



**HAL**  
open science

# Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie

Baba Wague

► **To cite this version:**

Baba Wague. Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie. Autre. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEC003 . tel-01893847

**HAL Id: tel-01893847**

**<https://theses.hal.science/tel-01893847>**

Submitted on 11 Oct 2018

**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.



ÉCOLE  
**CENTRALE** LYON

N° d'ordre NNT : 2018LYSEC003

**THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON  
opérée au sein de l'École centrale de Lyon**

**Ecole Doctorale** : Matériaux

**Spécialité de doctorat** : Sciences des matériaux des structures et des surfaces

Préparée à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL-UMR5270)

Soutenue publiquement le 30/01/2018, par :

**Baba M. WAGUE**

---

**Matériaux sans plomb microstructurés pour la récupération  
d'énergie**

---

Devant le jury composé de :

M. A. Fouchet	<i>Chargé de recherche CNRS, CRISMAT, HDR</i>	Rapporteur
Mme. S. Mercone	<i>Maitre de conférences, université Paris 13, HDR</i>	Rapporteuse
Mme. P. Roy	<i>Directrice de recherche, SOLEIL, Gif-sur-Yvette</i>	Examinatrice
M. D. Deleruyelle	<i>Professeur, INSA de Lyon</i>	Examineur
M. Y. Robach	<i>Professeur, ECL de Lyon</i>	Directeur de thèse
M. B. Vilquin	<i>Maitre de conférences, ECL de Lyon</i>	Encadrant de thèse



## *A la mémoire de mon Père*

*Je dédie ce travail à mon père, qui n'a jamais cessé de m'encourager et de me soutenir.*

*Je le remercie infiniment d'être pour moi un exemple de persévérance, de foi en l'avenir, et d'ambition.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi Papa.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Ce travail est le fruit des sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

## Remerciements :

*« Travaille comme si tu ne devais jamais mourir,  
et prie comme si tu devais mourir demain »*

**Sérigne Touba**

Le seul moyen de se délivrer d'une tentation, c'est d'y céder paraît-il ! Alors j'y cède en disant un grand Merci aux personnes qui ont cru en moi et qui m'ont permis d'arriver au bout de cette thèse.

Toute thèse, ou presque, est accompagnée de ses remerciements. Une fois n'est pas coutume, je ne dérogerai pas à la règle. Il s'agira là sans doute, du texte le plus lu de ce document... même si j'ai parfois l'espoir (scientifique) qu'il n'en soit pas ainsi. J'espère que je n'oublierai personne dans ce périlleux exercice, et je m'excuse par avance auprès des malheureux écartés de cette liste, qui ne saurait de toute façon être exhaustive. Bien entendu, il y a ceux dont la contribution a été telle que leurs noms se devaient de figurer dans les chapitres. Mais il y a aussi tous ceux qui par leur aide, leurs conseils ou leur soutien ont participé de près ou de loin (et parfois sans le savoir) aux travaux présentés dans cette thèse.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) de l'Ecole Centrale de Lyon (ECL) grâce au support financier de l'ARC énergie de la région Auvergne-Rhône-Alpes.

Il est naturel de commencer par les initiateurs de cette riche expérience, Bertrand Vilquin et Pedro Rojo Romeo qui ont permis à cette thèse de prendre forme et substance par leur inestimable soutien scientifique et moral, leur attention, les précieux et sincères conseils, leur humour et sympathie. J'ajoute à cela leur incroyable érudition et les très bons moments passés avec eux, en particulier pendant les conférences. Vous êtes deux grands scientifiques qui m'ont communiqué leur passion pour la recherche scientifique et deux grands hommes qui m'ont appris, depuis le début de ma thèse, à ne jamais abandonner et à vivre les bons et les mauvais moments en plein optimisme et enthousiasme. Je vous en remercie.

Je ne sais pas comment exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Yves Robach qui a accepté de prendre la direction de cette thèse. Il a toujours assuré son rôle de directeur, et je commence à peine à mesurer la chance que j'aie eu à effectuer ma thèse sous sa direction. Outre la profondeur rare de sa pensée scientifique, j'ai découvert quelqu'un d'intègre et sincère, qualités éminemment rares et précieuses.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté de juger mes travaux : Mesdames Pascale Roy, Silvana Mercone et Messieurs Arnaud Fouchet et Damien Deleruyelle.

Avant de poursuivre ce texte, je tiens à exprimer mes remerciements à Nicolas Baboux pour ses conseils, ses remarques méticuleuses, sa rigueur et son implication. Je le remercie de

m'avoir accompagné pendant les manip électriques et le temps consacré. A ses côtés, je me suis formé et j'ai appris l'art de manipuler les câbles électriques et la façon d'analyser scientifiquement les résultats.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble de l'INL qui m'a accueilli et où j'ai toujours pu trouver des personnes professionnelles et disponibles lorsque j'en avais besoin. Je commencerai par remercier la direction de l'INL en la personne de Catherine BRU-CHEVALIER ainsi que Christian SEASSAL, directeur adjoint pour le site de l'Ecole Centrale de Lyon.

Je remercie tout particulièrement les membres de l'équipe Hétéroépitaxie et Nanostructures à commencer par les boss, Guillaume Saint-Girons (encore merci pour les conseils sur la DRX) et Alexandre Danescu. Un grand merci à José Penuelas pour ses nombreux conseils et remarques concernant la DRX. Je remercie bien entendu Philippe Regreny (merci pour ton aide quand j'ai eu des problèmes avec le smartlab), Geneviève Grenet (pour ses conseils et remarques), Michel Gendry (mon collègue de foot). Je tiens aussi à remercier sincèrement Romain Bachelet, son point de vue et ses remarques sur les résultats. Je remercie Mihai Apreutesei d'avoir accepté de travailler avec moi. Je tiens à remercier aussi tous les autres membres de l'INL : Christelle Yeromonalos, Hervé Dumont, Christoph Malhaire (merci pour son aide dans la réalisation des dispositifs MEMS), J-L Leclercq (merci pour les conseils, les échanges et pour m'avoir permis de travailler dans la salle blanche dans des bonnes conditions), Brice Gautier et Ingrid Canero Infante (merci pour les conseils et remarques sur les résultats du film BTO).

Je suis redevable à l'ensemble du staff technique de la plateforme Nanolyon de l'école Centrale, en particulier Radek Mazurcyk et Pierre Cremillieu (pour leurs aides dans la réparation des machines en cas de panne). Aussi également merci aux autres personnes du staff technique : Aziz Benamrouche (mon collègue de foot et merci de m'avoir formé sur l'AFM et sur l'analyse des résultats AFM), J-B Goure (mon collègue de foot), Brice Devif (un grand merci pour ta disponibilité, ton aide sur les TP et les nombreuses discussions) et Claude Botella (merci pour les conseils). Je tiens également à remercier l'ensemble du secrétariat de l'INL à Centrale, Thérèse Martin ma deuxième maman (merci pour tout, ta présence m'a beaucoup aidé), Sylvie GONCALVES, Patricia DUFAUT, elles ont aussi su se montrer efficaces et volontaires quand j'en avais besoin. Mes sincères remerciements à Raphaël Lopez et Laurent Carrel pour leur aide informatique.

Je remercie également toutes les personnes en dehors de l'INL avec qui j'ai eu le privilège de collaborer pendant cette thèse. Je remercie donc Adrien Badel pour les modélisations et simulations par éléments finis des dispositifs MEMS. Je remercie Gang Niu pour la réalisation des images TEM et pour leur interprétation. Je remercie Béatrice Negulescu pour la caractérisation piézoélectrique et l'interprétation des résultats grâce à une collaboration menée par le GDR OXYFUN. Et enfin je remercie Jean-Blaise Brubach pour les mesures par spectroscopie infrarouge et leur interprétation.

J'adresse toute ma gratitude à toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées au 4<sup>ème</sup> étage du bâtiment F7 : Xavier Letartre, Ali Belaouci, Sebastien Cueff (mon collègue de foot, ça était un plaisir de jouer avec toi), Hai Son Nguyen, Ségolène Callard, Christian Grillet, Christelle Monat, Emmanuel Drouard et Guillaume Chareyre.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants que j'ai pu rencontrer durant ces années de thèse. Sans ordre de préférence, je remercie d'abord les anciens : Nacer, JB2, Ludovic, Lucie, Marie, Rahma, Benjamin, Simon, Amaury, Jeanne, Hélène et Rémy. Et ceux

qui sont actuellement à l'INL : David, Jordan (avec une mention spéciale et merci pour les discussions et les échanges), Malik, Florian Dubois, Ali, Louise, Mohammed, François, Florian Berry, Marco, Mathieu, Jérémy, Thierry, Pierre, Milan, Jimmy et Alberto. Je vous remercie tous, car sans vous ça aurait pu être pire et triste. Je souhaite à tous un bon déroulement de thèse (et bonne fin de thèse pour certains) et une bonne réussite dans la carrière professionnelle pour ceux qui sont déjà Docteurs

Je rentre à présent dans la partie plus intime de ces remerciements. Je commencerai donc par remercier mes amis. Merci à Waly Bodian, Seydina Diabang, Cherif Cissé (Sam), Fadel Keita et Gora Diop. Merci pour votre amitié sans faille depuis plus de quinze ans. Je vous aime de tout cœur. Et mention spéciale à Ousseynou Yade pour avoir été un ami, un vrai soutien moral à mes côtés à Lyon. Et merci à tous les autres amis également pour votre soutien.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille (mes parents, ma femme, ma petite princesse (Binta), mes frères et sœurs, mes grands-parents, mes oncles et tantes, cousins et cousines...bref, l'ensemble de ma famille) et en particulier à mon père qui m'a fait comprendre que la vie n'est pas faite que de problèmes qu'on pourrait résoudre grâce à des formules mathématiques et des algorithmes. Malgré mon éloignement depuis de nombreuses années, leur intelligence, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Est-ce un bon endroit pour dire ce genre de choses ? Je n'en connais en tous cas pas de mauvais. Je vous aime très fort. Mention spéciale à ma cousine bien aimée Binta WAGUE qui m'a permis de me lever motivé, le cœur léger et l'esprit tranquille depuis que je suis venu en France et depuis le début de ma thèse. Très humblement, je voudrais te dire merci pour ton soutien pendant mes périodes de doutes et pour tes multiples encouragements répétés. Tu as su mettre en musique les paroles de ma composition scientifique.

*Une forte pensée pour terminer ces remerciements  
pour toi mon Papa (mon idole) qui n'a pas pu  
voir l'aboutissement de mon travail  
mais je sais que tu aurais  
été très fier de ton fils !!!*





## SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>6</b>
<b>[Chapitre I]. Généralités sur la récupération d'énergie vibratoire par MEMS piézoélectriques et sur les matériaux piézoélectriques sans plomb .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1-Contexte et état de l'art de la récupération d'énergie.....</b>	<b>9</b>
I.1.1-les différentes sources d'énergies ambiantes.....	9
I.1.2-La récupération d'énergies à partir des vibrations.....	10
I.1.2.1-La transduction électromagnétique.....	11
I.1.2.2-La transduction électrostatique.....	12
I.1.2.3-La transduction piézoélectrique.....	13
I.1.2.4 Comparaison des trois méthodes de transductions .....	14
<b>I.2-La piézoélectricité et les microsystèmes électromécaniques (MEMS).....</b>	<b>15</b>
I.2.1-L'effet piézoélectrique.....	15
I.2.1.1-Les équations liées à la piézoélectricité.....	17
I.2.1.2-Les constantes piézoélectriques .....	19
I.2.3- Les matériaux piézoélectriques.....	19
I.2.2-Les matériaux ferroélectriques.....	22
I.2.3-Ls matériaux piézoélectriques accordés aux MEMS et leurs applications.....	24
<b>I.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : alternative aux PZT.....</b>	<b>27</b>
I.3.1-Production, cout et toxicité de certaines substances .....	27
I.3.2-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : état de l'art .....	27
I.3.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb sélectionnés.....	28
I.3.3.1-Le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) et ses dérivés.....	29
I.3.3.2-Le nitrure d'aluminium AlN :.....	30
I.3.3.3-La ferrite de bismuth $BiFeO_3$ (BFO).....	30
<b>I.4-Motivation et Objectif.....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>
<b>[Chapitre II]. Techniques expérimentales.....</b>	<b>41</b>
<b>II.1 Techniques de croissance des couches minces .....</b>	<b>42</b>
II.1.1 La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.....	42
II.1.2 La voie sol-gel.....	44
<b>II.2- La lithographique optique pour le dépôt d'électrode supérieure .....</b>	<b>46</b>
<b>II.3- Le recuit post-dépôt avec le four de recuit rapide (« Rapid Thermal Annealing », RTA) .....</b>	<b>47</b>
<b>II.4 Techniques de caractérisation.....</b>	<b>47</b>
II.4.1 Analyses structurales et morphologiques .....	47
II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	47

II.4.1.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	49
II.4.1.3 Microscopie électronique à transmission (TEM).....	51
II.4.1.4 Spectroscopie Infrarouge (IR).....	51
II.4.2 Caractérisations électriques.....	51
II.4.2.1 Mesure courant-tension.....	51
II.4.2.2 Mesure capacité-tension : C-V.....	52
II.4.2.3 Mesure de la polarisation : Cycles d'hystérésis P-E.....	56
<b>II.5-Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>62</b>

**[Chapitre III]. Optimisations et caractérisations structurales des couches minces piézoélectriques.....64**

**III.1- Choix et préparation des substrats.....65**

III.1.1- Le choix du substrat .....	66
III.1.2- Préparation du substrat.....	67

**III.2- Dépôt des électrodes inférieures .....68**

III.2.1- Dépôt de SRO.....	69
III.2.2- Dépôt de platine.....	71

**III.3- Dépôt des couches minces piézoélectriques.....73**

III.3.1-Croissance du $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ par pulvérisation cathodique magnétron RF.....	73
III.3.1.1- Caractérisation structurales du PZT et optimisation de la croissance.....	73
III.3.1.1.1- Influence de la température du substrat sur la croissance du PZT sur Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si.....	74
III.3.1.1.2- Croissance de films du PZT pour différentes combinaisons substrat / électrode inférieure .....	75
III.3.1.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films du PZT.....	78
III.3.2 Croissance du BaTiO <sub>3</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF.....	78
III.3.2.1- Caractérisations structurales de films de BaTiO <sub>3</sub> et optimisation des conditions de croissance.....	79
III.3.2.1.1- Influence de la température du substrat .....	79
III.3.2.1.2-Influence de la pression de travail.....	81
III.3.2.1.3-Influence de la composition des gaz : ajout d'oxygène .....	83
III.3.2.1.4- Influence de l'épaisseur .....	85
III.3.2.1.5-Croissance BTO sur substrats de Silicium avec 2 types d'électrode inférieure.....	87
III.3.2.1.6- Résumé sur les propriétés structurales des films du BTO.....	89
III.3.3-Croissance du BiFeO <sub>3</sub> par sol-gel.....	90
III.3.3.1- Optimisation et caractérisation structurale du BiFeO <sub>3</sub> .....	90
III.3.3.1.1-Influence de la température de recuit pour la cristallisation.....	92
III.3.3.1.2- Croissance sur les autres templates .....	93
III.3.3.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films du BFO.....	94
III.3.4-Croissance de l'AlN par pulvérisation cathodique réactive.....	95
III.3.4.1- Optimisation et caractérisations structurales de l'AlN.....	95
III.3.4.2- Influence de la Pression.....	97
III.3.4.3- Influence de la composition du mélange gazeux : ajout de N <sub>2</sub> .....	99

III.3.4.4-	Influence de la puissance RF.....	100
III.3.4.5-	Influence de la tension de polarisation DC.....	101
III.3.4.6-	Résumé sur les propriétés structurales des films d'AlN.....	101
<b>III.4-</b>	<b>Dépôt de l'électrode supérieure.....</b>	<b>102</b>
<b>III.5-</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>103</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>104</b>
<b>[Chapitre IV].</b>	<b>Caractérisations électriques.....</b>	<b>110</b>
<b>IV.1-</b>	<b>Propriétés électriques du <math>\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3</math>.....</b>	<b>111</b>
IV.1.1-	Mesures des courants de fuites à température ambiante .....	111
IV.1.2-	Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	112
IV.1.2.1-	Mesures à température ambiante sur différentes structures.....	112
IV.1.2.2-	Mesures en fonction de la température des différents films.....	113
IV.1.3-	Mesure de la permittivité diélectrique.....	115
IV.1.3.1-	Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante.....	115
IV.1.3.2-	Mesures en fonction de la température .....	116
IV.1.4-	Résumé sur les mesures électriques du PZT.....	116
<b>IV.2-</b>	<b>Propriétés électriques du <math>\text{BaTiO}_3</math>.....</b>	<b>117</b>
IV.2.1-	Mesure des courants de fuites à température ambiante .....	117
IV.2.2-	Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	118
IV.2.2.1	Mesure à température ambiante .....	118
IV.2.2.2	Mesures en fonction de l'épaisseur.....	119
IV.2.2.3	Mesures à température ambiante sur différentes structures .....	119
IV.2.3-	Mesure de la permittivité diélectrique.....	120
IV.2.3.1-	Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante.....	120
IV.2.3.2-	Effet de l'épaisseur.....	121
IV.2.3.3-	Mesure en fonction de la nature des électrodes supérieures.....	122
IV.2.3.4-	Mesures à température ambiante sur différentes structures .....	123
IV.2.4 :	Résumé sur les propriétés électriques des films du BTO.....	124
<b>IV.3-</b>	<b>Propriétés électriques du <math>\text{BiFeO}_3</math>.....</b>	<b>125</b>
IV.3.1-	Mesure des courants de fuites.....	125
IV.3.2-	Mesure de la permittivité diélectrique.....	125
IV.3.3-	Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	126
IV.3.4-	Résumé sur les mesures électriques du BFO.....	127
<b>IV.4-</b>	<b>Propriétés diélectriques de l'AlN.....</b>	<b>127</b>
IV.4.1-	Mesure de la permittivité diélectrique.....	127
IV.4.2-	Mesure des pertes diélectriques.....	128
IV.4.3-	Mesure des courants de fuites.....	130
IV.4.4-	Résumé sur les propriétés électriques des films d'AlN.....	131
<b>IV.5-</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>131</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>132</b>

<b>[Chapitre V]. Mesures complémentaires et réalisation des structures MEMS.....</b>	<b>136</b>
<b>V.1- Caractérisations structurales de films minces de BaTiO<sub>3</sub>.....</b>	<b>137</b>
V.1.1-Caractérisation par diffraction X.....	138
V.1.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	139
V.1.3-Caractérisation par microscopie électronique à transmission .....	143
V.1.4- Conclusion.....	144
<b>V.2-Caractérisations piézoélectriques des couches de PZT et BTO.....</b>	<b>144</b>
V.2.1-Mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33}$ :.....	144
V.2.1.1-Cas du PZT :.....	145
V.2.1.2-Cas du BTO :.....	146
V.2.1.3 Conclusion.....	147
<b>V.3-Réalisation des structures MEMS.....</b>	<b>147</b>
V.3.1. Modélisation des structures MEMS : simulation par élément finis. ....	147
V.3.2-Conception.....	149
V.3.3-Fabrication.....	149
<b>V.4-Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>153</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>156</b>

## Introduction générale

La génération d'énergie électrique pour l'alimentation des microsystemes embarqués, afin de les rendre complètement autonomes, fait à l'heure actuelle l'objet de très nombreuses recherches. L'intérêt porté à la récupération d'énergie ambiante est intimement lié à la volonté de pouvoir alimenter des systèmes (par exemple des réseaux de capteurs) dans un environnement parfois hostile, et de les rendre totalement autonomes. Lorsqu'un très grand nombre de capteurs sont éparpillés dans un environnement, il est nécessaire qu'ils soient dotés d'une alimentation d'une durée de vie la plus longue possible pour limiter la maintenance. L'alimentation de ces capteurs (ou réseaux de capteurs) peut être problématique car elle requiert l'utilisation de fils ou de batteries devant être rechargées régulièrement. Parmi les solutions envisageables, la conversion d'énergie vibratoire en énergie électrique à l'aide d'un dispositif intermédiaire de conversion électromécanique est prometteuse. Visant un niveau d'intégration élevé et, dans le but d'une réduction de coût de fabrication unitaire, on trouve, par exemple, des systèmes utilisant des microsystemes électromécaniques (MEMS) à base de matériau piézoélectrique déposé sur silicium.

