. L'interféromètre utilisé est le WYKO et son principe consiste à faire interférer un faisceau réfléchi sur l'échantillon –l'échantillon doit être métallisé pour être réfléchissant, ce qui est le

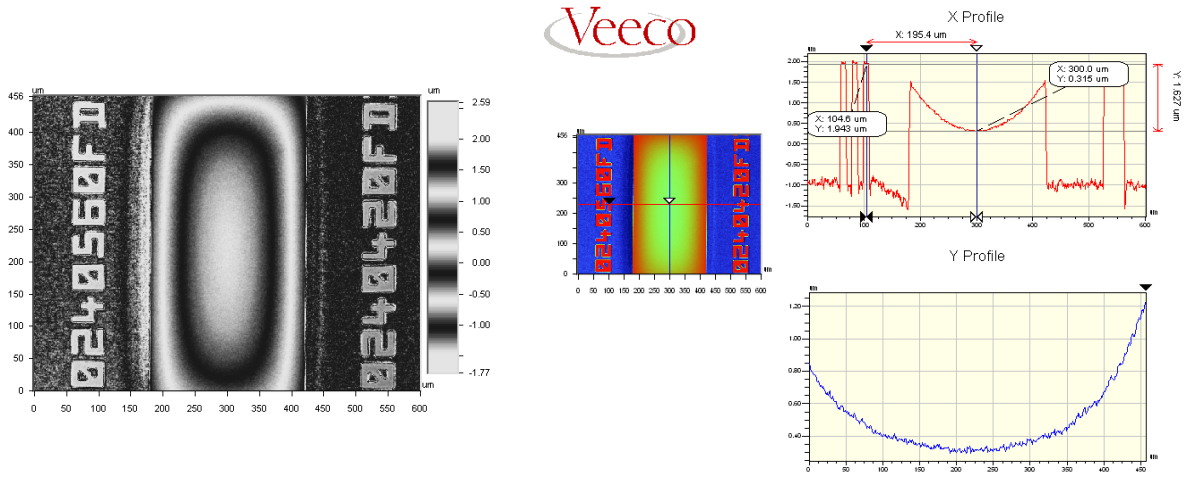
cas des dispositifs de cette étude- avec un faisceau de référence, cf figure 3.9. Ces deux faisceaux doivent être issus de la même source primaire pour être cohérents entre eux, rendant les interférences observables. Ceci est réalisé grâce à un interféromètre de Mirau, basé sur l'association de deux lames partiellement réfléchissantes à un miroir de référence et à un objectif, dont le principe est expliqué figure 3.9.



(a) (b)

Figure 3.9 : (a) principe d'un interféromètre de Mirau ; (b) principe de l'équipement WYKO [Veeco]

En chaque point de l'échantillon, un balayage vertical est effectué. L'enveloppe de la figure d'interférence obtenue est alors analysée afin d'évaluer l'altitude de la surface de l'échantillon, cf figure 3.10. Le profil tridimensionnel de l'échantillon est alors connu. Le logiciel permet ensuite d'observer le profil de déformation des structures selon deux axes de coupe, comme présenté figure 3.10.



(a) (b)

Figure 3.10 : (a) figure d'interférence obtenue sur les membranes en vue de dessus, (b) profils bidimensionnels selon deux axes de l'échantillon.

Cette analyse interférométrique a été réalisée sur les membranes pour plusieurs valeurs de champ électrique, ce qui a permis d'obtenir pour la membrane de PZT standard et pour celle à gradient compensé une courbe de déflexion statique en fonction du champ électrique, cf figure 3.11. Ces mesures sont réalisées à 10% près, principalement à cause de l'erreur de lecture.

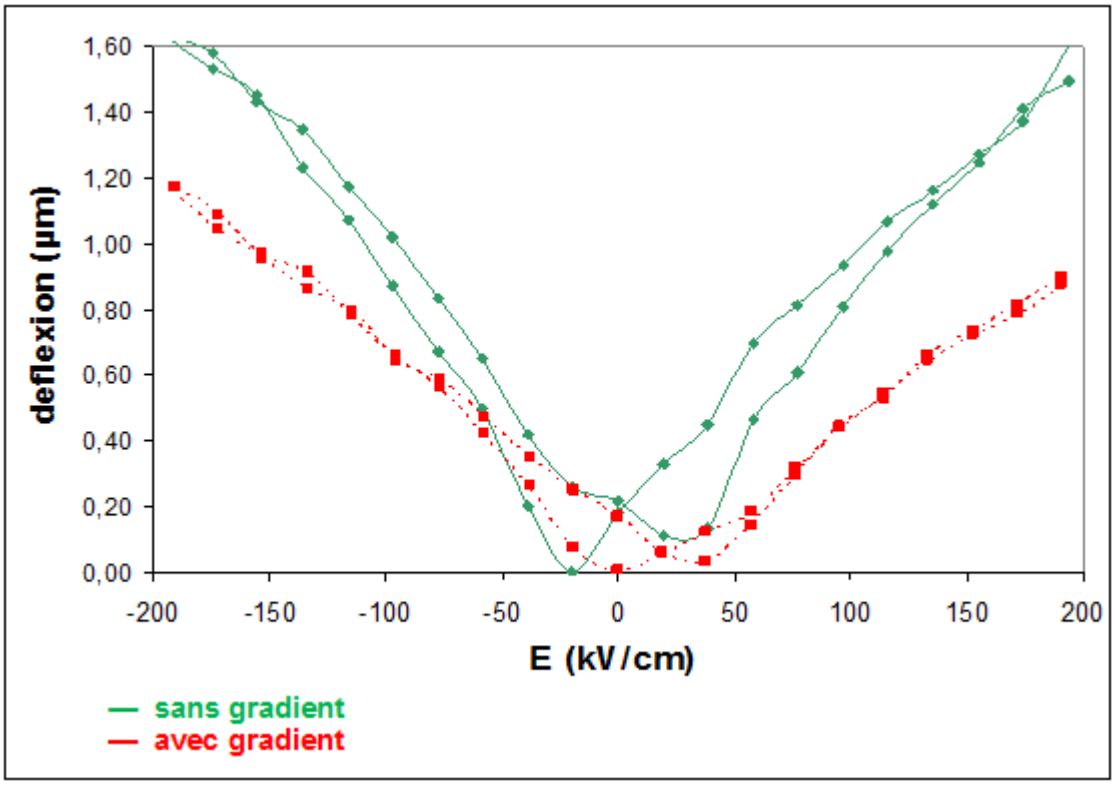


Figure 3.11 : courbe de déflexion statique des membranes en fonction du champ électrique appliqué.

La courbe de déflexion figure 3.11 montre qu'à champ égal, la déflexion observée sur les membranes de la plaque « Grad-free » est supérieure à celle de la plaque « Grad ». Cela laisse pressentir que la compensation du gradient de composition a permis d'augmenter les coefficients piézoélectriques e_{31} et d_{31} du matériau dans une situation d'actionnement. L'étape avait alors pour objectif d'extraire l'un de ces coefficients. Pour des raisons évoquées paragraphe 1.2, c'est le coefficient $e_{31,eff}$ qui a été extrait de ces mesures, comme détaillé dans le paragraphe suivant.

1.6 Extraction de coefficient piézoélectrique

1.6.1 Principe de la méthode de résolution

Une modélisation par éléments finis a été utilisée via le logiciel Comsol Multiphysics ®. Le coefficient $e_{31,eff}$ a été évalué par rétrosimulation. Pour ce faire, la structure étudiée a été modélisée, avec une valeur initiale arbitraire du coefficient $e_{31,eff}$. Le profil de déformation de la structure a alors été analysé et cette valeur a été ajustée de sorte à obtenir un profil de déformation qui corresponde aux mesures.
Le profil de déformation de la structure sera alors déterminé :

- par les équations de la piézoélectricité. Cette étude visant à évaluer le coefficient $e_{31,eff}$ des couches de PZT, le formalisme choisi est le T,D. Le couple d'équations correspondant est rappelé ci-dessous :

$$\begin{cases} T_p = c_{pq}^E S_q - e_{kp} E_k \\ D_i = e_{iq} S_q + \varepsilon_{ik}^S E_k \end{cases} \qquad \text{(E.3.1)}$$

- par les conditions aux limites du système, définies dans le paragraphe 1.6.2.4.

La méthode de résolution consiste alors à résoudre ces équations numériquement sur un ensemble discret de points, appelé « maillage ». Ainsi, avec un maillage bien choisi – suffisamment fin pour que chaque couche comporte suffisamment d'éléments de maillage, tout en demandant un temps de résolution raisonnable, n'excédant pas quelques minutes-, la connaissance de la déformation en chacun des points du maillage permet de rendre compte de l'état de la structure.

1.6.2 Modélisation de la structure

1.6.2.1 Hypothèses de simulation

La modélisation a été effectuée sous les hypothèses suivantes :
Les dimensions des membranes étant de 300*600 µm², un modèle en deux dimensions a été utilisé. La déformée de la membrane est observée dans la largeur tandis que sa longueur est considérée comme infinie.
Par ailleurs, le modèle a été utilisé sous l'approximation de déformations planes, ce qui signifie que les mailles de la structure ne peuvent se déformer que dans les plans yOz avec les notations définies figure 3.12, c'est-à-dire les plans normaux à la longueur de la membrane.

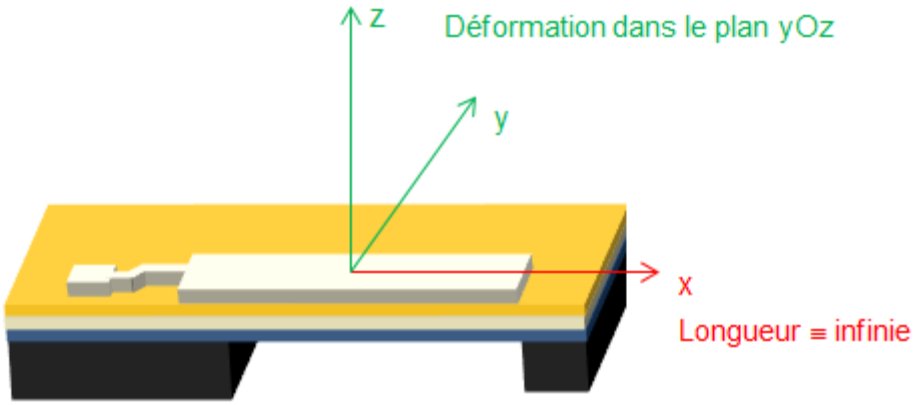
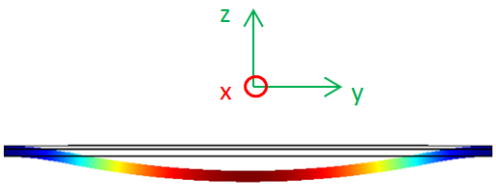


Figure 3.12 : schéma d'une membrane et définition des axes

1.6.2.2 Dessin de la structure

Dans ces conditions, la membrane a été dessinée sous forme de modèle à six couches, comme présenté sur la figure 3.13 ci-dessous.



Couche	Matériau	Epaisseur (nm)	Longueur (µm)
Electrode supérieure	Ru	100	240
Couche active	PZT	1600	326
Electrode inférieure	Pt	100	326
Oxyde de barrière	SiO_2	500	326
Couche élastique	Si	4700	326
Oxyde enterré	SiO_2	500	326

(a) (b)

Figure 3.13 : (a) dessin de la membrane sur le logiciel COMSOL Multiphysics ® (b) Récapitulatif des dimensions

1.6.2.3 Paramètres mécaniques

Les couches de Ru, Pt et SiO2 sont considérées comme des matériaux isotropes non piézoélectriques, dont le module d'Young et le coefficient de Poisson sont récapitulés dans le tableau figure 3.14.

Matériau	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Ru	440	0,33
Pt	180	0,33
SiO_2	70	0,33

Figure 3.14 : Module d'Young et coefficient de Poisson des différents matériaux de la structure, hors PZT

Le silicium est considéré comme anisotrope et non piézoélectrique. Ses paramètres mécaniques sont donnés ci-dessous :

$$c_{ij}(Si)(GPa) = \begin{pmatrix} 166 & 64 & 64 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 166 & 64 & 0 & 0 & 0 \\ 64 & 64 & 166 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 80 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 80 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 80 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3.2)}$$

Quant au PZT, il est considéré comme isotrope et piézoélectrique. Les équations (E.3.1) font intervenir trois tenseurs : le tenseur des coefficients piézoélectriques direct e_{ij}, celui de la permittivité ε_{ij}^S et celui de la raideur c_{ij}^E.

En ce qui concerne le tenseur piézoélectrique, on considère un matériau de type tétragonal 4mm [IEEE 1987].

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3.3)}$$

De plus, on utilise les hypothèses suivantes :

- e_{33} a été considéré comme nul, ce qui revient à considérer le coefficient $e_{31,eff}$ au lieu du e_{31}
- les effets de cisaillement sont négligés : $e_{15} = 0$

Dans ces conditions, le tenseur e_{ij} s'écrit sous la forme suivante :

$$e_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{31,eff} & e_{31,eff} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3.4)}$$

où le coefficient $e_{31,eff}$ est le paramètre à évaluer par rétrosimulation.

En ce qui concerne le tenseur de permittivité, il est plus délicat à évaluer puisque, le PZT étant ferroélectrique, sa permittivité varie en fonction de la tension. Cependant, pour une étude stationnaire, cette étude a permis de constater que l'incidence sur le résultat final était négligeable. Pour un matériau de type tétragonal 4 mm, le tenseur est de la forme :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3.5)}$$

Avec l'hypothèse d'isotropie, $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{33} = \varepsilon$. La permittivité ayant peu d'influence sur le résultat final, sa valeur a été choisie arbitrairement : $\varepsilon/\varepsilon_0 = 1500$. Cette valeur correspond au coefficient ε_{33} à champ nul usuellement mesuré sur les échantillons de PZT développés dans le laboratoire.

Enfin, le tenseur de raideur d'un matériau tétragonal 4 mm s'écrit :

$$c_{ij}^{E} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{31} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{31} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{31} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} = s_{ij}^{E-1} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{31} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{31} & 0 & 0 & 0 \\ s_{31} & s_{31} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}^{-1} \qquad \text{(E.3.6)}$$

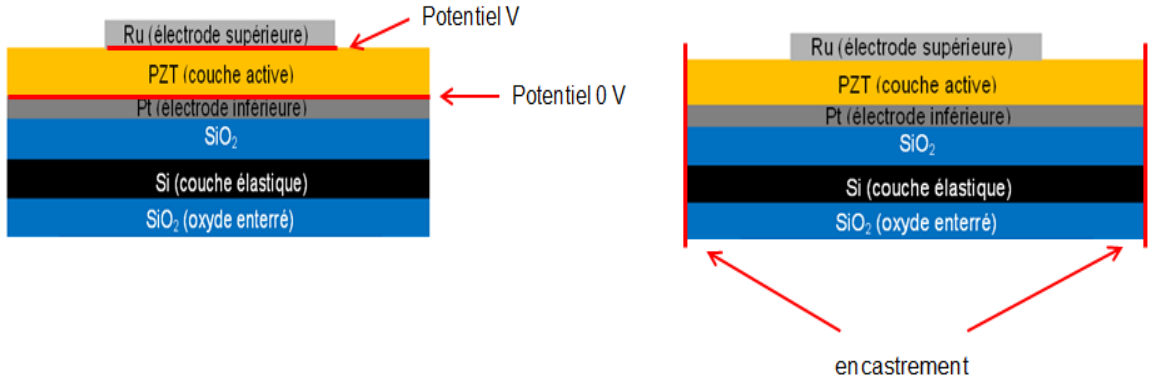
Avec l'hypothèse d'isotropie, $s_{11}^E = s_{33}^E = 1/E$ et $s_{12}^E = s_{13}^E = -v/E$, où E et v représentent le module d'Young et le coefficient de Poisson respectivement. Dans cette étude on suppose que le matériau est isotrope, ce qui implique que $s_{31}^E = s_{12}^E$. On suppose également que s_{44}^E et s_{66}^E sont infinis (pas de résistance au cisaillement). Dans ces conditions, le tenseur c_{ij}^E s'écrit :

$$c_{ij}^{E} = \frac{E}{(1+\upsilon)(1-2\upsilon)} \begin{pmatrix} 1-\upsilon & \upsilon & \upsilon & 0 & 0 & 0 \\ \upsilon & 1-\upsilon & \upsilon & 0 & 0 & 0 \\ \upsilon & \upsilon & 1-\upsilon & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(E.3.7)}$$

Le tenseur de raideur mécanique est donc entièrement déterminé par la connaissance du module d'Young et du coefficient de Poisson. Ces deux paramètres peuvent être mesurés par diverses techniques : nanoindentation, essais de traction [Jonnalagadda 2010], [Yagnamurthy 2011], analyse structurale par rayons X, acoustique picoseconde [Casset 2012], etc. Les valeurs de la littérature peuvent varier de 70 GPa à 139 GPa [Casset 2012] et la valeur de ce module d'Young a une forte incidence sur le résultat de ces simulations. Parmi ces techniques, l'acoustique picoseconde a l'avantage de ne pas faire d'hypothèses sur les dimensions des échantillons, les contraintes internes ou encore le coefficient de Poisson, qui sont des paramètres difficiles à évaluer. Ainsi, de récentes mesures ont été réalisées par acoustique picoseconde sur le PZT développé dans le laboratoire et ont permis d'évaluer le couple (E ; v) à (80 GPa ; 0,39) [Casset 2012]. Ce sont les valeurs qui ont été utilisées pour ce modèle.

1.6.2.4 Conditions aux limites

Tous les paramètres des équations de la piézoélectricité ayant pu être évalués numériquement, il reste à définir les conditions aux limites du système. Elles sont de deux natures : mécaniques et électriques. Pour les conditions aux limites mécaniques, les faces latérales de toutes les couches hors électrode supérieure sont considérées comme encastrées et toutes les autres surfaces sont libres. Pour les conditions aux limites électriques, un potentiel nul a été affecté à l'interface entre l'électrode inférieure et la couche active piézoélectrique ; quant à l'interface entre la couche active piézoélectrique et l'électrode supérieure, elle est affectée à un potentiel à ajuster en fonction du point de mesure considéré. Les conditions aux limites sont illustrées par les schémas figure 3.15.



Conditions aux limites électriques

Conditions aux limites mécaniques

Figure 3.15 : illustration des conditions aux limites utilisées

1.6.3 Utilisation des courbes de déflexion

La méthode de résolution utilisée est adaptée à des systèmes linéaires, ce qui n'est a priori pas le cas du PZT et plus généralement des matériaux ferroélectriques. En particulier, le comportement hystérétique n'est pas géré par le modèle. Il convient donc de faire une utilisation particulière des courbes expérimentales pour se ramener à des conditions linéaires. Pour cela, deux approches existent : l'approche dérivative et l'approche globale. Ces deux approches sont expliquées ci-après. Dans les deux cas, les portions de courbes considérées sont des retours, i.e. des portions allant des champs élevés vers un champ nul, cf. figure 3.16. Ce sont ces portions qui sont pertinentes d'un point de vue applicatif, où le matériau est généralement utilisé de façon unipolaire.

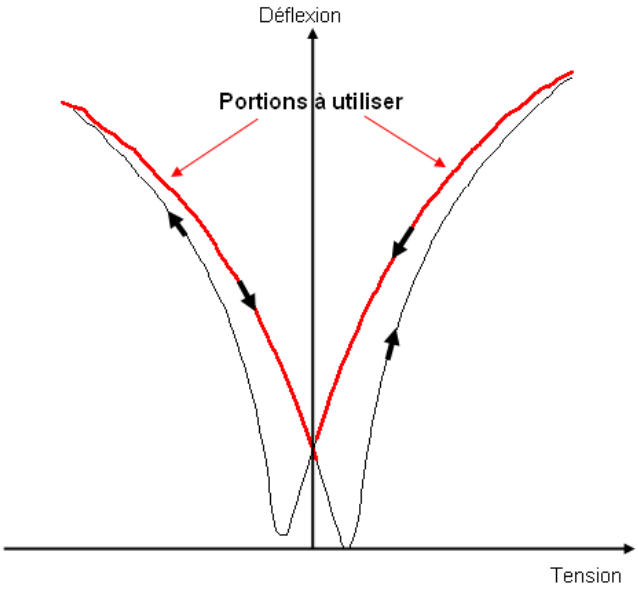
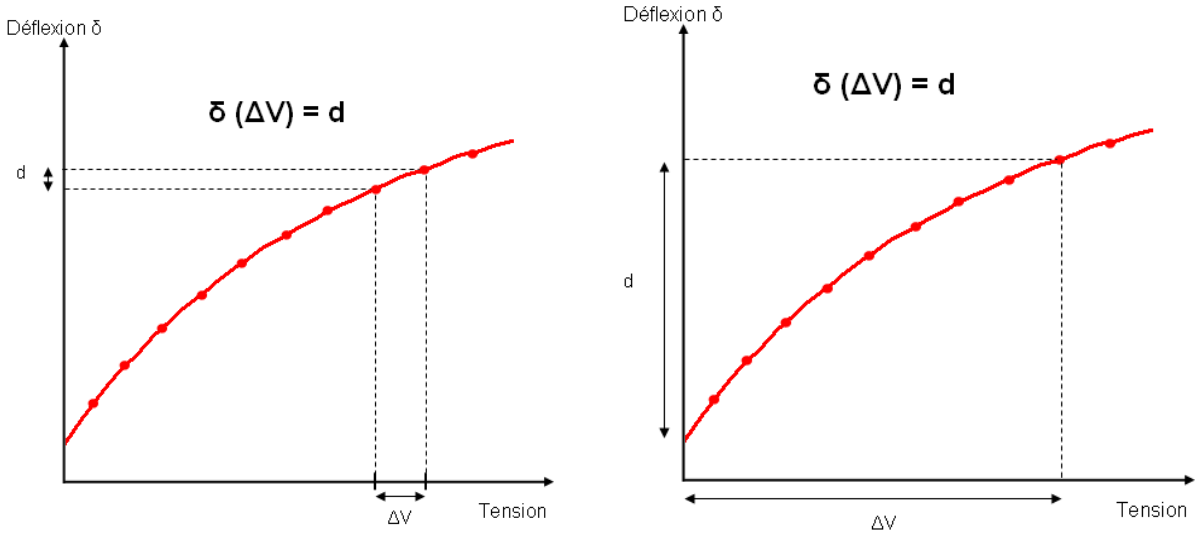


Figure 3.16 : portions à utiliser sur une courbe de déflexion type dans le cas d'un actionneur excité de façon unipolaire



Approche dérivative **Approche globale**

Figure 3.17 : approches permettant d'utiliser les courbes sur des portions linéaires

Dans le cas d'un dispositif linéaire, le coefficient piézoélectrique correspond à la pente de la courbe de déflexion –approche dérivative-, mais également à la déflexion obtenue pour une tension donnée –approche globale-. Dans le cas d'un dispositif non linéaire, il convient de distinguer les deux approches. Chacune des deux approches peut être pertinente selon le domaine applicatif. Pour une application ou des variations continues sont requises, comme une capacité MEMS à entrefer variable, l'approche dérivative est la plus appropriée. Pour une application type « tout ou rien », comme un interrupteur ou une micropompe, l'approche globale est la plus appropriée. Par ailleurs, l'approche globale est la plus intuitive, puisque le coefficient $e_{31,eff}$ est une fonction croissante du champ électrique. Par conséquent, c'est l'approche globale qui a été choisie : sauf précision du contraire, le $e_{31,eff}$ correspondra donc à l'approche globale.

Par ailleurs, les courbes expérimentales sont bruitées à cause de l'erreur de mesure. Il est donc préférable de réaliser les calculs à partir de modèles analytiques plutôt que de courbes expérimentales. Ainsi, à chacune des courbes a été associé un polynôme de degré quatre, avec un coefficient de corrélation de plus de 0,998. Le modèle analytique de la portion positive de la courbe de l'échantillon compensé en gradient est présenté figure 3.18.

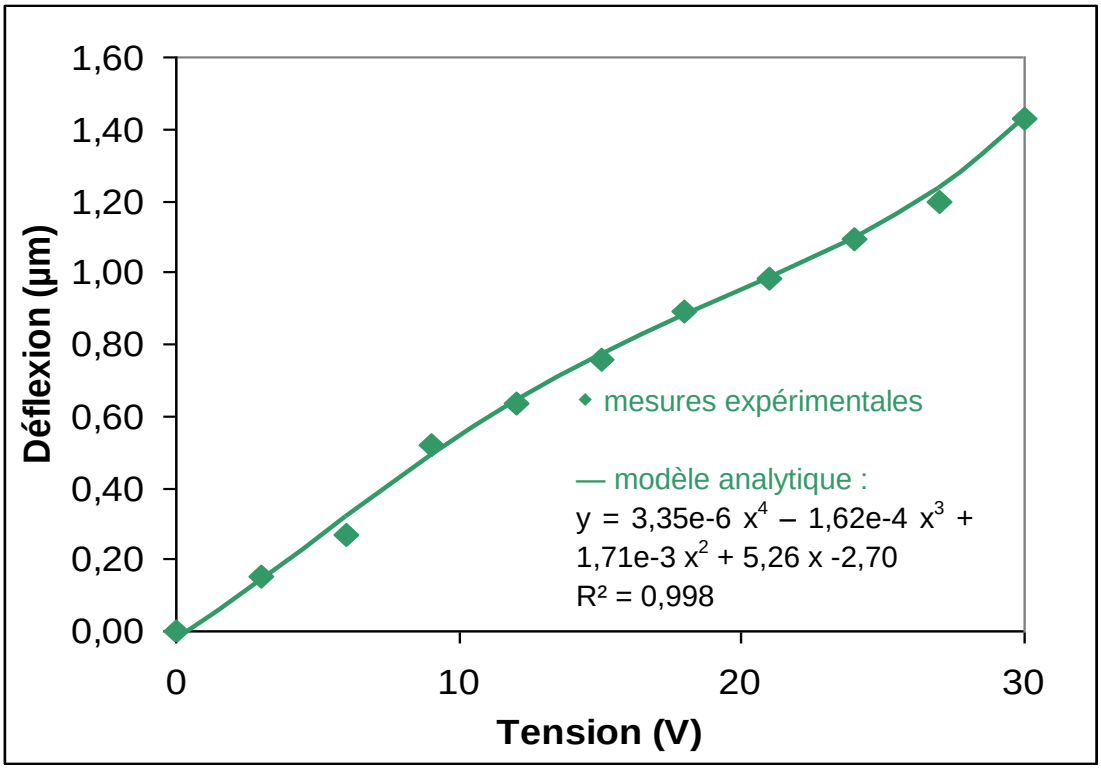


Figure 3.18 : modèle analytique de la courbe de déflexion de l'échantillon compensé en gradient

Ainsi, les simulations ont été réalisées pour les membranes avec et sans gradient de composition.

1.6.4 Résultats et discussions

Ces simulations ont permis de tracer le coefficient $e_{31,eff}$ en fonction du champ électrique appliqué pour la membrane avec gradient et celle compensée en gradient. Les courbes correspondantes sont représentées figure 3.19.

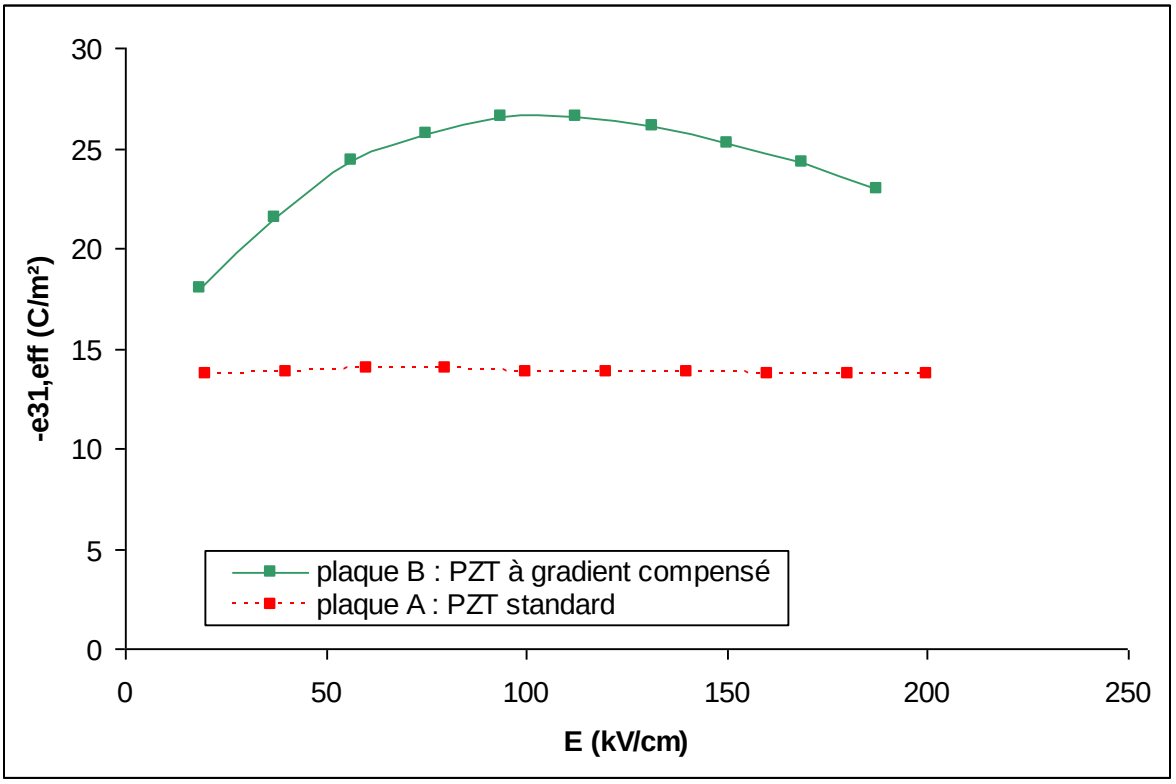


Figure 3.19 : coefficient $e_{31,eff}$ en fonction du champ électrique appliqué

D'après les courbes présentées figure 3.19, pour l'échantillon avec gradient, les mesures diélectriques mettent en évidence une dépendance en tension qui n'apparaît pas dans les mesures de déflexion. Sur cet échantillon, les mesures sont peu répétables et la déflexion chute avec le temps. En outre, la partie droite du cycle du graphique présenté figure 3.11 met en évidence une chute de 33% de la déflexion maximale mais aucune dégradation visible de l'aspect de la membrane. Comme la masse est contactée via une capacité série, il est possible que cette capacité se charge pendant les mesures, réduisant le champ réel aux bornes de la membrane à mesurer. Ceci pourrait expliquer l'absence de dépendance en champ constatée sur le PZT avec gradient. Ce phénomène n'a pas été observé sur les membranes sans gradient, sur laquelle des cycles ont été réalisés avec une variation de moins de 5% sur la déflexion à champ maximal, sur trois dispositifs différents. Ainsi, ces mesures diélectriques confirment les mesures de déflexion effectuées sur l'échantillon sans gradient et laissent penser que pour l'échantillon avec gradient la dépendance en champ électrique est sous-estimée.

D'après les résultats présentés figure 3.19, le PZT compensé en gradient présente un $e_{31,eff}$ plus élevé que le PZT standard et ce quel que soit le champ électrique appliqué. Les résultats qu'avaient présentés Calame et al. pour des champs faibles sont donc également vérifiés à champ élevé et donc dans des conditions réelles d'actionnement, ce qui confirme l'intérêt applicatif du PZT compensé en gradient. Par ailleurs, les valeurs à faible champ sont de -14 C/m² et -18 C/m² environ pour du PZT avec et sans gradient respectivement, ce qui correspond aux valeurs présentées dans la littérature [Muralt 2006], [Calame 2007]. A fort champ, le coefficient $e_{31,eff}$ atteint la valeur de -27 C/m², ce qui correspond à la valeur maximale présentée dans la littérature, qui correspond à du PMN-PT épitaxié et mesuré sous champ [Baek 2011]. Par ailleurs, on remarque que le $e_{31,eff}$ dépend fortement du champ appliqué pour le PZT compensé en gradient, alors que pour du PZT standard, la courbe est quasiment constante. Enfin, la valeur maximale du $e_{31,eff}$ sur le PZT compensé en gradient est de -27 C/m² pour un champ de 100 kV/cm ; cette valeur élevée de $e_{31,eff}$ confirme l'intérêt

applicatif du PZT compensé en gradient. Le tableau t3.1 dresse l'état de l'art des actionneurs pérovskites en couche mince.

Référence	Matériau	Champ<Coercitif	Champ>Coercitif	
		$e_{31,eff}$ (C/m²)	d_{31} (pm/V)	$e_{31,eff}$ (C/m²)
[Calame 2007]	PZT sol gel compensé en gradient	-17,7	-	-
[Fuji 2007]	PZT obtenu par pulvérisation	-	-150	-
[Okumura 2010]	PZT obtenu par sol-gel	-	-170	-
[Baek 2011]	PMN-PT épitaxié	-	-	-27 +/-3
Ce travail [Abergel 2011] [Abergel 2012]	PZT sol gel compensé en gradient	-18 +/- 2	-200 +/- 20	-27 +/- 3

Tableau t3.1 : état de l'art des actionneurs pérovskites en couches minces

Pour des mesures subcoercitives comme pour les mesures sous champ, les valeurs d_{31} et $e_{31,eff}$ correspondent à l'état de l'art pour des matériaux pérovskites en couche mince. En particulier, la valeur de $e_{31,eff}$ de -27 C/m² mesurée sous champ correspond quasiment à la valeur théorique maximale selon Setter et al. [Setter 2006]. Cette valeur théorique maximale a donc été atteinte avec du PZT polycristallin, dont l'intégration est significativement plus simple que celle du PZT monocristallin [Yin 2012].

Cette étude a donc mis en évidence une nette augmentation des propriétés piézoélectriques lorsque le gradient de composition est atténué. Le fait de choisir un ratio [Zr]/[Zr]+[Ti] de 52 % combiné à cette atténuation de gradient de composition permet donc de confiner le PZT dans la phase morphotropique en supprimant les excursions néfastes dans les phases tétragonale et rhomboédrique seules. L'intérêt applicatif d'utiliser du PZT compensé en gradient ayant été confirmé par ces valeurs de $e_{31,eff}$ élevées – environ -18 C/m² à champ nul et -27 C/m² à 100 kV/cm-, le paragraphe suivant se propose de poursuivre la comparaison entre le PZT standard et le PZT compensé en gradient. Pour cela, une comparaison de ces deux matériaux en termes de mouvements de parois de domaines a été réalisée et est présentée ci-après.

1.7 Etude des mouvements de parois de domaines

Comme tout matériau ferroélectrique, le PZT possède deux états rémanents de polarisation, correspondant à deux positions d'équilibre stables pour le cation Zr ou Ti. Un domaine correspond alors à une zone dans laquelle toutes les mailles présentent le même état de polarisation. La frontière entre deux domaines contigus est appelée paroi de domaine. L'application d'un champ a pour conséquence de renverser la polarisation de certaines mailles du matériau et donc de modifier la taille de certains domaines, ce qui revient à déplacer des parois de domaines. Ce paragraphe porte sur l'étude de ces mouvements de parois de domaines, sur du PZT avec et sans gradient de composition.

1.7.1 Mouvements de parois de domaines

1.7.1.1 Contributions intrinsèque et extrinsèque d'un matériau

Dans un matériau idéal monodomaine, l'effet piézoélectrique correspond uniquement à un effet de déplacement du cation Zr ou Ti par rapport au barycentre des charges négatives. Cet effet est appelé effet intrinsèque. Dans un matériau réel, un effet de basculement de polarisation et donc de mouvement de parois de domaines s'ajoute au premier effet : cette contribution est qualifiée d'extrinsèque. Deux techniques permettent de figer les parois de domaines afin de bloquer la contribution extrinsèque et ainsi observer la contribution intrinsèque seule. La première consiste à porter l'échantillon à une température proche de 0 K [Ang 2004] et la seconde consiste à exciter le matériau à une fréquence supérieure à la fréquence de relaxation des parois de domaines, qui est de l'ordre du GHz [Defaÿ 2009]. Dans ces deux études, une chute de la constante diélectrique est observée lorsque les parois de domaines sont bloquées, c'est-à-dire lorsque le matériau est privé de sa contribution extrinsèque.

1.7.1.2 Théorie de Rayleigh

En 1942, Louis Néel [Néel 1942] a proposé un calcul permettant de décrire le comportement de matériaux ferromagnétiques. Ce calcul se base sur l'hypothèse d'une répartition aléatoire de défauts dans le matériau, qui constituent des « centres de blocage » de domaines. Dans ces conditions, le comportement du matériau peut être décrit par la loi de Rayleigh : pour un matériau ferromagnétique excité par un champ magnétique sinusoïdal d'amplitude croissante H_0 inférieure au champ coercitif, l'induction B et la perméabilité μ s'expriment comme suit :

$$B = \mu_{init} H_0 + \alpha H_0^{\ 2} \qquad \text{(E.3.8)}$$

$$\mu = \mu_{init} + \alpha H_0 \qquad \text{(E.3.9)}$$

Le terme μ_{init} correspond aux contributions intrinsèque et extrinsèque réversible, tandis que le terme αH_0 correspond à une contribution extrinsèque irréversible. Le fait d'appliquer un champ permet donc de libérer des domaines initialement bloqués par des défauts.
Damjanovic et al. [Damjanovic 1996] ont par la suite mis en évidence une analogie de ce comportement avec celui des matériaux ferroélectriques, dans lesquels la relation entre le coefficient piézoélectrique d_{33} et la pression appliquée s'avère être affine également. Deux ans plus tard, Taylor et al. [Taylor 1998] montrent que l'approche classique, qui prévoit un comportement polynomial, ne permet pas d'expliquer les résultats observés expérimentalement, qui mettent en évidence un comportement affine.

Ainsi, dans des conditions de Rayleigh, c'est-à-dire sous un champ sinusoïdal subcoercitif d'amplitude croissante E_0, le coefficient piézoélectrique d_{33} et la permittivité diélectrique ε_r suivent les lois empiriques énoncées ci-dessous :

$$d_{33} = d_{33,init} + \alpha_d E_0 \qquad \text{(E.3.10)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{init} + \alpha_\varepsilon E_0 \qquad \text{(E.3.11)}$$

En pratique, les matériaux présentant les taux extrinsèques irréversibles α sont aussi ceux qui présentent les meilleures propriétés diélectriques et/ou piézoélectriques [Cueff 2011]. Cette étude se propose alors de comparer du PZT compensé en gradient à du PZT avec gradient en termes de mouvements de parois de domaines.

1.7.2 Comparaison du PZT avec et sans gradient

Les lois de Rayleigh ont été formulées pour décrire le comportement diélectrique (équation E.3.11) et le comportement piézoélectrique (équation E.3.10) d'un matériau ferroélectrique. Les couches de PZT avec et sans gradient ont donc été caractérisées électriquement puis mécaniquement, dans des conditions de Rayleigh, c'est-à-dire sous un champ électrique sinusoïdal subcoercitif d'amplitude E_0 croissante, comme représenté figure 3.20. Les échantillons utilisés sont des capacités non libérées réalisées à partir de l'empilement suivant : $Si/SiO_2/Pt/PZT/Ru$. L'électrode inférieure est laissée pleine plaque tandis que l'électrode supérieure est gravée en motifs carrés de 500 µm de côtés.

Figure 3.20 : schéma du montage utilisé

1.7.2.1 Mesures diélectriques

Une source de tension Keithley 2420 a été utilisée pour appliquer un champ électrique sinusoïdal aux capacités de PZT, lesquelles sont mesurées par un impédancemètre Agilent 4284A. Les mesures ont été réalisées à une fréquence de 1 kHz avec une tension continue nulle. L'amplitude du champ d'excitation a été incrémentée de 0,1 à 30 kV/cm, par pas de 0,1 kV/cm. Ces mesures ont permis d'extraire la permittivité relative du film, en utilisant l'expression de capacité planaire :

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \qquad \text{(E.3.12)}$$

où C désigne la capacité, d l'épaisseur de la couche, S la surface de la capacité et ε_0 la permittivité du vide.

Ainsi, la permittivité a été tracée en fonction de l'amplitude E_0 du champ pour chacun des deux échantillons. Pour s'affranchir d'effets de première polarisation, le cycle de tension a été appliqué deux fois de suite. Les courbes présentées correspondent au second cycle. Les résultats correspondants sont présentés figure 3.21.

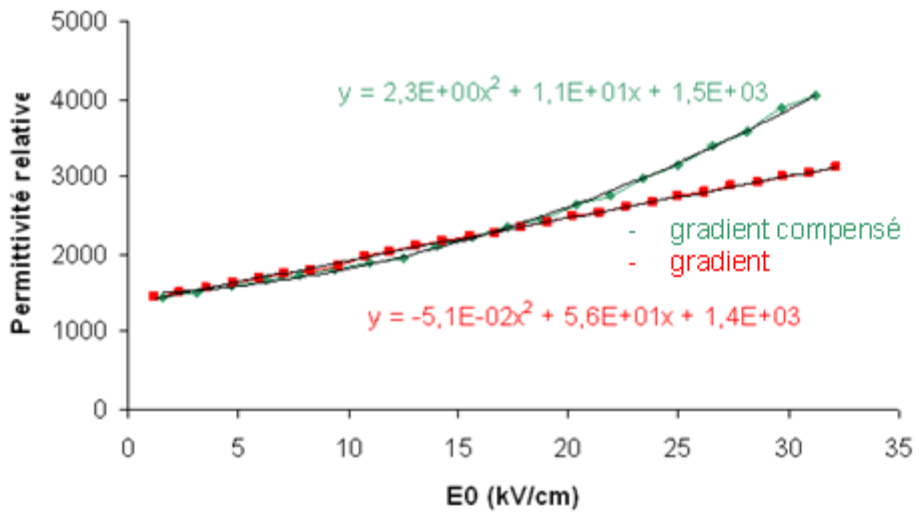


Figure 3.21 : permittivité relative en fonction de l'amplitude du champ électrique, pour du PZT avec et sans gradient.

Comme observé dans la littérature [Taylor 1998], [Damjanovic 1996], l'échantillon avec gradient de composition voit sa permittivité varier linéairement en fonction du champ appliqué, conformément à la loi de Rayleigh. On notera que le matériau étudié par Taylor et al. était également déposé par voie sol-gel et présentait donc a priori un gradient de composition. Or l'échantillon compensé en gradient présente un comportement significativement différent, avec une loi quadratique.

On se propose à présent de chercher une loi théorique, basée sur la thermodynamique, de comportement de la constante diélectrique en fonction du champ. Pour ce faire, on cherche à décomposer en série de Fourier la polarisation induite par un champ électrique sinusoïdal subcoercitif. Ce raisonnement s'appuie sur la théorie de Landau-Ginzburg-Devonshire. La théorie de Landau propose de décrire le comportement d'un système au voisinage d'une transition de phase. Elle permet d'exprimer la fluctuation énergétique L du système liée à un paramètre d'ordre Q, qui caractérise le déséquilibre du système :

$$L(Q) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{A_i}{i} Q^i \qquad \text{(E.3.13)}$$

En 1949, Devonshire [Devonshire 1949] applique cette théorie pour décrire les matériaux ferroélectriques au voisinage de la température de Curie, qui marque la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Dans ce cas, le paramètre d'ordre est la polarisation P. La pérovskite au-dessus de la transition de Curie étant cubique, la fonction L(P) est paire et ne s'exprime donc qu'en fonction de puissances paires de P. Il considère que cela reste vrai en-dessous de la température de Curie. On peut donc décrire la phase de moindre symétrie avec la même forme d'énergie libre. Par ailleurs, il postule que le premier coefficient est proportionnel à l'écart ($T-T_C$). L'équilibre à champ nul se traduit par l'annulation du terme dL/dP, ce qui donne :

$$E = A(T - T_C)P + BP^3 \qquad \text{(E.3.14)}$$

Dans notre cas, on cherche un développement en série de Fourier de la polarisation P. On se place dans des conditions de faible champ et en particulier $E<E_{coercitif}$. On note a, b, c et d les quatre premiers coefficients du développement limité de P(E) à l'ordre 3 :

$$P(E) = a + bE + cE^2 + dE^3 + o(E^3) \qquad \text{(E.3.15)}$$

Les équations (E.3.14) et (E.3.15) permettent de déterminer une expression analytique des coefficients a, b, c et d, dans le cas où $T<T_c$:

$$a = \frac{\sqrt{-AB(T-T_C)}}{B} \qquad \text{(E.3.16)}$$

$$b = \frac{-1}{2A(T-T_C)} \qquad \text{(E.3.17)}$$

$$c = \frac{3\sqrt{-AB(T-T_C)}}{8A^3(T-T_C)^3} \qquad \text{(E.3.18)}$$

$$d = \frac{B}{2A^3(T-T_C)^3} \qquad \text{(E.3.19)}$$

On considère un champ sinusoïdal subcoercitif, d'amplitude E_0 et de pulsation ω :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \qquad \text{(E.3.20)}$$

En utilisant l'équation (E.3.15), la polarisation s'exprime alors comme suit :

$$P = a + bE + cE^2 + dE^3 = a + bE_0 \sin(\omega t) + cE_0{}^2 \sin^2(\omega t) + dE_0{}^3 \sin^3(\omega t) \qquad \text{(E.3.21)}$$

En utilisant les formules de linéarisation, P se décompose en série de Fourier comme suit :

$$P = K_0 + K_1 E_0 \sin(\omega t) + K_2 E_0 \cos(2\omega t) + K_3 E_0 \sin(3\omega t) \qquad \text{(E.3.22)}$$

où les coefficients K_0, K_1, K_2 et K_3 sont exprimés ci-dessous :

$$K_0 = \frac{\sqrt{-AB(T-T_C)}}{B} + \frac{3\sqrt{-AB(T-T_C)}}{16A^3(T-T_C)^3} \qquad \text{(E.3.23)}$$

$$K_1 = \frac{-1}{2A(T-T_C)} + \frac{3B}{8A^4(T-T_C)^4} E_0{}^2 \qquad \text{(E.3.24)}$$

$$K_2 = \frac{-3\sqrt{-AB(T-T_C)}}{16A^3(T-T_C)^3}E_0 \qquad \text{(E.3.25)}$$

$$K_3 = \frac{-B}{8A^4(T-T_C)^4}E_0{}^2 \qquad \text{(E.3.26)}$$

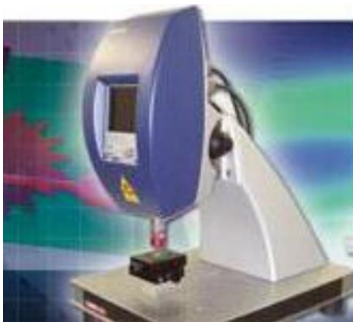
La permittivité correspond alors au terme K_1 :

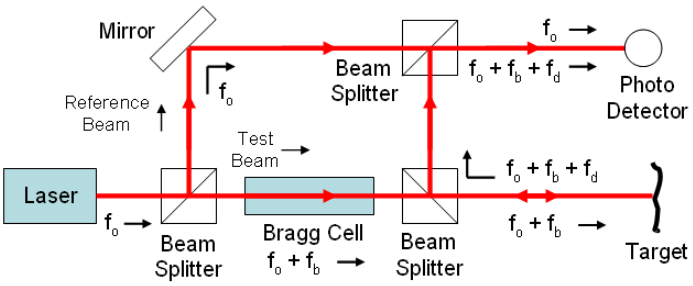
$$\varepsilon = \frac{-1}{2A(T-T_C)} + \frac{3B}{8A^4(T-T_C)^4}E_0{}^2 \qquad \text{(E.3.27)}$$

Ainsi, la permittivité varierait quadratiquement en fonction du champ électrique appliqué. Le PZT avec gradient de composition s'éloignerait donc de ce comportement théorique pour adopter un comportement proche de la loi empirique de Rayleigh, à cause de défauts qui provoqueraient un blocage des parois de domaines. Le fait de compenser ce gradient de composition permettrait alors d'obtenir un matériau dont le comportement diélectrique serait plus proche du comportement théorique. En particulier, les parois de domaines sont plus mobiles que dans le PZT avec gradient, probablement parce que le film présente moins de défauts. Cela confère au matériau sans gradient un comportement plus mou. Cette étude a donc permis de mettre en évidence une différence entre le PZT avec et sans gradient au niveau diélectrique. Afin de déterminer si ces mêmes différences sont observées sur le comportement piézoélectrique, le paragraphe suivant présente des mesures électromécaniques sur du PZT dans les conditions de Rayleigh.

1.7.2.2 Mesures électromécaniques

Afin d'évaluer en temps réel la déflexion des échantillons de PZT dans les conditions de Rayleigh, c'est-à dire sous un champ sinusoïdal subcoercitif d'amplitude croissante, des mesures ont été réalisées avec un vibromètre laser à effet Doppler. Comme présenté figure 3.22, le montage consiste à mesurer la vitesse de déplacement de la surface de l'échantillon en faisant interférer un faisceau laser de référence avec un faisceau cohérent avec le premier et réfléchi sur la surface de l'échantillon. Pour cela, le signal qui se réfléchit sur la surface de l'échantillon passe par une cellule de Bragg qui le module avec une fréquence f_b. Ainsi, si l'on note f_0 la fréquence du signal de référence et f_d la fréquence de vibration de la surface de l'échantillon, le signal de référence interfère avec un signal de fréquence $f_0 + f_b + f_d$. La fréquence du signal laser étant de l'ordre du térahertz, le photodétecteur n'est sensible qu'à un signal de fréquence $f_b + f_d$. Ainsi, le signal f_b joue le rôle de porteuse. Les signaux sont ensuite démodulés et on détermine l'amplitude et la fréquence de vibration de la surface de l'échantillon. Par intégration sur le temps, on obtient alors le déplacement de la surface de l'échantillon, et donc sa déflexion, en fonction du temps.





(a) (b)

Figure 3.22 : (a) photo [Polytech] et (b) schéma de fonctionnement d'un vibromètre laser à effet Doppler [Bogue 2010]

Pour effectuer ces mesures, deux plaques de Si/SiO_2/Pt/PZT/Ru ont été utilisées et l'électrode supérieure a été gravée sous forme de carrés de 500 µm de côté. Ils ont été placés sur une plaque aspirante et reliés à une source de tension Keithley 2420. La courbure du substrat n'est pas mesurée par un faisceau en face arrière : les mesures sont donc relatives et ne permettent pas de mesurer un coefficient d_{33} de manière absolue. Les capacités avec et sans gradient ont été soumises à un champ alternatif à une fréquence de 1 kHz avec une amplitude allant de 0,1 à 30 kV/cm. La vitesse de vibration des échantillons en réponse au champ d'excitation a été mesurée et le déplacement de la surface de l'échantillon a été déduit. Ainsi, pour chacun des échantillons, le déplacement de la surface de l'échantillon a été tracé en fonction de l'amplitude du champ appliqué. Les courbes correspondantes sont présentées figure 3.23.

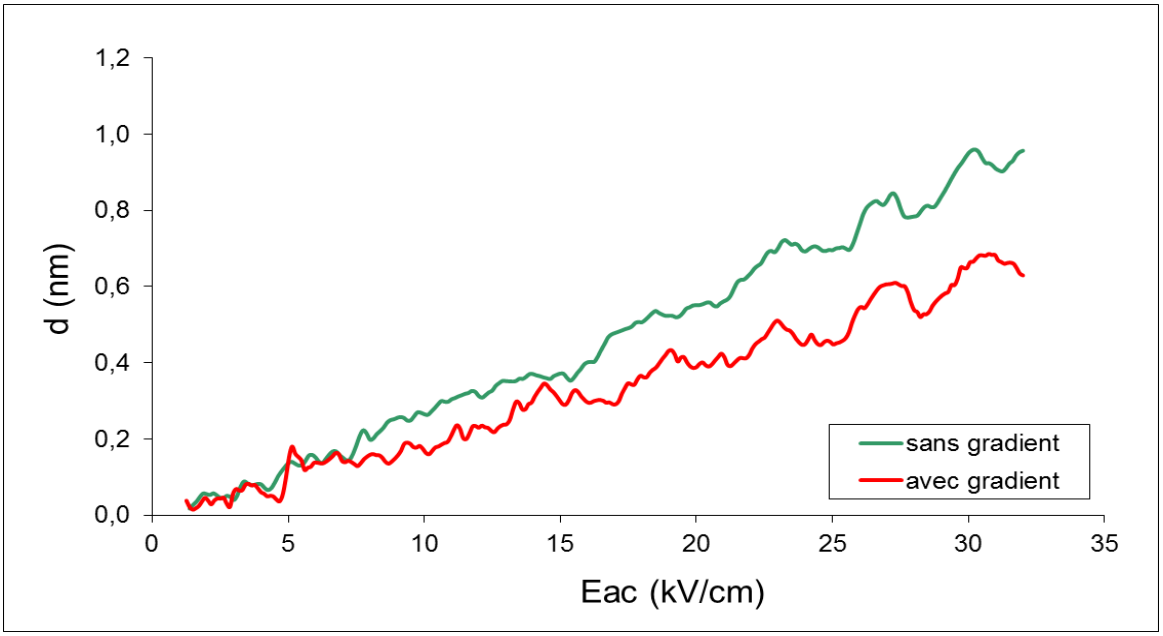


Figure 3.23 : déplacement de la surface des échantillons avec et sans gradient en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué.

Les mesures présentées figure 3.23 ont été modélisées par des polynômes de degré cinq et ont permis de tracer, pour chacun des échantillons, l'évolution du coefficient d_{33} en fonction du champ. Les courbes correspondantes sont présentées figure 3.24.

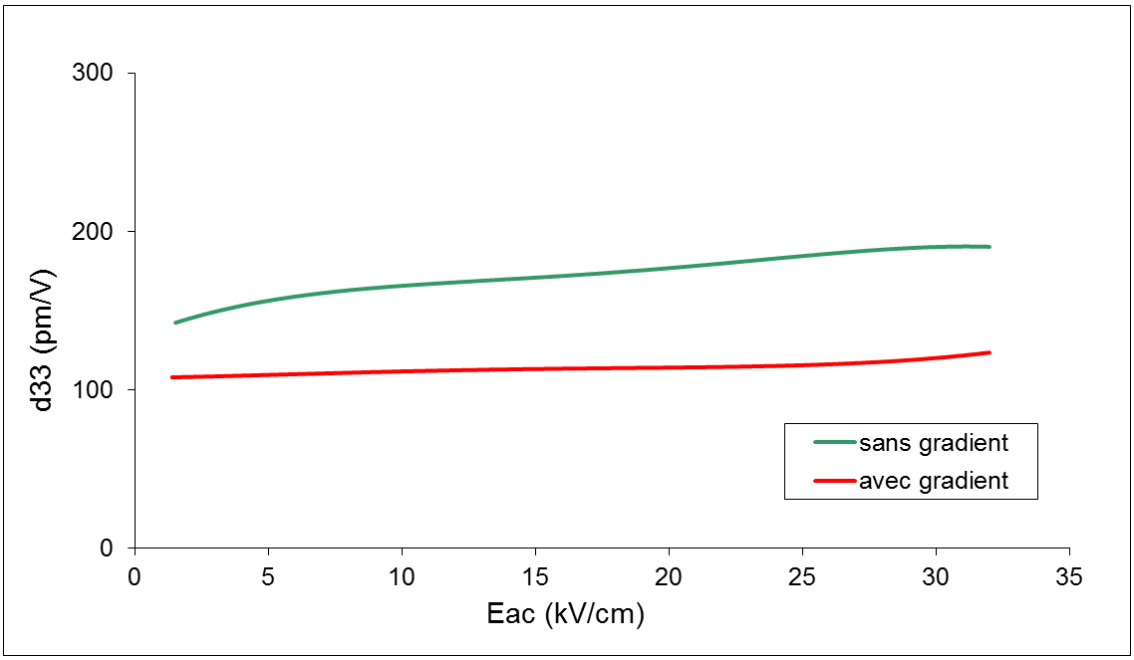


Figure 3.24 : coefficient d_{33} en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué.

Comme présenté figure 3.24, pour les deux types de PZT, le coefficient piézoélectrique d_{33} varie linéairement en fonction de l'amplitude du champ électrique appliqué. Ainsi, contrairement aux mesures diélectriques, les mesures mécaniques ne font pas apparaître de comportement quadratique pour le PZT compensé en gradient. L'échantillon avec gradient comme celui sans gradient auraient tous deux un comportement suivant la loi de Rayleigh. Le basculement de domaines serait donc bloqué à cause de défauts. Or une paroi à 180° ne peut pas avoir d'effet mécanique car elle se déplace perpendiculairement au plan des couches. Seules les parois non 180° ont un effet mécanique lorsqu'elles se déplacent. Ainsi, le basculement de domaines 180° a un effet important sur les mesures diélectriques tandis que pour l'effet piézoélectrique, le basculement des domaines non 180° est prédominant. Cela signifierait que la compensation du gradient a permis de débloquer les domaines à 180° mais pas les domaines ferroélastiques. L'exacerbation des propriétés piézoélectriques du PZT sans gradient serait alors due à un effet irréversible plus fort que sur le PZT avec gradient. Même si les domaines ferroélastiques restent bloqués par des défauts, la contribution des domaines serait plus élevée.