Les oxydes ternaires à base de plomb sont actuellement les composés piézoélectriques les plus performants : on peut notamment citer la solution solide de titano-zirconate de plomb ( $(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ) appelé couramment PZT. Ses propriétés électriques (diélectrique, ferroélectrique et piézoélectrique) étant excellentes, le PZT est le matériau de référence pour les applications MEMS. Ce matériau possède un coefficient de couplage électromécanique très largement supérieur à d'autres matériaux. Cependant, ce composé contient du plomb et, la législation actuelle limite voire interdit l'utilisation du plomb. Le développement durable et la protection de l'environnement impliquent donc la recherche de matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb.

Des matériaux piézoélectriques sans plomb existent, mais il faut identifier ceux qui peuvent être des matériaux alternatifs, c'est-à-dire des matériaux qui ont les mêmes propriétés piézoélectriques que le matériau de référence PZT, en particulier dans notre cas, pour la récupération d'énergie d'origine vibratoire.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse qui fait l'objet d'une convention de financement de la Communauté Académique de Recherche (ARC) « Energie » de la région Auvergne-Rhône-Alpes, dont l'objectif principal est d'identifier des matériaux alternatifs sans plomb pour la récupération d'énergie.

Les travaux effectués se sont orientés principalement sur le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ), le nitrure d'aluminium ( $\text{AlN}$ ) et le titano-zirconate de plomb (PZT) utilisé comme matériau de référence. Ces matériaux seront optimisés sur substrat silicium avant d'être intégré dans des MEMS pour évaluer leurs performances piézoélectriques et pouvoir les comparer.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Dans le premier chapitre est présenté le contexte et l'état de l'art de la récupération d'énergie. Puis viendront la piézoélectricité, la ferroélectricité et les matériaux piézoélectriques utilisés dans les microsystemes électromécaniques (MEMS) ainsi que leurs applications, avec présentation des matériaux sélectionnés. Enfin, les motivations et les objectifs du travail de thèse seront exposés. Les méthodes de dépôts ainsi que les différentes

techniques de caractérisations structurales morphologiques et électriques font l'objet du deuxième chapitre. Le troisième chapitre décrit l'élaboration et l'optimisation des couches piézoélectriques de BTO, BFO, AlN et PZT, accompagnées par leurs caractérisations structurales et morphologiques. Le quatrième chapitre est dédié aux propriétés électriques des couches synthétisées. Enfin, le cinquième chapitre traite de caractérisations structurales et morphologiques complémentaires de films BTO. La mesure du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est présentée. Ce chapitre se termine par la réalisation des structures MEMS. Enfin, la conclusion générale fera un bilan des avancées apportées par ce travail de thèse et proposera des pistes pour le continuer.

# [Chapitre I]. Généralités sur la récupération d'énergie vibratoire par MEMS piézoélectriques et sur les matériaux piézoélectriques sans plomb

---

<b>I.1-Contexte et état de l'art de la récupération d'énergie.....</b>	<b>9</b>
I.1.1-les différentes sources d'énergies ambiantes.....	9
I.1.2-La récupération d'énergies à partir des vibrations.....	10
I.1.2.1-La transduction électromagnétique.....	11
I.1.2.2-La transduction électrostatique.....	12
I.1.2.3-La transduction piézoélectrique.....	13
I.1.2.4 Comparaison des trois méthodes de transductions .....	14
<b>I.2-La piézoélectricité et les microsystèmes électromécaniques (MEMS).....</b>	<b>15</b>
I.2.1-L'effet piézoélectrique.....	15
I.2.1.1-Les équations liées à la piézoélectricité.....	17
I.2.1.2-Les constantes piézoélectriques .....	19
I.2.3- Les matériaux piézoélectriques.....	19
I.2.2-Les matériaux ferroélectriques.....	22
I.2.3-Ls matériaux piézoélectriques accordés aux MEMS et leurs applications.....	24
<b>I.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : alternative aux PZT.....</b>	<b>27</b>
I.3.1-Production sans plomb, cout et toxicité de certaines substances .....	27
I.3.2-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : état de l'art .....	27
I.3.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb sélectionnés .....	28
I.3.3.1-Le titanate de baryum ( $BaTiO_3$ ) et ses dérivés.....	29
I.3.3.2-Le nitrure d'aluminium $AlN$ :.....	30
I.3.3.3-La ferrite de bismuth $BiFeO_3$ (BFO).....	30
<b>I.4-Motivation et Objectif.....</b>	<b>32</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>

---

## **I.1-Contexte et état de l'art de la récupération d'énergie**

Le terme récupération d'énergie repose sur le principe de transformer l'énergie ambiante disponible dans la nature (et donc gratuite) en une énergie électrique utilisable pour l'alimentation des dispositifs électroniques. Les énergies sont en général classées en fonction de leur source. On peut parler des énergies renouvelables qui sont naturellement régénérées comme l'énergie solaire ou l'énergie éolienne, des énergies fossiles tirées du charbon ou du pétrole, ou encore de l'énergie nucléaire. Ces sources d'énergie peuvent être assignées sous forme d'énergie mécanique, énergie électrique, énergie chimique, énergie thermique...etc. La conversion de ces différentes formes d'énergies peut se faire de l'une à l'autre. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux matériaux permettant cette récupération d'énergie pour des applications de basses puissances comme les capteurs et les actionneurs dont la demande énergétique ne dépasse pas le milliwatt (mW).

### **I.1.1-Les différentes sources d'énergies ambiantes**

Plusieurs formes d'énergies existent dans la nature. Il y en a quatre en particulier dans l'environnement qui peuvent être exploitées : l'énergie thermique (gradients thermiques ou variations temporelles de température), l'énergie rayonnante ou radiative (radioactive, infra-rouge, radiofréquence, UV et microonde), l'énergie mécanique (contraintes, vibration, chocs et déformations) et l'énergie biochimique (réaction redox par exemple). Leur conversion en énergie électrique est un défi majeur qui permettra d'augmenter l'autonomie des systèmes embarqués. Parmi ces énergies, l'énergie radiative qui provient des rayonnements solaires fournit la plus grande densité de puissance d'environ  $15000 \mu W.cm^{-3}$ , suivie de l'énergie provenant des flux d'air, puis des vibrations mécaniques et enfin celle des gradients thermiques. Mais l'énergie mécanique demeure l'énergie principale pour un certain nombre d'applications situées dans des emplacements difficilement accessibles à la lumière. Une comparaison de ces différentes formes d'énergies est très complexe car elles sont soumises à plusieurs facteurs et à leurs applications spécifiques. Cependant le tableau 1.1 révèle que les vibrations mécaniques pourraient être une source d'une forte densité d'énergie. De plus, les vibrations mécaniques sont facilement disponibles dans les milieux urbain et industriel et, les paramètres qui les définissent varient en fonction des applications visées. En général, les valeurs de fréquences et d'accéléérations s'étalent de  $0.1 ms^{-2}$  à  $10 ms^{-2}$  et de  $50 Hz$  à  $400 Hz$  respectivement. Cependant, des fréquences autour de la centaine de Hz sont plus utilisées dans les applications [1].

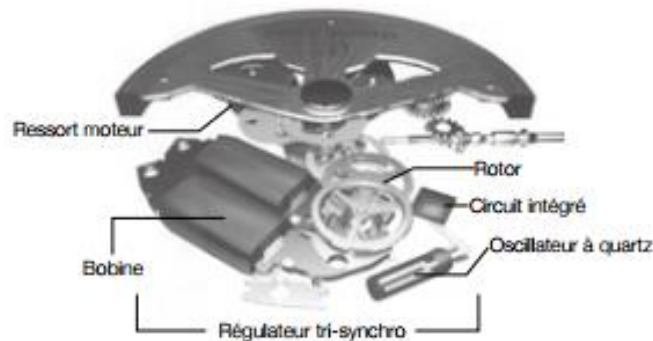
Sources d'énergie	Densité de puissance ( $\mu W/cm^3$ ) pour 10 ans de durée de vie
Solaire (Photovoltaïque 15% de rendement)	15 000
Gradients thermiques ( $\Delta=10^\circ C$ )	40
Marche humaine (1 Hz)	330
Vibrations (100 Hz)	250
Bruit acoustique (100 dB)	0.96

**Tableau 1.1- Comparaison de densité de puissance de différentes technologies pour la récupération d'énergie [2 ,3].**



### **I.1.2-La récupération d'énergie à partir des vibrations.**

Dans notre environnement, les vibrations mécaniques sont très courantes. Ces vibrations vont des plus faibles amplitudes (murs et sol à proximité de machines tournantes) aux plus fortes (pièces mécaniques en contact d'un moteur d'avion). Le premier système inertiel de récupération d'énergie mécanique adapté aux mouvements humains et commercialisé fut la montre Seiko (1988). Elle était capable de convertir les mouvements du poignet en électricité à l'aide d'un système à masse excentré couplé à un convertisseur électromagnétique (Figure 1.1). Les puissances de sortie étaient de l'ordre de  $5\mu\text{W}$  en moyenne ( $1\text{mW}$  en mouvement forcé), ce qui était suffisant pour alimenter la montre [4].



**Figure 1.1 : Récupérateur d'énergie dans une montre ©Seiko [5]**

En milieu urbain ou industriel, la récupération d'énergie à partir des vibrations mécaniques est un bon moyen d'alimenter les réseaux de capteurs sans fil et d'éviter ainsi le remplacement de batteries dans des lieux difficilement accessibles ou économiquement préjudiciables. Il existe de nombreuses sources de vibration dans notre environnement, le tableau 1.2 ci-dessous présente quelques exemples de sources exploitables, avec leur fréquence de vibration et leur amplitude d'accélération.

Source de vibration	Accélération max. ( $\text{m/s}^2$ )	Fréquence (Hz)
Carrosserie d'une voiture	12	200
Support d'une machine à tour	10	70
Mixeur de cuisine	6,4	121
Sèche-linge	3,5	121
Porte juste après fermeture	3	125
Four à micro-ondes	2,25	121
Climatiseur	0.2-1.5	60
Machine à pain	1,03	121
Lecteur CD d'un Net-book	0,6	75
Machine à laver	0,5	109
Réfrigérateur	0,1	240

**Tableau 1.2 : Résumé de différentes sources d'énergie vibratoire [6].**

On constate d'après ce tableau que cette énergie est présente dans tout type d'environnement : corps humain, habitat, industriel, engin de transport, ...etc. Cette omniprésence fait de cette source d'énergie l'une des principales sources gratuites disponibles à l'échelle des milli- et micro-watt pour le remplacement des batteries.

Nous présentons dans la partie suivante les différents mécanismes de conversion de l'énergie de vibration en une énergie électrique utile. Le développement de plusieurs types de micro-générateurs convertissant l'énergie mécanique en énergie électrique a été proposé. Les principes de trois mécanismes de transduction électromécanique les plus couramment utilisés pour la récupération d'énergie vibratoire qui sont les transductions électromagnétique, électrostatique et piézoélectrique.

### I.1.2.1-La transduction électromagnétique

En général, les systèmes de récupération d'énergie vibratoire par transduction électromagnétique sont basés sur le mouvement d'un aimant permanent à l'intérieur d'une bobine. Un courant est alors créé par ce mouvement dans la bobine et sera proportionnel à la variation du flux magnétique dû aux mouvements de l'aimant. De nombreuses applications ont été mises en œuvre et, le cas le plus simple est la lampe torche représentée sur la figure 1.2 pour laquelle les secousses appliquées à la lampe permettent à un aimant de se déplacer à l'intérieur de la bobine et donc de générer un courant. La puissance fournie par la bobine est de l'ordre de 300 mW.



Figure 1.2 : Alimentation d'une lampe torche par conversion électromagnétique [7]

Pour décrire le fonctionnement, on écrit la loi de Faraday :

$$e = - \frac{d\Phi}{dt} \quad (\text{I-1})$$

Avec  $e$  la force électromotrice et  $\Phi$  le flux magnétique

La force électromotrice peut aussi se calculer grâce au champ électromoteur de Lorentz  $E_m$ . qui s'écrit :

$$\vec{E}_m(M, t) = \vec{V}(M, t) \wedge \vec{B}(M, t) \quad (\text{I-2})$$

$$e = \int_A^B \vec{E}_m \cdot \vec{dl} \quad (\text{I-3})$$

En considérant un inducteur de  $N$  spires, de longueur  $l$  qui se déplace suivant  $y$  dans un champ magnétique  $B$  (constant) la tension fournie en circuit ouvert s'écrira alors :

$$V = NBl \frac{dy}{dt} \quad (\text{I-4})$$

A partir des calculs ci-dessus, des études ont montré qu'un générateur ayant un volume inférieur à  $1 \text{ cm}^3$  ne peut pas fournir plus de  $100 \text{ mV}$  [3]. Ceci est un problème majeur puisque l'alimentation de circuits électriques standards nécessite généralement des valeurs de tensions supérieures. A cela s'ajoute un autre désavantage des générateurs électromagnétiques qui est la difficulté d'élaboration des matériaux magnétiques avec des techniques de micro-fabrication. Les aimants (micro-aimants) sont en général préparés et reportés à la main sur les structures tandis que les bobines peuvent être fabriquées facilement.

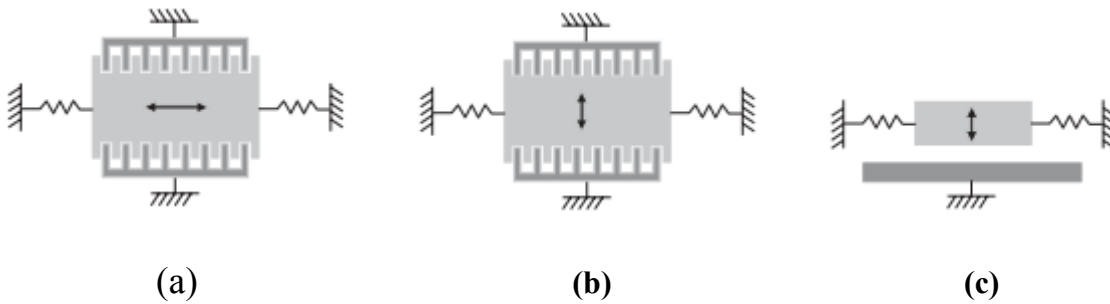
La récupération d'énergie en utilisant les micro-générateurs électromagnétiques permet d'emmagasiner l'énergie vibratoire sans l'aide spécifique d'un utilisateur. En général, pour ces micro-générateurs, une fréquence de résonance mécanique est choisie pour maximiser le couplage avec les vibrations ambiantes. Williams et al font partie des premiers à établir en 1996 la mise en place de ces dispositifs [8]. D'autres auteurs aussi comme Sherwood et Yates ont par la suite conçu un modèle d'environ  $50 \text{ mm}^3$  avec  $0.3 \mu\text{W}$  de puissance générée [9].

### **I.1.2.2-La transduction électrostatique**

Parfois appelés micro-générateurs capacitifs, les micro-générateurs électrostatiques fournissent de l'énergie grâce à la variation d'une capacité. Leur principe de fonctionnement repose sur la mobilité de l'une des deux électrodes séparées par un diélectrique, faisant varier la distance inter-électrode et ainsi la capacité du dispositif. L'énergie issue de la source d'alimentation est multipliée par le facteur de variation de cette capacité, (équation I-5) :

$$E = \frac{1}{2} V_{in}^2 (C_{max} - C_{min}) \frac{C_{max}}{C_{min}} \quad (\text{I-5})$$

Contrairement aux micro-générateurs électromagnétiques et piézoélectriques, les systèmes électrostatiques sont souvent pré-chargés avant d'être capables de fournir de la puissance. Meninger et al. mettent en place le principe de fonctionnement de ces systèmes [10]. Le concept général est d'appliquer une certaine quantité d'énergie sur le condensateur du système et d'exploiter l'énergie vibratoire ambiante pour baisser la capacité du micro-générateur en modifiant l'écartement entre les électrodes. Une conversion en énergie électrique est obtenue grâce au travail mécanique de déplacement des électrodes. Généralement, il peut avoir trois sortes de convertisseurs électrostatiques (figure 1.3) : un convertisseur dans le plan à entrefer variable, un convertisseur dans le plan à chevauchement variable et un convertisseur hors plan à entrefer variable.



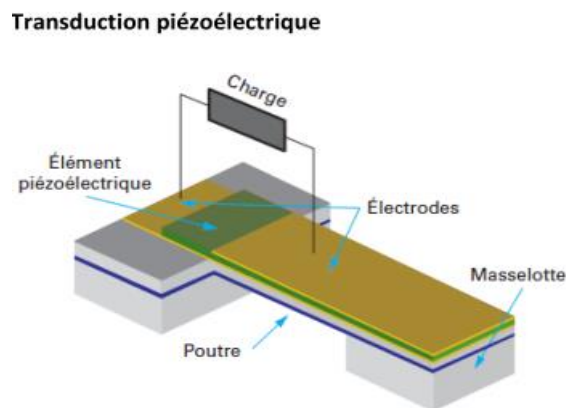
**Figure 1.3 : Les différents types de générateurs électrostatiques : (a) plan à entrefer, (b) plan à chevauchement et (c) hors plan à entrefer.**

D'après [1], le générateur plan à entrefer est celui qui fournit le plus de puissance.

Les générateurs électrostatiques présentent l'avantage d'être facilement fabricable avec des technologies MEMS silicium, ce qui permet de les intégrer dans une même puce avec l'électronique associée. Ils présentent aussi l'avantage d'avoir une tension de sortie qui est élevée, pouvant atteindre plusieurs volts : une élévation de la tension de sortie permettra de charger facilement des batteries, par exemple. Cependant, les générateurs électrostatiques présentent plusieurs inconvénients : ils nécessitent une source extérieure pour charger la structure en début de cycle. Cette source est en générale d'une valeur très élevée ( $> 100V$ ), ce qui est un inconvénient majeur.

### I.1.2.3-La transduction piézoélectrique

Le principe de fonctionnement d'un générateur piézoélectrique est basé sur la déformation d'un matériau piézoélectrique de manière à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. Ce travail de thèse porte sur les matériaux piézoélectriques utilisables dans ce type de générateur. La piézoélectricité est dite directe lorsqu'on observe l'apparition d'une polarisation sous l'action d'une contrainte mécanique. L'effet inverse correspond à l'apparition d'une déformation mécanique sous l'effet d'un champ électrique appliqué au matériau. En général, les micro-générateurs piézoélectriques sont basés sur l'effet direct de la piézoélectricité.



**Figure 1.4 : Structure d'un générateur piézoélectrique**

Les transductions piézoélectriques sont parmi les méthodes de conversion qui ont attiré beaucoup d'attention pour des récupérateurs d'énergie à l'échelle millimétrique et micrométrique par leur facile intégration dans des microsystèmes résonants. En général, la structure classique d'un

transducteur piézoélectrique est constituée d'une poutre sur laquelle est déposé un matériau piézoélectrique situé entre deux électrodes (Figure 1.4). Une masse sismique est suspendue en bout de la poutre pour modifier la fréquence de résonance tout en réagissant à l'accélération créée par les vibrations. Une déformation de la poutre va entraîner une déformation hors du plan du matériau piézoélectrique, d'où l'apparition des charges électriques qui sont converties en tension. Ces générateurs présentent l'avantage de fournir une densité d'énergie élevée restant constante avec une réduction d'échelle.

Plusieurs types de générateurs ont été développés [1, 11-14]. Roundy propose un système qui occupe un volume de  $1 \text{ cm}^3$  et dont la fréquence de résonance est 120 Hz [1]. Avec une accélération de 0,25g (avec  $g=9,81 \text{ m.s}^{-2}$ ), une densité de puissance de  $250 \mu\text{W}$  a été obtenue. Un autre générateur piézoélectrique en nitrure d'aluminium (AlN) de Defosseux et al. peut également être cité [15]. Avec un volume inférieur à  $3 \text{ mm}^3$ , la structure est une poutre encastree libre dont la fréquence de résonance est de 214 Hz. Avec une accélération de 0.17g, son dispositif peut fournir  $0.62 \mu\text{W}$ .

Cependant, les générateurs piézoélectriques présentent aussi des inconvénients. Les matériaux en couches minces ont souvent des propriétés plus faibles et dégradées que les matériaux massifs, ce qui entraîne une diminution des performances du système. On peut noter aussi que les matériaux piézoélectriques possèdent une gamme d'utilisation en température et en contraintes limitée.

#### **I.1.2.4-Comparaison des trois méthodes de transductions**

Pour un micro-générateur électromagnétique, la densité d'énergie d'un capteur ou d'un actionneur est donnée par  $\frac{1}{2\mu} B^2$ , avec  $\mu$  la perméabilité magnétique du matériau et B le champ magnétique.

Pour un micro-générateur électrostatique, la densité d'énergie s'écrit sous la forme :  $\frac{1}{2} \epsilon E^2$ . Avec  $\epsilon$  la permittivité diélectrique d'un matériau et E le champ électrique.