2 Etude en température

2.1 Influence de la température sur les propriétés piézoélectriques

L'intérêt de confiner le PZT dans la zone morphotropique a été confirmé dans le paragraphe précédent. On se propose à présent d'évaluer l'intérêt de travailler au voisinage de la transition de Curie, où les profils d'énergie libre sont aplatis, ce qui faciliterait l'extension du vecteur polarisation et exacerberait les propriétés diélectriques et/ou piézoélectriques [Damjanovic 2010]. En effet, des mesures diélectriques sur des matériaux massifs montrent une forte augmentation de la constante diélectrique au voisinage de la température de Curie [Shaw 1999]. Cependant, le caractère ferroélectrique du PZT rend les mesures piézoélectriques directes plus difficiles à réaliser en température : en effet, le matériau se dépolarise avec l'activation thermique si les mesures ne sont pas réalisées sous champ

[Rossel 2013]. Le coefficient piézoélectrique mesuré risque ainsi d'être très faible, ce qui ne rend pas compte des propriétés réelles du matériau. Ce paragraphe présente alors des mesures diélectriques puis des mesures piézoélectriques sous champ au voisinage de la transition de Curie.

2.2 Mesures diélectriques en température

Des mesures diélectriques ont été réalisées sur échantillons Si/SiO_2/Pt/PZT/Pt non libérés, dont l'électrode supérieure de platine a été gravée sous forme de carrés de 500 µm de côté. Les échantillons avec et sans gradient ont été mesurés à l'impédancemètre Agilent 4284A. En délivrant une tension alternative aux bornes du dispositif à caractériser et en mesurant le courant généré, l'impédancemètre permet de mesurer l'impédance complexe du dispositif. Dans cette étude, le matériau piézoélectrique a été modélisé par une capacité C en parallèle d'une conductance de fuite G à partir desquels sont extraites respectivement la permittivité ε_r et la tangente de perte tan (δ) du matériau testé, via les formules suivantes :

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \qquad \text{(E.3.28)}$$

où d, ε_0 et S représentent respectivement l'épaisseur de PZT, la permittivité du vide et la surface de la capacité.

$$\tan(\delta) = \frac{G}{2\pi f C} \qquad \text{(E.3.29)}$$

où f représente la fréquence de mesure.

Or G et 2πfC sont respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'admittance mesurée.

Les mesures ont été réalisées sur l'échantillon compensé en gradient à 50 kHz avec une tension d'excitation de 0,1 V pour des températures allant de la température ambiante à 500 °C. Les résultats sont présentés figure 3.25.

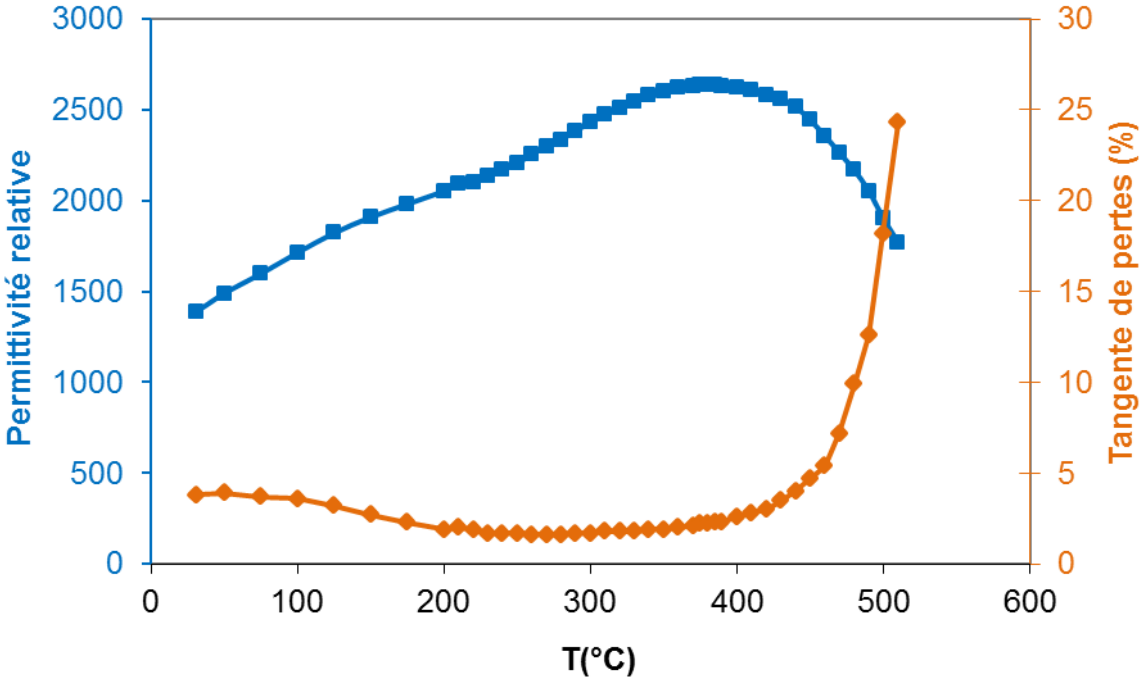


Figure 3.25 : permittivité relative et pertes diélectriques d'une capacité de PZT compensé en gradient en fonction de la température de mesure

La courbe de permittivité présente un maximum vers 370 °C, ce qui correspond à la valeur théorique de la transition de Curie d'un PZT avec un ratio x = [Zr]/([Zr] + [Ti]) de 52%, d'après le diagramme de phase présenté par Noheda et al. [Noheda 2000]. La permittivité atteint alors la valeur de 2640, soit près du double de la valeur à température ambiante. Par ailleurs, les pertes diélectriques diminuent en fonction de la température entre 30 et 280 °C, pour atteindre la valeur de 1,6% à 280°C. Ainsi, sur une plage allant de 200 à 360°C, les pertes diélectriques sont inférieures à 2%, soit celles du Titanate de Baryum Strontium BST, matériau habituellement utilisé pour les capacités à haute densité de stockage. Or pour ces applications, le BST souvent préféré au PZT pour ses pertes diélectriques plus faibles -2% contre 5% environ- mais la permittivité du BST n'est que de 300. Le facteur de mérite du PZT $\varepsilon_r/\tan(\delta)$ augmente significativement avec la température : il passe de $3{,}65.10^4$ à 31°C à $1{,}46.10^5$ à 280 °C. Ainsi, autour de 300°C, le PZT serait un matériau diélectrique intéressant pour les applications de capacités à haute densité. Comme discuté dans le dernier paragraphe de ce chapitre, il est possible de modifier le diagramme de phase d'un matériau en insérant des dopants et donc potentiellement d'abaisser sa température de Curie.

Par ailleurs, les mêmes mesures ont été effectuées sur du PZT avec gradient de composition, cf. figure 3.26. Si cet essor de propriétés diélectriques reste observable sur du PZT avec gradient, il est nettement moins marqué. A température ambiante, les permittivités des films avec et sans gradient sont presque les mêmes, mais à 370°C, une différence de 13% est mesurée en faveur du PZT sans gradient. Le fait de compenser le gradient de composition a donc également eu un effet positif sur les propriétés diélectriques du PZT.

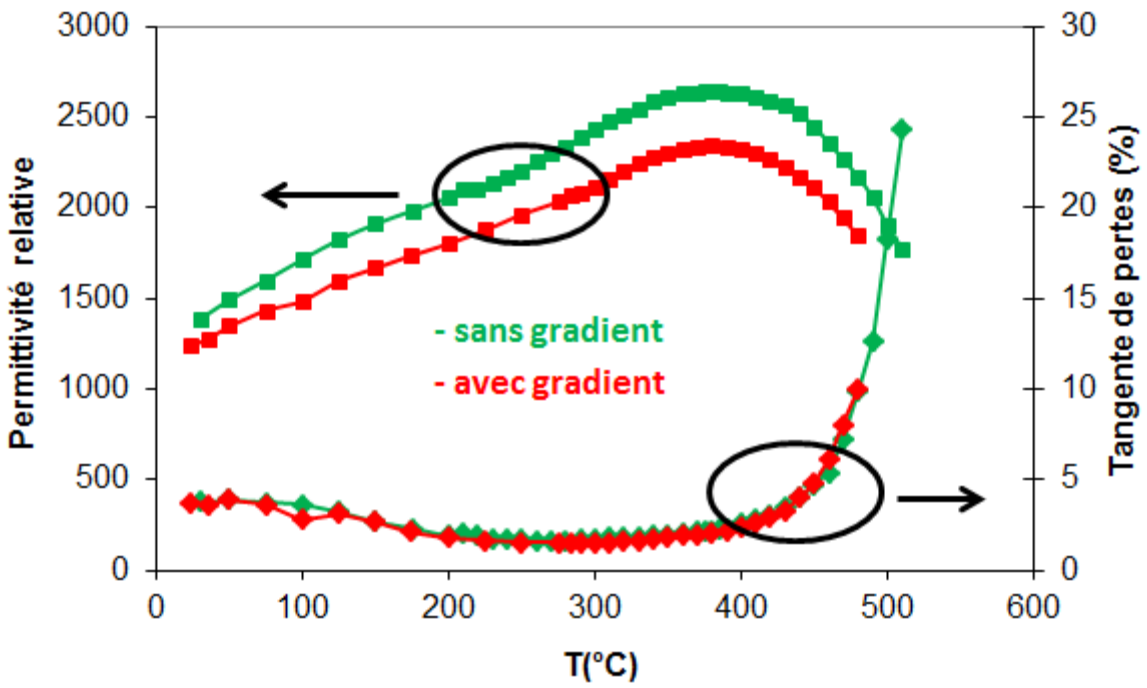


Figure 3.26 : évolution de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température de PZT avec et sans gradient.

2.3 Mesures de résonance et extraction de coefficients piézoélectriques

Il s'agit à présent d'évaluer les propriétés piézoélectriques du PZT en fonction de la température et en particulier au voisinage de la transition de Curie. Les mesures directes hors champ ne sont pas adaptées pour des mesures en température car l'activation thermique tend à dépolariser le matériau macroscopiquement, en permettant aux dipôles de basculer aléatoirement. Le coefficient piézoélectrique mesuré serait alors faible et ne rendrait pas compte des réelles propriétés de l'actionneur. Il convient donc de réaliser des mesures dans des conditions d'utilisation de l'actionneur, c'est-à-dire sous champ. L'équipement de mesure de déflexion statique ne permettant pas de réaliser de mesures en température, l'approche proposée consiste à caractériser les membranes en tant que résonateurs afin d'évaluer leurs coefficients de couplage.

2.3.1 Principe de la mesure

Du formalisme piézoélectrique découle la formule suivante [IEEE1987] :

$$k_{31}^{2} = \frac{e_{31}^{2}}{c_{31}^{E}\varepsilon_{33}^{S}} \qquad \text{(E.3.30)}$$

où k_{31}^{2} représente le coefficient de couplage du matériau, ε_{33} sa permittivité et c_{31}^{E} représentant un terme de raideur mécanique.

Cette relation permet donc d'évaluer le coefficient e_{31} du matériau comme suit :

$$e_{31}^{2} = c_{31}^{E}\,\varepsilon_{33}^{S}\,k_{31}^{2} \qquad \text{(E.3.31)}$$

Le coefficient piézoélectrique e_{31} dépend donc de trois termes : c_{31}^E, ε_{33}^S et k_{31}^2.

Pour un mode de flexion, des calculs énergétiques [Dubois 1998] montrent que le coefficient k_{31}^2 est proportionnel au coefficient de couplage du mode considéré :

$$k_{31}^2 = \xi k^2 \qquad \text{(E.3.32)}$$

où ξ est un terme dépendant de paramètres mécaniques de raideur de la structure. Comme nous le verrons plus loin, la fréquence de résonance du mode de flexion est quasiment constante. On considère alors que ce coefficient ξ est indépendant de la température.

Le terme c_{31}^E correspond à un terme de raideur mécanique. Or la fréquence de résonance de la structure est proportionnelle à la racine carrée de la raideur. Comme nous le verrons plus loin, la fréquence de résonance varie peu en fonction de la température, ce qui permet de considérer que le terme c_{31}^E est quasiment constant en fonction de la température.

En ce qui concerne le terme ε_{33}^S, il peut aisément se déduire des mesures d'impédance présentées ci-après, puisque la permittivité est proportionnelle à la partie imaginaire de l'admittance complexe. Ainsi, les variations du coefficient piézoélectrique e_{31} peuvent être déduites de mesures d'impédance, qui feront l'objet de cette étude. Afin d'identifier les différents modes de résonance du dispositif, une étude à température ambiante a d'abord été menée.

2.3.2 Caractérisation fréquentielle à température ambiante

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur des membranes SiO_2/Si/SiO_2/Pt/PZT/Ru, réalisées à partir du procédé décrit paragraphe 1. Afin de stabiliser l'électrode de ruthénium et éviter tout risque de dégagement de RuO_4, l'échantillon a été préalablement recuit sur plaque chauffante à 400°C pendant 30 minutes sous hotte aspirante. Afin d'éviter de superposer plusieurs modes, ce qui rendrait l'interprétation des courbes difficile, le rapport longueur/largeur des dispositifs a été choisi élevé et non entier. Les dimensions théoriques de la membrane sont 1000 * 300 µm². Le dispositif considéré est représenté figure 3.27 en vue en coupe dans le sens de la longueur.

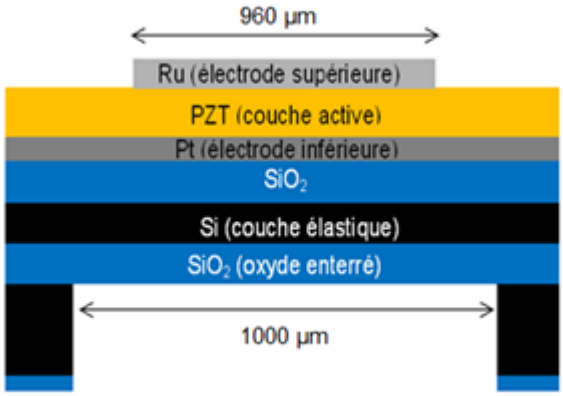


Figure 3.27 : schéma de la membrane mesurée en température

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre Agilent 4294A avec un balayage en fréquence, sous une tension continue de 10 V et une tension d'excitation de 0,1 V. L'impédance a alors été mesurée en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de température. A température ambiante, des mesures ont été effectuées pour des fréquences allant de 100 à 800 kHz. Les courbes correspondantes sont présentées figure 3.28.

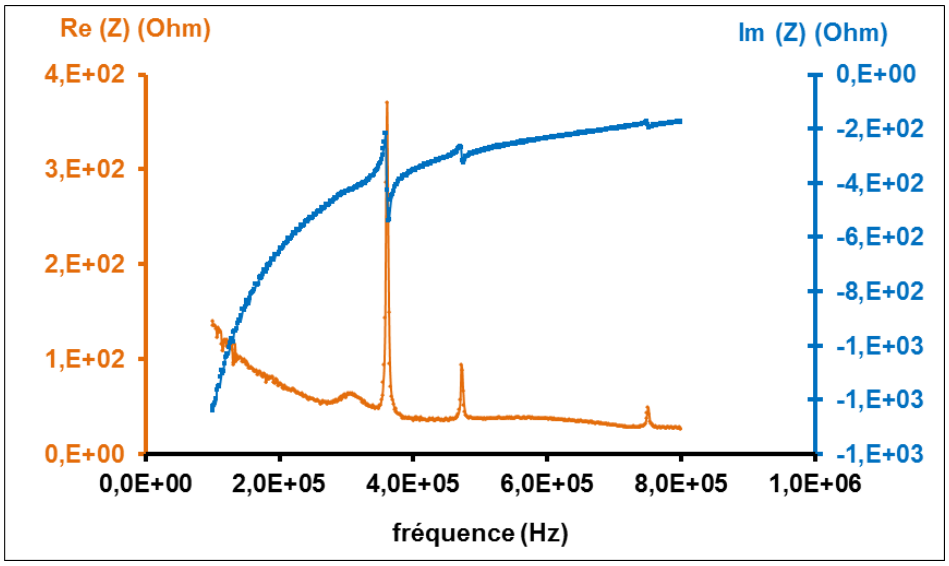


Figure 3.28 : parties réelle et imaginaire de l'impédance de la membrane de PZT en fonction de la fréquence à 26°C

Ces mesures d'impédance complexe ont permis d'extraire la partie réelle de l'admittance et celle de l'impédance, dont les maxima correspondent respectivement à une résonance et une antirésonance. Les courbes correspondantes sont présentées figure 3.29.

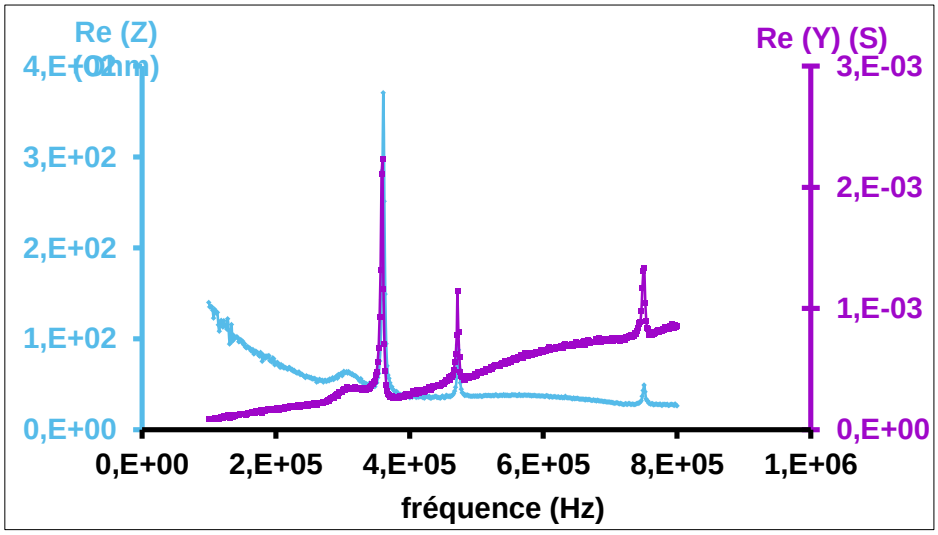
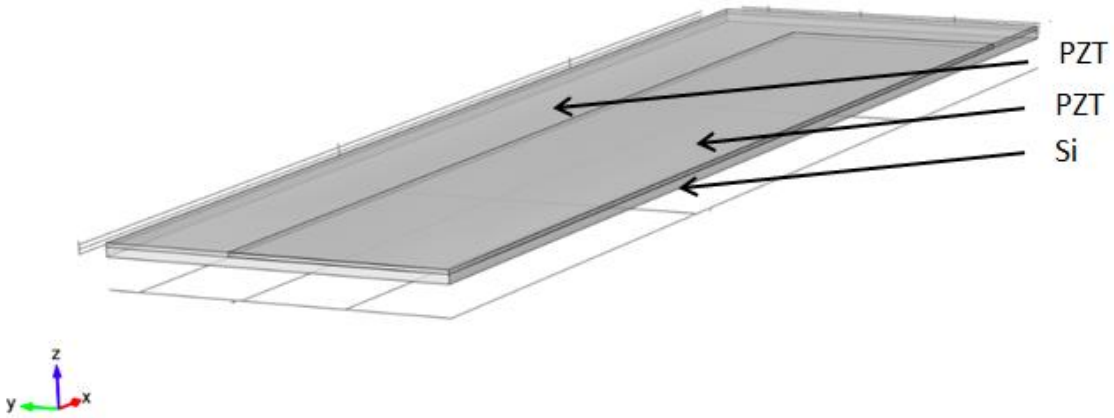


Figure 3.29 : parties réelles de l'impédance et de l'admittance de la membrane de PZT en fonction de la fréquence à 26°C

D'après les courbes présentées figure 3.29, trois phénomènes de résonance sont observés à 360, 470 et 750 kHz. Afin de vérifier la présence de ces résonances et d'identifier les

modes, la structure a été modélisée par éléments finis. La structure a été modélisée en trois dimensions par un empilement de deux couches, comprenant le silicium et le PZT. Pour éviter d'avoir à dessiner les électrodes, qui imposeraient un maillage très fin, la couche de PZT a été séparée en deux zones, l'une étant soumise à une tension et l'autre laissée libre. Pour simplifier les calculs, seul un quart de la membrane a été dessiné, le comportement de la structure entière se déduisant par symétrie axiale. Le schéma correspondant est représenté figure 3.30.

(a)



(b)

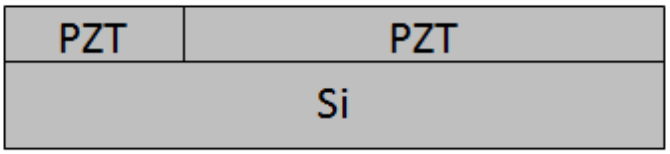


Figure 3.30 : schéma de la membrane (a) en perspective (b) en coupe

On considère que le PZT a un module d'Young de 80 GPa et un coefficient de Poisson de 0,39. Les conditions aux limites sont illustrées figure 3.31. L'interface entre le silicium et le PZT est connectée à la masse, la face supérieure du premier bloc du PZT est laissée libre et celle du second bloc est mise sous tension. En ce qui concerne les conditions aux limites mécaniques, deux faces latérales de la membrane sont encastrées et une condition de symétrie axiale est imposée aux deux autres. Toutes les faces horizontales sont libres.

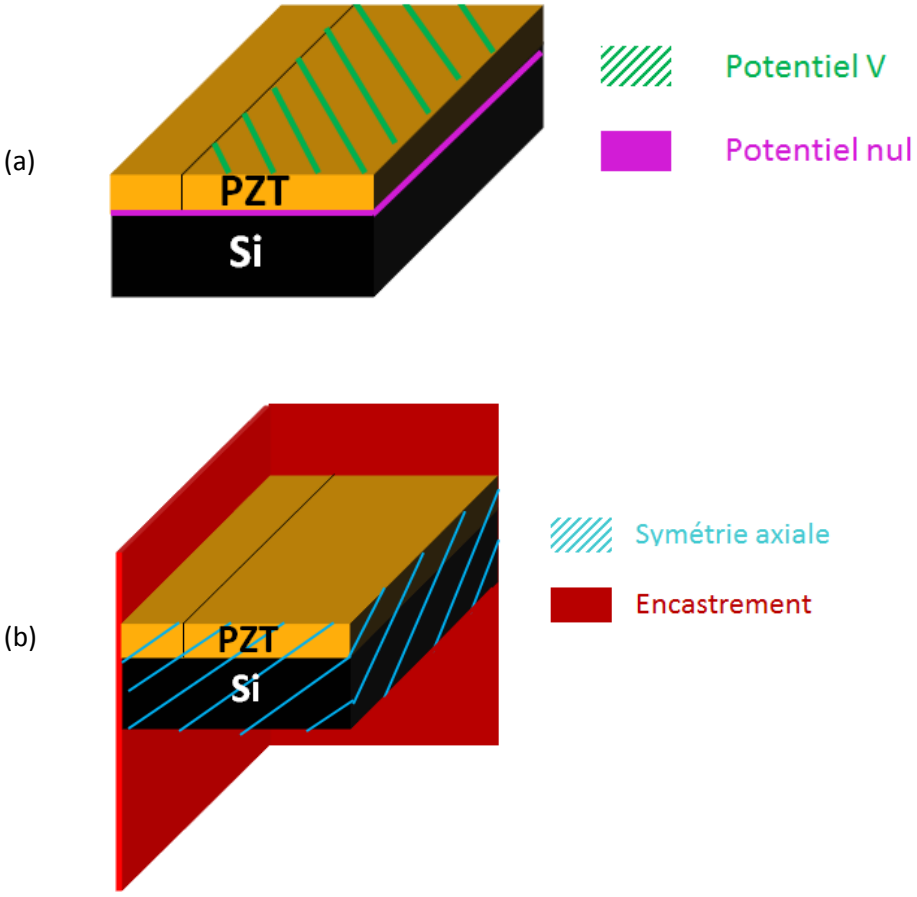
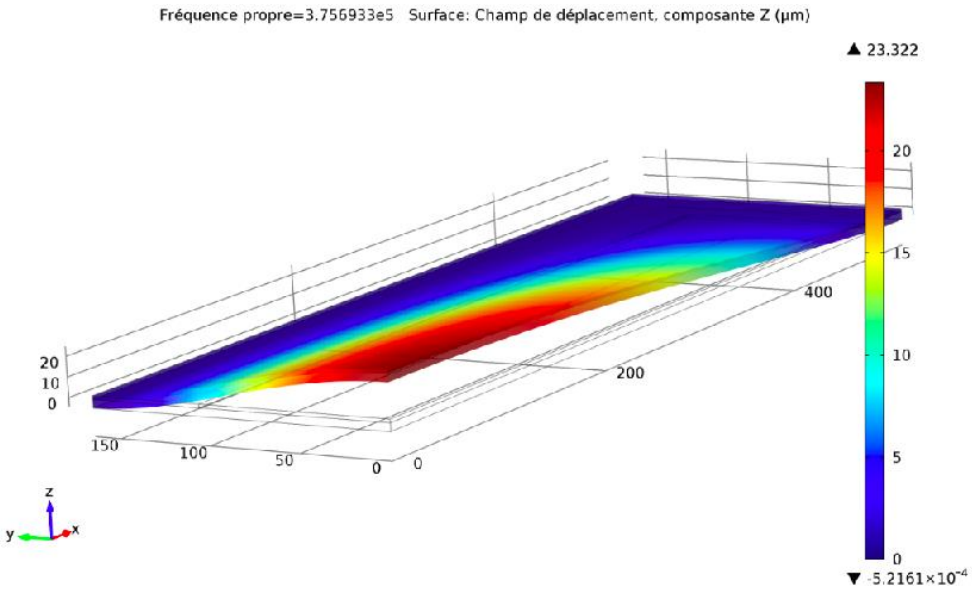


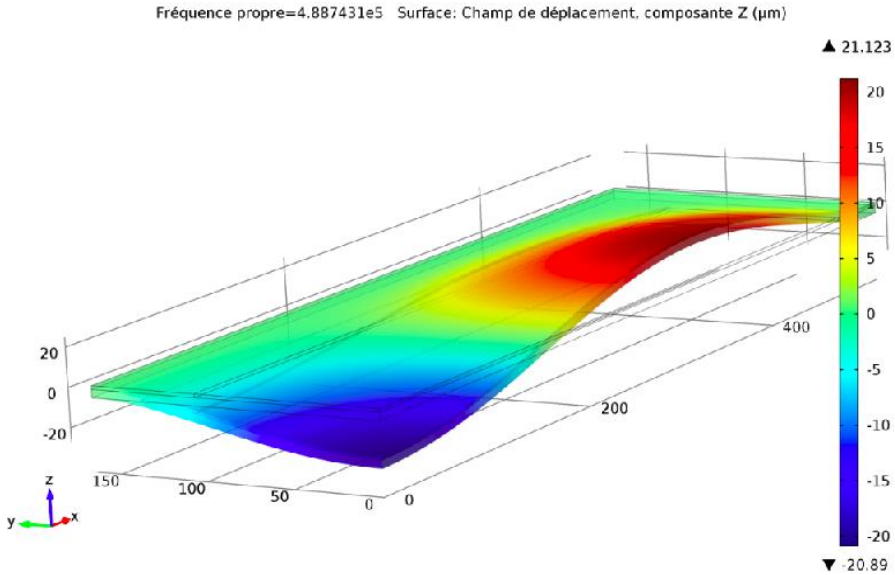
Figure 3.31 : illustration des conditions aux limites (a) électriques et (b) mécaniques.

Une simulation dynamique a alors été lancée afin de déterminer les fréquences propres du système. Les trois premiers modes sont représentés figure 3.32.

Mode 1
f=375 kHz



Mode 2
f=489 kHz



Mode 3
f=737 kHz

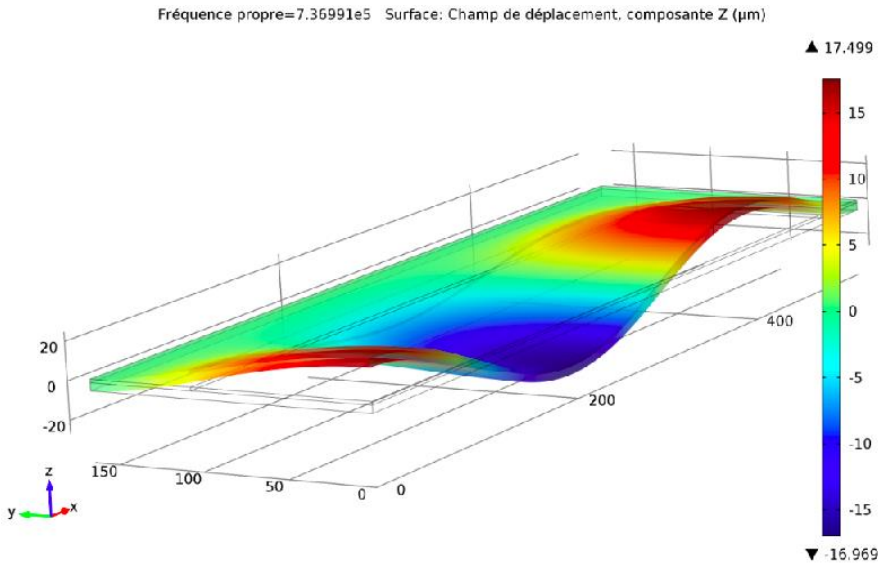


Figure 3.32 : illustration des trois premiers modes prédits par le modèle

Comme le montre la figure 3.32, le modèle prédit que les trois premiers modes sont des modes de flexion dans la longueur à des fréquences de 375, 490 et 740 kHz environ. Ceci est en accord avec les mesures présentées figure 3.30, où l'on observe trois résonances à 360, 470, et 750 kHz. Pour la suite de cette étude, nous nous intéresserons au mode le plus couplé, à savoir le premier mode, qui correspond à un mode de flexion dans la longueur. Des mesures d'impédance autour de 360 kHz ont alors été effectuées à différentes températures.

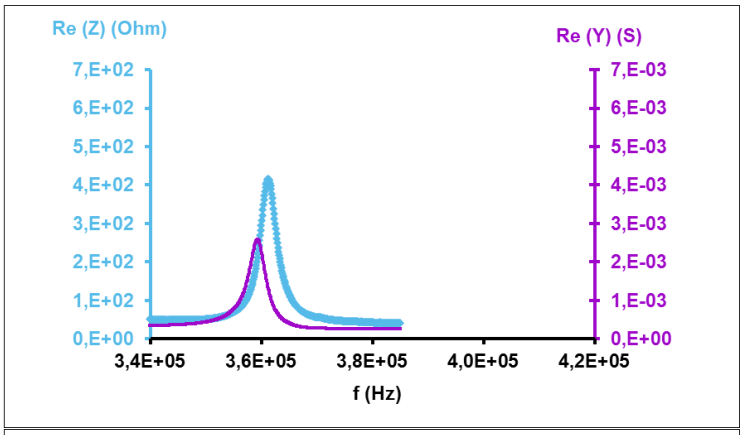
2.3.3 Mesures en température

Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient e_{31} s'exprime comme suit :

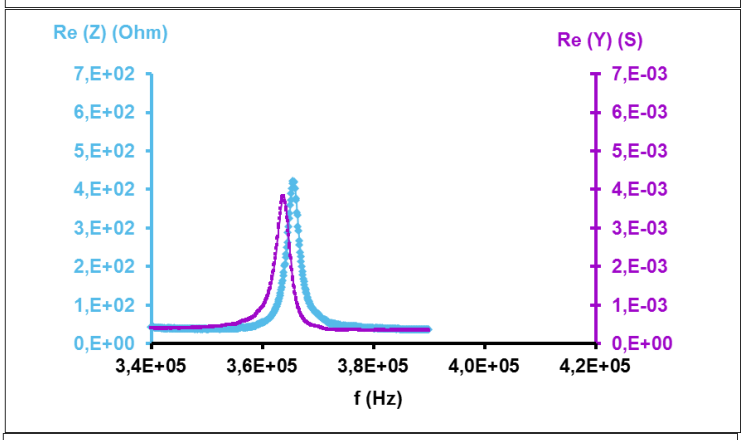
$$e_{31}^2 = K\, c_{31}^E \varepsilon_{33}^S k^2 \qquad \text{(E.3.33)}$$

où K est un coefficient supposé indépendant de la température.
L'objectif de ce paragraphe est donc d'évaluer les variations de la fréquence de résonance, de la permittivité et du couplage en fonction de la température. Les mesures d'impédance décrites dans le paragraphe précédent ont été réalisées à différentes températures, comprises entre 26 et 340°C. A titre d'exemple, les courbes obtenues à 26, 100, 200 et 300 °C sont présentées figure 3.33.

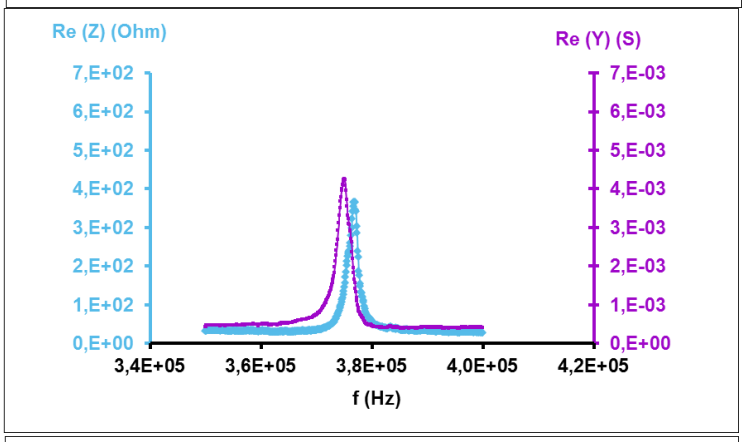
26 °C



100 °C



200 °C



300 °C

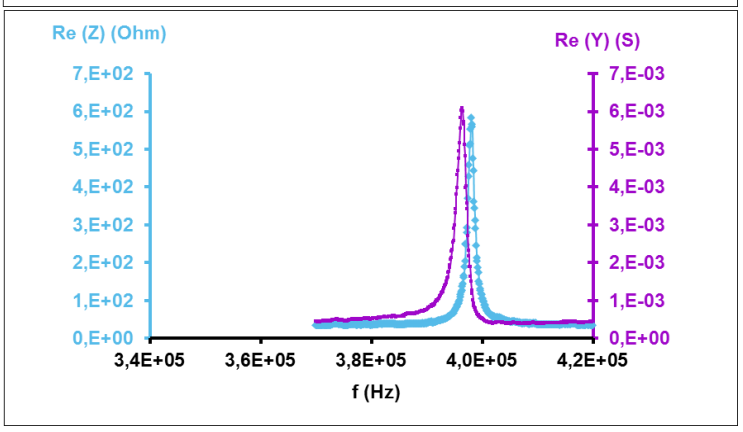


Figure 3.33 : partie réelle de l'impédance et de l'admittance de membranes de PZT en fonction de la fréquence, à 26, 100, 200 et 300 °C

Toutes les courbes relevées présentent une résonance et une antirésonance. Les fréquences de résonance et d'antirésonance ont été tracées en fonction de la température, cf. figure 3.34.

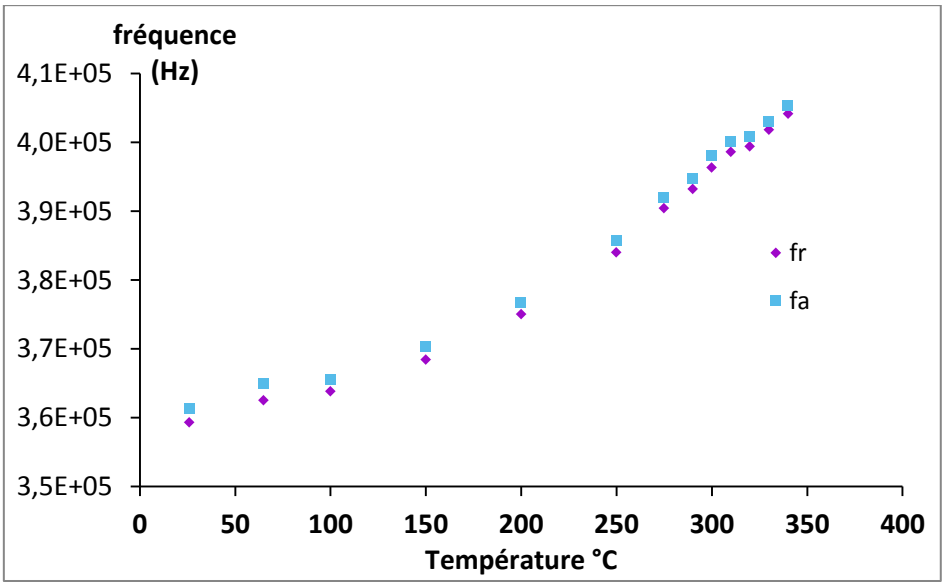


Figure 3.34 : évolution des fréquences de résonance f_r et d'antirésonance f_a en fonction de la température

D'après les mesures présentées figure 3.34, la fréquence de résonance varie entre 360 et 405 kHz sur la plage de température considérée, ce qui correspond à une variation de 12,5% ceci permet de supposer sue le terme c_{31}^E varie relativement peu sur la plage de température considérée. Comme nous le verrons plus loin, les deux autres termes de l'équation (E.3.33), à savoir le coefficient de couplage et la permittivité, présentent des variations en température plus importantes, ce qui confirme les hypothèses de l'étude.

Le coefficient de couplage peut s'évaluer en mesurant la différence relative entre les fréquences de résonance et d'antirésonance, selon la formule suivante :

$$k^2 = \frac{f_a - f_r}{f_a} \qquad \text{(E.3.34)}$$

Le coefficient de couplage peut également s'évaluer à partir de la formule suivante :

$$k^2 = \frac{\varepsilon^T - \varepsilon^S}{\varepsilon^S} \qquad \text{(E.3.35)}$$

Le coefficient de couplage a donc été extrait de deux manières différentes, présentées ci-après. La permittivité à contrainte constante ε^T et celle à déformation constante ε^S se mesurent respectivement en amont et en aval de la résonance, en utilisant les relations suivantes :

$$C = \frac{\mathrm{Im}(Y)}{2\pi f} \qquad \text{(E.3.36)}$$

$$\varepsilon_r = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \qquad \text{(E.3.37)}$$

où C, d, ε_0, S, Y et f désignent respectivement la capacité de la structure, l'épaisseur de PZT, la permittivité du vide, la surface de la capacité, l'admittance du dispositif et la fréquence de mesure.

En utilisant les formules (E.3.36) et (E.3.37), l'évolution de la permittivité relative à contrainte constante ε_r^T et celle à déformation constante ε_r^S du dispositif ont été représentées figure 3.35.

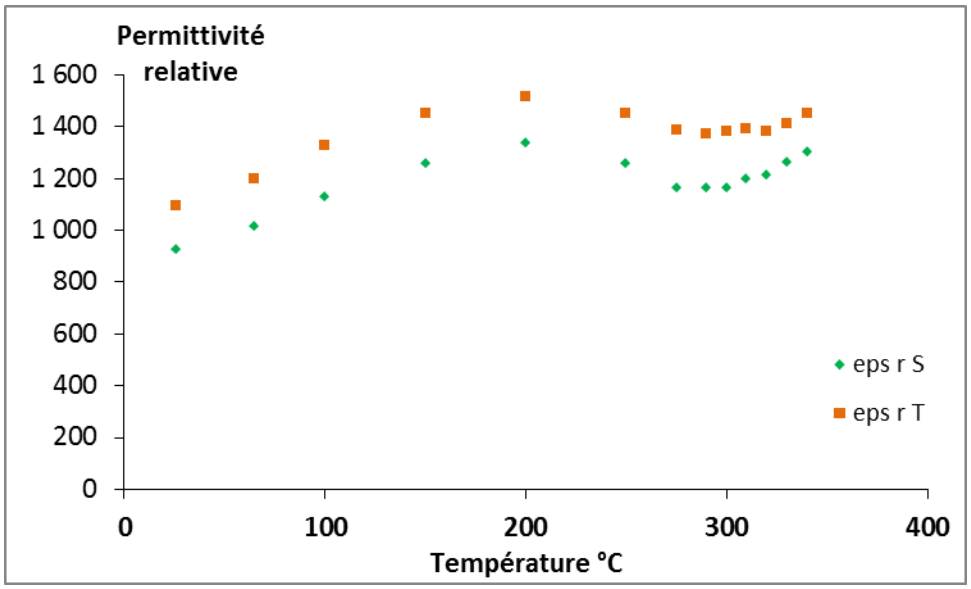


Figure 3.35 : évolution de la permittivité relative à contrainte constante ε_r^T et celle à déformation constante ε_r^S du dispositif

D'après la figure 3.35, la permittivité relative à contrainte constante ε_r^T et celle à déformation constante ε_r^S du dispositif ont des variations en températures similaires, avec une tendance à se rapprocher au-delà de 300.C, ce qui témoigne d'une diminution du couplage. Le coefficient de couplage a donc été calculé de deux manières différentes à l'aide des formules (E.3.34) et (E.3.35). Les courbes correspondantes sont présentées figure 3.36.

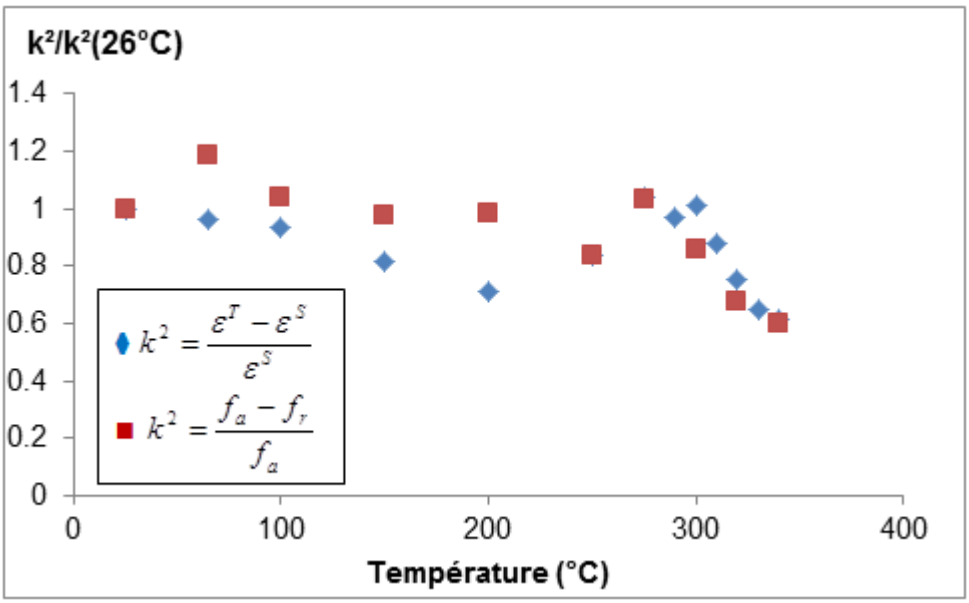


Figure 3.36 : évolution du coefficient de couplage en fonction de la température

D'après les courbes présentées figure 3.36, les deux méthodes d'extraction du coefficient de couplage semblent être en accord. L'évolution de la permittivité à déformation constante en fonction de la température a par ailleurs été tracée figure 3.37.

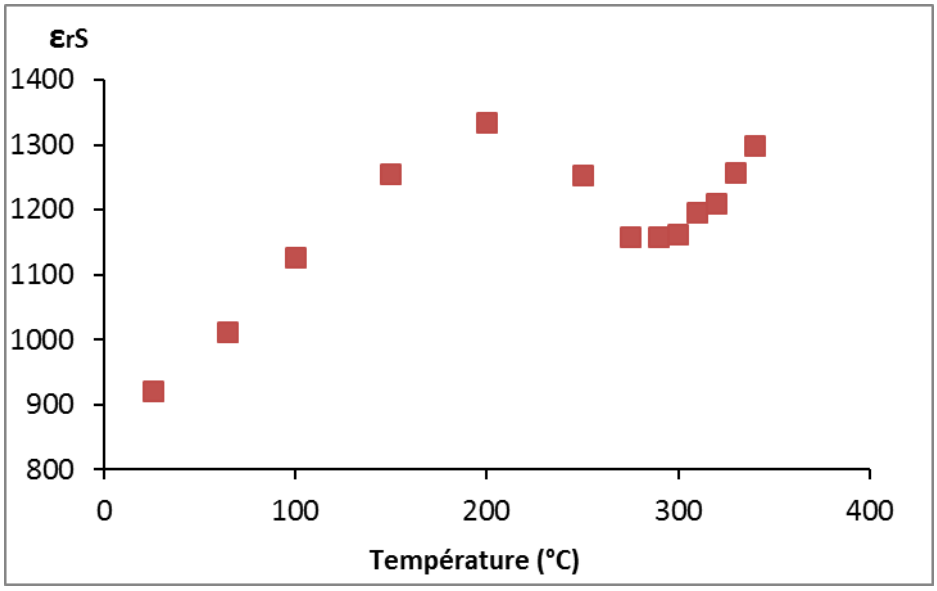


Figure 3.37 : évolution de la permittivité relative à déformation constante en fonction de la température

D'après les courbes présentées figure 3.36 et 3.37, on s'aperçoit que sur la plage de température étudiée i.e. de 26°C à 340°C, la variation du coefficient de couplage est de 39% et celle de la permittivité est de 29%. Ces variations sont donc bien plus importantes que celle de la fréquence de résonance qui est de 12,5%. Ceci confirme le postulat de cette étude : la raideur de la structure est quasiment indépendante de la température. Les variations du coefficient e_{31} sont alors très majoritairement déterminées par celles du coefficient de couplage et de la permittivité. Par ailleurs, le coefficient de couplage et la

permittivité relative semblent varier de manière opposée. Ces valeurs nous permettent d'observer l'évolution en température du coefficient e_{31}. Comme nous l'avons vu précédemment, le coefficient e_{31} s'exprime comme suit :

$$e_{31}^2 = K\, \varepsilon_{33}^S k^2 \qquad \text{(E.3.38)}$$

Ceci donne :

$$e_{31}(T) = e_{31}(T_{ambiante})\sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^{\ S}(T)k^2(T)}{\varepsilon_{33}^{\ S}(T_{ambiante})k^2(T_{ambiante})}} \qquad \text{(E.3.39)}$$

ce qui peut s'écrire sous la forme :

$$e_{31}(T) = e_{31}(T_{ambiante})\lambda(T) \qquad \text{(E.3.40)}$$

où :

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^{\ S}(T)k^2(T)}{\varepsilon_{33}^{\ T}(T_{ambiante})k^2(T_{ambiante})}} \qquad \text{(E.3.41)}$$

Le coefficient λ(T), qui traduit l'évolution du coefficient e_{31} en fonction de la température, est tracé figure 3.38, en utilisant la seconde définition de k², c'est-à-dire l'équation (E.3.35), rappelée ci-dessous :

$$k^2 = \frac{\varepsilon^T - \varepsilon^S}{\varepsilon^S} \qquad \text{(E.3.35)}$$

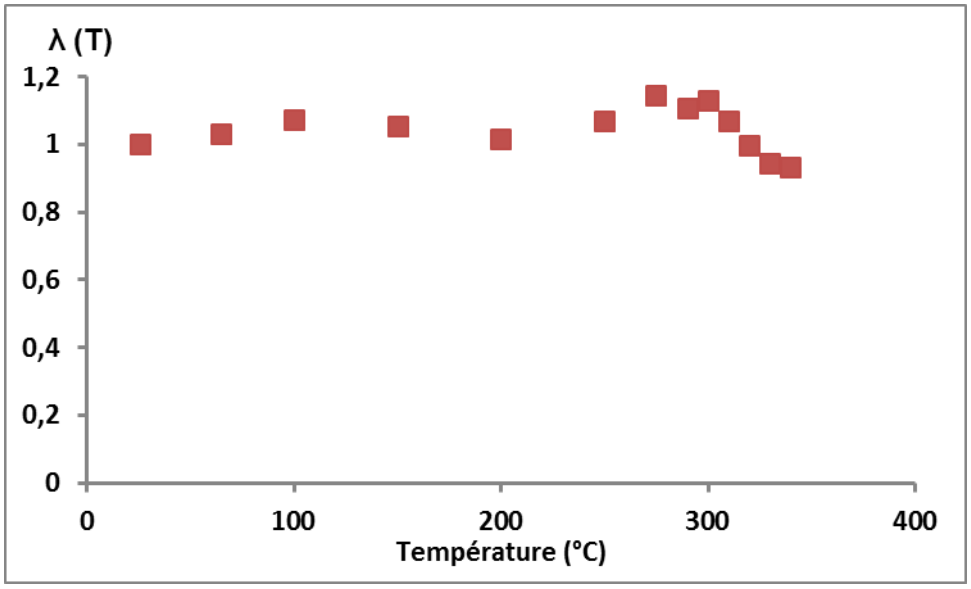


Figure 3.38 : évolution du coefficient λ(T) en fonction de la température

D'après la figure 3.38, le coefficient λ(T) varie de 25% entre 26 et 340°C. On notera que pour s'affranchir des risques de fatigue du matériau qui serait accélérée par l'activation thermique,

l'expérience a été répétée sur des dispositifs similaires avec une température descendante, et que la tendance observée est la même. Ce coefficient λ est relativement constant sur la plage de température étudiée, avec un taux de variation de 15%. Ainsi, le coefficient piézoélectrique e_{31} ne semble pas significativement augmenter à l'approche de la température de Curie. Le coefficient e_{31} étant proportionnel au coefficient de raideur c_{31}^E, la précision de la mesure peut être donnée par les variations de la fréquence de résonance, soit environ 13%. Ainsi, cette étude a permis de montrer que le coefficient piézoélectrique e_{31} est quasiment constant entre 26 et 340°C.

Le fait de s'approcher de la transition de Curie induit donc une exacerbation des propriétés diélectriques du PZT mais pas des propriétés piézoélectriques. Par ailleurs, l'étude présentée dans le paragraphe précédent montre qu'au voisinage de la frontière de phase morphotropique, le phénomène inverse est observé : le fait de se confiner dans cette frontière de phase, en supprimant le gradient de composition, permet d'exalter les propriétés piézoélectriques du PZT mais n'a pas d'effet marqué sur les propriétés diélectriques. Ces deux transitions de phase seraient alors très différentes. D'après Damjanovic [Damjanovic 2010], les transitions entre deux phases polaires se manifestent par une rotation du vecteur polarisation facilitée. Ce serait alors le cas de la transition rhomboédrique-tetragonale du PZT, présentée dans le premier paragraphe. En revanche, une transition entre une phase polaire et une phase non polaire facilite l'extension du vecteur polarisation. Ce serait alors le cas de la transition de Curie du PZT, présentée dans le second paragraphe. Ces deux transitions de phase seraient alors caractérisées par des mécanismes très différents en termes de diagrammes d'énergie libre et de comportement du vecteur polarisation. Cela peut donc expliquer les différences constatées aux niveaux diélectrique et piézoélectrique. Ainsi, comme le prévoit l'étude de Fu et Cohen [Fu 2000], une rotation du vecteur polarisation facilitée induirait une exaltation des propriétés piézoélectriques, alors qu'une extension facilitée se manifesterait principalement au niveau diélectrique dans le cas de nos couches de PZT. Selon Damjanovic [Damjanovic 2010], l'extension facilitée du vecteur polarisation n'induit pas nécessairement d'augmentation des propriétés piézoélectriques, notamment dans le cas des matériaux polycristallins, dans lesquels une partie des mailles ne sont pas orientées de manière à tirer profit du champ appliqué. Ceci est notamment le cas de matériaux comportant des domaines a. Il est donc nécessaire que la rotation du vecteur polarisation soit aisée afin que les parois de domaines ferroélastiques puissent être activées. L'extension du vecteur polarisation n'apporterait alors qu'une contribution intrinsèque sur les domaines c et serait peu visible sur l'effet piézoélectrique global.

En conclusion, deux transitions de phase du PZT ont été observées et les conséquences sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques ont été analysées. En particulier, il y a un réel avantage à travailler au voisinage de la transition de Curie pour les propriétés diélectriques, mais pas pour les propriétés piézoélectriques. Certains matériaux perovskites présentent des transitions de phases particulières, conférant au matériau des propriétés électromécaniques géantes. En 2006, Kutnjak et al. [Kutnjak 2006] mettent en évidence une transition de phase critique dans une céramique de matériau relaxeur PMN-PT, caractérisé par une chute de l'enthalpie liée à la rotation du vecteur polarisation. Ce point critique est marqué par une hausse de 30% du coefficient d_{31}. Kutnjak et al suggèrent qu'un phénomène similaire peut exister dans d'autres types de relaxeurs, comme notamment le $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$. La partie suivante consiste alors à élaborer des couches minces de $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ et à évaluer les propriétés électromécaniques obtenues.

3 Obtention d'un matériau relaxeur par insertion de dopants

La phase ferroélectrique est caractérisée par le caractère bistable du diagramme d'énergie libre, qui confère à chacune des mailles deux états de rémanence. Il y a donc un moment dipolaire non nul au niveau microscopique. Par défaut les dipôles sont orientés aléatoirement et la polarisation macroscopique demeure nulle. Mais après application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif, les dipôles s'orientent et une polarisation macroscopique apparait durablement. Il y a donc un moment dipolaire au niveau microscopique et au niveau macroscopique. Ce phénomène disparait à partir de la température de Curie, où le diagramme d'énergie libre devient monostable : les mailles deviennent alors centrosymétriques et la polarisation de chacune d'entre elles devient nulle en l'absence de champ. La polarisation est alors nulle au niveau microscopique et donc également au niveau macroscopique. Dans certains matériaux, une phase intermédiaire apparaît dans laquelle subsistent des nanorégions polaires [Kutnjak 1999], [Bobnar 1999]. Il existe alors un moment dipolaire au niveau microscopique mais la polarisation est nulle au niveau macroscopique. Cette phase est qualifiée de relaxeur. Si le matériau n'est pas piézoélectrique, un effet électrostrictif exacerbé peut lui conférer des propriétés piézoélectriques induites géantes [Park 1997]. En particulier, le fait d'insérer des atomes de lanthane en site A du PZT peut, à partir d'une certaine concentration, faire apparaître cette phase relaxeur. En particulier, il a été montré sur des céramiques massives [Kutnjak 1999], [Bobnar 1999] que la composition $(Pb_{1-y},La_y)(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ y=9%, x=65% faisait apparaître une phase relaxeur à température ambiante. Dans ce paragraphe est présentée une étude visant à déposer et caractériser du PLZT relaxeur.

3.1 Réalisation technologique

Pour cela, deux plaques 200 mm de Si ont été recuites de sorte à obtenir 500 nm d'oxyde thermique. Du titane a ensuite été déposé par pulvérisation puis recuit afin d'obtenir une couche de TiO_2 en guise de « seed layer » pour l'électrode inférieure de platine. 100 nm de platine ont alors été déposés par pulvérisation. Sur une des deux plaques, le platine a été déposé à température ambiante tandis que sur l'autre il a été déposé à 450°C. Pour du PZT, ceci a une influence significative sur l'orientation obtenue : sur du platine déposé à température ambiante, le PZT prend une orientation majoritaire (100) alors que sur du Pt déposé à 450°C, l'orientation obtenue est majoritairement (111) [Cueff 2011]. Ensuite, neuf couches de $(Pb_{0,91},La_{0,09})(Zr_{0,65},Ti_{0,35})O_3$ ont été couchées par le procédé sol-gel avec un recuit de cristallisation toutes les trois couches. Le procédé de dépôt détaillé est décrit dans le second chapitre. Ensuite, une couche de 100 nm de platine a été pulvérisée en guise d'électrode supérieure. Une lithographie optique a ensuite été effectuée et le platine a été gravé par usinage ionique. Comme présenté au paragraphe suivant, un recuit de l'empilement final à 700°C 30 minutes sous air a été nécessaire pour améliorer la permittivité et le champ de claquage du matériau.

3.2 Caractérisations structurales

L'empilement obtenu a été observé au microscope électronique à balayage, comme présenté figure 3.39.