Quant au micro-générateur piézoélectrique, sa densité d'énergie pour un matériau piézoélectrique est  $T^2 \frac{d^2}{2\epsilon}$ , avec T la contrainte mécanique, d la constante piézoélectrique et  $\epsilon$  la permittivité diélectrique du matériau.

Le tableau 1.3 récapitule les avantages et les inconvénients des trois principes de conversion. Cependant, il est à noter que les générateurs piézoélectriques sont considérés comme de bons candidats pour des applications basses fréquences (marche humaine par exemple). Pour des applications hautes fréquences, les générateurs électromagnétiques sont plus avantageux.

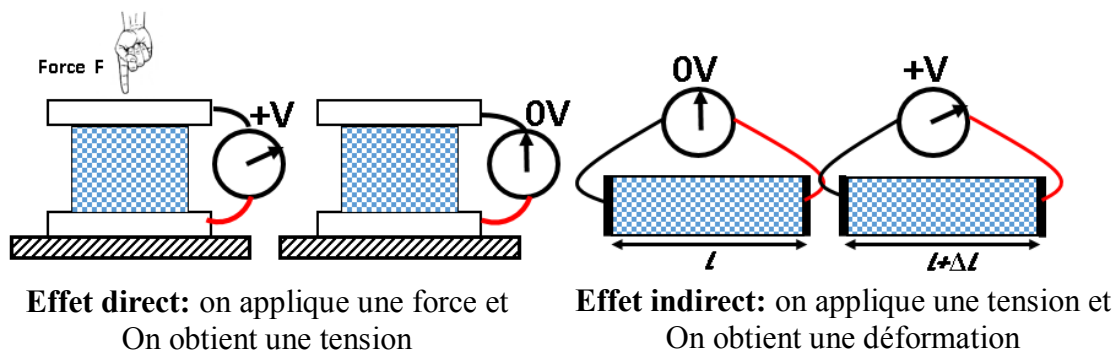
Catégories	Electromagnétique	Electrostatique	Piézoélectrique
Niveau de développement	Moyen	Très avancé	Avancé
Densité d'énergie	-Elevée (macroscopique) -Diminue avec la miniaturisation	-Faible (macroscopique) -Augmente avec la miniaturisation	-Elevée (macroscopique) -Constante avec la miniaturisation
Difficultés spécifiques	- Problème avec la gestion de l'électronique - Intégration difficile - Faibles tensions de sortie	- Guidage mécanique - Procédés de fabrication complexe - Nécessité d'une source de polarisation	- Matériau moins performant en couche mince qu'en massif - Rendement limité (dû au coefficient de couplage et de la constante diélectrique)

**Tableau 1.3- Comparaison entre les de différentes transductions pour la récupération d'énergie des vibrations mécaniques.**

## I.2-La piézoélectricité et les microsystèmes électromécaniques (MEMS)

### I.2.1 L'effet piézoélectrique

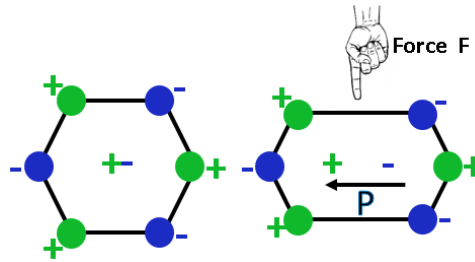
La piézoélectricité est composée de deux mots grecs : « *piezein* » qui signifie *pressé* et « *elktron* » qui signifie *électron*. Découvert qualitativement pour la première fois par René Just Haüy, la piézoélectricité a été observée en 1817, mais cette découverte a été attribuée en 1880 à Pierre et Jacques Curie qui ont été les premiers à en faire l'étude. La piézoélectricité peut se définir comme la propriété de certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique, soit une polarisation électrique induite par une déformation mécanique. Cette polarisation dépend de la déformation mécanique et change de signe avec elle. Cet effet est appelé « effet piézoélectrique direct ». Il existe aussi l'effet inverse : une déformation mécanique induite par un champ électrique appelé « effet piézoélectrique indirect ». Sur la figure 1.5 est représenté le schéma de ces effets piézoélectriques sur des matériaux diélectriques.



**Figure 1.5 : schéma de l'effet piézoélectrique direct et indirect.**

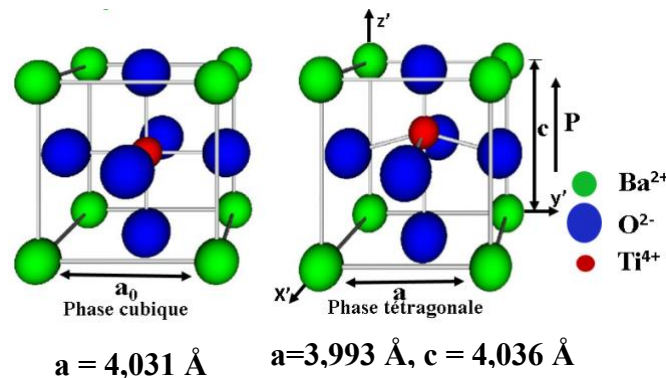
Du point de vue microscopique, la piézoélectricité peut être expliquée de la façon suivante au niveau de la maille atomique :

- L'effet piézoélectrique direct : la force mécanique appliquée permet l'écartement du barycentre des charges positives du barycentre des charges négatives, ce qui permet la naissance dans le matériau d'une polarisation  $P$  (figure 1.6).
- L'effet piézoélectrique indirect ou inverse : l'application d'un champ électrique permet l'écartement du barycentre des charges positives du barycentre des charges négatives, ce qui se traduit par une déformation du matériau.



**Figure 1.6 : schéma de l'effet piézoélectrique à l'échelle microscopique.**

Pour mieux comprendre le phénomène de la piézoélectricité à l'échelle atomique, on va s'intéresser à la maille (figure 1.7) du matériau piézoélectrique  $\text{BaTiO}_3$ . Lorsque la température est au-dessus d'une valeur  $T_c$  (température de Curie), il possède une maille cubique, et n'est plus un matériau piézoélectrique. En-dessous de  $T_c$ , sa maille devient quadratique et ne possède plus une symétrie centrale. Sur la figure 1.7, nous pouvons observer que les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.



**Figure 1.7 : maille cristalline du  $\text{BaTiO}_3$  [16].**

La piézoélectricité est un sous-groupe des diélectriques. En général, en se référant à la structure cristalline et les opérations de symétrie, on peut déduire un certain nombre de propriétés telles que la présence ou non des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques pour certaines classes cristallines. Cependant, il a été montré que seuls les cristaux possédant une maille élémentaire non centrosymétrique étaient piézoélectriques et pouvaient donc être pyroélectriques. La figure 1.8 liste les 32 classes cristallines en fonction de leurs symétries et de leurs propriétés.

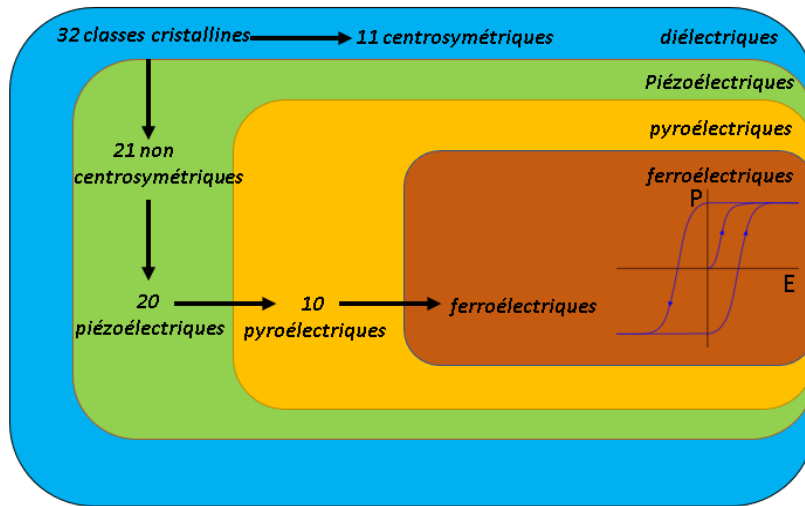


Figure 1.8 : Classes cristallines et propriétés des matériaux.

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques. Parmi ces 21 non centrosymétriques, 20 présentent l'effet piézoélectrique avec 10 classes qui possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence d'un champ électrique et sont dites pyroélectriques (leurs moments dipolaires étant sensibles à la température). La ferroélectricité est un sous-groupe de la pyroélectricité. Cependant, les matériaux ferroélectriques ont la particularité de pouvoir se polariser selon plusieurs axes. L'application d'un champ électrique se traduit par un renversement de la polarisation d'un axe à un autre. Ce phénomène est la cause de la piézoélectricité car ce renversement de la polarisation modifie localement la structure cristalline.

### I.2.1.1-Les équations liées à la piézoélectricité

Le phénomène de la piézoélectricité peut se traduire sous forme d'équations d'états. Afin de décrire ce phénomène, une approche thermodynamique fait intervenir le vecteur déplacement électrique  $D$  et le champ électrique  $E$  et les tenseurs de déformation  $S$  et de contrainte  $T$ .

Pour l'effet direct, des charges apparaissent lorsqu'on applique une contrainte donc on a l'équation suivante :

$$D = d.T \quad (I-6)$$

Lorsque l'effet est inverse, c'est-à-dire une déformation mécanique obtenue sous l'application d'un champ électrique, l'équation s'écrit alors :

$$S = d.E \quad (I-7)$$

Le coefficient de proportionnalité  $d$  est la constante piézoélectrique.

A ces deux effets piézoélectriques se superposent les propriétés élastiques du matériau, qui se traduisent par la relation suivante :

$$S = s.T \quad (I-8)$$

Avec  $s$  est la souplesse élastique.



Et les propriétés diélectriques du matériau, qui se traduisent par la relation suivante :

$$D = \varepsilon \cdot E \quad (I-9)$$

Les deux effets de la piézoélectricité sont très sensibles aux champs électriques grâce aux déplacements électrique et mécanique qui dépendent du champ électrique. Cet effet ne peut se produire que dans des diélectriques et des semi-conducteurs. Donc ces équations piézoélectriques relient des variables mécaniques avec des variables électriques. Ce qui nous permet ainsi d'établir les relations fondamentales de la piézoélectricité [17] (Tableau 1.4) :

Equations pour les grandeurs mécaniques	Equations pour les grandeurs électriques	Variables indépendantes	Equations
$S = s^E T + d^t E$	$D = dT + \varepsilon^T E$	T, E	(I-10)
$S = s^D T + g^t D$	$E = \beta^T D + gT$	T, D	(I-11)
$T = c^E S + e^t E$	$D = \varepsilon^S E + eS$	S, E	(I-12)
$T = c^D S + h^t D$	$E = b^S D + hS$	S, D	(I-13)

**Tableau 1.4 : équations fondamentales de la piézoélectricité**

[ ]<sup>t</sup> représente la transposée de la matrice

( )<sup>X</sup> Indique que cette grandeur est déterminée pour X nul ou constant (ex :  $s^E$  étant la souplesse  $s$  à champ électrique  $E$  nul ou constant).

<b>E</b> (V/m)	Champ électrique
<b>D</b> (C/m <sup>2</sup> )	Déplacement électrique
<b>T</b> (N/m <sup>2</sup> )	Contrainte mécanique
<b>S</b> (sans unité)	Déformation mécanique
<b>s</b> (m <sup>2</sup> /N)	Compliance ou souplesse élastique
<b>c</b> (N/m <sup>2</sup> )	Raideur (constante) élastique
<b>ε</b> (F/m)	Permittivité (constante) diélectrique
<b>β</b> (m/F)	Perméabilité électrique
<b>d</b> (C/V ou m.V)	Constante de charge ou Coefficient piézoélectrique (traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ qui résulte de l'induction constante ou nulle.
<b>e</b> (C/m <sup>2</sup> )	Constante piézoélectrique
<b>g</b> (V.m/N ou m <sup>2</sup> /C)	Constante de tension ou Coefficient piézoélectrique (traduit la proportionnalité entre la contrainte et le champ qui résulte de l'induction constante ou nulle.
<b>h</b> (V/m ou N/C)	Coefficient piézoélectrique (traduit la proportionnalité entre la déformation et le champ qui résulte de l'induction constante ou nulle.

Le couple d'équations (I-10) est en général choisi, car il fait varier le couple (T, E) et non le couple (S, D). En effet T et E sont des valeurs intensives alors que S et D sont des valeurs extensives. Les grandeurs intensives sont contrôlables par une action extérieure, alors que les grandeurs extensives sont caractéristiques de l'état physique du système et ne peuvent pas être contrôlées directement [18]. De nature anisotrope, les constantes ou coefficients piézoélectriques sont présentées sous forme tensorielle (matricielle).

### I.2.1.2-Les constantes piézoélectriques

On distingue quatre différents coefficients piézoélectriques qui forment chacun une matrice (3X6) qui lie les grandeurs électriques avec les grandeurs mécaniques. On peut établir les relations entre les constantes [19] :

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{mi} = \varepsilon_{nm}^T g_{ni} = e_{mj} s_{ji}^E \\ g_{mi} = \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} s_{ji}^D \\ e_{mi} = \varepsilon_{nm}^S h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E \\ d_{mi} = \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} c_{ji}^D \end{array} \right\} \quad \text{avec } n, m = 1 \text{ à } 3 \text{ et } j, i = 1 \text{ à } 6$$

En général ces coefficients piézoélectriques dépendent de paramètres liés à la nature du matériau et à la méthode de dépôt.

#### ✓ Le coefficient de couplage électromécanique

Le coefficient de couplage peut se définir comme la capacité d'un matériau à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et vice-versa. Plusieurs définitions ont été proposées [20], parmi lesquelles les plus utilisées sont :

- Une première définition qui permet d'établir le coefficient de couplage électromécanique comme le rapport entre l'énergie électrique et l'énergie mécanique et inversement [21] :

$$K^2 = \frac{\text{énergie électrique (stockée)}}{\text{énergie mécanique (fournie)}} = \frac{\text{énergie mécanique (stockée)}}{\text{énergie électrique (fournie)}} \quad (\text{I-14})$$

- Une deuxième définition qui permet d'établir le coefficient de couplage électromécanique à partir des relations piézoélectriques du tableau 1.3 réduit à une dimension :

$$K^2 = \frac{\text{constante piézoélectrique}^2}{\text{constante élastique} \times \text{constante électrique}} \quad (\text{I} - 15)$$

### I.2.2-Les matériaux piézoélectriques

Les matériaux présentant des propriétés piézoélectriques sont variés : isolants, polymères, semi-conducteurs. Ces matériaux sont anisotropes et leur utilisation demande le contrôle de leur orientation lors de la fabrication pour garantir la meilleure efficacité du composant. Parmi les diélectriques, le plus connu est le quartz, utilisé depuis des décennies dans l'industrie (capteurs, actionneurs, horloges des circuits électroniques). Des matériaux polymères présentent aussi des propriétés piézoélectriques (Poly-Vinyl-DiFluoridène ou PVDF, par exemple).

On peut aussi citer les matériaux piézoélectriques de type semi-conducteur. Il s'agit des matériaux de types III-V (structure Zinc-blende) comme le nitrure d'aluminium (AlN) et le nitrure de gallium (GaN), ainsi que certains semi-conducteurs II-VI (structure wurtzite) comme l'oxyde de zinc (ZnO). Facilement utilisables, ces matériaux peuvent être obtenus sous forme de couche mince et présentent des propriétés physiques intéressantes, avec notamment de faibles pertes diélectriques. Le nitrure d'aluminium possède par exemple une permittivité diélectrique faible qui se traduit par un coefficient de couplage élevé, d'où son intégration aux microsystèmes pour la récupération d'énergie.

Et enfin les matériaux piézoélectriques de structure de maille de type pérovskite  $ABO_3$  (figure 1.7) qui sont les matériaux piézoélectriques les plus utilisés dans plusieurs applications notamment pour la récupération d'énergie par vibration mécanique. L'archétype de la structure de maille de type pérovskite est une structure cubique à faces centrées, qui possède des anions aux centres des faces et des cations aux sommets du cube (centro-symétrique). Un cation se trouve au centre de la structure. Certaines compositions chimiques de la pérovskite induisent des structures quadratique ou rhomboédrique (non centro-symétriques). Les cations peuvent alors se décaler lorsque le matériau est polarisé et crée une asymétrie des barycentres des charges positives et négatives. Le matériau piézoélectrique de type pérovskite le plus connu et le plus utilisé est le titanate-zirconate de plomb ( $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ), ou PZT. Ce matériau présente des propriétés diélectrique, piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique très intéressantes. En plus du PZT, il existe d'autres matériaux piézoélectriques de type pérovskite comme le niobate-titanate de plomb-magnésium PMN-PT ( $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ ), le niobate-titanate de plomb-zinc PZN-PT ( $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3 - PbTiO_3$ ), le titanate de baryum BTO ( $BaTiO_3$ ), le titanate de baryum -strontium BSTO ( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ), la ferrite de bismuth BFO ( $BiFeO_3$ ).

Pour la récupération d'énergie, une étude comparative des propriétés piézoélectriques de quelques matériaux a été réalisée. Le tableau 1.5 montre les différentes valeurs des principales constantes de quelques matériaux (permittivité diélectrique, coefficients de couplages  $k_{33}$  et  $k_{31}$ , température de Curie, coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  et  $d_{31}$ ). Les coefficients  $k_{ij}$  et  $d_{ij}$  représentent respectivement les coefficients de couplage et piézoélectrique.

Les indices  $i, j = 1, 2, 3$  se réfèrent aux axes orientés par rapport au matériau piézoélectrique dans un système orthonormé.

- ✓ Le mode 33 où la déformation est dans le même sens que la polarisation ;
- ✓ Le mode 31 où la déformation est perpendiculaire à la polarisation.

Dans le but de choisir un bon candidat parmi les matériaux piézoélectriques destinés à la récupération d'énergie, il est important de choisir un matériau qui possède un bon coefficient de couplage électromécanique, pour que l'énergie mécanique soit convertie en énergie électrique de façon efficace. Un matériau avec de faibles pertes diélectriques est aussi souhaitable, pour améliorer le rendement de conversion.

Matériaux	$\epsilon$	$k_{33}$	$k_{31}$	$d_{33}$ ( $10^{-12}$ m/V)	$d_{31}$ ( $10^{-12}$ m/V)	$\tan \delta$ (%)	$T_c$ (°C)	Forme	Reference
PZT	1350	0.68	0.33	300	-109	0.35	320	Massif	[22]
PMN-PT	4200	0.9	0.72	2000	-930	0.4	150	Massif	[22]
BTO	1700	0.5	0.36	190		-	120	Massif	[23-26]
AlN	10	0.31	-	6.8	2.625	0.1	-	Film	[24]
ZnO	11	0.46	0.18	12.3	5.1		-	Film	[25]

**Tableau 1.5 : coefficients caractéristiques de différents matériaux piézoélectriques**

Le tableau 1.5 montre que du point de vue des coefficients piézoélectriques, le matériau le plus performant est le PMN-PT, avec notamment un couplage électromécanique très important. Cependant, ce matériau est difficilement utilisable en pratique car sa composition complexe n'est pas contrôlable de manière stœchiométrique. Il contient aussi du plomb. Le PZT est le deuxième matériau avec de très bons coefficients piézoélectriques, qui présente un bon couplage, avec une permittivité diélectrique un peu élevée. Un autre matériau semble intéressant, l'AlN, avec des coefficients diélectriques moins importants, mais des pertes diélectriques beaucoup plus faibles, et une faible permittivité diélectrique. Nous verrons de plus que ce matériau présente d'autres intérêts du point de vue de sa fabrication.

Pour la récupération d'énergie, il serait nécessaire de faire une comparaison quantitative de ces matériaux au niveau de leur performance. Priya a mis en place une figure de mérite (FOM pour Figure of Merit) qui permet de les comparer hors de leur fréquence de résonance [27] :

$$FOM = \frac{d_{31}^2}{\epsilon_{33} \tan \delta} \quad (I-16)$$

Avec  $d_{31}^2$  le coefficient effectif piézoélectrique au carré,  $\tan \delta$  la tangente de perte et  $\epsilon_{33}$  la permittivité diélectrique du matériau.

Cette figure de mérite est valable dans le cas où le matériau piézoélectrique est utilisé dans le mode 31, ce qui est le cas le plus courant. En calculant la figure de mérite des matériaux du tableau 1.5, les deux matériaux ayant les meilleures figures de mérite les plus élevés sont le PMN-PT et le PZT. Par contre, les coefficients dans ce tableau sont les valeurs pour les matériaux massifs dans le cas du PZT et du PMN-PT, alors qu'il s'agit des valeurs de couches minces d'AlN. Si les valeurs des coefficients du PZT sont ceux de films déposés par la méthode sol-gel de la ref. 27, nous pourrions comparer les performances des matériaux utilisés en couche mince (tableau 1.6).