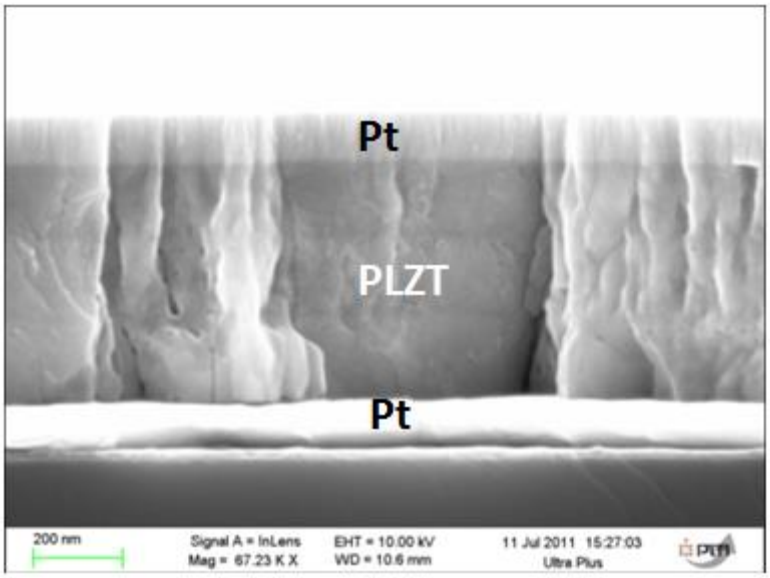
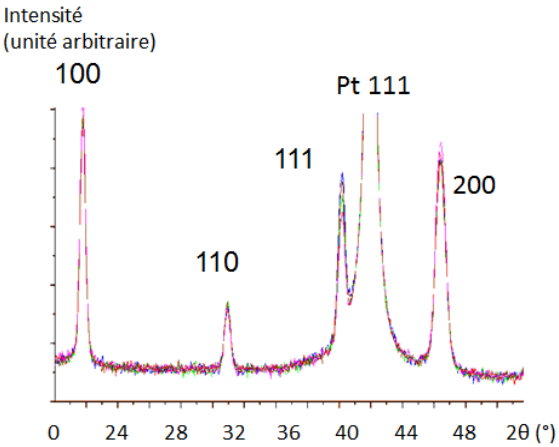


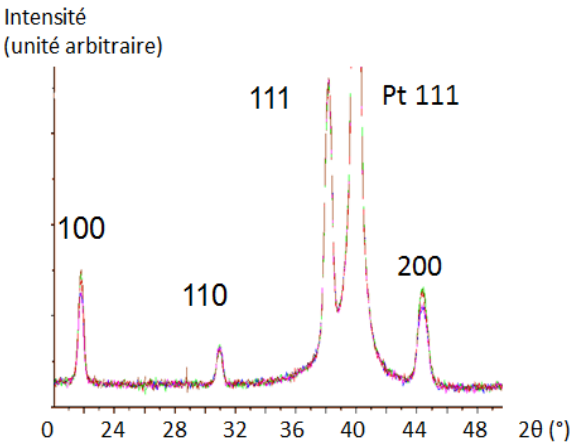
Figure 3.39 : vue en coupe par microscopie électronique à balayage de l'empilement Pt/PLZT/Pt

D'après la photographie présentée figure 3.39, la couche de PLZT obtenue est relativement dense avec cependant quelques porosités apparentes, ce qui témoigne d'un matériau moins dense que le PZT. L'épaisseur obtenue est de de 580 nm environ, contre 540 nm pour neuf couches de PZT déposées avec la même recette. La différence est donc de 7%, ce qui est dans la marge d'erreur de la technique de mesure. Ainsi, cette observation ne révèle pas de différence significative avec une couche de PZT déposée avec la même recette.

Pour évaluer la cristallisation de la couche obtenue et observer les phases en présence et leurs orientations, des analyses de diffraction de rayons X ont été réalisées sur les deux plaques et sont présentées figure 3.40.



Plaque 1 : Pt déposé à 25°C



Plaque 2 : Pt déposé à 450°C

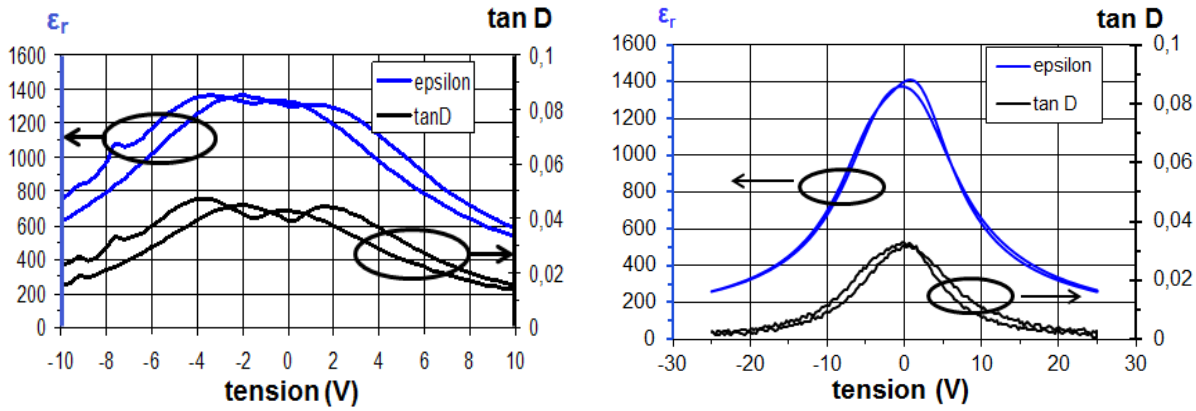
Figure 3.40 : diffractogrammes de rayons X obtenus sur les deux plaques de PLZT déposé sur du platine déposé à 25°C et à 450°C

Pour ces deux plaques, le PLZT est cristallisé en phase pérovskite dans des orientations 100/001, 110 et 111. Aucune autre phase comme la pyrochlore, susceptible de dégrader les propriétés diélectriques du matériau, n'est détectée. Par ailleurs, on observe comme pour du PZT que le platine déposé à 25°C favorise l'orientation 100 et que le platine déposé à 450°C favorise l'orientation 111. Pour des raisons de clarté, seules les mesures réalisées sur la seconde plaque seront présentées dans ce paragraphe. En conclusion, le PLZT présente une structure cristalline proche du PZT déposé dans des conditions équivalentes.

3.3 Mesures diélectriques

3.3.1 Mesures diélectriques

Des mesures C(V) ont tout d'abord été réalisées pour évaluer le comportement diélectrique du matériau. Comme expliqué en annexe, le contact de l'électrode inférieure a été pris sur un plot d'électrode supérieure dont la surface est grande par rapport à celle de la capacité à mesurer. Une pointe a donc été posée sur l'électrode supérieure de la capacité à mesurer et une pointe a été posée sur un plot d'électrode supérieure de grande surface. Ainsi, une capacité carrée de 280 µm de côté de l'échantillon de PLZT a été relié à un impédancemètre Agilent 4284A, qui a permis d'effectuer des mesures de capacités à 1 kHz sous une tension alternative de 0,1 V, et sous une tension continue variable. Ces mesures ont été effectuées avant et après un recuit de guérison à 700°C de 30 minutes sous air, Les courbes C(V) obtenues avant et après ce recuit sont présentées figure 3.41.



Avant recuit de guérison

Après recuit de guérison

Figure 3.41 : courbes C(V) des capacités de PLZT avec et sans recuit de guérison

D'après les courbes C(V) présentées figure 3.41, le recuit de guérison permet d'augmenter la constante diélectrique du matériau tout en diminuant ses pertes. La tension de claquage a également augmenté, puisque les échantillons non recuits présentaient une tension de claquage de 10 V environ, alors que les échantillons recuits ont aisément pu être testés jusqu'à 25 V, ce qui correspond à un champ électrique de 430 kV/cm. Les capacités obtenues après recuit présentent alors une permittivité à champ nul de 1400, et des pertes diélectriques de 3,5%, ce qui est proche des valeurs usuellement mesurées sur du PZT d'épaisseur équivalente. Par ailleurs, les courbes C(V) sont centrées en 0 V, ce qui témoigne d'un comportement non ferroélectrique. Pour confirmer ce comportement non ferroélectrique,

des mesures P(E) ont été effectuées cf. figure 3.42 avec un montage Sawyer-Tower. La valeur à champ nul de la capacité de PLZT à mesurer étant de 2 nF, une capacité de référence de 20 nF a été utilisée de sorte à conserver un rapport d'au moins 10 entre les deux capacités.

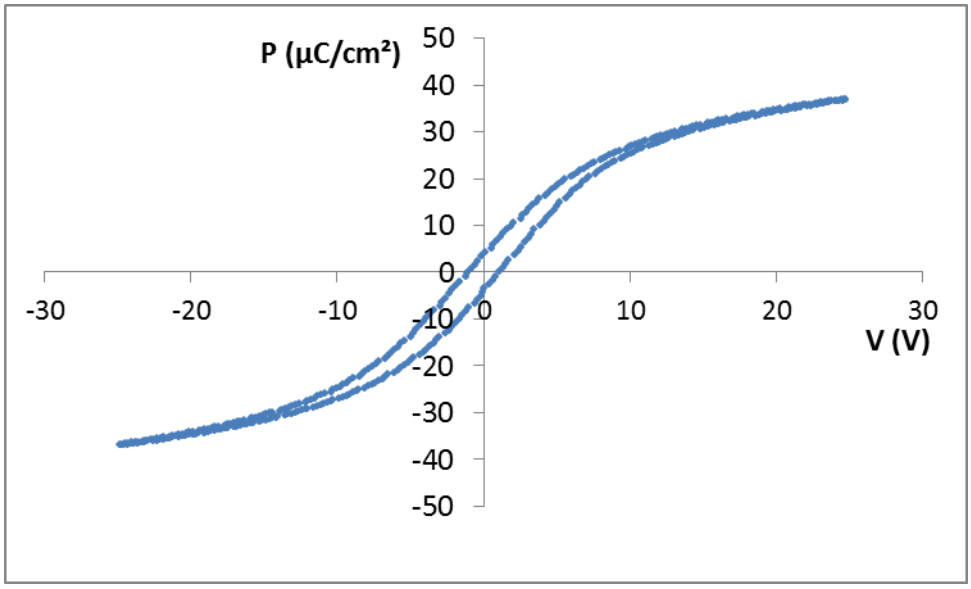


Figure 3.42 : diagramme P(V) d'une capacité de PLZT

Le comportement faiblement hystérétique de la capacité de PLZT confirme le caractère non ferroélectrique du matériau. Afin de caractériser cette phase non ferroélectrique, des études en température ont été effectuées de manière à rechercher des transitions de phase.

3.3.2 Mise en évidence de transitions de phase

Comme l'ont montré les travaux du Jozef Stefan Institute, [Kutnjak 1999], [Bobnar 1999] le diagramme de phase d'un ferroélectrique relaxeur tel que le $(Pb_{1-y},La_y)(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ y=9%, x=65% diffère significativement de celui du PZT, cf. figure 3.46.

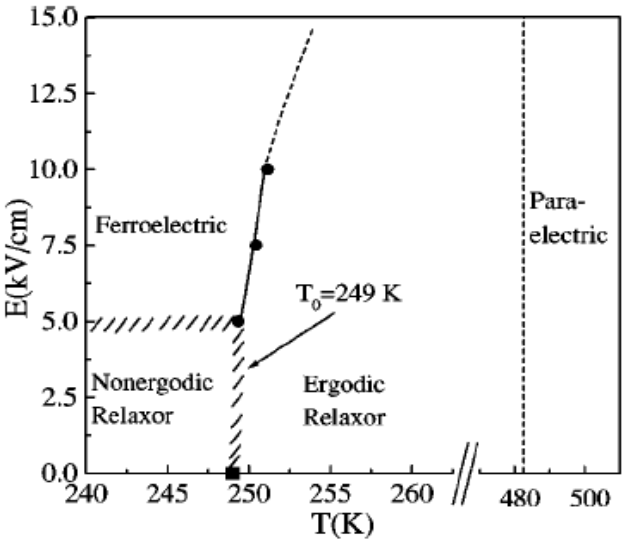


Figure 3.46 : diagramme de phase d'un matériau relaxeur [Kutnjak 1999]

D'après ce diagramme de phase, le matériau devient ferroélectrique à basse température (T<250 K) s'il est soumis à un champ électrique suffisant : dans les travaux de Bobnar, le phénomène apparaît pour des champs supérieurs à 5 kV/cm. Cette transition se manifeste par un maximum local de la permittivité en fonction de la température vers 250 K, comme présenté figure 3.47. La courbe admet un second maximum à une température de 350 K, correspondant à une transition de phase entre l'état relaxeur et l'état paraélectrique.

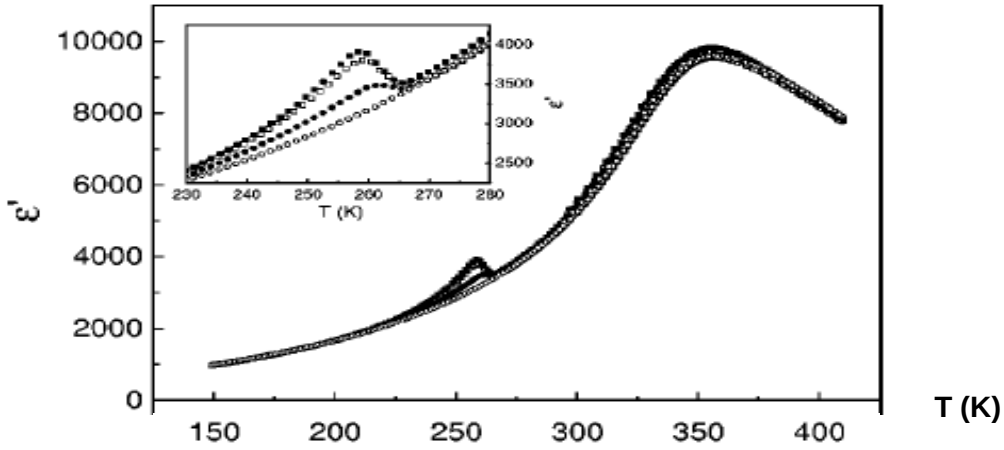


Figure 3.47 : évolution de la permittivité en fonction de la température, pour différentes valeurs du champ électrique appliqué sur une céramique massive de PLZT selon Bobnar et al. [Bobnar 1999].

De manière analogue, ce paragraphe se propose d'observer le diagramme de phase des couches de PLZT obtenues. Pour ce faire, l'échantillon a été placé dans une enceinte refroidie par un flux de diazote liquide qui a permis de réguler la température entre 160 et 360 K. De manière analogue aux mesures précédentes, l'échantillon de PLZT a été relié à un impédancemètre Agilent 4284A, qui a permis d'effectuer des mesures de capacités à 50 kHz sous une tension alternative de 0,1 V et sous une tension continue variant de -5 V à +5 V, puis de +5 V à -5 V. Cette opération a été répétée pour différentes valeurs de la température, allant de 160 à 360 K. Les courbes C(V) obtenues ont permis de tracer l'évolution de la permittivité en fonction de la température, pour différentes valeurs du champ électrique continu appliqué. L'échantillon a ensuite été placé sur une plaque chauffante, de sorte à mesurer son impédance pour des valeurs de température comprises entre la température ambiante et 500 K. La courbe obtenue est présentée figure 3.48.

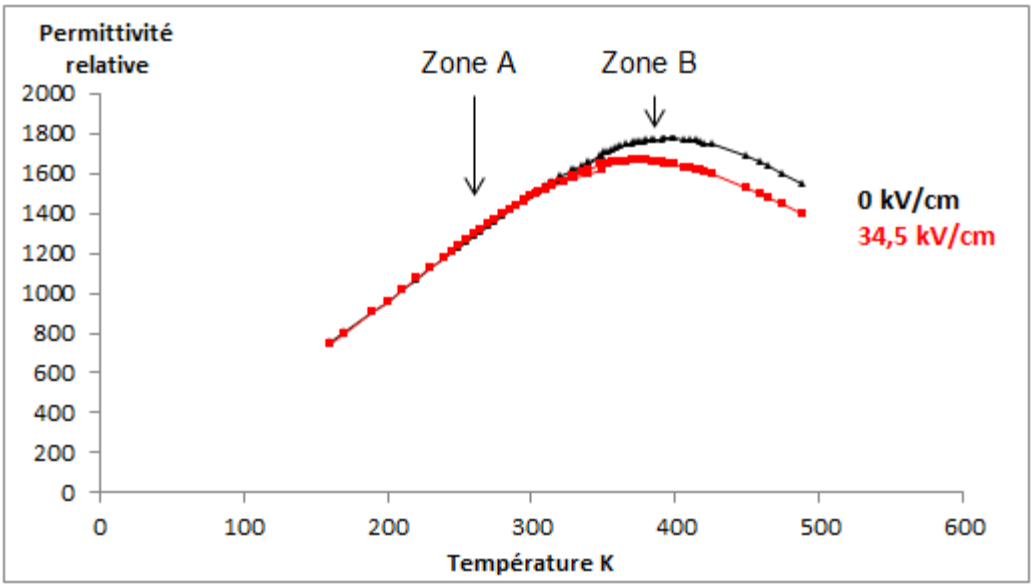


Figure 3.48 : évolution de permittivité relative du PLZT en fonction de la température, avec et sans champ électrique.

La courbe ε_r (V) obtenue présente deux zones particulières A et B qui ont fait l'objet de deux études, présentées ci-après.

Tout d'abord, on remarque dans la zone A la présence d'une plage de température pour laquelle la permittivité sous champ devient très légèrement supérieure à la permittivité hors champ. Pour observer ce phénomène plus finement, le rapport entre la permittivité relative sous champ et celle à champ nul a été tracé pour différentes valeurs du champ électrique. La courbe correspondante est reportée figure 3.49. Par ailleurs, des courbes ε_r (V) sont également représentées pour une température en amont du phénomène -160 K-, au cœur du phénomène -260 K- et en aval du phénomène -350 K-.

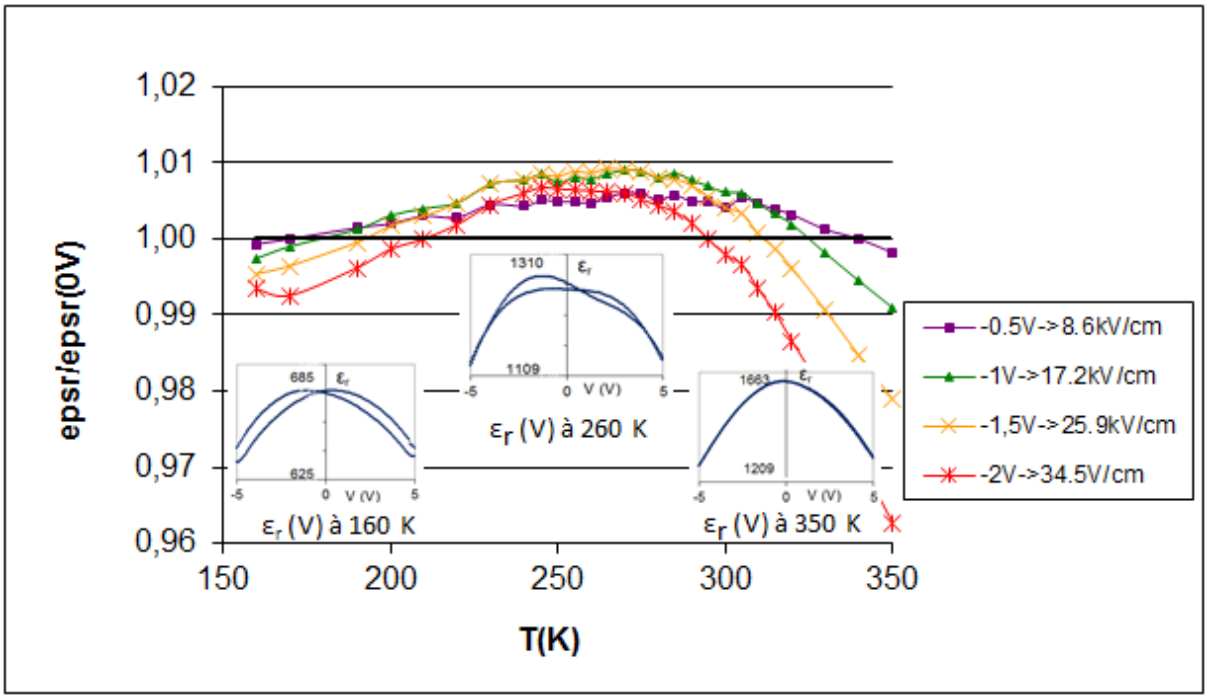


Figure 3.49 : évolution de la permittivité diélectrique de la couche de PLZT en fonction de la température et courbes C(V) à 160, 260 et 350 K.

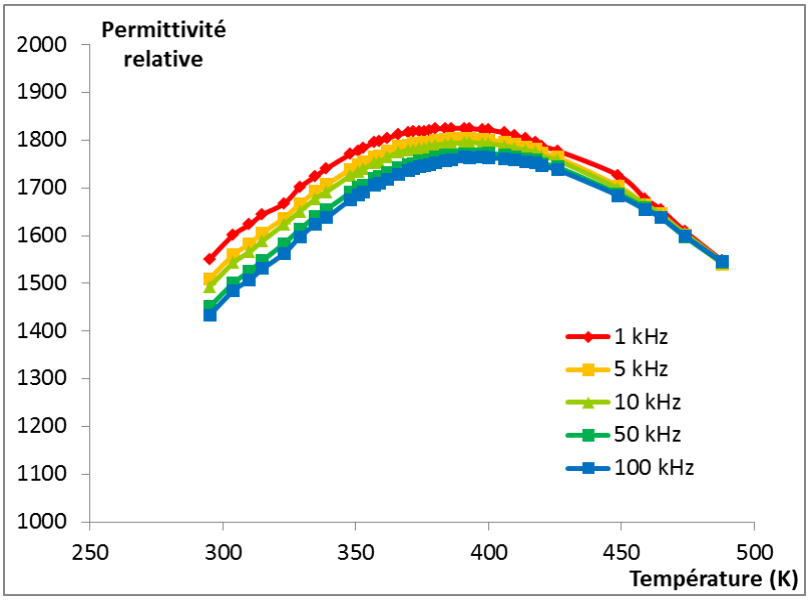
D'après la courbe présentée figure 3.49, la permittivité est une fonction décroissante du champ électrique sauf lorsque la température est proche de 260 K. La tendance s'inverse alors et la permittivité devient une fonction croissante du champ électrique entre 0 et 26 kV/cm. Ce phénomène est similaire à celui qui a été constaté par Bobnar et al. [Bobnar 1999], présenté figure 3.47. De plus, on observe qu'à basse température, les courbes C(V) présentent un comportement hystérétique, ce qui témoigne d'un état ferroélectrique. En revanche, à haute température, les courbes sont centrées en 0 et présentent un aller et un retour superposables, ce qui témoigne d'un état relaxeur ou paraélectrique. Il semble donc que le phénomène ici constaté corresponde à une transition de phase et plus précisément un passage de la phase ferroélectrique à la phase relaxeur, comme présenté par Bobnar et al. Le film de PLZT présenterait donc une transition de phase similaire à celle constatée sur du matériau massif. Cependant, il reste à vérifier que la phase qui se forme à partir de 260 K corresponde à une phase relaxeur et non à une phase paraélectrique. Pour cela, l'étude suivante se propose de mettre en évidence une seconde transition de phase à plus haute température, dans la zone appelée zone B sur la figure 3.48, qui correspondrait à une transition entre la phase relaxeur et la phase paraélectrique.

Le second maximum local de la courbe $\varepsilon_r(V)$ présentée figure 3.48 a alors été étudié. Les matériaux relaxeurs se caractérisent notamment par un élargissement de la distribution des temps de relaxation au voisinage d'une température T_f appelée température de gel. Viehland et al. [Viehland 1990] proposent de décrire le matériau comme un ensemble de régions polaires à tailles distribuées interagissant à courte distance. Par analogie avec des verres de spins magnétiques, ils proposent de décrire la relation entre la fréquence de mesure f et la température T_m pour laquelle la permittivité est maximale par la loi empirique de Vogel-Fulcher :

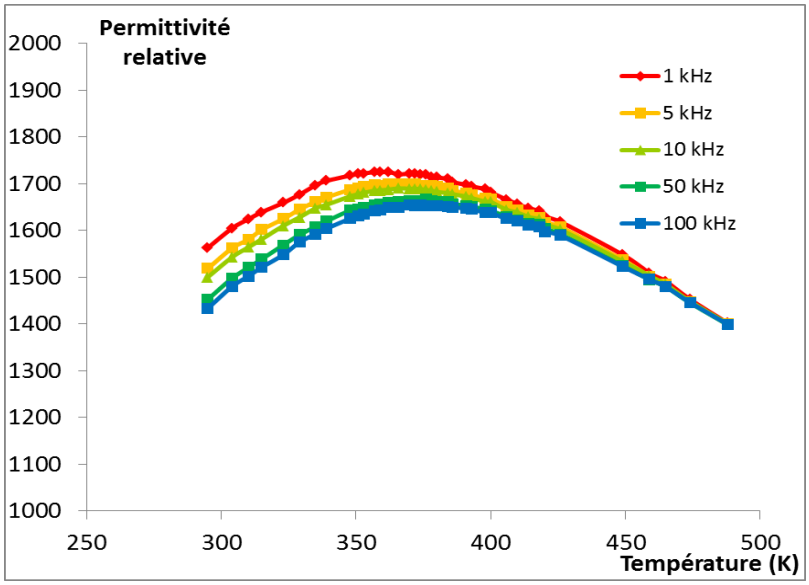
$$f = f_0 \exp\left(\frac{-E_0}{T_m - T_f}\right) \qquad \text{(E.3.42)}$$

Où la constante E_0 représente le rapport entre une énergie d'activation et la constante de Boltzmann, T_f la température de gel. Ainsi, les matériaux relaxeurs se caractérisent par le caractère dispersif de la transition de phase relaxeur-paraélectrique. On se propose alors de déterminer si la transition correspondant à la zone B de la figure 3.48 est dispersive. Pour cela, l'échantillon a été placé sur une plaque chauffante régulée en température. Par une méthode similaire à celle de la mesure précédente, une capacité de l'échantillon a été reliée à un impédancemètre Agilent 4284A. Des mesures C(T) ont alors été effectuées avec une tension d'excitation de 0,1 V à différentes fréquences et sous différentes valeurs de tensions continues, pour des températures comprises entre 293 K et 100 K. Les résultats correspondants sont présentés figure 3.50.

0 V



2 V



5 V

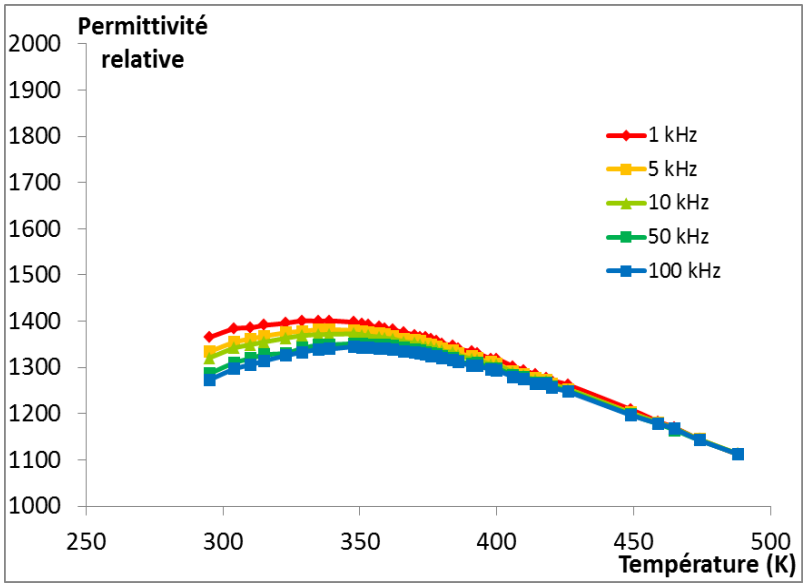
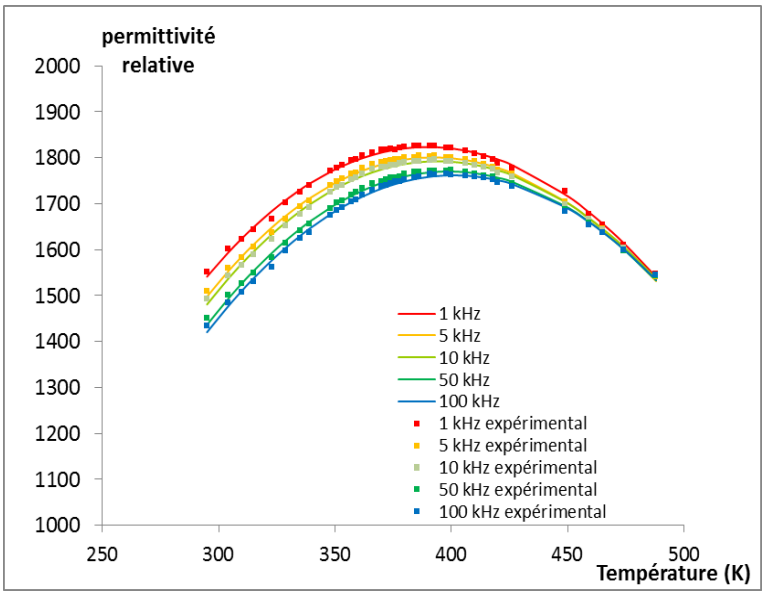


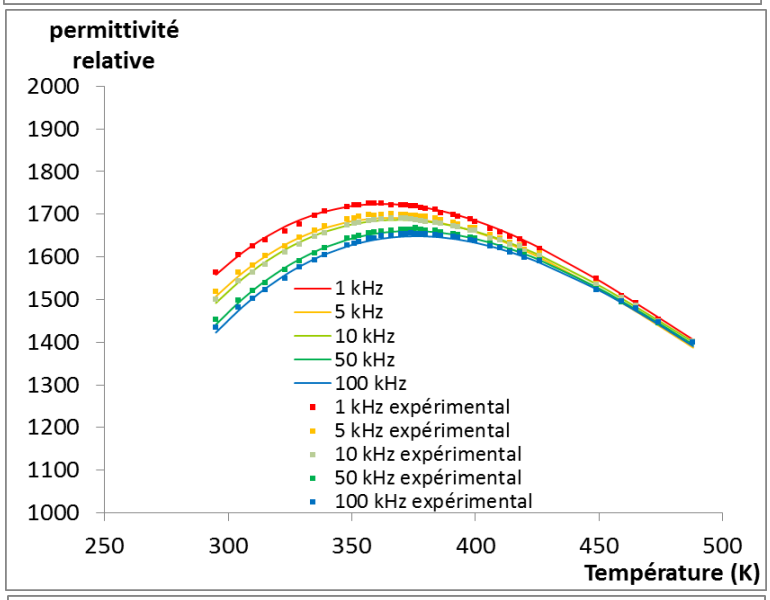
Figure 3.50 : courbes $\varepsilon_r(T)$ pour différentes valeurs de la fréquence d'excitation, sous une tension continue de 0, 2 et 5 V.