Matériaux	$d_{31}(10^{-12}\text{m/V})$	$\tan\delta(\%)$	$\epsilon_{33}$	FOM ( $10^{-20}$ m/V)	Références
PZT	-118	3	1160	4	[28]
AlN	2.625	0.1	10	6.9	[24]

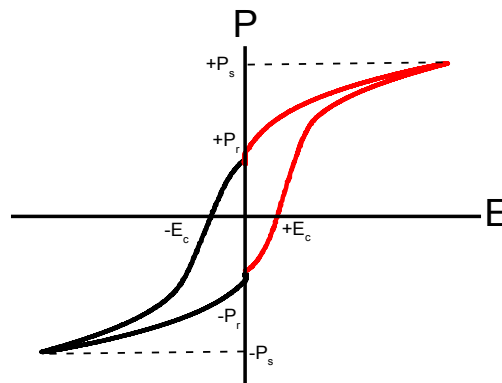
**Tableau 1.6 : coefficients piézoélectriques de deux différents matériaux piézoélectriques en couche mince [15].**

L'AlN apparaît être le matériau le plus intéressant sur les valeurs de la figure de mérite. La comparaison des performances des matériaux piézoélectriques donne donc :

- le matériau massif le plus performant est le PMN-PT ;
- le matériau en couche mince le plus intéressant est l'AlN.

### **1.2.3-Les matériaux ferroélectriques**

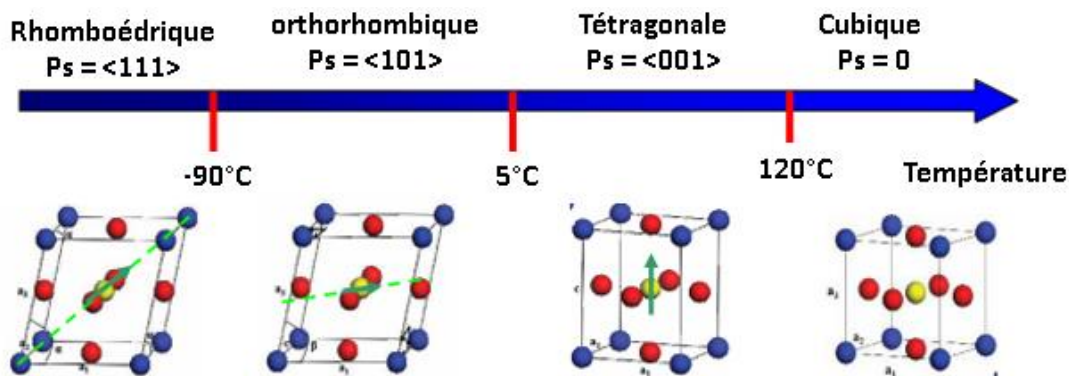
Les matériaux ferroélectriques sont un sous-groupe des matériaux pyroélectriques. Le sens de la polarisation spontanée peut être orienté ou même renversé sous l'action d'un champ électrique appliqué. Les matériaux ferroélectriques se caractérisent par une température de transition structurale appelée la température de Curie  $T_c$ , qui délimite une phase « haute température » présentant un comportement paraélectrique (non polaire et non ferroélectrique) et une phase « basse température » possédant une polarisation spontanée qui se traduit par une distorsion spontanée de la maille cristalline [29, 30]. Les matériaux ferroélectriques possèdent aussi un moment dipolaire permanent comme les matériaux pyroélectriques. Dans un cristal ferroélectrique existe des régions dans lesquelles la polarisation est uniforme qui sont appelées domaines ferroélectriques. Lorsque l'on soumet ces domaines à un champ électrique, la polarisation du matériau ferroélectrique ne varie pas linéairement. Cette polarisation décrit un cycle d'hystérésis en fonction du champ électrique appliqué (figure 1.9). Muller attribuera le nom ferroélectrique en 1935, par analogie au comportement des ferromagnétiques sous champ magnétique. Ce cycle d'hystérésis est la signature caractéristique d'un matériau ferroélectrique.



**Figure 1.9 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique (PZT).**

- +Ps (-Ps) représente la polarisation maximale qui correspond à la valeur de la polarisation lorsque le matériau est soumis à un champ saturant,
- +Pr (-Pr) représente la polarisation rémanente qui correspond à la valeur de la polarisation à champ nul, et est déterminée à l'intersection du cycle d'hystérésis avec l'axe des ordonnées.
- +Ec (-Ec) représente le champ coercitif qui est la valeur minimale du champ électrique à appliquer pour retourner la polarisation du matériau correspondant à l'intersection du cycle d'hystérésis avec l'axe des abscisses.

Etant isolant, les matériaux ferroélectriques sont aussi caractérisés par leur permittivité ou constante diélectrique. Un autre facteur influençant les propriétés ferroélectriques est la température. Au-delà d'une certaine température (température de Curie) un matériau ferroélectrique perd ses propriétés et devient paraélectrique. Il s'agit d'un changement de phase structurelle qui a pour conséquence de supprimer la polarisation permanente. Par exemple pour le titanate de baryum, lorsque la température est croissante et que le champ est nul, le matériau passe successivement par les phases rhomboédrique, orthorhombique et quadratique, puis dans la phase cubique (figure 1.10). Seules les trois premières phases sont ferroélectriques car la phase cubique est non centro-symétrique. Ces différentes phases ferroélectriques sont créées par une distorsion de la maille cubique qui se traduit par une séparation des barycentres des charges négatives et positives.



**Figure 1.10 : Directions de la polarisation spontanée en fonction de la température pour différentes mailles cristallines du BaTiO<sub>3</sub>.**

Ce phénomène de transition de phase peut s'expliquer par le modèle de Landau [31] qui montre que l'énergie libre associée à une transition de phase peut également se mettre sous forme d'un développement limité :

$$F(P, T, E) = -EP + a_0 + a_2P^2 + a_4P^4 + a_6P^6 + o(P^8) \quad (I-17)$$

Avec  $a_n$  les coefficients qui dépendent de la température

On aura :

$$a_2 = K (T - T_c) \quad (I-18)$$

Avec  $K$  une constante et  $T_c$  la température de Curie. La condition d'équilibre s'écrit alors sous la forme :

$$\frac{\partial F}{\partial P} = -E + 2K(T - T_c)P + 4a_4P^3 + o(P^5) = 0 \quad (\text{I-19})$$

La permittivité sera définie comme la limite de  $\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_r$  quand  $E$  tend vers 0 et on obtient :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_r \approx 2K(T - T_c) + 12a_4P^2 \quad (\text{I-20})$$

Lorsque  $T > T_c$ , la polarisation est nulle et on se trouve à la phase paraélectrique, on obtient donc la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \frac{C}{(T - T_c)} \quad \text{Avec } C = \frac{1}{2K} \quad (\text{I-21})$$

Cette équation traduit l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour un grand nombre de matériaux paraélectriques.

### **I.2.4-Les matériaux piézoélectriques utilisés dans les MEMS et leurs applications**

On appelle microsystème un assemblage de dispositifs de taille micrométrique. Cet ensemble peut comporter un ou plusieurs capteurs, de l'électronique analogique et/ou numérique pour le traitement des données issues du capteur et, éventuellement un ou des actionneurs. Idéalement, le microsystème est intégré sur une puce unique. On parlera de microsystème électromécanique (MEMS, microelectromechanical system) lorsque l'ensemble possède des parties mobiles. Si l'ensemble contient des éléments optiques et des parties mobiles, on parle de microsystème opto-électro-mécanique (MOEMS).

Les microsystèmes ont été développés au début des années 1970 à partir des technologies de la micro-électronique. Leur utilisation industrielle et leur commercialisation ont débuté dans les années 1980, avec des applications telles que des capteurs de pression ou des accéléromètres pour des applications automobiles (ABS), des têtes d'imprimantes à jet d'encre, etc... Le principe de base des MEMS piézoélectriques est basé sur l'effet de couplage électromécanique intrinsèque des matériaux piézoélectriques pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique (ou inversement). De nombreuses applications ont vu le jour, telles que le transducteur à ultrasons [32], les accéléromètres [33, 34], la micro pompe [35], les capteurs de gaz [36] et les dispositifs pour la récupération d'énergie [37]. Pour la plupart de ces applications, l'utilisation de matériaux piézoélectriques massifs existe déjà depuis longtemps. Différentes applications des MEMS piézoélectriques sont présentées dans le tableau 1.7.

<b>Actionneurs</b>	<b>Capteurs</b>	<b>MEMS-RF</b>	<b>Autres</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Micro miroir [38]</li> <li>- Micro pompe [39]</li> <li>- Micro valve [40]</li> <li>- Tête d'impression [41]</li> <li>- Moteur à ultrasons [42]</li> <li>- Autofocus de caméra [43]</li> <li>- Hydrophone [44]</li> <li>- Microphone [45]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capteur de masse [46]</li> <li>- Capteur de pression [47]</li> <li>- Accéléromètre [48]</li> <li>- Gyroscope [49]</li> <li>- Détecteur infrarouge [50]</li> <li>- Transducteurs à ultrasons micro mécanisés piézoélectriques (pMUT) [51]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Interrupteurs à contact [52]</li> <li>- Filtres de signal [53]</li> <li>- Condensateur réglable [54]</li> <li>- Résonateur acoustique [55]</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération d'énergie [56,57]</li> </ul>

**Tableau 1.7 : Différents dispositifs MEMS piézoélectriques.**

Typiquement, les capteurs piézoélectriques sont configurés comme des transducteurs mécaniques directs en utilisant un effet piézoélectrique direct pour générer un signal de sortie électrique. Une autre application peut être trouvée dans la modulation optique en utilisant les propriétés électro-optiques des matériaux piézoélectriques. La phase, l'amplitude, la fréquence ou la polarisation d'un faisceau lumineux peuvent ainsi être électriquement modulées sur une gamme de fréquence GHz [58].

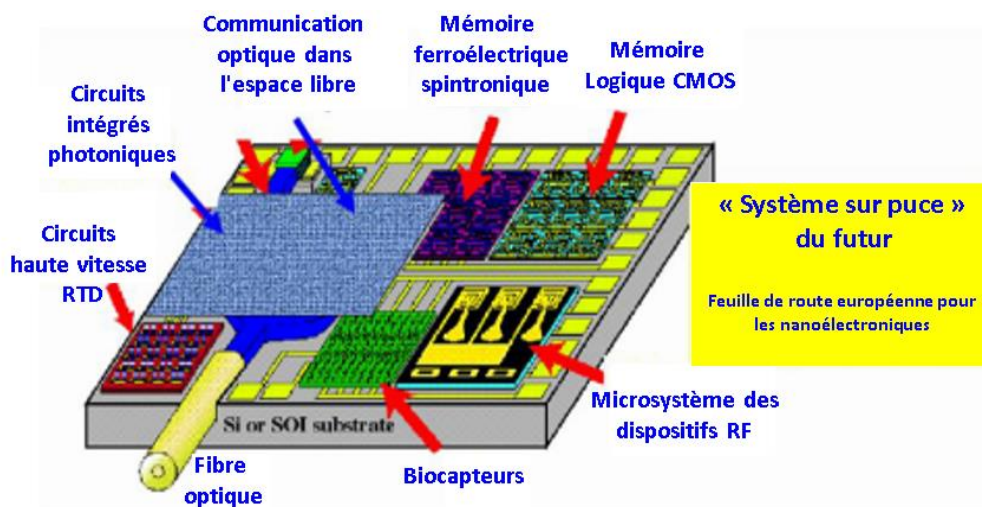
La récupération d'énergie en utilisant des MEMS piézoélectriques est une technologie qui a été développée à la fin des années 1990. La puissance produite (quelques mW) est généralement suffisante pour alimenter des appareils portables et des capteurs passifs autonomes. Wang et al. ont publié leur travail en 2006 sur les nano-pinceaux (nano-brushes) piézoélectriques qui peuvent être intégrés dans les vêtements pour récupérer l'énergie des mouvements humains [56].

La piézoélectricité n'est pas la seule option pour les dispositifs de types MEMS. D'autres principes physiques, comme l'interaction électrostatique [58], l'effet bi-morphe thermomécanique [59], et l'effet magnétostrictif [60], sont également exploitables dans la technologie MEMS. En raison de son processus de fabrication relativement simple, les MEMS électrostatiques ont été commercialisés avec succès pour différents types d'actionneurs [61], ainsi que pour les capteurs [62] et les transducteurs [63]. Même avec l'inconvénient de la non-linéarité, les dispositifs électrostatiques peuvent atteindre un coefficient de couplage électromécanique  $k^2$  très élevé pour une limite de signal faible [64], qui est plus grande que celui de l'effet piézoélectrique. Une autre technologie concurrente est l'effet bi-morphe thermomécanique, qui utilise la différence de dilatation thermique dans le plan de deux couches parallèles pour générer le déplacement de la poutre ou la membrane [65]. Cependant, cet effet se traduit naturellement par une consommation élevée en raison de la forte dissipation de chaleur. D'autres possibilités sont des effets magnétostrictifs et électromagnétiques, mais elles nécessitent une structure spéciale de la bobine pour générer un champ magnétique et la perte résistive est inévitable. Mais pour les applications où une alimentation à distance est obligatoire, elles restent le choix privilégié [66].



Par rapport aux autres principes physiques utilisés dans les MEMS, la piézoélectricité présente les avantages suivants :

- ✓ Une grande force d'actionnement et une faible tension de fonctionnement : c'est en particulier le cas des matériaux ferroélectriques à base de plomb, tel que le PZT [67], qui possèdent de grands coefficients et qui peut ainsi générer une grande action de force et un grand déplacement.
  - ✓ Une faible perte diélectrique, à savoir un facteur de qualité Q du matériau élevé.
  - ✓ Un mode de fonctionnement à grande accélération et à haute fréquence dû à la réduction de la taille des dispositifs MEMS jusqu'à l'échelle micrométrique ( $\mu\text{m}$ ).
  - ✓ Une réponse piézoélectrique linéaire entre le signal électrique et le stress mécanique : en général, la réponse piézoélectrique maintient un rapport linéaire entre le signal électrique et la contrainte. Cet effet linéaire simplifie la conception des MEMS piézoélectriques et du contrôleur électronique.
- Une réduction de taille jusqu'au nano-système électromécanique (NEMS) : les NEMS piézoélectriques avec de plus petites dimensions fournissent des fréquences plus élevées, un facteur de qualité supérieur et une sensibilité accrue par rapport aux dispositifs MEMS. Par exemple, lorsque l'on utilise une poutre piézoélectrique à l'échelle nanométrique, une masse de l'ordre de l'attogramme (comme une molécule de protéine) peut être mesurée en utilisant la résonance de la poutre [68, 69]. Les performances améliorées des dispositifs NEMS ouvrent la possibilité de nouveaux domaines d'application à savoir, par exemple les tests médicaux et la recherche biologique.



**Figure 1.11 - Intégration monolithique de différents dispositifs incorporés sur le même substrat de silicium [70].**

L'intégration des MEMS piézoélectriques sur un substrat CMOS classique peut permettre d'avoir une fabrication monolithique des dispositifs, ce qui permet d'améliorer le rendement de production, réduire la taille des dispositifs et faire baisser le coût de fabrication.

Avec le développement des technologies, les produits MEMS les plus courants, tels que les têtes d'impression [71], les accéléromètres [72], les processeurs de signal numérique [73], sont intégrés dans l'électronique ASIC (application-specific integrated circuit, circuit intégré propre à une application) pour réaliser des fonctions multiples, telles que la surveillance de

l'environnement, la gestion de l'énergie et la stabilisation de la température. La feuille de route européenne pour les nanoélectroniques propose des systèmes sur puce qui regroupent différents composants, tels que la communication optique, la récupération d'énergie, le capteur et l'actionneur, sur une seule matrice afin de satisfaire l'exigence spécifique de certaines applications (Figure 1.11) [70].

### **I.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : alternative au PZT**

Comme précédemment indiqué, du fait de leur très bonne figure de mérite, les matériaux piézoélectriques les plus utilisés dans la récupération d'énergie sont à base de plomb, tels que le zirconate-titanate de plomb (PZT) et le niobate-titanate de plomb-magnésium (PMN-PT). Ils offrent un couplage piézoélectrique très largement supérieur à d'autres matériaux, mais ont aussi une permittivité diélectrique très élevée.

Cependant, la législation actuelle limite voire interdit l'utilisation du plomb et d'autres éléments dans l'industrie. Le succès du PZT, entraîne de façon indirecte l'augmentation de la présence de plomb dans l'environnement de manière incontrôlée, principalement sous forme d'oxyde de plomb et de titanate zirconate de plomb. L'évaporation d'oxyde de plomb a lieu lors de la synthèse des composés par les techniques de dépôts, en particulier lors des cycles de cristallisation en température. Du plomb peut également être rejeté dans l'environnement lors de l'usinage des composants et, au moment du recyclage et l'élimination des déchets. En 2003, l'union européenne a voulu classer le PZT comme substance dangereuse dans sa législation. Cela oblige à proposer l'utilisation des matériaux piézoélectriques alternatifs sans plomb.

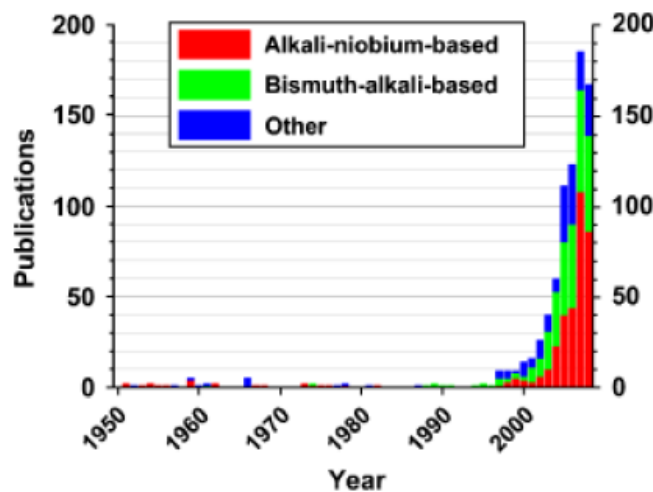
#### **I.3.1-Production, coût et toxicité de certaines substances**

Ces dernières années, le volume des déchets de composants contenant des produits toxiques augmente de façon drastique. Le 1er juillet 2006, ont été adoptées par le parlement européen une réglementation sur la gestion des déchets provenant d'équipements électriques et électroniques (WEEE : Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) et l'interdiction ou au moins une limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans ces équipements (RoHS : Restriction of Hazardous Substances Directive), afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Cette directive RoHS ne s'applique qu'à certaines catégories spécifiques d'équipements électriques et électroniques utilisés dans la vie courante et les machines présentes dans l'industrie. Par contre les dispositifs à usage médical, tels que les appareils de surveillance et de contrôle, ainsi que les pièces détachées pour les appareils plus anciens ne font pas partie de cette directive. En effet au sein de ces dispositifs, la concentration maximale autorisée en plomb est fixée à 0,1% en poids du matériau. Certaines applications contenant des substances dangereuses sont exemptées si l'élimination est techniquement ou scientifiquement impraticable. Ainsi, une liste des applications autorisées est mise à jour tous les quatre ans afin de limiter l'utilisation du plomb dans les composants électroniques utilisant des matériaux céramiques et en couche mince. Par conséquent, l'utilisation du PZT dans les dispositifs piézoélectriques est encore autorisée en UE, mais peut être remise en cause dès qu'il y aura une alternative disponible.

### **I.3.2-Les matériaux piézoélectriques sans plomb : état de l'art**

Au cours de ces dernières années, la recherche s'est orientée vers la synthèse et la caractérisation de matériaux sans plomb pour la récupération d'énergie dans le but de trouver un composé piézoélectrique capable de remplacer le PZT et ses dérivés. Il existe plusieurs types de matériaux piézoélectriques sans plomb (« lead-free ») ou à faible teneur en cet élément. Ils sont en général utilisés sous forme de céramiques massives ou de couches minces. L'augmentation du nombre de publications sur ces matériaux témoigne de l'intérêt porté par la communauté scientifique ces dernières années.

Les matériaux piézoélectriques sans plomb peuvent être classés en fonction de leur structure cristalline. La première catégorie comporte les cristaux ayant une structure en feuillets, par exemple : le  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ou le  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Ces matériaux sont très peu étudiés car leurs propriétés électriques restent pour l'instant moins bonnes que celles d'autres matériaux et, ils sont de plus très difficiles à élaborer. La deuxième catégorie concerne les cristaux ayant une structure pérovskite. C'est le cas du  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$  (BNT) et le  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  (KNN) qui sont les deux grands représentants de cette famille. A eux seuls, ils représentent plus de 80% des publications sur les piézoélectriques sans plomb durant la dernière décennie (figure 1-12).



**Figure 1.12 : Nombre de publications sur les piézo-céramiques sans plomb entre 1950 et 2008 [74].**

### **I.3.3-Les matériaux piézoélectriques sans plomb sélectionnés**

Parmi les matériaux constituant une bonne alternative aux matériaux à base de plomb, figurent le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ) et ses dérivés, la ferrite de bismuth ( $\text{BiFeO}_3$ ) et le nitrure d'aluminium (AlN). Il est à noter que ce dernier est un semi-conducteur et n'a pas une structure pérovskite. Néanmoins les ferroélectriques à structure pérovskite peuvent être les candidats les plus prometteurs en raison d'une plus forte anisotropie de leurs propriétés. L'intégration de ces matériaux sans plomb dans différents dispositifs pour la récupération d'énergie doit répondre aux critères suivants :

- ✓ Des coefficients de couplage électromécanique élevés.
- ✓ De fortes constantes piézoélectriques (et de faibles pertes associées).
- ✓ Une température de Curie (et/ou de dépolarisation) élevée.

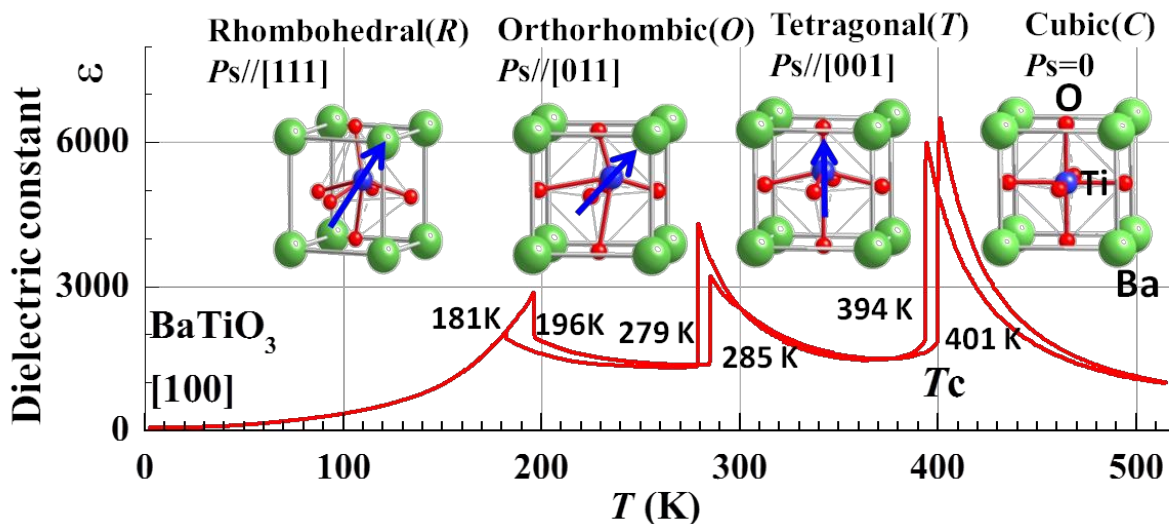
En effet, c'est ce dernier critère qui explique qu'en dépit de ses bonnes propriétés électromécaniques, BaTiO<sub>3</sub> peut ne pas être un bon candidat car sa température de Curie ( $T_c \sim 120^\circ\text{C}$ ) est trop faible pour la plupart des applications. Mais cette température pourrait être élevée par un contrôle des effets de contraintes au cours du dépôt de la couche mince [75].

Les trois principales familles de matériaux piézoélectriques sans plomb sélectionnées vont maintenant être présentées, puis comparées au matériau de références PZT.

### I.5.3.1-Le titanate de baryum (BaTiO<sub>3</sub>) et ses dérivés

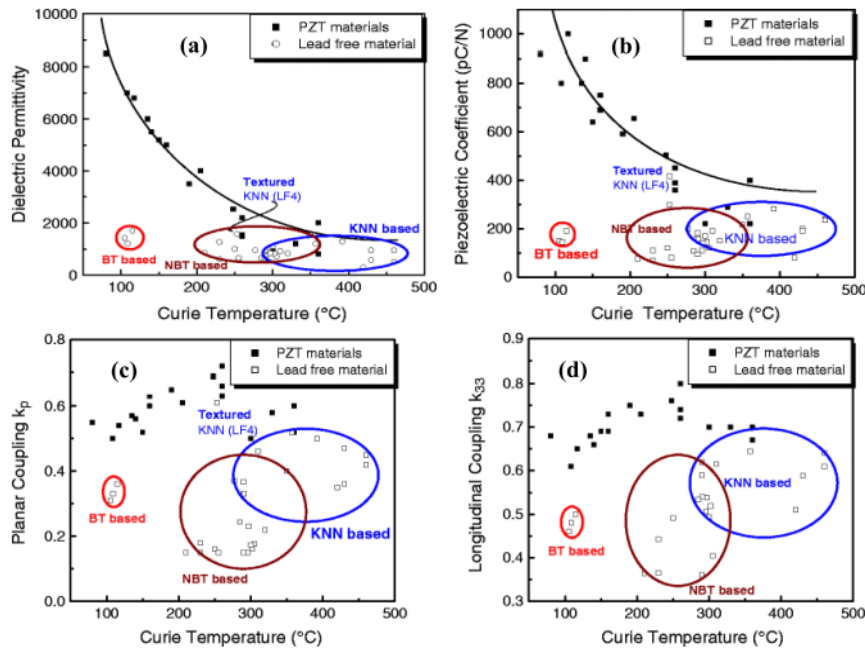
Le titanate de baryum est un composé très intéressant car possédant une structure pérovskite simple qui facilite de nombreux calculs et interprétations théoriques. D'un point de vue pratique, c'est un composé chimiquement et mécaniquement stable qui présente des propriétés ferroélectrique et piézoélectrique dans un large domaine de température incluant la température ambiante. Le BaTiO<sub>3</sub> est considéré historiquement comme le tout premier oxyde ferroélectrique à avoir été utilisé dans des applications (sonar) en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques ( $d_{33} = 190 \text{ pC/N}$  et  $k_{33} = 0,5$ ). Il est ferroélectrique à température ambiante et possède une structure de symétrie quadratique ( $P4mm$ ,  $a = b = 3,994 \text{ \AA}$  et  $c = 4,038 \text{ \AA}$ ). Sa forte valeur de permittivité diélectrique à l'état massif fait de lui l'un des matériaux ferroélectriques les plus utilisés dans plusieurs applications.

Le titanate de baryum a toutefois quelques inconvénients. Il possède trois transitions de phase ferroélectriques, dont l'une se situe près de la température ambiante (Figure 1.13). Son coefficient de couplage électromécanique ( $k_p = 0,35$ ) reste faible devant celui du PZT avec  $k_p = 0,65$ .



**Figure 1.13 : Transitions de phase du titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>.**

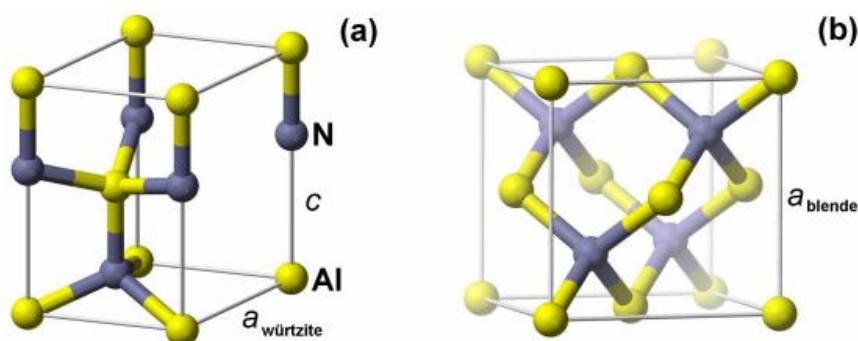
La figure 1.14 montre que certains matériaux comme le KNN et le BTO et leurs dérivés sont, pour l'instant, les matériaux sans plomb dont les propriétés électriques (diélectrique et piézoélectrique) se rapprochent le plus de celles du PZT. La température de Curie et la permittivité du titanate de baryum peuvent être modulées grâce à des substitutions chimiques [76]. Le dérivé le plus connu du BTO est le titanate de baryum-strontium Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST), pour lequel il est possible de faire varier la température de Curie et la permittivité en fonction du rapport Ba/Sr [77].



**Figure 1.14: Température de Curie en fonction de différents paramètres : a) permittivité diélectrique, b) coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , c) constante piézoélectrique  $k_p$  et d) constante piézoélectrique  $k_{33}$**

### I.3.3.2-Le nitrure d'aluminium AlN

Semi-conducteur de type III-V, le nitrure d'aluminium est un matériau présentant des propriétés piézoélectriques mais cependant moins bonnes que celles du PZT. Ce matériau possède deux structures cristallographiques. La première structure de type wurtzite est thermodynamiquement stable [78] (figure 1.15.a), de paramètres de maille  $a = 3,1114 \text{ \AA}$  et  $c = 4,9792 \text{ \AA}$ . L'axe  $c$  est l'axe piézoélectrique et devra être orienté orthogonalement par rapport au substrat pour nos applications. L'autre structure de type Zinc Blende (Fig. 1.15.b) est constituée de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées d'atomes d'azote et d'aluminium décalés d'un quart de vecteur [111].



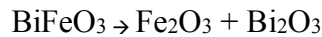
**Fig. 1.15 : Structures cristallines du nitrure d'aluminium de structures Wurtzite (a) et Zinc Blende (b).**

La constante diélectrique ou permittivité relative  $\epsilon$  d'AlN varie entre 8 et 10 [79, 80]. Cette faible permittivité diélectrique permet d'obtenir (d'après l'équation I-16) un coefficient de conversion

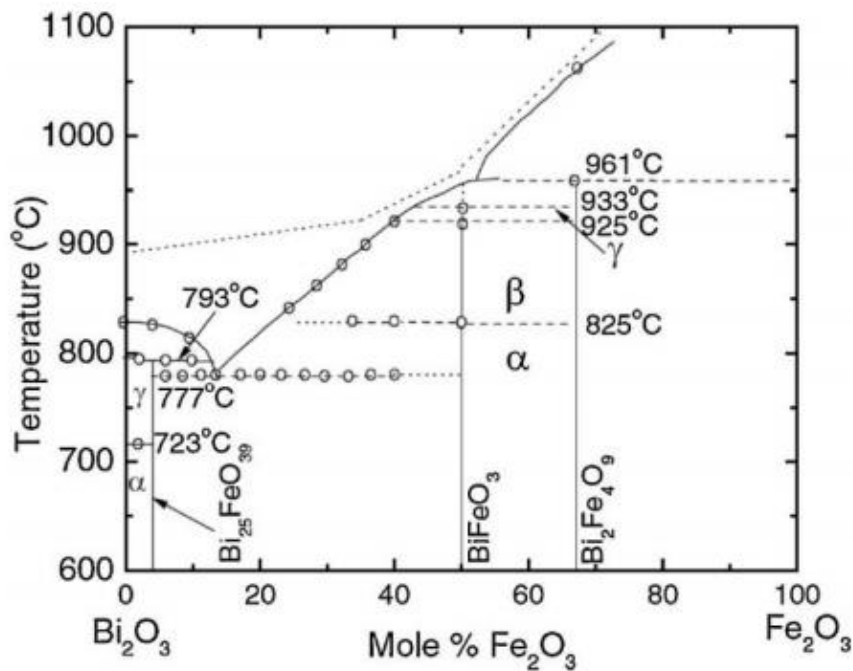
élevé par rapport à d'autres matériaux piézoélectriques. Cet avantage lui permet, bien qu'ayant un coefficient piézoélectrique plus faible ( $d_{33} \sim 6,8\text{pm/V}$ ), de faire partie des matériaux alternatifs pour remplacer le PZT et autres matériaux à base de plomb.

### I.3.3.3-La ferrite de bismuth $\text{BiFeO}_3$ (BFO)

La  $\text{BiFeO}_3$  a connu un net regain d'intérêt depuis la mise en évidence en 2003 d'une polarisation spontanée supérieure à  $150 \mu\text{C.cm}^{-2}$  lorsque le matériau est déposé en couches minces [81].  $\text{BiFeO}_3$  est synthétisé à partir de quantités stœchiométriques d'oxydes de fer et de bismuth,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et peut, dans certaines conditions (température, pression,...) se décomposer à nouveau selon la réaction suivante [82] :



Des études ont été faites pour obtenir le diagramme de phases du BFO [82]. Sur le figure 1-16, l'auteur met ainsi en évidence la succession de trois phases – notées respectivement  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  au fur et à mesure que la température augmente. A partir de la température ambiante jusqu'à  $825^\circ\text{C}$ , la phase  $\alpha$  est rhomboédrique. La phase  $\beta$  se développe pour des températures comprises entre  $825^\circ\text{C}$  et  $925^\circ\text{C}$ , toutefois sa symétrie interne n'est pas encore formellement définie. Au-delà de  $925^\circ\text{C}$ , la phase  $\gamma$  qui présente une structure cubique apparaît : elle correspondrait à la phase de plus haute symétrie du composé  $\text{BiFeO}_3$ .



**Figure 1-16 : Diagramme de phases en fonction de la température du composé  $\text{BiFeO}_3$  [82].**

A température ambiante,  $\text{BiFeO}_3$  massif cristallise selon une maille rhomboédrique de groupe d'espace  $R3c$ . Cette phase  $\alpha$  a été décrite pour la première fois en 1971 par Moreau et al. [83] et a pour paramètres de maille  $a_{\text{rh}} = 5,5638 \text{ \AA}$  et  $\alpha_{\text{rh}} = 59,42^\circ$ . Il est donc souvent plus correcte de décrire la structure comme une pérovskite déformée, en l'occurrence une maille pseudocubique de paramètres  $a_{\text{ps}} = 3,9684 \text{ \AA}$  et d'angles  $\alpha_{\text{ps}} = 89,495^\circ$  et  $\beta_{\text{ps}} = \gamma_{\text{ps}} = 90,505^\circ$ . Dans ce cas la polarisation ferroélectrique se développe le long de la direction  $[111]_{\text{ps}}$  en raison du déplacement

et de la rotation, en sens contraire, des octaèdres  $\text{FeO}_6$  autour de cet axe [84]. Enfin, la structure de  $\text{BiFeO}_3$  peut également être représentée dans une maille hexagonale, où la direction  $[001]_{\text{hexa}}$  est parallèle à l'axe  $[111]_{\text{ps}}$  (diagonales du cube de l'unité pérovskite). Dans ce réseau, les paramètres de maille sont  $a_{\text{hex}} = 5,5879 \text{ \AA}$  et  $c_{\text{hex}} = 13,8670 \text{ \AA}$  [83, 85, 86].

Dans de nombreuses études, la ferrite de bismuth est utilisée dans plusieurs applications grâce à ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques telles que les actionneurs, les capteurs, et les dispositifs de stockage d'énergie [87]. Elle possède une température de Curie  $T_c$  de  $810^\circ\text{C}$  et une forte polarisation électrique ( $100 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) à  $300 \text{ K}$  [88]. Ces caractéristiques lui permettent de faire partie des bons matériaux sans plomb pour des applications de la récupération d'énergie.

## **I.4-Motivation et Objectif**

### **➤ Programme de recherche et démarche scientifique**

La génération d'énergie électrique pour l'alimentation des microsystèmes embarqués, afin de les rendre complètement autonomes, fait à l'heure actuelle l'objet de très nombreuses recherches. Parmi les solutions envisageables, la conversion d'énergie vibratoire en énergie électrique à l'aide d'un dispositif intermédiaire de conversion électromécanique est prometteuse. Visant un niveau d'intégration élevé et, dans le but d'une réduction de coût de fabrication unitaire, on trouve, par exemple, des systèmes utilisant des microsystèmes électromécaniques (MEMS) à base d'oxyde fonctionnel piézoélectrique déposé sur silicium. Or, les résultats publiés récemment donnent des résultats peu concluants sur le choix du matériau optimal (nitrure d'aluminium  $\text{AlN}$ , zirconate titanate de plomb PZT, etc.) et de l'architecture du dispositif. Par exemple, un système de récupération d'énergie vibratoire en PZT permet d'obtenir  $40 \mu\text{W}$  [13] quand un dispositif à base d' $\text{AlN}$  permet d'obtenir  $60 \mu\text{W}$  [89]. Cependant, la comparaison entre les deux dispositifs n'est pas évidente puisque leurs tailles, leurs fréquences de résonance et leurs conditions de vibration sont différentes.

### **➤ Objectif**

L'objectif de cette thèse est d'élaborer des matériaux alternatifs sans plomb pour la récupération d'énergie de vibration mécanique. Le but est de réévaluer le potentiel d'autres matériaux piézoélectriques que le PZT pour la récupération d'énergie, en prenant en compte leurs contraintes de fabrication, leur fiabilité et leur impact environnemental. Les études pour identifier le matériau optimal doivent non seulement tenir compte de ses propriétés piézoélectriques (couplage électromécanique élevé), mais aussi des caractéristiques qui sont nécessaires pour la récupération d'énergie, en particulier :

- i. Une faible constante diélectrique pour maximiser la puissance générée ;
- ii. Pas ou peu de fatigues mécanique et électrique pour maximiser sa durée de vie (vieillessement) ;
- iii. Une température de Curie élevée pour permettre son fonctionnement dans de larges gammes de températures ;
- iv. Des techniques de fabrication à bas coût pour envisager l'industrialisation des MEMS
- v. Une composition chimique sans plomb.

Le projet final vise à la mise au point d'un système sans plomb de haute performance pour la récupération d'énergie de vibration, depuis l'élaboration du matériau piézoélectrique jusqu'aux tests du prototype final.

Avec les matériaux sans plomb sélectionnés, des comparaisons seront systématiquement réalisées avec des dispositifs identiques par rapport au matériau de référence, le zirconate titanate de plomb (PZT) dont l'élaboration est maintenant bien maîtrisée sur substrat de STO par l'INL. L'intégration de films piézoélectriques dans les MEMS présente par ailleurs d'autres défis technologiques : réalisation de multicouches complexes, structuration 3D, interconnexions, compatibilité des différentes étapes technologiques, budget thermique, etc... Le cadre général de cette étude étant celui des microsystemes pour la récupération d'énergie vibratoire, il faut s'intéresser aux phénomènes de couplage électromécanique au sein des matériaux. La conception et l'optimisation des performances des dispositifs, et le développement de modèles fiables, nécessitent idéalement de connaître le tenseur piézoélectrique complet des matériaux, leurs coefficients de couplage, leur permittivité, leurs propriétés mécaniques, leur état de contrainte. Il est donc important de progresser dans la connaissance de ces paramètres physiques pour les nouveaux matériaux développés au sein de l'INL et de poursuivre le développement des techniques de caractérisation et de mise en forme (lithographies, gravure, etc.) adaptées aux films submicroniques de matériaux fonctionnels.



## Références bibliographiques

- [1] S Roundy. Energy Scavenging for Wireless Sensor Nodes with a focus on Vibration to Electricity Conversion. PhD thesis, California, (2003).
- [2] S Roundy, P K Wright, and J Rabaey. A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes. Computer Communications, 26(11): (2003), 1131–1144.
- [3] S Beeby and N White. Energy harvesting for autonomous systems. Artech House, (2010).
- [4] T. Starner et al., "Human Generated Power for Mobile Electronics," in Piguet, C.(ed), Low-Power Electronic, CRC Press, vol. Chapter 45, (2004), pp. 45.1-45.35.
- [5] Seiko : [http://www.seikowatches.com/support/ib/pdf/french/9r\\_f.pdf](http://www.seikowatches.com/support/ib/pdf/french/9r_f.pdf)
- [6] K-A. Chennault, "Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems", Smart Mater. Struct. 2008.
- [7] source : [http://www.altenergymag.com/content.php?post\\_type=1912](http://www.altenergymag.com/content.php?post_type=1912)
- [8] C.B. Williams, R.C. Woods, and R.B. Yates, "Feasibility study of a vibration powered micro-electric generator," presented at compact power sources (Digest No. 96/107), IEE Colloquium on, (1996)
- [9] C. Shearwood and R.B. Yates, "Development of an electromagnetic micro-generator," Electronic letters, vol.33, (1997), pp. 1883-1884.
- [10] S. Meninger, J.O Mur-Miranda, R Amirtharajah, A. Chandrakassan, and J. Lang, "Vibration-to electric Energy conversion," very large scale integration systems, IEEE transactions on, vol. 9, (2001), pp. 64-76.
- [11] G. Poulin, « Contribution au développement d'un générateur piézoélectrique pour applications nomades », Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (2004).
- [12] H.A. Sodano, J. Lloyd et D.J. Inman, "An experimental comparison between several active composite actuators for power generations"; Smart Materials and Structures vol. 15, (2006), p. 1211-1216.
- [13] H.A. Sodano, D.J. Inman and G. Park, « Comparison of piezoelectric energy harvesting devices for recharging batteries. Journal of Intelligent Materials and Systems, vol. 16, (2005), p. 799-807.
- [14] S. Kim, WW. Clark and Q.M. Wang, "Piezoelectric energy harvesting with a clamped circular plate: Analysis". Journal of Intelligent Material Systems and Structures, vol. 16, (2005), p. 847-854.
- [15] M. Defosseux, M. Allain, P. Ivaldi, E. Defay, and S. Basrour. "Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process". Proc.

of 16th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers'11), Beijing, (2011).