D'après les courbes $\varepsilon_r(T)$ présentées figure 3.50, la permittivité passe par un maximum quelle que soient la fréquence de mesure et la tension continue appliquée. Ainsi, le matériau semble subir une transition de phase. La température de transition dépend du champ appliqué, avec une valeur de 400 K environ en l'absence de tension continue et une valeur de 350 K environ sous tension continue de 5 V. Ceci témoigne d'une frontière de phase non verticale dans le diagramme de phase (T,E). Par ailleurs, pour les trois valeurs de tension continue, on constate que la température de transition varie légèrement en fonction de la fréquence de mesure, ce qui témoigne d'une transition dispersive. L'allure de ces courbes semble conforme à la loi de Vogel-Fulcher, ce qui signifie que la transition obtenue est bien une transition de la phase relaxeur vers la phase paraélectrique. Pour confirmer le caractère dispersif de cette transition, l'étude suivante vise à évaluer la température T_m correspondant au maximum de permittivité pour chacune des courbes $\varepsilon_r(T)$. Pour ce faire, chacune des courbes $\varepsilon_r(T)$ a été approximée par un polynôme de degré trois, avec un coefficient de corrélation moyen de 0,98. Les points expérimentaux $\varepsilon_r(T)$ et les courbes des modèles analytiques correspondants ont été représentées figure 3.51.

0 V



2 V



5 V

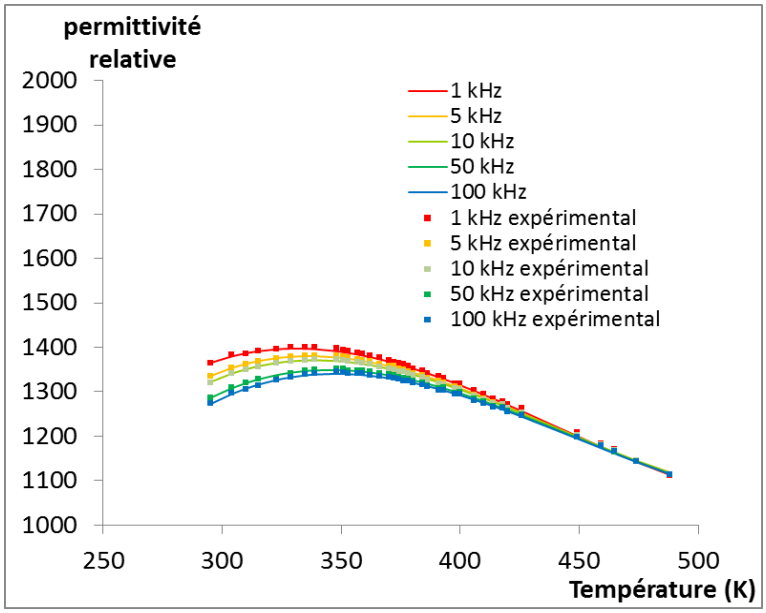


Figure 3.51 : courbes $\varepsilon_r(T)$ et leurs modèles analytiques associés, pour différentes fréquences d'excitation et différentes valeurs de la tension appliquée.

Ainsi, chacune des fonctions analytiques $\varepsilon_r(T)$ a été dérivée et le point d'annulation de chaque dérivée a été repéré graphiquement de sorte à évaluer la température T_m pour laquelle la permittivité est maximale. La température de transition a alors été tracée en fonction de la fréquence d'excitation, pour différentes valeurs de la tension appliquée. Par ailleurs, l'inverse de la température T_m a été tracé en fonction du logarithme de la fréquence. Les courbes correspondantes sont représentées figure 3.52.

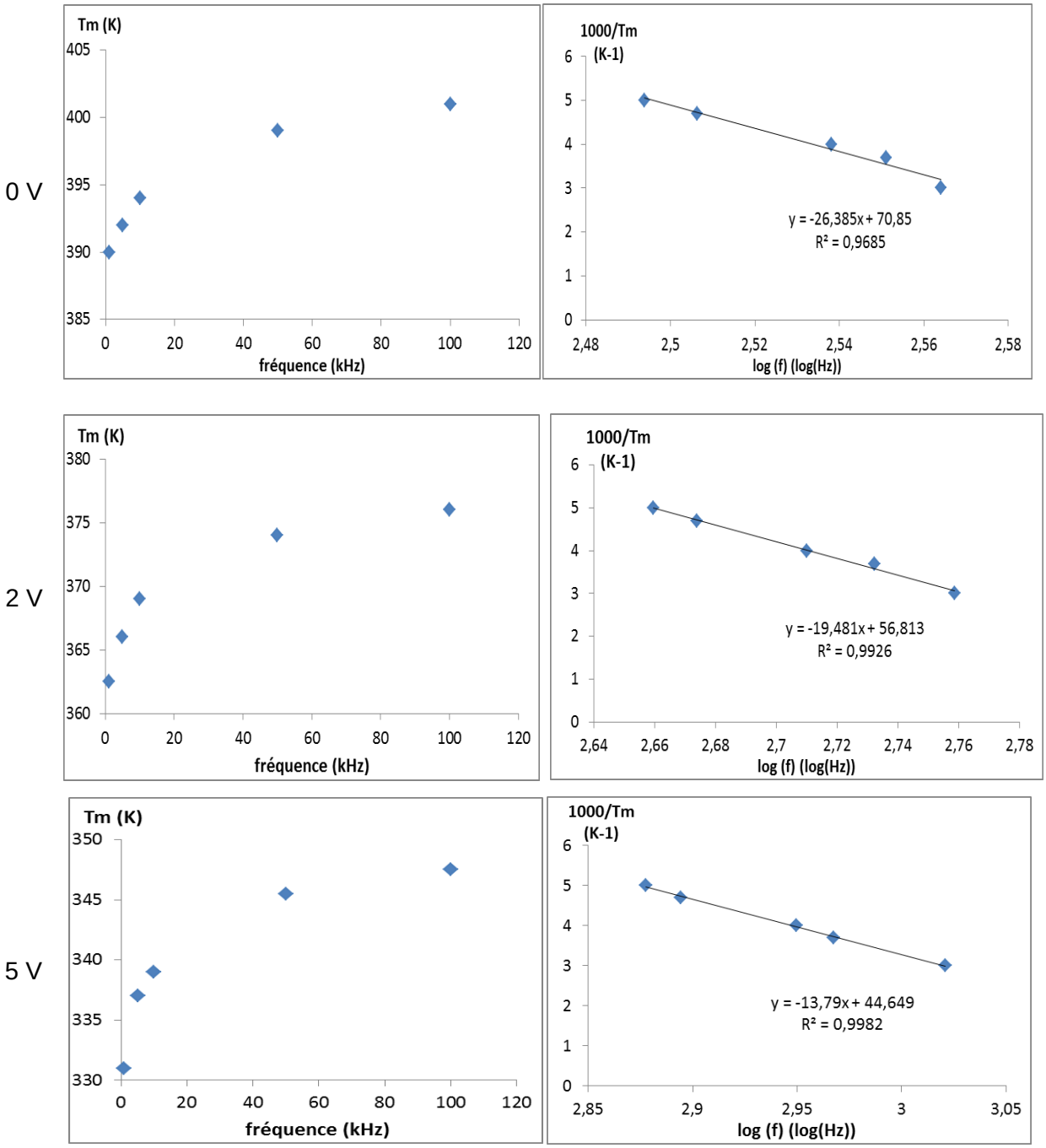


Figure 3.52 : température de transition en fonction de la fréquence, pour différentes valeurs de la tension appliquée.

Les courbes présentées figure 3.52 confirment le caractère dispersif de la transition de phase. Sur ces courbes, l'inverse de la température de transition est une fonction affine décroissante du logarithme de la fréquence, suivant la loi d'Arrhénius. Plus de points de mesure auraient été nécessaires pour observer une courbure, qui serait caractéristique de la loi de Vogel-Fulcher.

Ainsi, ces études ont permis de mettre en évidence deux transitions de phase, la première étant une transition de la phase ferroélectrique vers la phase relaxeur, vers 260 K sous champ électrique et l'autre de la phase relaxeur vers la phase paraélectrique, à une température de 330 à 400 K selon le champ électrique appliqué et la fréquence d'excitation. Les études précédentes ont alors permis de construire le diagramme de phase des couches de PLZT obtenues, figure 3.53.

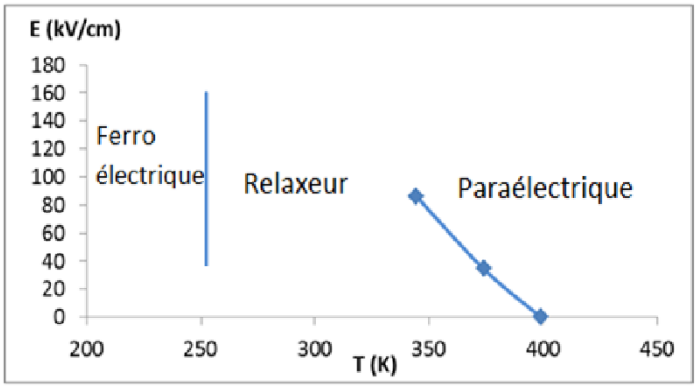


Figure 3.53 : diagramme de phase à 50 kHz de la couche de PLZT obtenue

La couche de PLZT obtenue semble alors présenter des propriétés similaires à celles du PLZT massif. La présence de transitions de phase proches de la température ambiante est susceptible de conférer au matériau des propriétés électriques exacerbées. En dehors de la phase ferroélectrique, le matériau n'est pas piézoélectrique. Cependant, l'électrostriction, effet de déplacement de charges sous l'action d'un champ électrique, est un phénomène présent dans tous les matériaux diélectriques. Ainsi, il provoque une déformation du matériau sous l'effet d'un champ électrique : ce phénomène s'apparente à un effet piézoélectrique indirect. Chaque matériau diélectrique possède donc un tenseur d_{ij}, alors que le tenseur e_{ij} est nul pour tous les matériaux non piézoélectriques. Or cet effet piézoélectrique induit peut être particulièrement marqué pour les matériaux relaxeurs [Park 1997]. De plus, ces matériaux ne présentent pas de cycle d'hystérésis, ce qui est un atout pour certaines applications. Le paragraphe suivant se propose alors de mesurer l'effet piézoélectrique induit dans ces films de PLZT.

3.4 Mesures électrostrictives, caractérisation de l'effet piézoélectrique induit

Tout matériau diélectrique présente un coefficient d'électrostriction, qui caractérise la déformation du matériau en réponse à une polarisation. En 1999, Shaw et al. [Shaw 1999] présentent un calcul permettant d'exprimer le coefficient d'électrostriction à partir des variations de la permittivité diélectrique du matériau considéré en fonction de la contrainte appliquée :

$$\frac{\partial(\frac{1}{\varepsilon})}{\partial T} = -2Q \qquad \text{(E.3.43)}$$

Ainsi, le coefficient d'électrostriction peut être évalué en effectuant des mesures diélectriques sous contrainte mécanique. On mesure alors la pente p de la courbe liant l'inverse de la permittivité diélectrique du matériau à la contrainte appliquée et le coefficient d'électrostriction se calcule comme suit :

$$Q = -\frac{p}{2} \qquad \text{(E.3.44)}$$

Autrement dit, une simple mesure de la capacité en fonction de la contrainte permet d'évaluer le coefficient d'électrostriction Q. Des mesures ont donc été effectuées à l'aide du montage présenté figure 3.54 :

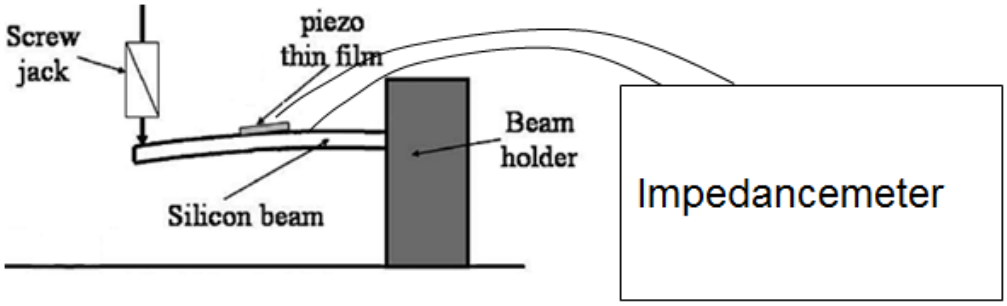


Figure 3.54 : schéma du montage utilisé pour mesurer le coefficient d'électrostriction du PLZT

Une des extrémités de la poutre est encastrée et l'autre est défléchie d'une valeur connue via une vis micrométrique. Une capacité carrée de 500 µm de côté est mesurée via un impédancemètre Agilent 4284A. Le contact de l'électrode supérieure est pris via un fil d'or, relié à la capacité par de la laque d'argent. L'électrode inférieure est reliée à la masse via de la laque d'argent sur la tranche de l'échantillon. Pour chaque valeur de déflexion, l'impédancemètre permet de mesurer la capacité. La courbe correspondante est présentée figure 3.55.

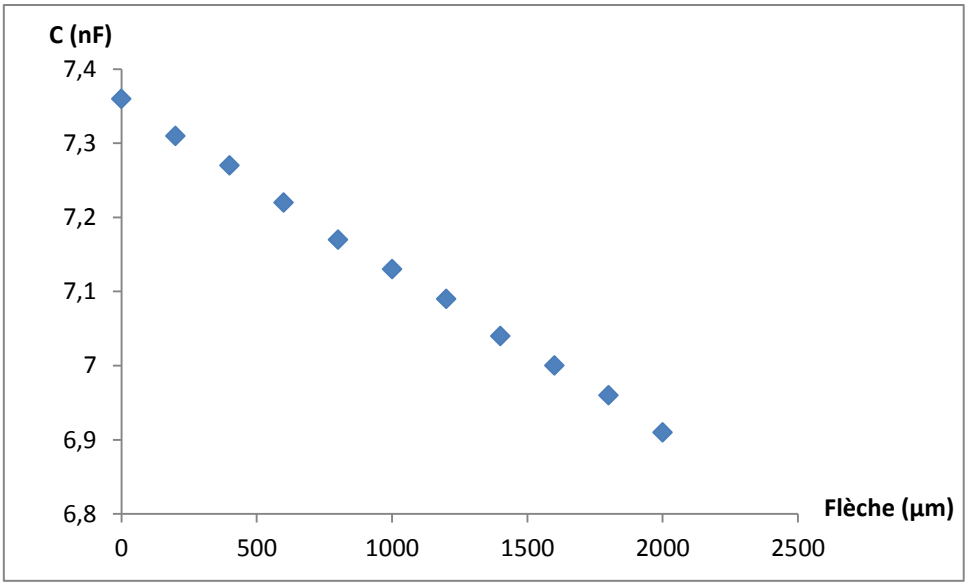


Figure 3.55 : variations de la capacité en fonction de la flèche imposée

Pour évaluer le coefficient d'électrostriction Q, il s'agit de trouver une relation entre l'impermittivité et la contrainte mécanique. Pour cela, un calcul de mécanique permet de relier la contrainte à la déflexion imposée en bout de poutre. On considère une poutre uniforme de silicium, de longueur L, d'épaisseur t_{Si} et de module d'Young E_{Si}, cf. figure 3.56.

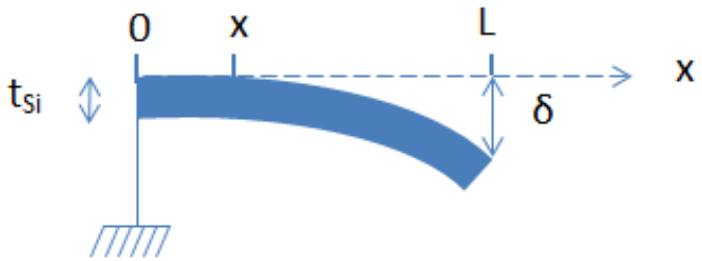


Figure 3.56 : schéma de la poutre et notations utilisées

Dans ces conditions, un calcul de mécanique des milieux continus [Kleimann 1997] permet de montrer que :

$$S_1 = 3t_{Si}(L-x)\frac{\delta}{2L^3} \qquad \text{(E.3.45)}$$

Or d'après la loi de Hooke on a :

$$T_1 = E_{Si}S_1 \qquad \text{(E.3.46)}$$

Ainsi, la contrainte en un point d'abscisse x s'écrit :

$$T_1 = 3E_{Si}t_{Si}(L-x)\frac{\delta}{2L^3} \qquad \text{(E.3.47)}$$

Les variations de l'impermittivité en fonction de la contrainte imposée ont alors pu être tracées figure 3.57.

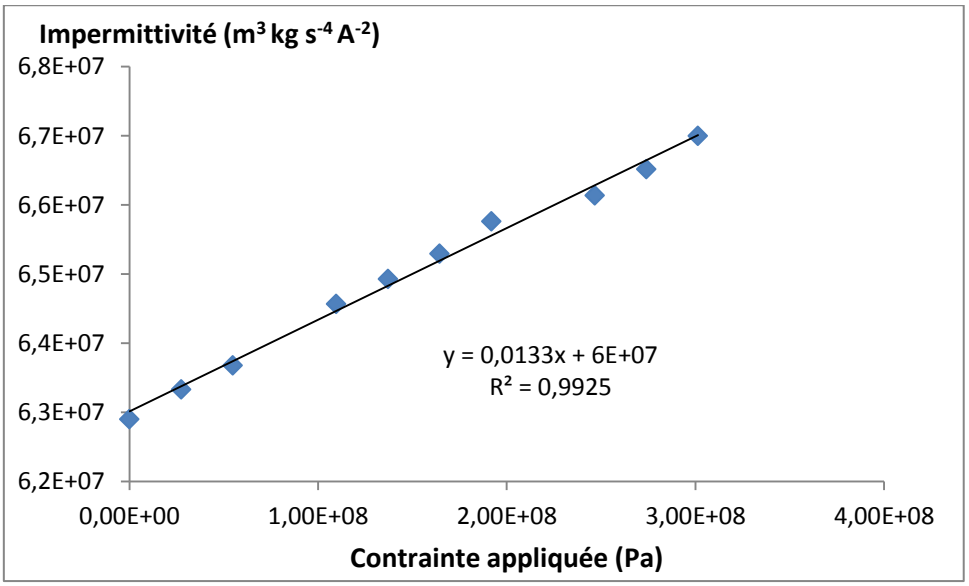


Figure 3.57 : impermittivité en fonction de la contrainte imposée à la poutre

Comme présenté figure 3.57, l'impermittivité varie linéairement en fonction de la contrainte mécanique. A partir de l'équation (E.3.44), on peut déduire le coefficient d'électrostriction à partir de la pente :

$$Q_{12} = 6{,}7.10^{-3}\ m^4\ C^{-2} \qquad (E.3.48)$$

Or les tenseurs de déformation S et de polarisation P sont liés par le tenseur d'électrostriction Q comme suit :

$$S=QP^2=Q(\varepsilon E)^2 \qquad (E.3.49)$$

On considère des faibles variations de champ e autour d'un champ E_0. Au premier ordre, on a :

$$E^2=E_0^2 + 2E_0e \qquad (E.3.50)$$

Ainsi :

$$S=Q\varepsilon^2(E_0^2 + 2E_0e)=Q\varepsilon^2P(E_0+2e) \qquad (E.3.51)$$

D'où :

$$d_{induit} = 2Q\varepsilon P \qquad (E.3.52)$$

Soit :

$$d_{31}=2Q_{12}\varepsilon_0\varepsilon_rP_3 \qquad (E.3.53)$$

Le coefficient d_{31} induit peut donc se calculer comme suit :

$$d_{31} = 2Q_{12}\varepsilon_0\varepsilon_rP \qquad (E.3.54)$$

Ce coefficient d'électrostriction est supposé indépendant de la tension. Les mesures P(V), ε_r(V) et la mesure du coefficient d'électrostriction ont permis de tracer le cycle d_{31}(V) de la couche de PLZT, comme présenté figure 3.58.

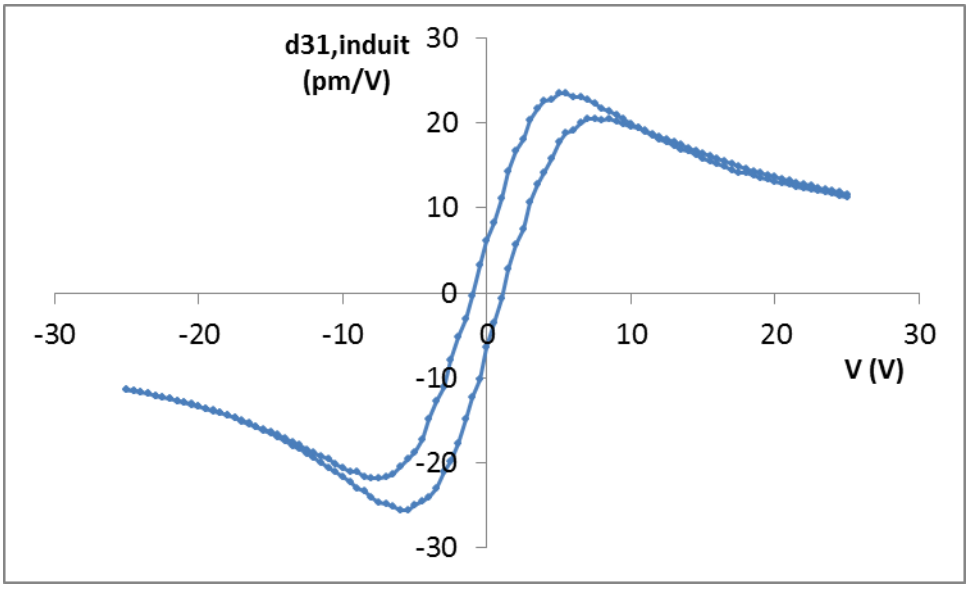
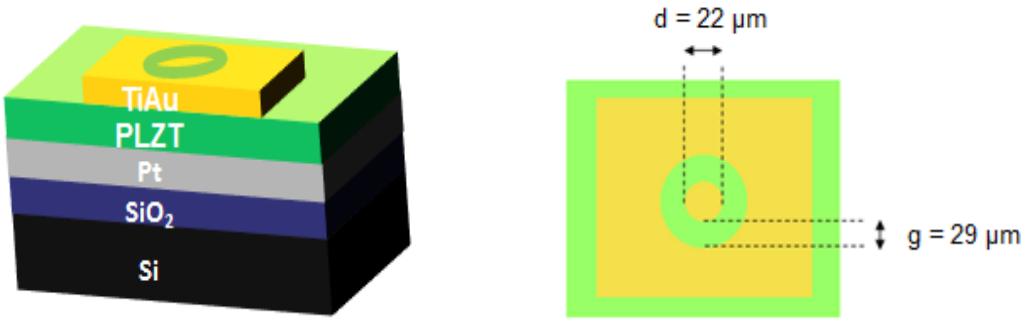


Figure 3.58 : courbe d_{31} (V) de la couche de PLZT obtenue

Ainsi, les mesures électrostrictives ont permis de mettre en évidence un effet piézoélectrique induit bien marqué, avec un d_{31} induit atteignant 25 pm/V, soit environ 12% de l'effet mesuré sur du PZT à l'état de l'art. Pour confirmer cet effet piézoélectrique induit, des mesures radiofréquence ont été effectuées dans le but d'observer des résonances acoustiques.

3.5 Caractérisation de l'effet piézoélectrique induit par mesures de résonances acoustiques

Comme présenté dans le paragraphe 2, un phénomène de résonance acoustique peut s'observer dans une couche de matériau piézoélectrique. Ceci se généralise pour les matériaux à effet piézoélectrique induit. Ce paragraphe a pour but d'observer des résonances dans une capacité de PLZT. Contrairement aux échantillons de PZT présentés dans le paragraphe 2, les échantillons de PLZT ne sont pas libérés ; le mode de flexion en longueur est alors beaucoup moins couplé et moins observable. Le mode le plus couplé devient alors un mode en épaisseur. Il apparaît lorsque l'épaisseur de la structure, qui est de l'ordre du micron, correspond à une demi-longueur d'onde de la tension appliquée. En supposant que la vitesse acoustique du PLZT est proche de celle du PZT, soit environ 4.10^3 $m.s^{-1}$, ceci correspond alors à une fréquence de 2 GHz environ. Il est alors nécessaire de réaliser des mesures radiofréquence. Pour cela, un échantillon de Si / SiO_2 500 nm / Pt 100 nm / PLZT 540 nm présenté en début de paragraphe a été utilisé. Une couche d'accroche de 20 nm de titane puis une électrode supérieure de 200 nm d'or ont été déposés par pulvérisation. Une lithographie optique a ensuite permis de réaliser des motifs de résine de 1,5 µm d'épaisseur. Puis l'or et le titane ont été gravés en solution humide d'iode et d'acide fluorhydrique respectivement. Enfin, la résine a été retirée par une solution d'acétone et d'isopropanol. Les dispositifs sont représentés figure 3.59.



Vue en perspective Vue de dessus

Figure 3.59 : échantillons de PLZT représentés en perspective et en vue de dessus

Le contact a été pris sur l'échantillon via des pointes radiofréquence. La pointe centrale est posée sur le plot circulaire de l'électrode supérieure, tandis que les deux pointes périphériques, reliées à la masse, sont posées sur l'électrode carrée, comme le montre la photo figure 3.60. Comme expliqué annexe, l'électrode carrée ayant une surface beaucoup plus grande que le plot circulaire, tout se passe comme si elle était reliée à l'électrode inférieure, qui constitue alors la masse du dispositif. Ainsi, le signal de mesure est appliqué dans l'épaisseur de la couche, entre l'électrode supérieure et l'électrode inférieure.

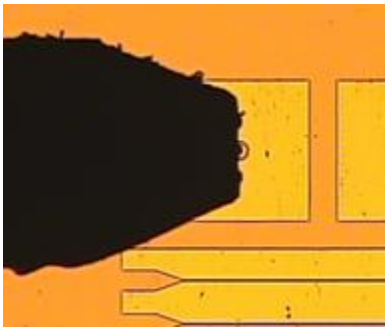


Figure 3.60 : photo en vue de dessus : pointes radiofréquences posées sur le dispositif de PLZT.

Le paramètre S_{11} a été mesuré via un analyseur vectoriel de réseau Agilent PNAX 5247A. Une calibration « Line Reflect Reflect Match », c'est-à-dire avec un substrat de calibration a été réalisée. Des T de polarisation ont permis de superposer au signal d'excitation radiofréquence une tension continue comprise entre 0 et 16 V. Les mesures ont été réalisées avec un balayage en fréquence de 10 MHz à 10 GHz par pas de 700 kHz, puis de 10 GHz à 60 GHz par pas de 70 MHz, sous différentes valeurs de tension continue. Les résultats obtenus sont présentés figure 3.61.