[16] Sources : <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/dragosits/node14.html>

[17] B. Jaffe, W. Cook, H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics. London: Academic Press, (1971), 317p

[18] M. Marzencki, Y. Ammar, and S. Basrour, "Integrated power harvesting system including a mems generator and a power management circuit," Sensors and Actuators A: Physical, vol. 145-146, (2008), pp. 363–370.

[19] IRE standards on piezoelectric crystals-Measurements of piezoelectric Ceramics, 61 IRE 14.S1.Proceeding of IRE, vol. 49, n°7, (1961), pp. 1161-1169.

[20] T. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity. Oxford university press, (1990).

[21] W.P. Mason, "Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics". D. Van Nostrand Company, Inc., (1950).

[22] I. Ltd, Tech. Rep. Available: <http://americanpiezo.com>

[23] D. Berlincourt, "in Ultrasonic Transducer Materials: Piezoelectric Crystals and Ceramics", ed. By O.E. Mattiat (Plenum, London, 1971), Ch.2

[24] F. Martin, P. Muralt, M.-A. Dubois, and A. Pezous, "Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films," Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, vol. 22, no. 2, (2004), pp. 361–365.

[25] Kobiakov, "Elastic, piezoelectric and dielectric properties of zno and cds single crystals in a wide range of temperatures," Solid State Communications, vol. 35, no. 3, (Jul. 1980), pp. 305–310.

[26] H. Jaffe, J. Am. Ceram. Soc. 41, (1958), 494.

[27] S. Priya, "Criterion for material selection in design of bulk piezoelectric energy harvesters", IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 57, no. 12, (2010), pp. 2610 –2612.

[28] M. Marzencki. « Conception de micro-générateurs intégrés pour systèmes sur puces autonomes. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2007).

<http://tel.archivesouvertes.fr/tel-00163796/fr/>

[29] I.S. Jeludev, Ferroelectricity and Symmetry, Solid State Physics, vol. 26, Academic Press, New York (1971)

[30] A.J. Moulson and J.M. Herbert, Materials, Properties, Applications, Chapman & Hall, London (1996 reprinted)

[31] A.F. Devonshire, "Theory of barium titanate", Phil. Mag. 40, (1949), p. 1040-1063.

- [32] R. A. Wolf, K. K. Deng, R. J. Davis, and S. Trolrier-McKinstry, "Design, fabrication, and measurement of high-sensitivity piezoelectric microelectromechanical systems accelerometers," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, no. 4, (Aug. 2003), pp. 433–439.
- [33] H. G. Yu, L. Zou, K. Deng, R. Wolf, S. Tadigadapa, and S. Trolrier-McKinstry, "Lead zirconate titanate MEMS accelerometer using interdigitated electrodes," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 107, no. 1, (Oct. 2003), pp. 26–35.
- [34] Kenji Uchino, "Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors". Kluwer Academic Publishers. (1997).
- [35] N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, M. Forster, and J.-P. Pellaux, "Piezoelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  thin film cantilever and bridge acoustic sensors for miniaturized photoacoustic gas detectors," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 14, no. 12, (2004), pp. 1650–1658.
- [36] H.-B. Fang, J.-Q. Liu, Z.-Y. Xu, L. Dong, L. Wang, D. Chen, B.-C. Cai, and Y. Liu, "Fabrication and performance of MEMS-based piezoelectric power generator for vibration energy harvesting," *Microelectronics Journal*, vol. 37, no. 11, (2006), pp. 1280–1284.
- [37] F. Filhol, E. Defaÿ, C. Divoux, C. Zinck, and M.-T. Delaye, "Resonant micro-mirror excited by a thin-film piezoelectric actuator for fast optical beam scanning," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 123–124, (Sep. 2005), pp. 483–489.
- [38] N.-T. Nguyen and T.-Q. Truong, "A fully polymeric micropump with piezoelectric actuator," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 97, no. 1, (2004), pp. 137–143.
- [39] Chakraborty, W. C. Tang, D. P. Bame, and T. K. Tang, "MEMS micro-valve for space applications," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 83, no. 1–3, (2000), pp. 188–193.
- [40] J. Brünahl and A. M. Grishin, "Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 101, no. 3, (2002), pp. 371–382.
- [41] K. Uchino, S. Cagatay, B. Koc, S. Dong, P. Bouchilloux, and M. Strauss, "Micro Piezoelectric Ultrasonic Motors," *Journal of Electroceramics*, vol. 13, no. 1–3, (2004), pp. 393–401.
- [42] M.-H. Lin, H.-T. Hsieh, W.-Y. Hsu, Y.-C. Cheng, C.-H. Wu and G.-D. J. Su, "Auto-focus imaging systems with MEMS deformable mirrors", *Proc. Current Developments Lens Design Opt. Eng. X*, (2009), pp.74280Q.
- [43] H. Zhang, E.S. Kim, "Micromachined acoustic resonant mass sensor," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 14, no. 4, (2005), pp. 699–706.
- [44] S. C. Ko, Y. C. Kim, S. S. Lee, S. H. Choi, and S. R. Kim, "Micromachined piezoelectric membrane acoustic device," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 103, no. 1–2, (2003), pp. 130–134.

- [45] L.-P. Wang, K. Deng, L. Zou, R. Wolf, R. J. Davis, and S. Trolier-McKinstry, "Micro-electromechanical systems (MEMS) accelerometers using lead zirconate titanate thick films," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 23, no. 4, (2002), pp. 182–184.
- [46] G. Caliano, N. Lamberti, A. Iula, and M. Pappalardo, "A piezoelectric bimorph static pressure sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 46, no. 1–, (1995)3, pp. 176–178.
- [47] G. Uma, M. Umapathy, S. Jose, V. Natarajan, and M. Kathiresan, "Design and Simulation of PVDF MOSFET Based MEMS Hydrophone," *Instrumentation Science & Technology*, vol. 35, no. 3, (2007), pp. 329–339.
- [48] M. Madni, L. E. Costlow, and S. J. Knowles, "Common design techniques for BEI GyroChip quartz rate sensors for both automotive and aerospace/defense markets," *IEEE Sensors Journal*, vol. 3, no. 5, (2003), pp. 569–578.
- [49] P. W. Kruse, "Uncooled IR focal plane arrays," *Proc. SPIE 2552, Infrared Technology XXI*, (1995), pp. 556–63.
- [50] F. Akasheh, T. Myers, J. D. Fraser, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Development of piezoelectric micromachined ultrasonic transducers," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 111, no. 2–3, (2004), pp. 275–287.
- [51] Hee-Chul Lee, Jae-Yeong Park, Jong-Uk Bu, "Piezoelectrically actuated RF MEMS DC contact switches with low voltage operation," *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 15, no. 4, (2005), pp. 202–204.
- [52] G. Piazza, P. J. Stephanou, and A. P. Pisano, "Single-Chip Multiple-Frequency ALN MEMS Filters Based on Contour-Mode Piezoelectric Resonators," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 16, no. 2, (2007), pp. 319–328.
- [53] J. Y. Park, Y. J. Yee, H. J. Nam, and J. U. Bu, "Micromachined RF MEMS tunable capacitors using piezoelectric actuators," *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.01CH37157)*, vol. 3, (2001), pp. 2111–2114.
- [54] R. Ruby, "Review and comparison of bulk acoustic wave FBAR," *SMR technology Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* vol. 7, (2007), pp. 1029–40.
- [55] Tim Zander, Andreas Herklotz, Suwit Kiravittaya, Mohamed Benyoucef, Fei Ding, Paola Atkinson, Santosh Kumar, Johannes D. Plumhof, Kathrin Dörr, Armando Rastelli, and Oliver G. Schmidt, "Epitaxial quantum dots in stretchable optical microcavities," *Optics Express*, vol. 17, Issue 25, (2009), pp. 22452–22461.
- [56] Z. L. Wang and J. Song, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 312, no. 5771, (2006), pp. 242–6.
- [57] Q. Q. Zhang, S. J. Gross, S. Tadigadapa, T. N. Jackson, F. T. Djuth, and S. Trolier-McKinstry, "Lead zirconate titanate films for d<sub>33</sub> mode cantilever actuators," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 105, no. 1, (2003), pp. 91–97.

- [58] S. Gorthi, A. Mohanty, and A. Chatterjee, "Cantilever beam electrostatic MEMS actuators beyond pull-in," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, no. 9, (2006), pp. 1800–1810.
- [59] Jain, H. Qu, S. Todd, and H. Xie, "A thermal bimorph micromirror with large bi-directional and vertical actuation," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 122, no. 1, (2005), pp. 9–15.
- [60] E. Quandt and A. Ludwig, "Magnetostrictive actuation in microsystems," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 81, no. 1–3, (2000), pp. 275–280.
- [61] F. Hu, Y. Tang, and Y. Qian, "Design of a MEMS micromirror actuated by electrostatic repulsive force," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 123, no. 5, (2012), pp. 387–390.
- [62] J. C. Lötters, J. G. Bomer, A. J. Verloop, E. A. Droog, W. Olthuis, P. H. Veltink, and P. Bergveld, "Design, fabrication and characterization of a highly symmetrical capacitive triaxial accelerometer," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 66, no. 1–3, (1998), pp. 205–212.
- [63] J. O'Sullivan and W. M. D. Wright, "Ultrasonic measurement of gas flow using electrostatic transducers," *Ultrasonics*, vol. 40, no. 1–8, (2002), pp. 407–411.
- [64] S. Ergun, G. G. Yaralioglu, and B. T. Khuri-Yakub, "Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers: Theory and Technology," *Journal of Aerospace Engineering*, vol. 16, no. 2, (2003), pp. 76–84.
- [65] Zine-El-Abidine, M. Okoniewski, and J. G. McRory, "Tunable radio frequency MEMS inductors with thermal bimorph actuators," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, no. 11, (2005), pp. 2063–2068.
- [66] E. Quandt and A. Ludwig, "Magnetostrictive actuation in microsystems," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 81, no. 1–3, (2000), pp. 275–280.
- [67] B. Piekarski, M. Dubey, E. Zakar, R. Polcawich, D. Devoe, and D. Wickenden, "Sol-Gel PZT for MEMS Applications," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 42, no. 1, (2002), pp. 25–37.
- [68] Attogram-scale mass sensing is described in M. L. Roukes, and K. L. Ekinici, U. S. Patent 6, (2004), 200-722.
- [69] E. Colinet, L. Duraffourg, S. Labarthe, S. Hentz, P. Robert, and P. Andreucci, "Self-oscillation conditions of a resonant nanoelectromechanical mass sensor," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 12, (2009), p. 124908.
- [70] R. Compañó, L. Molenkamp, D. J. Paul, *Technology Roadmap for Nanoelectronics*, European Commission IST programme Future and Emerging Technologies, (2000).
- [71] Sang-Wook Lee, Hyeon-Cheol Kim, Keon Kuk and Yong-Soo Oh, "A monolithic inkjet print head: Dome Jet," in *Technical Digest. MEMS 2001. 14th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.01CH37090)*, pp. 515–518.

- [72] Paul Brokaw, Theresa Core, Steven J. Sherman, Robert W. K. Tsang, United States Patent, Appl., (1993) No. US 08/028,922.
- [73] R. D. Fellman, "Design issues and an architecture for the monolithic implementation of a parallel digital signal processor," IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing, vol. 38, no. 5, (1990), pp. 839–852.
- [74] J. Rödel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc., 92 [6], (2009), pp. 1153–1177.
- [75] B. Xiao, V. Avrutin, H. Liu, E. Rowe, J. Leach, X. Gu, U. Özgür, H. Morkoç, W. Chang, L.M.B. Alldredge, S.W. Kirchoefer, J.M. Pond, Effect of large strain on dielectric and ferroelectric properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 12907.
- [76] M. M. Vijatović, J. D. Bobić, and B. D. Stojanović, History and Challenges of Barium Titanate: Part I, Science of Sintering 40, 155 (2008); History and Challenges of Barium Titanate: Part II, Science of Sintering 40, (2008), 235.
- [77] S. Lahiry and A. Mansingh, Dielectric properties of sol–gel derived barium strontium titanate thin films, Thin Solid Films 516, (2008), 1656.
- [78] C-Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors. Physical Review B, 46(16): (1992), 10086.
- [79] Y. Goldberg. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. John Wiley & Sons, (2001).
- [80] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba. Zero-temperature-coefficient SAW devices on AlN epitaxial films. Sonics and Ultrasonics, IEEE Transactions on, 32(5): (1985), p. 634-644.
- [81] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh: Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. Science, (2003), 299-1719.
- [82] Palai, R., et al.,  $\beta$  phase and  $\beta$ - $\gamma$  metal-insulator transition in multiferroic BiFeO<sub>3</sub>. Physical Review B, (2008), 77(014110).
- [83] Moreau, J.M., et al., Ferroelectric BiFeO<sub>3</sub> X-Ray and neutron diffraction study. Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1971). 32: p. 1315-1320.
- [84] Kubel, F. and H. Schmid, Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO<sub>3</sub>. Acta Crystallographica Section B, (1990). 46(6): p. 698-702.
- [85] Chen, J.R., et al., X-ray diffraction analysis and specific heat capacity of (Bi<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)FeO<sub>3</sub> perovskites. Journal of Alloys and Compounds, (2008). 459(1-2): p. 66-70.
- [86] Palewicz, A., et al., Atomic displacements in BiFeO<sub>3</sub> as a function of temperature: neutron diffraction study. Acta Crystallographica Section B, (2007). 63(4): p. 537-544.

[87] G. Catalán, and J.F. Scott, “Physics and Applications of Bismuth Ferrite”, *Advanced Materials*, vol.21, no.24, (2009), pp.2463–2485.

[88] J. F. Scott, *Leading the Way to Lead-Free*, *ChemPhysChem* 11, (2010), 341.

[89] R. Elfrink, T.M. Kamel, M. Goedbloed, S. Matova, D. Hohlfeld, Y. van Andel, R. van Schaijk, *Vibration energy harvesting with aluminum nitride-based piezoelectric devices*, *J. Micromechanics Microengineering*, (2009), 19-94005.

## [Chapitre II]. : Techniques expérimentales

---

<b>II.1 Techniques de croissance des couches minces.....</b>	<b>42</b>
II.1.1 La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.....	42
II.1.2 La voie sol-gel.....	44
<b>II.2- La lithographie optique pour le dépôt d'électrode supérieure .....</b>	<b>46</b>
<b>II.3- Le recuit post-dépôt avec le four de recuit rapide (« Rapid Thermal Annealing », RTA) .....</b>	<b>47</b>
<b>II.4 Techniques de caractérisation.....</b>	<b>47</b>
II.4.1 Analyses structurales et morphologiques .....	47
II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.4.1.2 Microscopie à force atomique (AFM).....	49
II.4.1.3 Microscopie électronique à transmission (TEM).....	51
II.4.1.4 Spectroscopie Infrarouge (IR).....	51
II.4.2 Caractérisations électriques.....	51
II.4.2.1 Mesure courant-tension.....	51
II.4.2.2 Mesure capacité-tension : C-V.....	52
II.4.2.3 Mesure de la polarisation : Cycles d'hystérésis P-E.....	56
<b>II.5-Conclusion.....</b>	<b>61</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>62</b>

---



Dans ce chapitre, les deux techniques de croissance des couches minces utilisées sur ces travaux de thèse, la pulvérisation cathodique magnétron et la voie sol-gel seront d'abord présentées. Puis suivra la description des différentes techniques de caractérisations structurale, morphologique et électrique.

## II.1 Techniques de croissance des couches minces

Depuis plus de 20 ans, les matériaux sous forme de films minces ont connu un développement considérable qui a contribué à une amélioration des performances de l'électronique grand public en diminuant le coût de composants par une conception en masse. Il est possible maintenant de fabriquer des films ayant une gamme quasi-infinie de compositions ou de nature différentes (oxydes, nitrures, carbures) et de propriétés différentes (conducteurs, isolants). L'optimisation des propriétés physiques des films (électriques, mécaniques, optiques, ...) va fortement dépendre de leur microstructure qui est à son tour étroitement liée aux conditions de dépôt.

Les matériaux piézoélectriques peuvent être déposés en couches minces au moyen de plusieurs techniques qui ont chacune une influence différente sur la croissance des matériaux et sur leurs propriétés physiques. Une étude bibliographique montre que ces matériaux sont en général déposés par quatre différentes méthodes :

- ⇒ Deux méthodes chimiques : Dépôt chimique en phase vapeur (« chemical vapor deposition », CVD), ainsi que la voie sol-gel
- ⇒ Deux méthodes physiques : « Dépôt physique en phase vapeur » (« physical vapor deposition », PVD) : la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron et l'ablation laser.

Nous avons utilisé deux méthodes de dépôt pour l'élaboration de nos matériaux piézoélectriques : la pulvérisation cathodique magnétron et la voie sol-gel. Finalement, pour caractériser électriquement les matériaux piézoélectriques, des électrodes supérieures ont été déposées par un procédé lift-off.

### II.1.1 La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron

Cette méthode de dépôt est un procédé par lequel le matériau à déposer est arraché de la surface d'un solide (la cible) par son bombardement par des particules énergétiques qui sont en général des ions [1]. C'est un phénomène d'abrasion. La pulvérisation physique est entraînée par l'échange d'énergie et par l'interaction entre les ions et les atomes présents dans la cible. La figure 2.1 illustre le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique. En général, le matériau à déposer est fixé à la cathode. Cette dernière est reliée à un générateur électrique continu ou alternatif dépendant du type de matériau à déposer. Après introduction d'un gaz neutre et/ou réactif dans l'enceinte à vide de dépôt, et par application d'une tension électrique, une décharge électrique est créée ionisant les atomes de gaz. Les ions chargés positivement (habituellement des gaz inertes ionisés tels que  $Ar^+$ ) du plasma sont alors accélérés par le champ électrique et viennent bombarder la cible dont les atomes sont arrachés et se dirigent vers un substrat placé à l'anode et s'y déposent, formant ainsi une couche mince.

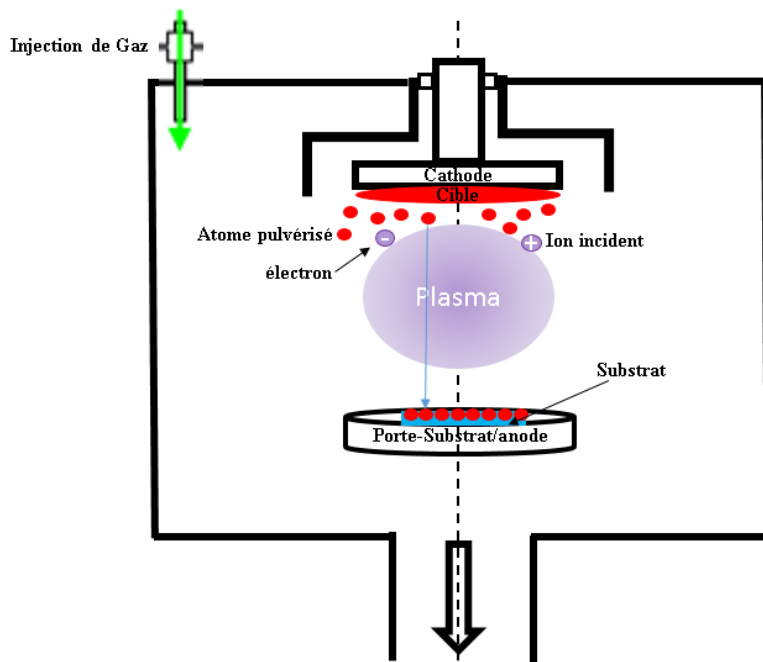


Figure 2.1 : schéma de processus de la pulvérisation cathodique

Les différents paramètres qui peuvent influencer la qualité des dépôts sont la température du substrat, la puissance appliquée qui agit sur la vitesse de dépôt, la distance entre la cible et le porte-substrat, la pression et la nature des gaz utilisés. Pour le dépôt des matériaux isolants (mais qui peut s'adapter aux conducteurs), la technique utilisée est une évolution de la méthode de pulvérisation classique : la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) magnétron. Le terme RF indique qu'une tension alternative radiofréquence est utilisée et le terme magnétron qu'un champ magnétique est créé par des aimants placés derrière la cible. Ce champ magnétique impose aux électrons une trajectoire hélicoïdale due aux lignes de champ magnétique, ce qui augmente les collisions ionisantes avec les gaz présents à proximité de la surface de cible. La concentration en ions, plus grande, augmente ainsi la vitesse de dépôt. Cela peut améliorer à la fois l'efficacité du processus d'ionisation initiale et permettre la génération d'un plasma à des pressions plus faibles [2]. Durant la thèse, le système de pulvérisation était une machine Alliance Concept AC450 en mode RF magnétron.

Cette méthode de dépôt est universelle, i.e. tous les matériaux inorganiques [1] peuvent pratiquement être déposés, car passant en phase vapeur à la suite d'un mouvement mécanique du matériau à déposer. Avec cette technique on a l'avantage de réaliser des dépôts à température ambiante (sans chauffer le matériau à déposer). Il existe aussi d'autres avantages comme [3] :

- ⇒ La possibilité de déposer une grande variété de matériaux : métaux, isolants, alliages et composites. Mais aussi particulièrement pratique pour les matériaux à haute température de fusion.
- ⇒ La couverture de grande surface
- ⇒ Le contrôle de dépôt reproductible
- ⇒ Le nettoyage *in situ* du substrat en inversant le potentiel appliqué

Cependant, un certain nombre d'inconvénients sont aussi à relever :

- ⇒ En raison du bombardement relativement violent, le contrôle actif de la croissance couche par couche est un peu différent (plus difficile) de celui des dépôts par ablation laser.
- ⇒ Les gaz plasmagènes peuvent être absorbés par le film lors de son dépôt.
- ⇒ Une bonne partie de l'énergie de pulvérisation est absorbée vers la cible sous forme de chaleur.
- ⇒ Certaines cibles sont fragiles et peuvent être brisées par un chauffage inhomogène.

### **II.1.2 La voie sol-gel**

La technique de dépôt par sol-gel est l'une des méthodes chimiques pour préparer des matériaux de type oxyde de métal comme les céramiques et les verres. En 1985, Budd *et al.* [4] ont montré un procédé sol-gel aboutissant à la formation d'oxydes pérovskites, Depuis lors, une grande variété de composés pérovskites ont été synthétisés sous forme de films minces déposés par sol-gel, tels que  $\text{PbTiO}_3$  [5],  $\text{BaTiO}_3$  [6],  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [7],  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [8],  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  [9]. Le principe de ce type de dépôt consiste en la mise au point d'une suspension stable (SOL) venant d'une solution qui contient les précurseurs. Au cours de l'étape de gélification, ces « sols » vont évoluer par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, et ceci donnera naissance à un solide tridimensionnel en pleine expansion au travers du milieu liquide. On se trouve alors dans l'état « GEL ». Et, grâce à une évacuation des solvants, ces gels dits « humides » sont transformés en matière sèche amorphe. Le dépôt par sol-gel peut se faire de deux procédés différents :

- Par spin-coating (centrifugation) qui consiste à verser une solution liquide qui contient des précurseurs sur un substrat mis en rotation par une tournette, le liquide en excès est alors éjecté sous l'effet de la force centrifuge et, l'épaisseur du dépôt dépend fortement de la vitesse de rotation du substrat et du temps de dépôt. Dans notre cas de figure le substrat tourne à grande vitesse (normalement de 1000 à 8000 tours par minute) pendant 15 à 30 s. Après le dépôt de la solution liquide, le film est séché sur une plaque chauffante dont la température varie entre la température ambiante et  $450^\circ\text{C}$  pendant 1 à 10 minutes. Le séchage (également appelé calcination ou pyrolyse) oxyde les ligands organiques liés aux atomes métalliques et vaporise le solvant en laissant un film amorphe. L'épaisseur du film est souvent comprise entre quelques dizaines à une centaine de nanomètres, selon la vitesse de rotation. Pour obtenir un film plus épais, des dépôts multiples seront alors nécessaires. Lorsque l'épaisseur souhaitée est obtenue, l'échantillon est cristallisé dans un four de recuit rapide (« rapid thermal annealing », RTA) sous atmosphère d'oxygène, d'azote ou d'argon à des températures comprises entre  $500$  et  $700^\circ\text{C}$  pendant plusieurs minutes.

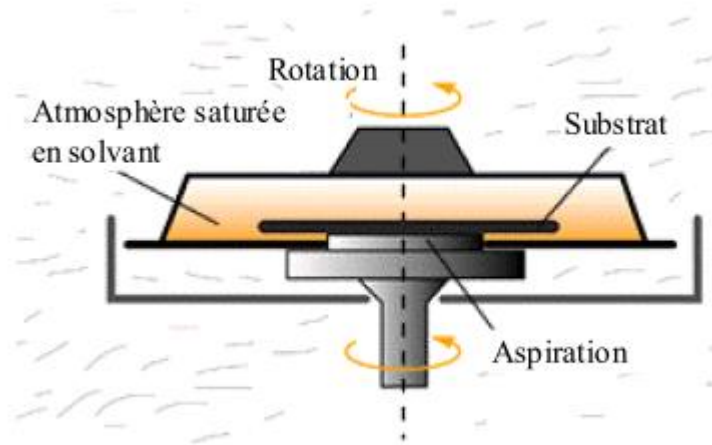


Figure.2.2 : Dispositif expérimental de dépôt par centrifugation (spin coating)

Pour une meilleure compréhension de ce type de méthode, voir le schéma de l'enchaînement des étapes de dépôt des films (figure 2.3) :

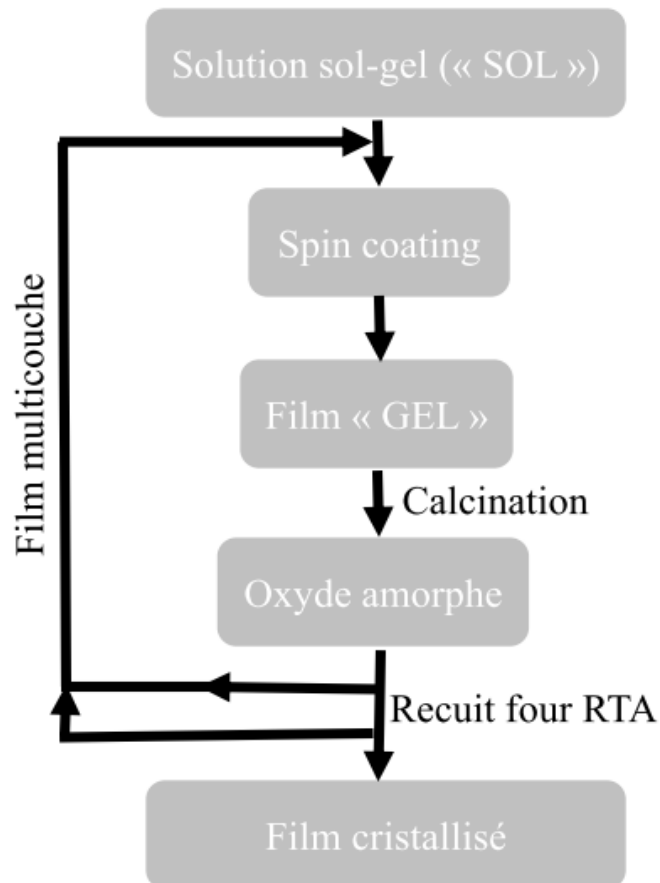


Figure 2.3 : schéma des étapes de dépôt par centrifugation

- Par dip-coating ou trempé qui consiste à plonger le substrat dans une solution contenant les précurseurs et à le retirer avec une vitesse constante qui permet de maintenir l'épaisseur du dépôt. Des étapes de séchage puis un recuit seront ensuite réalisées pour cristalliser le film.

L'un des avantages de la méthode sol-gel repose sur l'augmentation de l'épaisseur en répétant plusieurs fois la même opération aussi bien par spin coating que par dip-coating. D'autres avantages sont :

- ⇒ Le coût relativement faible et l'excellent contrôle de la composition du film par l'ajustement de la stœchiométrie en jouant sur la solution contenant les précurseurs.
- ⇒ Un processus de fabrication facile.
- ⇒ Une vitesse de croissance élevée et une couverture de grande surface par rapport aux autres techniques de dépôt (pulvérisation cathodique, ablation laser et épitaxie par jets moléculaires).

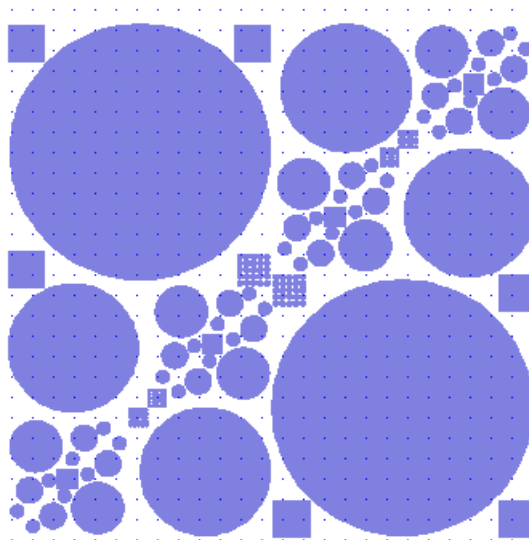
Cette méthode possède néanmoins des inconvénients notamment :

- ⇒ La possibilité de fabrication de films ultrafins (<30 nm).
- ⇒ Le revêtement d'une surface 3D [10].
- ⇒ Les dépôts obtenus peuvent être poreux [11].

## **II.2- La lithographie optique pour le dépôt d'électrode supérieure**

Afin de réaliser des structures métal-isolant-métal (MIM) pour caractériser électriquement et mécaniquement nos échantillons, des électrodes supérieures sont déposées sur la couche piézoélectrique, elle-même préalablement cristallisée sur une électrode inférieure. Il va être essentiel d'en connaître la surface pour bien évaluer les propriétés des films. La technique qui permet de faire des motifs d'électrode supérieure est la lithographie optique. Cette technique permet de reproduire le dessin du motif d'un masque sur un échantillon. Le principe réside dans l'utilisation d'une résine photosensible irradiée avec un rayonnement ultra-violet à travers le masque en contact avec l'échantillon. Une révélation chimique (développement) est ensuite réalisée pour obtenir le motif du masque souhaité.

Pour le dépôt de l'électrode supérieure un masque de motifs ronds dont les diamètres varient entre 2  $\mu\text{m}$  à 1 mm (Figure 2.4) a été utilisé durant cette thèse.



**Figure 2.4 : Motifs du masque de diamètres compris entre 2 $\mu\text{m}$  et 1 mm**

### II.3- Le recuit post-dépôt avec le four de recuit rapide (« Rapid Thermal Annealing », RTA)

Durant ces dernières années, le processus de cristallisation post-dépôt par recuit rapide de certains matériaux comme le PZT déposé par pulvérisation cathodique a entraîné beaucoup d'intérêt pour sa facilité d'utilisation. C'est en 1991 que les premiers travaux sur le recuit rapide du PZT ont été lancés par l'équipe de M. Sayer de l'université de Kingston [12]. Le principal avantage de ce type de recuit est d'apporter l'énergie sous forme de rayonnement permettant de chauffer l'échantillon pendant des durées de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes.

Afin d'étudier la stabilité thermique de la structure des couches minces de matériaux fonctionnels ainsi que d'observer l'influence du recuit post-dépôt sur les propriétés diélectriques des échantillons, des analyses structurales avant dépôt d'électrode supérieure ont été réalisées. Le four usuel pour le recuit post-dépôt est un four RTA (recuit thermique rapide) du type Jipelec Jet Star 100SR qui permet d'atteindre ~ 1000 °C en quelques secondes (rampe de 100 °C/s).

### II.4- Techniques de caractérisation

L'un des objectifs de cette thèse est de développer des couches minces cristallines de matériaux fonctionnels de bonnes qualités structurales et physiques sur substrat silicium et sur le substrat de référence des oxydes : SrTiO<sub>3</sub> (STO). Par conséquent, nous nous intéresserons principalement aux propriétés des films minces telles que l'état de surface, la qualité cristalline, la qualité de l'interface, les propriétés électriques et les propriétés mécaniques des films minces. A cette fin, différentes techniques de caractérisation *ex situ* ont été utilisées pour quantifier ces propriétés. Les principaux outils de caractérisation utilisés concernent la caractérisation structurale et morphologique, telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie infrarouge et la caractérisation électrique et piézoélectrique. Les différents outils expérimentaux sont maintenant présentés en mettant l'accent sur les informations qu'on peut en tirer.

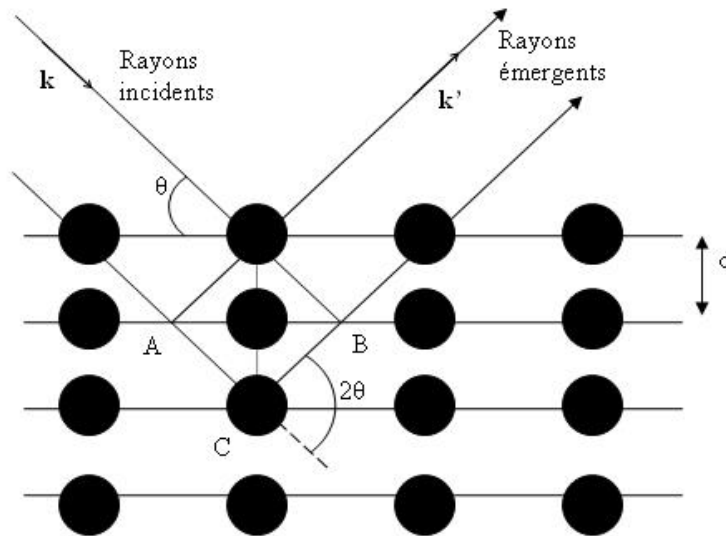
#### II.4.1 Analyses structurales et morphologiques

La structure du film influe directement sur les propriétés électriques du matériau. La morphologie de la surface a une grande influence sur la qualité du film. Étant donné qu'un matériau diélectrique pris en "sandwich" comprend deux interfaces avec les électrodes inférieure et supérieure, une faible rugosité de chaque surface est la condition préalable à la qualité élevée du film.

##### II.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation structurale des matériaux cristallins. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau de longueur d'onde de l'ordre de l'angström avec un réseau périodique d'atomes. La diffraction des rayons X (DRX) est couramment utilisée en science des matériaux pour sonder la structure atomique et moléculaire d'un cristal. L'un de ses intérêts est que c'est une méthode analytique non destructive. Comme la longueur d'onde des rayons X est de l'ordre de grandeur de l'espacement unitaire entre les plans cristallins, les rayons X vont pouvoir être diffractés sur des structures atomiques ayant une

répétition du motif, i.e. de la maille cristalline. En effet, un cristal peut être considéré comme la répétition périodique en trois dimensions de la maille unitaire. Le schéma de la figure 2.5 montre une coupe de plans réticulaires qui définissent le motif, de distance inter-réticulaire  $d$ . L'angle de Bragg  $\theta$  correspond à l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires.



**Figure 2.5 : Réflexion d'une famille de plans réticulaires séparés d'une distance  $d$  par des rayons X.**

Les rayons X réfléchis interfèrent entre eux de façon constructive ou destructive, produisant un diagramme de diffraction sur un détecteur. Le diagramme d'interférence des ondes résultant est la base de l'analyse de diffraction, appelée diffraction de Bragg et correspond à la transformée de Fourier du réseau cristallin. Lorsque le décalage de phase est un multiple de  $2\pi$ , l'interférence est constructive, ce qui est exprimé par la loi de Bragg [13] :

$$2d \sin \theta = p\lambda \quad (II. 1)$$

où  $p$  est un nombre entier, représentant l'ordre de diffraction,  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $d$  est l'espacement entre les plans dans le réseau atomique et  $\theta$  est l'angle entre le rayon incident et les plans cristallins. Un diagramme de diffraction est obtenu en mesurant l'intensité des ondes diffractées en fonction de l'angle de diffusion. La figure 2.6 montre la géométrie du diffractomètre 6-cercles Rigaku SmartLab qui a été utilisé. Après monochromation sur un cristal de Ge orienté 110, les rayons X sont des photons  $\text{CuK}\alpha_1$ , de longueur d'onde de 1,5406 Å. Le monochromateur Ge (220) à 2 réflexions permet aussi de réduire la divergence du faisceau parallèle à 0,01°.

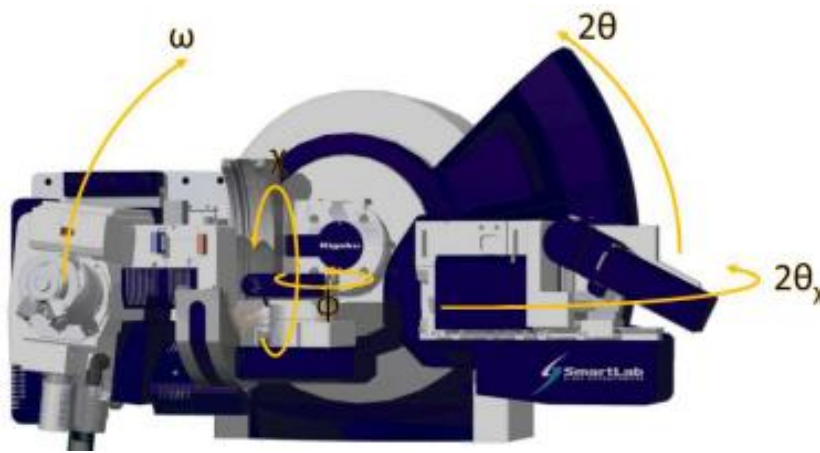


Figure 2.6: Géométrie du diffractomètre 6-cercles Rigaku SmartLab.

Pour mesurer le paramètre du réseau hors du plan, on effectue un balayage  $2\theta/\omega$ . En parcourant l'axe  $\omega$  à  $2\theta$  fixé, i.e. à paramètre de maille constant, autour d'un pic de diffraction, on obtient un diagramme "rocking curve", qui peut être utilisé pour évaluer la mosaïcité hors-plan du film mince. Une combinaison de balayage  $2\theta/\omega$  et  $\omega$  est parfois nécessaire pour révéler l'état de déformation du film mince en effectuant un balayage asymétrique. Les rayons X sont également utilisés pour obtenir l'épaisseur des couches minces grâce à des mesures de réflectivité des rayons. Ce balayage est similaire au balayage  $2\theta/\theta$ , mais présente un très petit angle d'incidence (généralement 0 à 5 °). Pour des angles d'incidence supérieurs à un angle critique  $\theta_c$ , le faisceau de rayons X pénètre partiellement dans le film et se réfléchit sur l'interface avec le substrat. L'interférence entre les rayons réfléchis sur la surface du film et ceux réfléchis sur l'interface donne des franges d'interférence. En utilisant une transformation de Fourier, on peut obtenir l'épaisseur. Ce dernier peut être obtenu aussi à partir d'une modélisation de la structure sur la courbe de réflectivité brute qui permet d'extraire les valeurs physiques de la couche (épaisseur, densité et rugosité d'interface). Les ajustements des spectres de réflectivité sont réalisés avec le logiciel RCRRefSimW. Le système d'ajustement repose sur une approche matricielle. La simulation ne considère que la réflectivité spéculaire (c'est-à-dire pas de diffusion diffuse). Le programme décrit une couche mince avec trois paramètres variables : l'épaisseur de la couche, la densité et la rugosité de l'interface du haut.