(a)

(b)

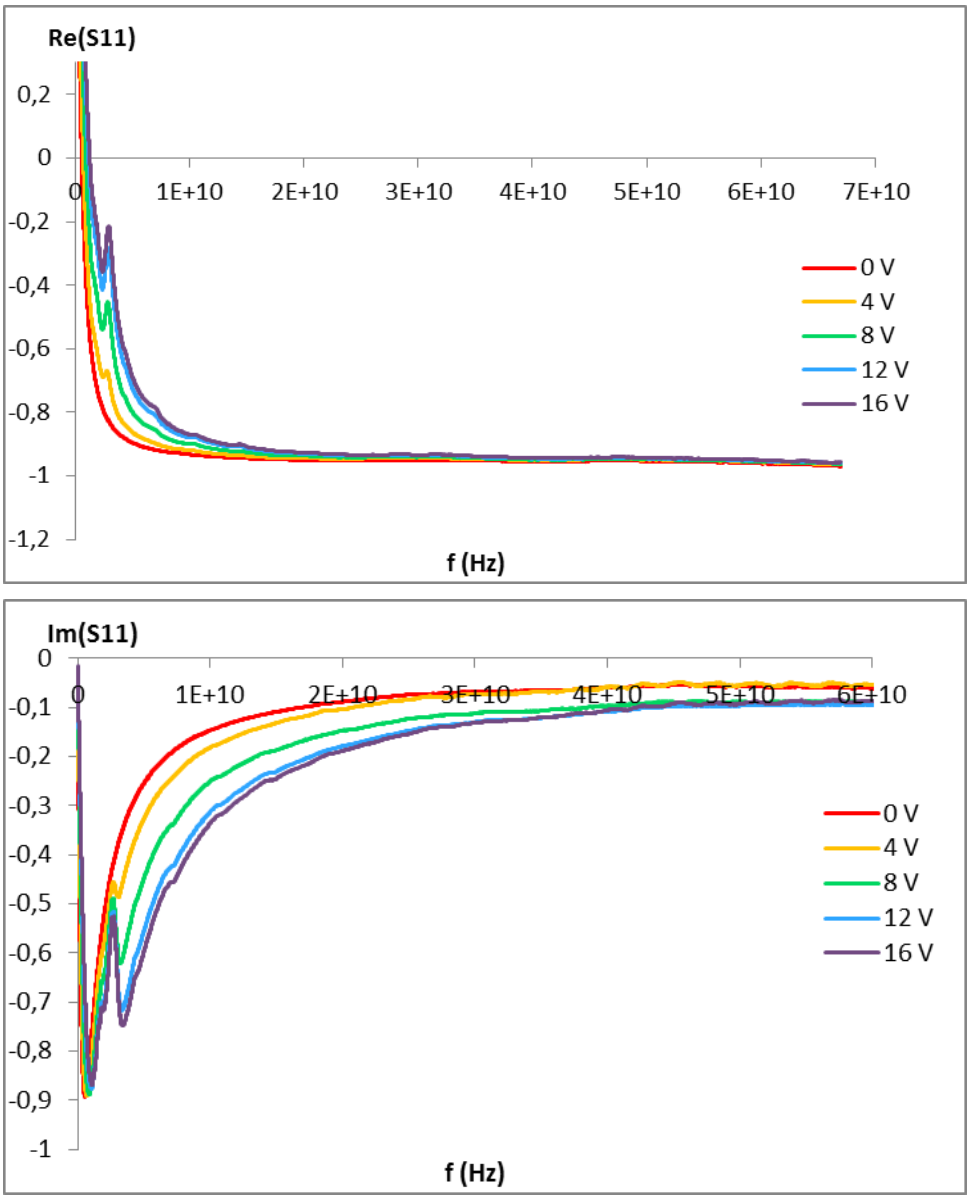


Figure 3.61 : parties réelle (a) et imaginaire (b) du paramètre S_{11} en fonction de la fréquence, pour différentes valeurs de la tension appliquée.

Le paramètre S_{11} mesuré correspond au coefficient de réflexion. En notant Z et Z_c l'impédance du dispositif et l'impédance caractéristique de la ligne qui vaut 50 Ω, le paramètre S_{11} s'exprime comme suit :

$$S_{11} = \frac{Z + Z_c}{Z - Z_c} \qquad \text{(E.3.55)}$$

Ainsi, l'impédance du dispositif s'exprime comme suit :

$$Z = -Z_c \frac{S+1}{S-1} \qquad \text{(E.3.56)}$$

L'impédance et l'admittance ont donc pu être directement déduites des mesures du paramètre S_{11}. Or la résonance et l'antirésonance correspondent aux maxima de la partie réelle de l'admittance et de l'impédance respectivement. Ainsi, les parties réelles de l'impédance et de l'admittance ont été tracées en fonction de la fréquence. La tension continue appliquée est initialement nulle et est à chaque mesure incrémentée d'un volt, pour atteindre une valeur de 16 V. Les courbes relevées à 0 et 10 V sont représentées figure 3.62.

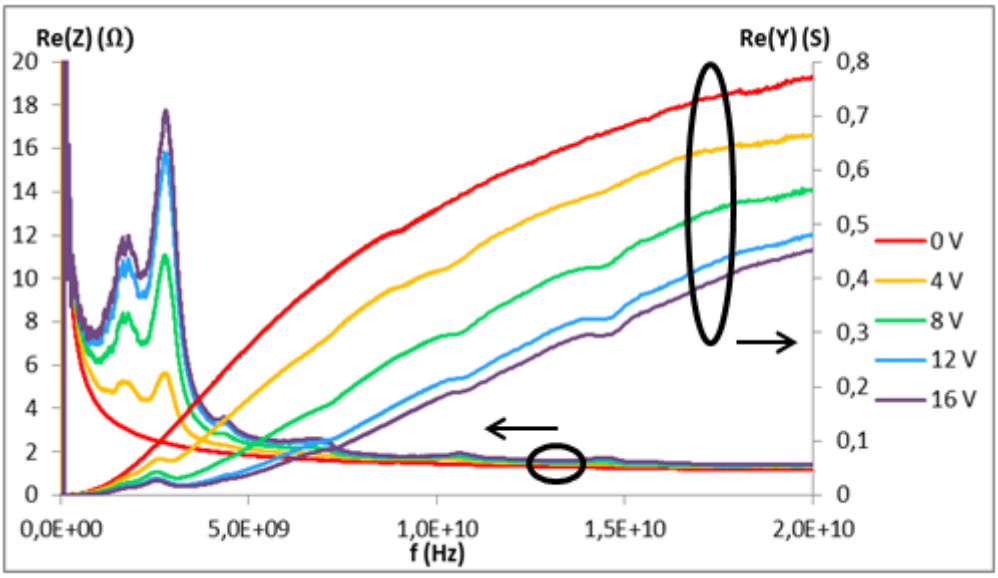


Figure 3.62 : mesure des parties réelles de l'impédance et de l'admittance de la capacité de PLZT sous différentes valeurs de tension continue entre 10 MHz et 20 GHz.

L'observation des courbes présentées figure 3.62 permet notamment de voir apparaître des maxima d'impédance et d'admittance autour de 2 GHz, ce qui correspond à la fréquence théorique du mode de résonance en épaisseur précédemment estimée. L'obtention de maxima d'impédance et d'admittance à des fréquences très proches semble correspondre au phénomène de résonance-antirésonance attendu. Le fait que ce phénomène n'apparaisse que sous tension témoigne d'un effet piézoélectrique induit, ce qui confirme les mesures d'électrostriction présentées précédemment.

Afin d'identifier ces différents modes, le dispositif a été modélisé sous un logiciel de simulation radiofréquence. Le dispositif modélisé est représenté figure 3.63. Le substrat de silicium étant considéré comme semi-infini, on suppose que sa face inférieure ne réfléchit aucune onde. Il a donc été modélisé par une résistance correspondant à l'impédance critique du silicium. Les couches de SiO_2, Pt et Au sont modélisées par des lignes de transmission, dont la densité et la vitesse acoustique sont indiquées dans le tableau figure 3.64. Pour la couche de PLZT, les paramètres à ajuster sont la permittivité et le coefficient piézoélectrique e_{33}.

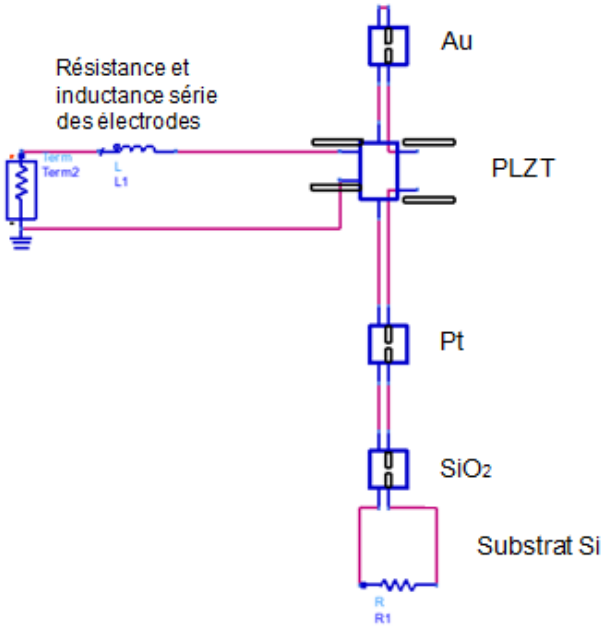


Figure 3.63 : schéma de la structure sur le logiciel ADS.

Les paramètres mécaniques utilisés pour les différentes couches de l'empilement sont présentés dans le tableau t3.2.

Matériau	Masse volumique (kg/m^3)	Vitesse acoustique (m/s)
Au	1,930.10^4	1,74.10^3
PLZT	3,150.10^3	6,63.10^3
Pt	2,109.10^4	4,7.10^3
SiO_2	2,200.10^3	5,97.10^3
Si	2,330.10^3	8,433.10^3

Tableau t3.2 : masse volumique et vitesse acoustique utilisées pour la simulation

Ainsi, pour chaque tension appliquée, les paramètres e_{33} et ε_{33} ont été ajustés de manière à faire coïncider au mieux les courbes modélisées avec les courbes expérimentales. A titre d'exemple, sur la figure 3.64 les courbes expérimentales ont été confrontées aux modèles correspondants pour les mesures sous 0 et 10 V.

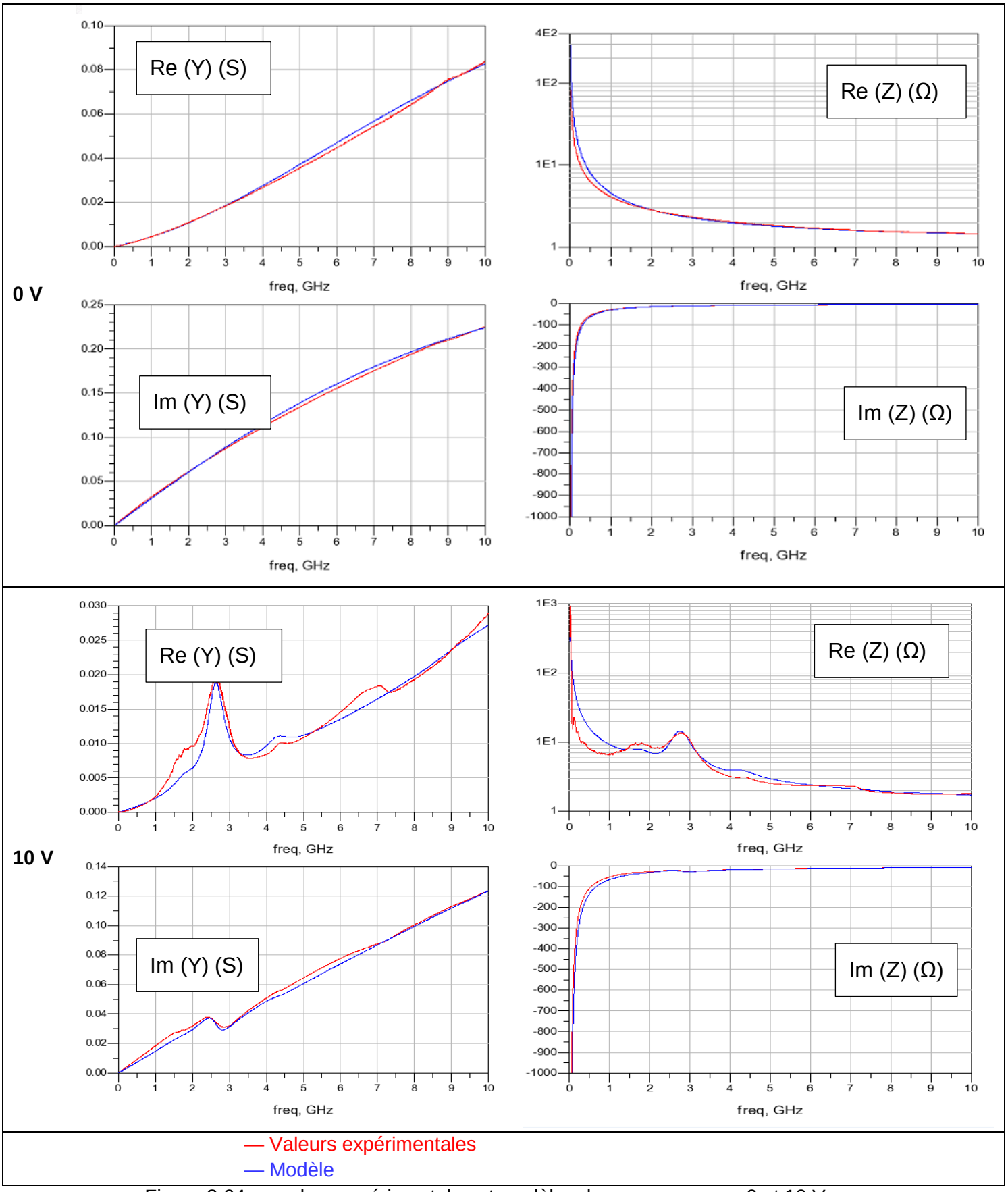


Figure 3.64 : courbes expérimentales et modèles des mesures sous 0 et 10 V.

L'évolution de la permittivité et du coefficient piézoélectrique e_{33} a pu être déduite de ces simulations. Les figures 3.65 et 3.66 présentent les résultats obtenus.

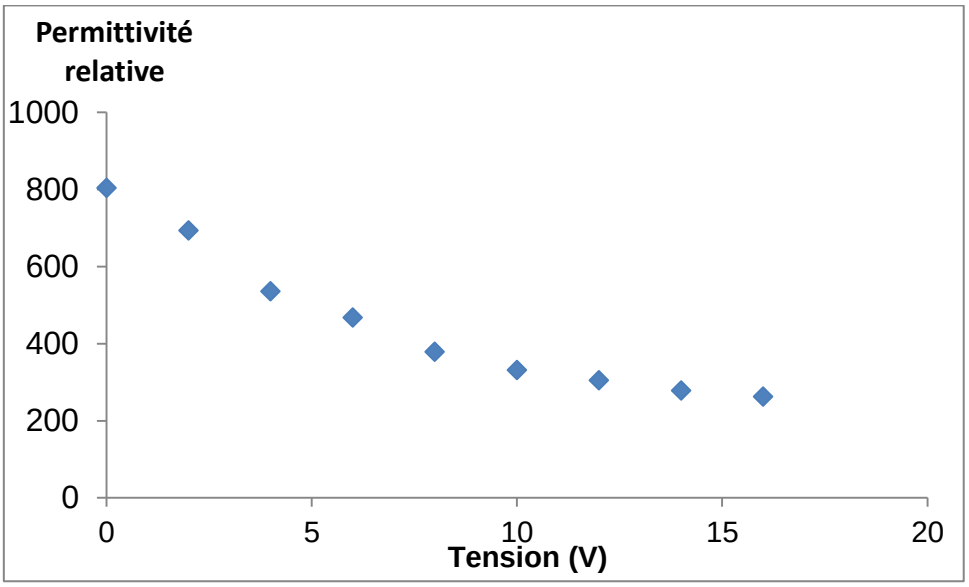


Figure 3.65 : évolution de la permittivité relative en fonction de la tension appliquée

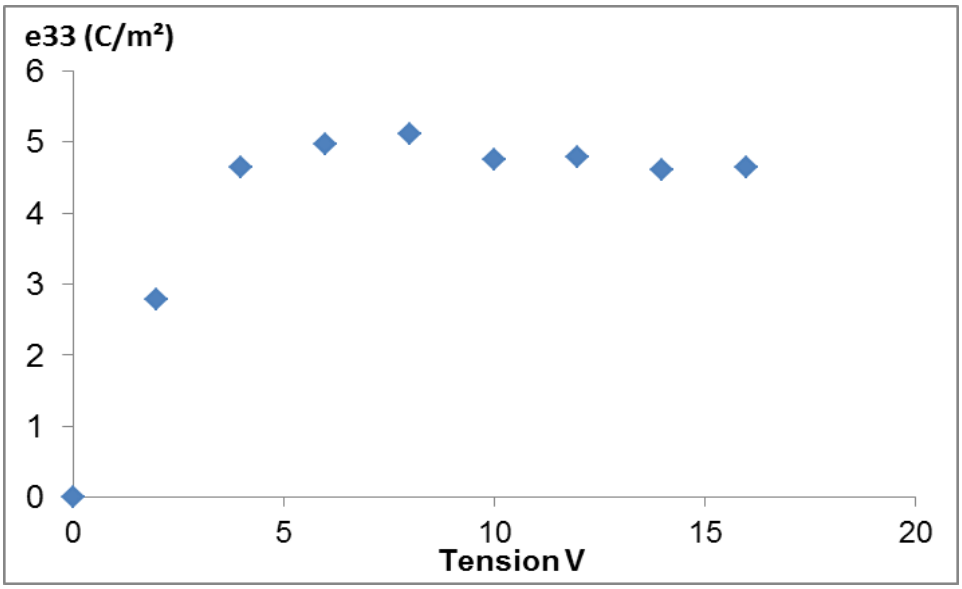


Figure 3.66 : évolution du coefficient piézoélectrique e_{33} en fonction de la tension appliquée

La courbe $\varepsilon_r(V)$ présentée figure 3.65 a une forme similaire à celle obtenue par des mesures à 1 kHz, avec une permittivité plus faible de 40%. La gamme de fréquence sur laquelle sont faites ces extractions est de 100 MHz à 10 GHz : il est donc possible que la valeur de la permittivité soit plus faible sur cette plage de fréquence qu'à 1 kHz. Par ailleurs, le paramètre évalué avec ces simulations est la capacité, qui est proportionnelle à la permittivité mais aussi à la surface du dispositif. La valeur réelle du diamètre a été mesurée avec une précision de 5%, ce qui donne une précision de 10% sur la précision de la surface et donc de la permittivité. Sur la figure 3.66, on observe que le coefficient e_{33} a une allure similaire à la courbe du coefficient $d_{31,induit}(V)$ présentée figure 3.58. La valeur de ce coefficient est également soumise à l'incertitude liée à la mesure de surface, qui est de 10%. D'après la

courbe obtenue, le coefficient e_{33} atteint 5 C/m². Les coefficients e_{ij} et d_{kl} étant reliés par les équations de la piézoélectricité, des calculs permettent d'évaluer la corrélation de ces deux mesures. Avec les hypothèses et notations définies dans le paragraphe 1, on a :

$$e_{33} = d_{33}c_{33} + 2d_{31}c_{31} \qquad \text{(E.3.57)}$$

ce qui donne :

$$e_{33} = \frac{E}{(1-\nu)(1+\nu)}\left(2d_{31}\nu + d_{33}(1-\nu)\right) \qquad \text{(E.3.58)}$$

Dans les matériaux piézoélectriques usuels, on observe empiriquement que le coefficient d_{33} vaut environ le double du d_{31} en valeur absolue. Par ailleurs, on suppose que les paramètres mécaniques sont les mêmes que ceux du PZT. Comme évoqué paragraphe 1, on considère un module d'Young de 80 GPa un coefficient de Poisson de 0,39. Ainsi, un e_{33} de 5 C/m² correspondrait à un d_{31} de -26 pm/V, ce qui correspond à la valeur mesurée par électrostriction. Ainsi, les deux méthodes d'évaluation de l'effet piézoélectrique induit sont en accord. Si l'effet piézoélectrique induit a clairement été mis en évidence, les coefficients piézoélectriques obtenus sont relativement modestes, avec un coefficient d_{31} environ huit fois plus faible que celui du PZT. Pour tenter d'expliquer ces coefficients relativement faibles, des analyses de composition ont été effectuées par Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires –SIMS-. La courbes correspondante a été représentée figure 3.67.

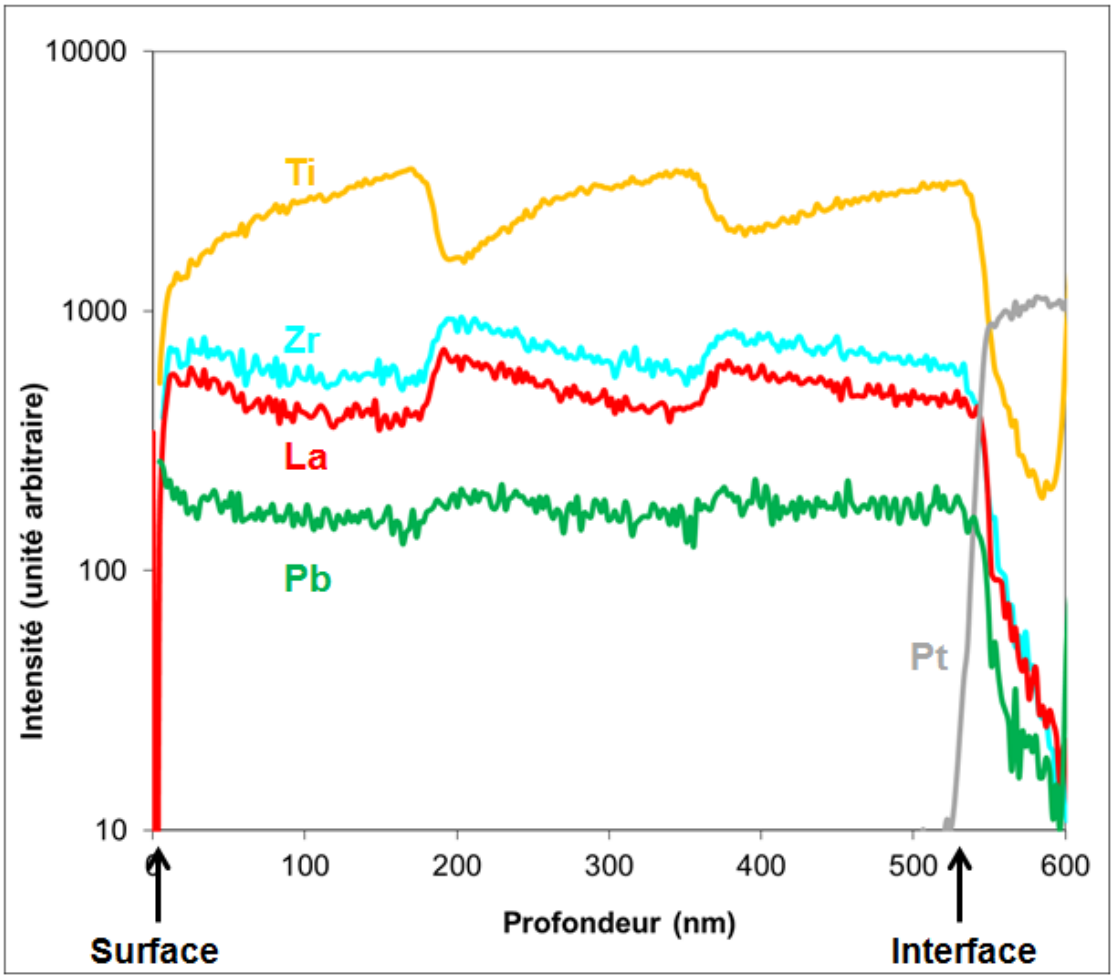


Figure 3.67 : analyse de la composition de la couche de PLZT par spectrométrie de masse.

D'après la courbe présentée figure 3.67, la couche de PLZT présente un gradient de concentration en titane, zirconium et lanthane dans l'épaisseur du matériau. Si les concentrations de titane et de zirconium oscillent bien en opposition de phase, il n'en va pas de même pour les atomes prétendument en site A de la maille ABO_3, à savoir le plomb et le lanthane. Au contraire, la concentration de lanthane semble suivre celle du zirconium, alors que celle de plomb est relativement constante. Cela laisse supposer qu'une partie des atomes de lanthane ne serait pas en site A mais en site B. Quoi qu'il en soit, cette analyse met en évidence d'importants défauts au niveau structural et montre que le procédé de dépôt de PLZT demande à être amélioré. Au regard de ces défauts, les coefficients piézoélectriques obtenus sont relativement satisfaisants.

En conclusion, les couches de PLZT obtenues présentent des propriétés cristallographiques similaires à celles du PZT. Mais l'insertion de lanthane a significativement modifié le diagramme de phase, conférant au matériau un comportement relaxeur à température ambiante. Le diagramme de phase obtenu est similaire à celui présenté dans la littérature sur du matériau massif [Kutnjak 1999], [Bobnar 1999]. Enfin, le matériau présente un effet piézoélectrique induit qui a pu être mis en évidence de deux manières différentes. Des mesures diélectriques ont permis de mesurer un coefficient d'électrostriction et évaluer un coefficient d_{31} induit de -25 pm/V à 10% près. Par ailleurs, des mesures de résonances acoustiques ont permis d'extraire un coefficient e_{33} de 5 C/m² +/- 10%, ce qui, moyennant

des paramètres mécaniques identiques à ceux du PZT, donnerait un coefficient d_{31} de -26 pm/V. Or la recette de dépôt n'a pas été optimisée, notamment en matière de gradient de composition. Ce matériau serait alors prometteur pour l'actionnement.

Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre ont alors permis d'étudier deux transitions de phase du PZT. La première correspond à la frontière de phase morphotropique et se caractérise par une exacerbation des propriétés piézoélectriques. En effet, des couches de PZT compensé en gradient de composition et donc confiné dans la zone morphotropique ont été élaborées et caractérisées. Le coefficient $e_{31,eff}$ obtenu atteint -27 C/m² soit 30% de plus que celui du PZT avec gradient de composition. En revanche, l'exaltation des propriétés diélectriques est moins marquée, avec une différence de permittivité de 10% seulement en faveur du PZT sans gradient. La seconde transition de phase correspond à la transition de Curie. A l'inverse de la première, elle est marquée par une exaltation des propriétés diélectriques : la permittivité relative est quasiment doublée par rapport à celle mesurée à la température ambiante et atteint 2640. En revanche, les propriétés piézoélectriques ne semblent pas être exacerbées au voisinage de cette transition. Ces deux transitions de phases sont donc très différentes. D'après Damjanovic et al [Damjanovic 2010], la première serait marquée par une rotation aisée du vecteur polarisation alors que la seconde se manifesterait principalement par une extension facilitée du vecteur polarisation. Or une rotation du vecteur polarisation induit un déplacement de parois de domaines non 180°, qui a un effet mécanique et donc une contribution importante sur l'effet piézoélectrique. Une extension du vecteur polarisation aurait principalement un effet sur les domaines c et apporterait essentiellement une contribution intrinsèque. Il se manifesterait principalement au niveau diélectrique. Afin d'obtenir un matériau relaxeur et susceptible de tirer profit d'une transition critique, des couches de $(Pb_{1-y},La_y)(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ y=9%, x=65% ont également été élaborées. Le diagramme de phase de ce matériau a été construit et a mis en évidence une phase ferroélectrique jusqu'à 260 K et une phase relaxeur jusqu'à une température de 350 à 400 K selon la tension appliquée. L'effet piézoélectrique induit a été mis en évidence et évalué de deux manières différentes, avec un coefficient d_{31} de -25 pm/V environ. Le procédé de dépôt mérite d'être optimisé de manière à tirer profit du comportement relaxeur qui a été mis en évidence.

Bibliographie

[Abergel 2011] J. Abergel, M. Cueff, H. Michaud, M. Allain, T. Ricart, C. Dieppedale, A. Suhm, R. Kessels, S. Tiedke, S. Fanget, M. Aïd, E. Defaÿ “Direct and Indirect Piezoelectric Characterization of PZT Thin Films for MEMS Applications”, International Workshop on Piezoelectric MEMS, 2011

[Abergel 2012] J. Abergel, M. Allain, H. Michaud, M. Cueff, T. Ricart, C. Dieppedale, G. Le Rhun, D. Faralli, S. Fanget, E. Defaÿ, “Optimized gradient-free PZT thin films for micro-actuators”, IEEE International Ultrasonics Symposium, 2013

[Ang 2004] C. Ang, Z. Yu, “Dielectric behavior of PbZr0.52Ti0.48O3 thin films: Intrinsic and extrinsic dielectric responses”, Applied Physics Letters, 85, pages 3821-3823, 2004

[Bobnar 1999] V. Bobnar, Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik, “Electric-field-temperature phase diagram of the relaxor ferroelectric lanthanum-modified lead zirconate titanate”, Physical Review B, volume 60 n. 9, p. 6420, 1999

[Baek 2011] S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, C. B. Eom, “Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS”, Science 334, 958, 2011

[Bogue 2010] R. Bogue, "Three-dimensional measurements: a review of technologies and applications", Sensor Review, Vol. 30 Issue 2, pp.102-106, 2010

[Calame 2007] F. Calame, P. Muralt, “Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films”, Applied Physics Letters, 90, 062907, 2007

[Casset 2012] F. Casset, A. Devos, S. Sadtler, A. Le Louarn, P. Emery, G. Le Rhun, P. Ancey, S. Fanget, E. Defaÿ, “Young modulus and Poisson ratio of PZT thin film by Picosecond Ultrasonics”, IEEE International Ultrasonics Symposium, 2013

[Cueff 2011] M. Cueff, M. Allain, J. Abergel, G. Le Rhun, M. Aïd , E. Defaÿ, D. Faralli, “Influence of the crystallographic orientation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ films on the transverse piezoelectric coefficient d_{31}”, IEEE International Ultrasonics Symposium, 2011

[Damjanovic 1996] D. Damjanovic, D. Dermartin, “The Rayleigh law in piezoelectric ceramics”, Journal of Physics D: Applied Physics, 29, pages 2057-2060, 1996

[Damjanovic 2010] D. Damjanovic, “A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension”, Applied Physics Letters, vol. 97, issue 10, pages 062906-062906-3, 2010

[Defaÿ 2009] E. Defaÿ, T. Lacrevaz, V. Sbrugnera, C. Bermond, M. Aïd, B. Fléchet, “Ferroelectric
properties of Pb(Zr,Ti)O3 thin films until 40 GHz”, Applied Physics Letters, 94, 052901, 2009

[Devonshire 1949] A. F. Devonshire, Philosophical Magazine, 40, 1040, 1949

[Dubois 1998] M. A. Dubois, P. Muralt, “PZT Thin Film Actuated Fin Micromotor”, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 45, no. 5, 1998

[Fu 2000] H. Fu, R. E. Cohen, “Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics”, Nature 403, pages 281-283, 2000

[Fuji 2007] E. Fujii, R. Takayama, K. Nomura, A. Murata, T. Hirasawa, A. Tomozawa, S. Fujii, T. Kamada, H. Torii, “Preparation of (001)-Oriented Pb(Zr,Ti)O3 thin films and their piezoelectric Applications”, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 54, pages 2431-2438, 2007

[IEEE 1987] IEEE standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std, 176, 1987

[Jonnalagadda 2010] K. N. Jonnalagadda, I. Chasiotis, S. Yagnamurthy, J. Lambros, J. Pulskamp, R. Polcawich, M. Dubey, “Experimental Investigation of Strain Rate Dependence of Nanocrystalline Pt Films”, Experimental Mechanics, 50 pages 25-35, 2010

[Kleimann 1997] P. Kleimann, “Réévaluation des propriétés piézorésistives à haute température de films de silicium polycristallin LPCVD dopé au bore”, 1997

[Kutnjak 1999] Z. Kutnjak, C. Filipič, R. Pirc, A. Levstik, R. Farhi, M. El Marssi, “Slow dynamics and ergodicity breaking in a lanthanum-modified lead zirconate titanate relaxor system”, Physical Review B, 59, n.1, 1999

[Kutnjak 2006] Z. Kutnjak, J. Petzelt, R. Blinc, “The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon”, Nature 441, 956-959, 2006

[Ledermann 2003] N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, N. Setter, “{1 0 0}-Textured, piezoelectric Pb(Zrx, Ti1−x)O3 thin films for MEMS: integration, deposition and properties”, Sensors and Actuators A 105 pages 162–170, 2003

[Muralt 2006] P. Muralt, “Texture control and seeded nucleation of nanosize structures of ferroelectric thin films”, Journal of Applied Physics, 100, page 051605, 2006

[Noheda 1999] B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, and S-E. Park, “A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr1−xTix)O3 solid solution”, Applied Physics Letters 74, 2059, 1999

[Noheda 2000] B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, S.-E. Park, D. E. Cox, G. Shirane, “Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of PbZr0.52Ti0.48O3”, Physical Review B, vol. 61, no. 13, 2000

[Okumura 2010] M. Okumura, T. Thakashi, J. Kato, S. Dendu, “Micro piezo technology for inkjet printer with high density nozzles”, International Workshop on Piezoelectric MEMS, 2010

[Park 1997] S.-E. Park, T. R. Shrout, “Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals” Journal of Applied Physics, vol. 82 I. 4, p. 1804-1811, 1997

[Rossel 2013], C. Rossel, M. Sousa, S. Abel, D. Caimi, A. Suhm, J. Abergel, G. Le Rhun, and E. Defaÿ, “Temperature dependence of the transverse piezoelectric coefficient of thin films and aging effects”, Journal of Applied Physics, 2014 (soumis)

[Setter 2006] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Park, G. Stephenson, I. Stolitchnov, A. Tagantsev, D. Taylor, T. Yamada, S. Streiffer, “Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications”, Journal of Applied Physics, 100, page 051606, 2006

[Shaw 1999] T. M. Shaw, Z. Suo, M. Huang, E. Liniger, R. B. Laibowitz, J. D. Baniecki, “The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films”, Applied Physics Letters, vol. 75, no. 14, 1999

[Taylor 1998] D. Taylor, D. Damjanovic, “Domain wall pinning contribution to the nonlinear dielectric permittivity in $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films”, Applied Physics Letters, 73, page 122362, 1998

[Veeco] http://cmi.epfl.ch/metrology/Wyko_NT1100.php

[Viehland 1990] D. Viehland, S.-J. Jang, L. E. Cross, M. Wuttig, “Freezing of the polarization fluctuation in lead-magnesium niobate relaxors”, Journal of Applied Physics, volume 68 n. 6 p. 2916, 1990

[Yagnamurthy 2011] S. Yagnamurthy, I. Chasiotis, J. Lambros, R. G. Polcawich, J. S. Pulskamp, M. Dubey, Journal of microelectromechanical systems, vol. 20 no. 6, 2011

[Yin 2012] S. Yin, G. Niu, B. Vilquin, B. Gautier, G. Le Rhun, E. Defaÿ, Y. Robach, “Epitaxial growth and electrical measurement of single crystalline $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ thin film on Si(001) for micro-electromechanical systems”, Thin Solid Films, 520 (14), pages 4572-4575, 2012

Conclusion générale

Motivé par des thématiques industrielles en fort développement, ce travail de thèse avait pour but de proposer des développements technologiques visant à réaliser des actionneurs microsystèmes. Le marché des MEMS et les différentes techniques d'actionnement sont présentés dans le premier chapitre, dans lequel l'actionnement piézoélectrique apparaît comme une solution permettant d'allier vitesse d'actionnement et rapport déformation/tension d'actionnement élevé.

Présentés dans les chapitres II et III, ces travaux de thèse visaient à élaborer, intégrer et caractériser de matériaux piézoélectriques optimisés en terme de déformation. Cette approche se décline autour de deux axes de développement : le premier vise à augmenter le champ électrique dans une couche active et fait l'objet du second chapitre de ce manuscrit. Le second axe consiste à optimiser les coefficients piézoélectriques du matériau considéré et fait l'objet du troisième chapitre de ce manuscrit.

Dans le second chapitre, deux approches ont été étudiées dans le but d'optimiser le champ électrique dans une couche active. La première consiste à diminuer l'épaisseur de la couche active, à condition que le champ de claquage le permette et que les coefficients piézoélectriques n'en soient pas dégradés. Cette approche permet d'apporter une réponse pertinente aux problématiques d'actionnement basse tension, qui s'avère particulièrement adaptée pour les systèmes sur batterie. L'AlN se distingue par ses basses températures de dépôt et par l'absence d'élément contaminant, qui le rendent compatible avec les contraintes de la microélectronique, mais également par son champ de claquage élevé et par l'absence d'élément toxique ou polluant. Si ses coefficients piézoélectriques sont beaucoup plus faibles que ceux du PZT, de récentes études ont permis de montrer que l'insertion de scandium pouvait permettre de multiplier le coefficient d_{33} de l'AlN par 5. Ainsi, l'insertion de scandium combiné à une diminution d'épaisseur pourrait apporter une solution intéressante pour la réalisation d'actionneurs basse tension. Dans cette optique, des couches d'AlN ont été élaborées à des épaisseurs allant de 800 nm à 12 nm. Des caractérisations par diffraction de rayons X ont permis de montrer que les couches d'AlN de 12 nm d'épaisseur cristallisent, comme celles de 800 nm, en phase wurtzite pure, selon l'axe c uniquement. Cependant, les couches les plus fines semblent présenter une mosaïcité accrue, mise en évidence par des pics présentant une largeur à mi-hauteur plus élevée lors de mesures de rocking curve. Des caractérisations en microscopie électronique à transmission mettent en évidence une croissance colonnaire dès les premières couches atomiques, témoignant d'une couche d'interface quasiment inexistante. Des caractérisations électriques ont permis de mesurer le coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ en fonction de l'épaisseur. Ce coefficient s'est avéré être constant entre 800 et 50 nm d'épaisseur, à une valeur de -0,8 C/m² +/- 10 %, ce qui est proche de l'état de l'art. Les couches de 25 et 12 nm présentent des coefficients piézoélectriques de -0,53 et -0,42 C/m² +/- 10 % respectivement. Autrement dit, lorsque l'épaisseur d'AlN est divisée par 100 par rapport aux épaisseurs usuelles (~1 µm), le coefficient piézoélectrique n'est que divisé par 2. Ainsi, des couches de 12, 25 et 50 nm ont été intégrées dans des structures libérées. Le caractère piézoélectrique des couches a été confirmé par la présence de phénomènes de résonance et d'antirésonance en accord avec le modèle de Butterworth-Van Dyke. Des mesures de déflexion statique ont également été réalisées et ont permis de confirmer le caractère piézoélectrique du matériau. Ces résultats ont été utilisés pour la réalisation de capteurs résonants pour l'analyse chimique. En ce qui concerne les actionneurs, cette approche peut être pertinente à condition d'utiliser des matériaux piézoélectriques à coefficients piézoélectriques plus élevés, tels que l'(AlSc)N. Dans cette optique, il serait intéressant de mesurer le champ de claquage de l'(AlSc)N et de vérifier que, comme l'AlN, l'(AlSc)N conserve des propriétés piézoélectriques élevées à faible épaisseur. Dans ces conditions, cette approche constituerait une perspective intéressante pour la réalisation d'actionneurs à rapport déflexion/tension élevé.

La seconde approche développée dans le second chapitre consiste à augmenter le champ dans une couche de PZT, qui est le matériau mature présentant les coefficients

piézoélectriques les plus élevés. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter le champ de claquage du matériau. L'énergie mécanique fournie par un actionneur s'écrit comme le produit de l'énergie électrique qu'il peut stocker par son coefficient de couplage. Ainsi, pour que cette approche soit pertinente, il est nécessaire de vérifier que l'augmentation de champ de claquage ne se traduit pas par une diminution de la permittivité du matériau ou de ses coefficients piézoélectriques. L'approche proposée est de réaliser des couches de PZT dopées au lanthane (PLZT), de les caractériser en termes de champ de claquage, de permittivité diélectrique et de coefficients piézoélectriques. Ces études ont mis en évidence un gain pour chacun de ces paramètres, ce qui confirme l'intérêt applicatif du PLZT. Une étude en épaisseur a également été réalisée entre 180 et 2100 nm, dans le but d'évaluer l'épaisseur de la couche d'interface dans le cas de PZT et de PLZT. D'après cette étude, l'insertion de lanthane n'aurait pas pour conséquence de diminuer cette épaisseur de couche morte. Ces résultats ne correspondraient pas à ceux présentés dans la littérature selon lesquels l'augmentation du champ de claquage pourrait s'expliquer par une neutralisation des lacunes d'oxygène qui auraient tendance à s'accumuler aux interfaces. Ainsi, une discussion sur les causes possibles de cette augmentation de champ de claquage est proposée.

Dans le chapitre III, on se propose d'optimiser les coefficients piézoélectriques de couches de PZT, en confinant le PZT au voisinage de différentes transitions de phase. La première étude présentée dans ce chapitre vise à confiner le PZT dans une zone morphotropique du diagramme de phase, dans laquelle coexistent des phases rhomboédrique, monoclinique et tétragonale, par une maîtrise précise de la composition [Zr]/[Ti] du matériau. Pour ce faire, une recette de dépôt permettant de compenser le gradient de composition lié à la méthode de dépôt sol-gel a été proposée. Des mesures par spectrométrie de masse à ions secondaires ont montré que ce procédé de dépôt amélioré permettait de compenser le gradient de composition. L'intérêt applicatif de compenser ce gradient de composition a alors été évalué aux niveaux diélectrique et piézoélectrique. Les deux matériaux semblent présenter des propriétés diélectriques similaires, avec une permittivité légèrement plus élevée –de 7 % environ- pour le PZT « gradient-free ». Afin de comparer ces deux matériaux en termes de propriétés piézoélectriques, des mesures de déflexion statique sous champ ont été effectuées par interférométrie en lumière blanche. Quelle que soit la valeur du champ électrique appliqué, l'échantillon de PZT « gradient-free » présente des valeurs de déflexions plus élevées que l'échantillon avec gradient, ce qui confirme l'intérêt applicatif d'utiliser du PZT « gradient-free ». Des simulations par éléments finis ont ensuite permis d'extraire le coefficient piézoélectrique $e_{31,eff}$ pour différentes valeurs de champ électrique statique, pour chacun des deux échantillons. A faible champ, le PZT « gradient-free » présente un coefficient $e_{31,eff}$ de -18 C/m², contre -14 C/m² pour du PZT avec gradient. Sous champ, le coefficient $e_{31,eff}$ du PZT « gradient-free » atteint -27 C/m², ce qui correspond à l'état de l'art. Si le fait de confiner le matériau dans la zone morphotropique a des conséquences peu visibles sur les propriétés diélectriques du matériau, il se traduit par une exacerbation des propriétés piézoélectriques. Pour tenter d'expliquer ces différences, les deux matériaux ont été comparés en termes de mouvements de parois de domaines –ou contribution extrinsèque à l'effet piézoélectrique-, via des mesures sous champ alternatif subcoercitif. Au niveau diélectrique, une différence majeure a été constatée entre les deux matériaux : la permittivité dépend linéairement du champ appliqué pour le PZT avec gradient. Pour l'échantillon « gradient-free », cette dépendance est quadratique. Des calculs thermodynamiques ont montré que le comportement théorique suivait une loi quadratique. Ainsi, le fait de compenser le gradient de composition a permis de rapprocher le matériau du comportement théorique idéal. Le PZT avec gradient suit quant à lui la loi empirique de Rayleigh, qui suppose une répartition aléatoire de défauts, qui constituent des « centres de blocage » et s'opposent aux mouvements de parois de domaines. Au niveau piézoélectrique, les deux échantillons présentent une dépendance linaire du coefficient d_{33} en fonction de l'amplitude du champ. Ainsi, compenser le PZT en gradient de composition permettrait de débloquer les mouvements de parois de domaines qui contribuent majoritairement à l'effet

diélectrique, à savoir les domaines 180°, mais pas les domaines qui contribuent majoritairement à l'effet piézoélectrique, à savoir les domaines non-180°. Ainsi, même si les domaines ferroélastiques restent bloqués par des défauts, leur contribution serait plus élevée dans le PZT « gradient-free ».

La seconde partie de ce chapitre III se propose d'étudier le comportement du PZT au voisinage d'une autre transition de phase : la transition de Curie, où coexistent des phases ferroélectrique et paraélectrique. Pour ce faire, des mesures diélectriques ont été effectuées à différentes températures. La permittivité relative augmente fortement en fonction de la température, pour atteindre la valeur de 2640 à 370°C, soit près du double de la permittivité mesurée à température ambiante. Mais le point le plus inattendu et probablement le plus intéressant d'un point de vue applicatif concerne l'évolution des pertes diélectriques. Il s'est avéré que les pertes diélectriques diminuent en fonction de la température entre 0 et 280°C, pour atteindre la valeur de 1,6% à 280°C. Par des mesures de résonances, le coefficient de couplage a été évalué en fonction de la température, ce qui a permis d'évaluer la dépendance des propriétés piézoélectriques du matériau en fonction de la température. D'après ces mesures, le coefficient piézoélectrique e_{31} varierait de moins de 25 % entre 25 et 340°C et ne semble pas présenter de maximum à la transition de Curie. Ainsi, le transition de Curie se traduirait par une exacerbation des propriétés diélectriques mais n'aurait pas d'effet marqué sur les propriétés piézoélectriques du PZT. A la transition morphotropique, le phénomène inverse est observé : exacerbation des propriétés piézoélectriques et propriétés diélectriques quasiment inchangées. Ces deux transitions de phases seraient alors très différentes. Or d'après la littérature, une transition entre deux phases polaires, comme la transition de phase morphotropique, se traduit par une rotation facilitée du vecteur polarisation. Une transition entre une phase non polaire et une phase polaire, comme la transition de Curie, serait en revanche caractérisée par une extension facilitée du vecteur polarisation. Ainsi, une rotation facilitée du vecteur polarisation se traduirait par une exaltation des propriétés piézoélectriques du matériau et aurait un effet relativement peu marqué sur les propriétés diélectriques. Inversement, une extension facilitée du vecteur polarisation se manifesterait principalement au niveau diélectrique. Si ces observations ont été faites dans le cas du PZT, elles pourraient être applicables à d'autres matériaux et pourraient être utilisées pour la recherche d'une alternative sans plomb.

Afin d'obtenir un matériau relaxeur et susceptible de tirer profit d'une transition critique, des couches de $(Pb_{1-y},La_y)(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$ y=9%, x=65% ont également été élaborées et caractérisées, faisant l'objet de la troisième partie de ce chapitre III. Une transition de phase dispersive a été mise en évidence autour de 350 à 400 K selon le champ appliqué, soit relativement proche de la température ambiante. Cette transition de phase semble suivre la loi de Vogel-Fulcher, ce qui confirmerait le comportement relaxeur du matériau. A une température de 250 K, la permittivité sous champ devient légèrement supérieure à la permittivité à champ nul, ce qui témoignerait d'une seconde transition de phase. Ces deux transitions de phases correspondraient à une transition relaxeur-paraélectrique et une transition ferroélectrique-relaxeur. Un diagramme de phase du matériau a été esquissé et semble assez proche du diagramme de phase du matériau massif. Par des mesures électrostrictives et par des mesures de résonance sur échantillons non libérés, le coefficient d_{31} induit du matériau a été estimé à -25 pm/V. Ce coefficient reste inférieur à celui du PZT, mais ce résultat est prometteur dans la mesure où il a permis de déposer et mettre en évidence l'effet électrostrictif d'un matériau relaxeur, sachant que de tels matériaux peuvent être relativement difficiles à élaborer en couches minces. En outre, un gradient de composition important a été mis en évidence dans le matériau, laissant penser que le procédé de dépôt pourrait être amélioré. Ainsi, ce chapitre III propose une caractérisation diélectrique et piézoélectrique de matériaux à base de PZT au voisinage de différentes transitions de phase. L'intérêt applicatif des matériaux obtenus est étudié et des interprétations sont proposées pour comprendre les phénomènes physiques mis en jeu.

Ainsi, à travers deux approches différentes, ces travaux ont permis de proposer des axes permettant d'optimiser la déformation de matériaux piézoélectriques, pour la réalisation d'actionneurs microsystèmes. Les perspectives à court terme portent sur des études de fiabilité, nécessaires au transfert industriel de ces technologies. Le développement et le transfert industriel de couches minces de PZT sur silicium a été identifié comme technologie clé (Key Enabling Technology) pour le projet européen Lab4MEMS, qui a démarré en janvier 2013 pour une durée de 30 mois. Les applications de ce projet portent sur des microactionneurs, des micropompes et des capteurs, pour des applications telles que le stockage de données, l'impression jet d'encre et le biomédical. Au niveau mondial, les têtes d'impression jet d'encre piézoélectriques figurent parmi les applications les plus en vogue, comme en témoigne l'arrivée sur le marché en 2007 des imprimantes Micro Piezo ™ nouvelle génération d'Epson, actionnées par du PZT en couche mince. Cette technologie permet d'imprimer 38 pages par minute et est compatible avec plus d'encres que la technologie thermique, y compris des encres bas coût, des encres séchables par ultraviolet ou encore des encres à solvant, ce qui a pour conséquence de réduire le coût d'impression et d'adresser des applications variées-impression sur tissus, fabrication de filtre couleur et de circuits imprimés pour l'électronique. A moyen et long terme, des matériaux sans plomb sont voués à remplacer le PZT pour répondre à des problématiques environnementales. Des recherches prometteuses sont actuellement menées sur l'(AlSc)N qui pourra constituer une solution intéressante. Par ailleurs, les études actuellement menées pour trouver une alternative au PZT mettent l'accent sur la recherche de transitions de phase. En ce sens, les résultats de cette étude pourront être transposés à l'étude de transitions de phases dans d'autres matériaux, pour lesquels se poseront probablement les mêmes questions de mouvement de parois de domaines et comportement du diagramme d'énergie libre, mais également de champ de claquage.

Annexe : mesures de capacités avec deux contacts sur l'électrode supérieure

Dans le cas idéal, une capacité de type métal/isolant/métal déposée sur le plan du substrat se mesure avec une pointe reliée à la masse sur l'électrode inférieure et une sur l'électrode supérieure, comme l'indique la figure A1.

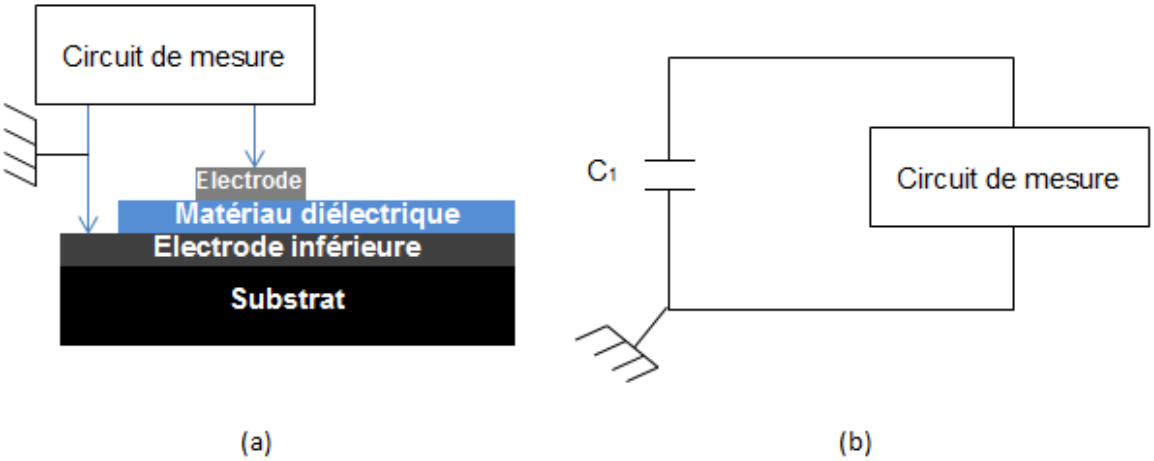


Figure A1 : schéma de mesure d'une capacité métal/isolant/métal planaire avec accès à l'électrode inférieure et (b) circuit équivalent

Lorsque le matériau isolant n'est pas gravé, l'électrode inférieure peut être difficile d'accès. Une autre technique peut alors être utilisée. Comme l'illustre la figure A2, la première pointe est posée sur l'électrode supérieure de la capacité mesurée et la seconde pointe, qui est reliée à la masse, sur l'électrode supérieure d'une capacité grande par rapport à la première.

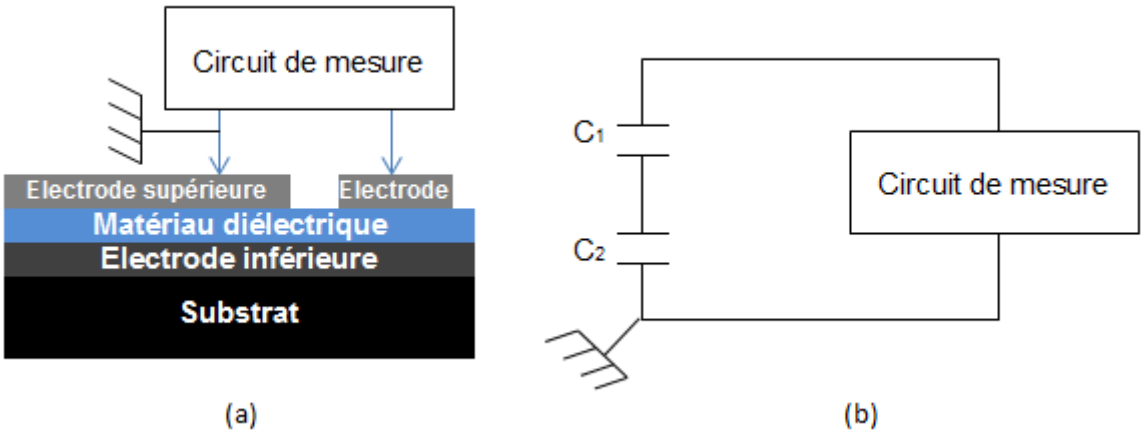


Figure A2 : (a) schéma de mesure d'une capacité métal/isolant/métal planaire sans accès à l'électrode inférieure et (b) circuit équivalent

Dans le schéma présenté figure A2, la capacité mesurée correspond à une association série entre la capacité à caractériser C_1 et la capacité C_2. Lorsque la capacité C_2 est très grande devant la capacité C_1, la capacité équivalente est proche de la capacité à caractériser C_1. Le schéma est donc quasiment équivalent à celui de la figure A1 (b).

Résumé:

Les actionneurs piézoélectriques se distinguent par leurs faibles temps de réponse et leurs rapports déflexion/ tension d'actionnement élevés. Dans ces travaux, nous nous attacherons à optimiser la déformation de matériaux piézoélectriques. La première approche consiste à augmenter le champ dans la couche active et la seconde à optimiser les coefficients piézoélectriques du matériau. Pour répondre à des problématiques d'actionnement basse tension, des couches de nitrure d'aluminium (AlN) ultraminces ont été déposées et caractérisées. Le coefficient e31,eff s'est avéré être constant entre 800 et 50 nm d'épaisseur, à une valeur de -0,8 C/m², ce qui est proche de l'état de l'art. Le caractère piézoélectrique de l'AlN à une épaisseur de 12 nm a été mis en évidence. Toujours dans l'optique de travailler à champ électrique élevé, une étude visant à augmenter le champ de claquage du titano-zirconate de plomb (PZT) par insertion d'atomes de lanthane a été menée. Le champ de claquage est amélioré de 35% environ, sans que la permittivité diélectrique et les coefficients piézoélectriques ne soit dégradés. La seconde approche consiste à optimiser les coefficients piézoélectriques. Pour cela, le Titano Zircoate de Plomb a été étudié au voisinage de différentes transitions de phases. La transition morphotropique est particulièrement favorable au niveau piézoélectrique, avec un coefficient e31,eff qui atteint -18 C/m² hors champ et -27 C/m² sous champ. La problématique de blocage de parois de domaines a été abordée. La transition de Curie se manifeste principalement au niveau diélectrique, avec une permittivité relative qui atteint 2640 à 370°C, soit près du double de la valeur mesurée à température ambiante. Les pertes diélectriques diminuent entre 25°C et 280°C, pour atteindre 1,6 %. Afin de bénéficier d'une transition critique, du PZT fortement dopé au lanthane a été déposé.Un comportement relaxeur a été mis en évidence et un coefficient piézoélectrique induit d_{31} de -25 pm/V a été mesuré. Les matériaux développés dans cette thèse ouvrent des perspectives pour la réalisation de microactionneurs et notamment de têtes d'imprimantes jet d'encre.

Mot-clés: Matériaux, piézoélectricité, PZT, PLZT, AlN

Abstract:

Piezoelectric actuators exhibit low response times and high deflection/actuation voltage ratios. This PhD thesis aims at optimizing their strain values by increasing the applied field and the piezoelectric coefficients. To target low voltage issues, Aluminum Nitride (AlN) ultrathin layers were deposited and characterized. e31,eff coefficient was found to be constant between 800 and 50 nm, at a value as high as -0.8 C/m². Piezoelectric behaviour was also shown for 12 nm-thick AlN layers, by three different ways. Still in order to apply high electric fields, a study was carried out to improve Lead Zirconate Titanate (PZT) breakdown field, by inserting lanthanum atoms. Breakdown field was improved by approximately 35%, with no decrease of permittivity or piezoelectric coefficients. Another optimization approach consists in increasing the material's piezoelectric coefficients. In this view, PZT was characterized around several phase transitions. Near morphotropic phase boundary, piezoelectric effect was found to be enhanced: e31,eff coefficient raises up to -18 C/m² at low field conditions and -27 C/m² in actuating conditions. Domain wall pining issue was also discussed. Near Curie transition, dielectric properties were found to be enhanced, with a dielectric constant rising up to 2640 at 370C, which is almost twice as high as room temperature value. Furthermore, dielectric loss decreases from 25C to 280C to reach 1.6%. To profit from a critic phase transition, highly Lanthanum doped PZT was deposited. Relaxor behaviour was shown and an induced piezoelectric coefficient d_{31} of -25 pm/V was measured. Materials developed in this PhD thesis can be used to realize microactuators and especially inkjet printheads.

Keywords: Materials, piezoélectrics, PZT, PLZT, AlN