#### II.4.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie de surface, à sonde locale, qui permet d'obtenir des images topographiques avec une résolution latérale et verticale de l'ordre du nanomètre, mais aussi des informations complémentaires liées aux propriétés mécaniques, tribologiques, électriques, magnétiques des surfaces des échantillons étudiés [14]. Le principe de fonctionnement de cette technique est représenté schématiquement sur la figure 2.7. Il repose sur la mesure de l'interaction mécanique entre l'extrémité d'une pointe ultrafine et la surface à étudier. Lors du balayage de la surface de l'échantillon par une pointe située à l'extrémité d'une poutre levier, les forces d'interaction entre pointe sonde et surface entraînent une déflexion du levier. Cette déflexion est mesurée par l'intermédiaire d'un faisceau laser réfléchi par l'extrémité du levier vers une photodiode à quatre quadrants permettant à partir des mesures d'intensité lumineuse relatives la détermination des déflexions verticales ou latérales. Dans la pratique, une boucle d'asservissement maintient la déflexion du levier à une valeur constante, et par conséquent



la force d'interaction, et les déplacements verticaux de l'échantillon sont enregistrés en fonction des déplacements latéraux pour générer une image.

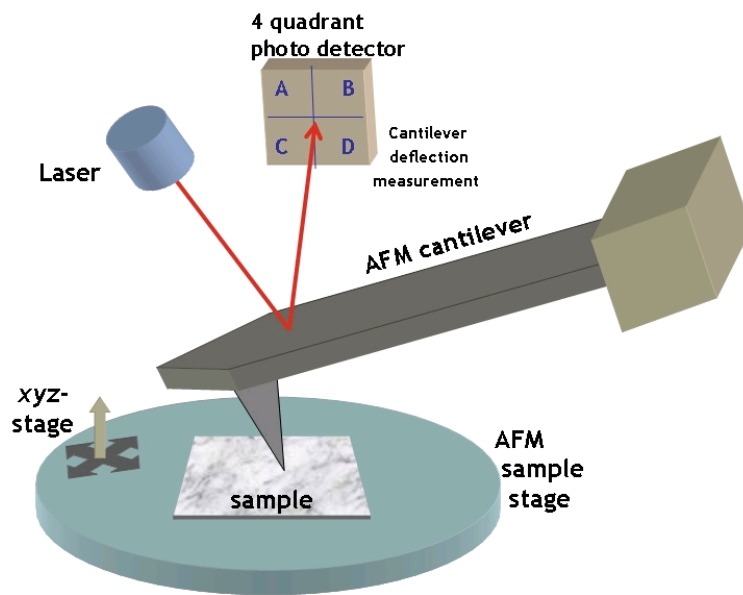


Figure 2.7: Principe de fonctionnement de la mesure AFM.

Il existe différents modes de fonctionnement de l'AFM :

- Le mode dit contact : dans ce mode, la pointe est en contact avec la surface de l'échantillon, et la force d'interaction est principalement de type répulsif. Ce mode est rapide et facile à utiliser, et peut être couplé à des mesures simultanées de frottement, d'adhérence ou de raideur du contact, avec un contraste possible différent entre deux zones de nature chimique différente [15]. L'inconvénient de ce mode est qu'il peut induire, en particulier sur des surfaces molles, des déformations et de l'usure qui nuisent à la qualité des images.
- Le mode dit sans contact ou résonant linéaire : dans ce mode, on fait osciller le levier à sa fréquence de résonance avec une amplitude faible, la pointe n'étant pas en contact avec la surface. L'interaction avec la surface décale la fréquence de résonance du levier, et induit par conséquent une modification de l'amplitude d'oscillation. L'asservissement sur une valeur fixée d'amplitude d'oscillation inférieure à l'amplitude libre (à la résonance, sans interaction) permet d'obtenir une image topographique. Dans ce mode, l'amplitude des oscillations reste faible, pour rester dans le régime attractif pour les forces d'interaction, la distance pointe-surface variant entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres.
- Le mode dit contact intermittent ou mode tapping : ce mode fonctionne sur un principe analogue au mode précédent, mais les amplitudes d'oscillation sont plus importantes et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. A chaque oscillation, la pointe entre en contact de manière intermittente avec la surface. Ce mode permet une meilleure résolution que le mode précédent tout en conservant l'intégrité de la surface par rapport au mode contact.

Dans ce travail, les images AFM qui seront présentés ont été mesurées en mode tapping sur un appareil Digital Instrument - Veeco CP II.

### II.4.1.3 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Elle est basée sur la diffraction des électrons lorsqu'ils passent à travers un échantillon mince. La diffraction d'électrons à partir d'un réseau cristallin peut être décrite comme un processus de diffusion cinématique qui répond aux conditions d'interférence des ondes données par l'équation de Bragg. Une image est formée à partir de l'interaction des électrons transmis par l'échantillon. L'image est agrandie et focalisée sur un périphérique d'imagerie, tel qu'un écran fluorescent, et sera détectée par un capteur tel qu'une caméra CCD. Une évolution de la microscopie électronique à transmission, appelée microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) repose sur le contraste de phase dû à la modulation de phase des ondes d'électrons par le réseau cristallin périodique permettant ainsi l'imagerie de la structure cristallographique d'un échantillon à l'échelle atomique. L'imagerie annulaire en champ sombre à angle élevé (« high-angle annular dark-field imaging », HAADF) est une méthode de cartographie d'échantillons. Basée sur le contraste dominant en  $Z$ , les images HAADF sont réalisées en collectant les électrons dispersés avec un détecteur annulaire, permettant la distinction d'atomes différents.

### II.4.1.4 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur l'organisation de la matière. En effet, les atomes constitutifs de la matière sont liés entre eux et vibrent avec une fréquence caractéristique de leur masse et de la force des liaisons chimiques dans lesquelles ils sont engagés. Quand la fréquence du rayonnement incident est identique à une fréquence propre de la vibration de la liaison, il pourra y avoir absorption de l'énergie transportée par l'onde incidente. Une exigence commune cependant à ces situations est que le signal infrarouge enregistré soit suffisamment intense pour être exploitable. La manière la plus simple d'enregistrer le spectre IR d'un échantillon est de procéder par transmission lorsque l'échantillon n'absorbe pas totalement le rayonnement dans le domaine spectral d'intérêt (par exemple en utilisant un substrat de silicium intrinsèque qui est transparent aux infrarouges). Les mesures ont été réalisées sur la ligne AILES au Synchrotron Soleil en utilisant un interféromètre IFS 125 Bruker.

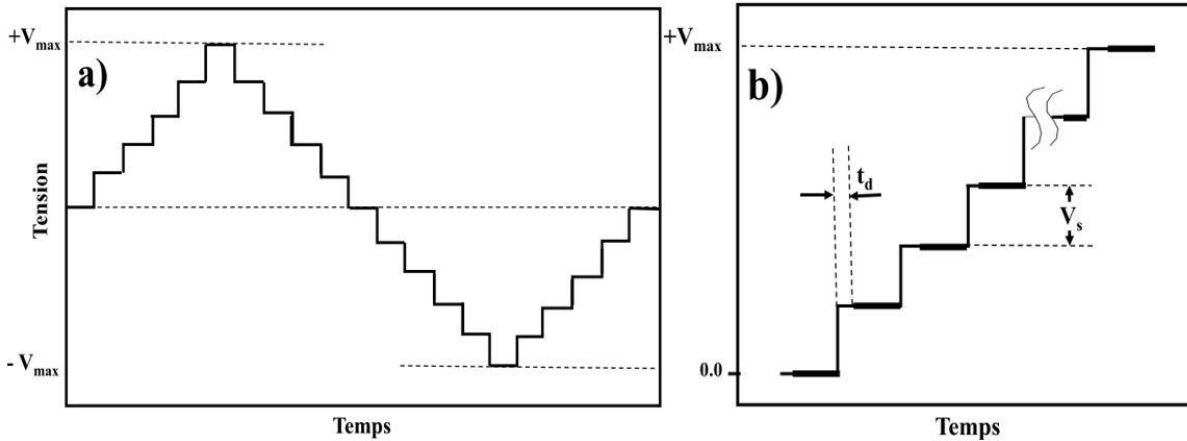
## II.4.2 Caractérisations électriques

Dans ce paragraphe, les différentes techniques de mesures utilisées pour déterminer la constante diélectrique, les courants de fuites, la polarisation rémanente, etc... sont présentées. Ces caractérisations sont menées sur des capacités de taille microscopique. L'accès aux électrodes se fait au moyen d'une station de test sous pointes. Celles-ci sont ajustées sous microscope par le biais de vis micrométriques.

### II.4.2.1 Mesure courant-tension

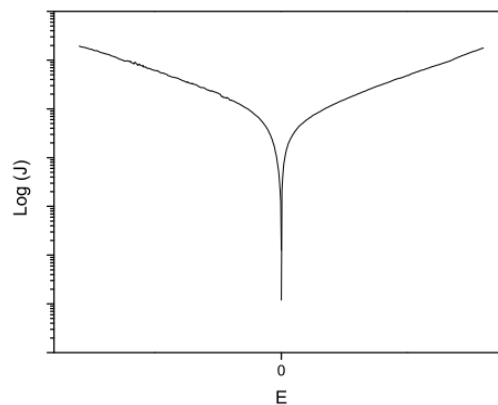
Pour confirmer le caractère isolant du matériau diélectrique, il faut obtenir un faible courant de fuite, qui dépend majoritairement de la mobilité des charges électroniques au sein du matériau. On va évaluer ce courant de fuite en appliquant une tension à travers le condensateur diélectrique

formé. La mesure de la caractéristique courant-tension (I-V) est alors réalisée par application d'une rampe en paliers de tension sous forme de pas de 0 à  $+V_{max}$  /  $-V_{max}$ , comme le montre la figure 2.8. La réponse du condensateur est enregistrée après application d'une tension de même signe afin de basculer les domaines ferroélectriques et éviter ainsi une contribution du courant de commutation des domaines. À chaque pas de tension ( $V_s$ ), le courant est mesuré après une courte période (temps de retard,  $t_d$ ). Comme nous n'avons pas observé une différence significative de fuite en variant  $t_d$ , nous n'avons considéré par la suite que  $t_d = 0$ .



**Figure 2.8:** a) Variation de la tension appliquée pour la mesure des fuites, b) zoom sur la montée en tension de 0 à  $+V_{max}$ .

Une mesure typique de la densité de courant en fonction du champ électrique est représentée sur la figure 2.9. Selon la valeur du courant de fuite, la nature isolante d'un matériau ferroélectrique peut être évaluée. En décrivant le courant de fuite à l'aide des équations de différents mécanismes de transport de charge, on peut remonter au mécanisme de transport dominant.



**Figure 2.9:** Courbe typique de la densité de courant J-E d'un condensateur ferroélectrique.

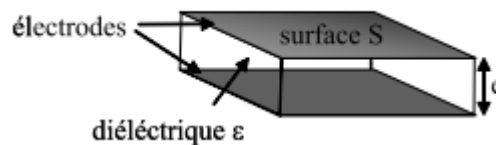
Toutes nos mesures I-V ont été réalisées à l'aide de l'analyseur de paramètres Agilent 4156B.

#### II.4.2.2 Mesure capacité-tension : C-V

Un matériau diélectrique ne doit posséder que des charges liées. Lorsqu'il est traversé par un champ électrique, ces charges se déplacent les unes par rapport aux autres, créant ainsi des moments dipolaires orientés dans le sens du champ électrique  $E$ . On parle de polarisation induite. Il existe aussi des matériaux possédant déjà des dipôles permanents. Sans champ électrique extérieur ces dipôles sont orientés de façon aléatoire. Ces dipôles s'orientent lorsqu'on applique un champ et l'on parle alors de polarisation d'orientation. La réponse d'un milieu à un champ

électrique appliqué est décrite par le vecteur polarisation  $\mathbf{P}$ . On va alors définir la fonction diélectrique (ou permittivité diélectrique) du matériau comme étant le rapport entre le déplacement électrique  $\mathbf{D} = \mathbf{P} + \epsilon_0 \mathbf{E}$  et le champ appliqué  $\mathbf{E}$  au matériau diélectrique. Ce dernier possède une permittivité relative non linéaire qui dépend du champ, de la fréquence et de la température. La permittivité diélectrique peut être déterminée par des mesures électriques. Si l'on considère la capacité d'un condensateur plan (figure 2.10), on observe que la capacité est proportionnelle à la permittivité diélectrique, à la surface des électrodes et inversement proportionnelle à l'épaisseur du matériau :

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{e} \quad (II. 2)$$

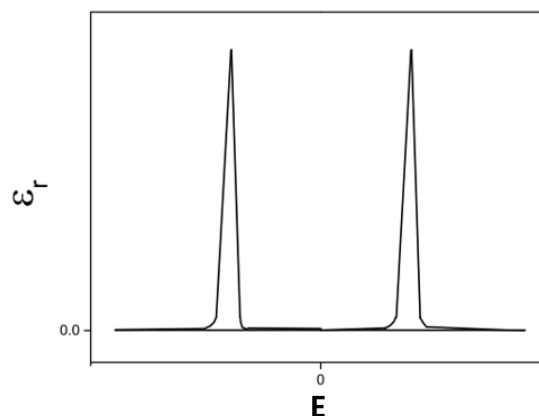


**Figure 2.10 : Schéma d'un condensateur plan**

Pour un matériau donné de permittivité  $\epsilon$ , il est possible de réécrire la permittivité relative à celle du vide :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C e}{\epsilon_0 S} \quad (II. 3)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité du matériau,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $C$  la capacité,  $e$  l'épaisseur de la couche et  $S$  la surface des électrodes. La permittivité diélectrique traduit donc la faculté d'un matériau à emmagasiner de l'énergie électrostatique.



**Figure 2.11 :  $\epsilon_r$  en fonction du champ électrique pour un matériau ferroélectrique typique [16].**

Pour un matériau ferroélectrique idéal,  $\epsilon_r$  varie en fonction du champ électrique comme sur la figure 2.11. Sur cette figure on observe deux pics étroits autour de deux valeurs correspondantes aux champs coercitifs  $E_c$ . Cette variation se produit lors de la commutation, une petite variation de champ entraîne un grand changement de la polarisation et donc de la permittivité [17]. Pour des matériaux ferroélectriques de haute cristallinité, la valeur de la permittivité peut dépasser 5000 [18]. La valeur maximale de  $\epsilon_r$  va diminuer avec la fréquence pour atteindre une valeur limite constante. Cela s'explique par le comportement des dipôles : quand la fréquence augmente, le

mouvement des dipôles va se déphaser par rapport à la variation du champ et à l'accumulation de charges aux interfaces entre l'échantillon et les électrodes, jusqu'à ne plus réussir à suivre la variation temporelle de champ appliqué [19].  $\epsilon_r$  dépend également de la température puisque l'agitation thermique due à une température élevée va perturber l'alignement des dipôles, entraînant une diminution de la valeur maximale de  $\epsilon_r$ .

La capacité C d'un condensateur correspond à la variation de la charge stockée (Q) lorsque les électrodes sont soumises à une différence de potentiel (V).

On écrit :

$$C = \frac{\partial Q}{\partial V} \quad (II. 4)$$

La mesure s'effectue donc en régime dynamique de petits signaux, c'est à dire en superposant à une tension continue  $V_0$  donnée un signal sinusoïdal  $v(t)$  de très faible amplitude (5 mV) et de fréquence ajustable ( $20 \text{ Hz} \leq f \leq 1 \text{ MHz}$ ). Comme :

$$Q = DS \quad (II. 5)$$

et :

$$V = Ee \quad (II. 6)$$

il vient :

$$C \cong \frac{S}{e} \frac{\partial D}{\partial E} \quad (II. 7)$$

La capacité est donc donnée par les variations du déplacement électrique en fonction du champ électrique. Si l'amplitude du signal sinusoïdal appliqué est suffisamment faible, la mesure de C correspond à la pente en tout point du cycle de polarisation D(E).

Comme :

$$D = \epsilon_r \epsilon_0 E + P(E) \quad (II. 8)$$

alors :

$$C \cong \frac{S}{e} \left( \epsilon_r \epsilon_0 + \frac{\partial P}{\partial E} \right) \quad (II. 9)$$

Lorsque le film est saturé :  $P = P_{\text{saturation}} = \text{constante}$  et donc :

$\frac{\partial P}{\partial E} = 0$ , il est alors possible de déterminer la constante diélectrique linéaire.

La figure 2.12 présente un circuit équivalent pour le matériau ferroélectrique avec une résistance parallèle pour tenir compte des courants de fuite et une résistance série de contact. Cependant, comme la capacité d'un condensateur ferroélectrique est faible (généralement inférieure à 10 nF), elle produit une grande impédance, ce qui implique que l'effet de la résistance parallèle ( $R_p$ ) est plus important que celui de la résistance en série ( $R_s$ ). On va donc pouvoir négliger cette faible valeur de  $R_s$  devant l'impédance capacitive, de telle sorte que le mode de circuit parallèle Cp-G (circuit parallèle de la capacité Cp et du Gain G) est utilisé pour les mesures ferroélectriques.

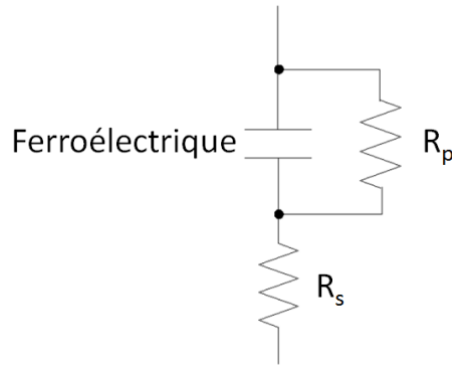


Figure 2.12 : Circuit équivalent du matériau ferroélectrique lors de mesure C-V.

Par rapport à l'équation (II.3),  $\epsilon_r$  peut-être décomposé en deux termes : une composante réelle  $\epsilon_r'$  et une composante imaginaire  $\epsilon_r''$

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (II.10)$$

$$\epsilon_r' = \frac{Ge}{\epsilon_0 S} \quad (II.11)$$

$$\epsilon_r'' = \frac{|B|e}{\epsilon_0 S} \quad (II.12)$$

$\epsilon_r''$  est attribuée aux phénomènes de relaxation dipolaire des charges liées, entraînant une absorption du signal par le matériau et des pertes. La tangente de perte, qui est le rapport entre la composante imaginaire  $\epsilon_r''$  et la composante réelle  $\epsilon_r'$  (ou bien  $|B|/G$ ) est en général utilisée comme facteur de qualité du matériau diélectrique. L'allure de la courbe d'un matériau ferroélectrique réel est différente de celle présentée sur la figure 2.12 mais ressemble à celle de la figure 2.13. Elle résulte de trois contributions [20-21] : une base qui est la contribution diélectrique linéaire (en vert)  $\epsilon_{rL}'$ , indépendante de la tension et de la fréquence, une partie supérieure non linéaire (avec 2 pics en rouge), liée au comportement ferroélectrique du matériau; et, enfin une partie linéaire inférieure (en bleu), due à la contribution paraélectrique du matériau.

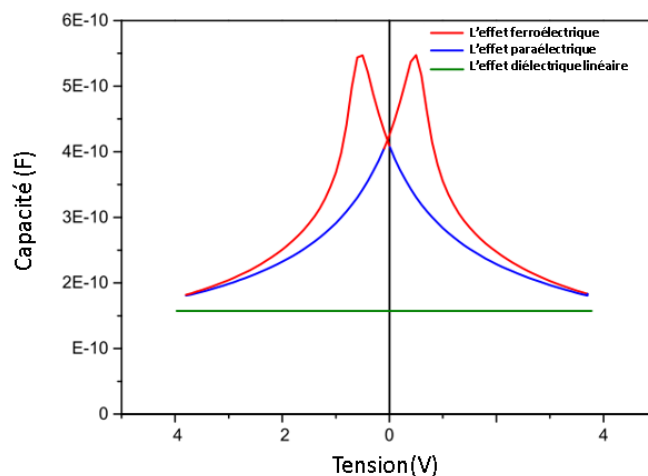


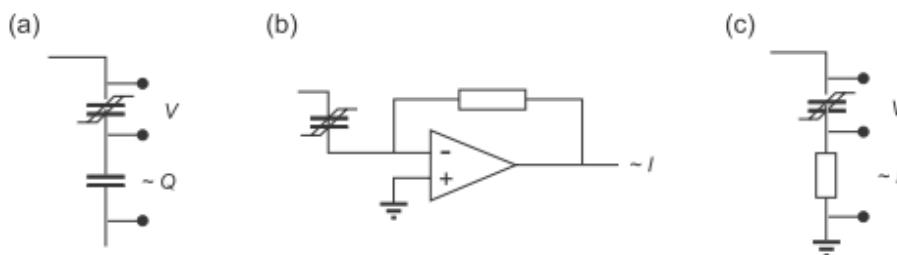
Figure 2.13 : différentes contributions dans une mesure C-V. Données d'un film mince PZT (190nm) [22].

Pour effectuer les mesures de la capacité-tension (C-V) dans nos travaux, nous avons utilisés un analyseur d'impédance-mètre HP 4284A.

### II.4.2.3 Mesure de la polarisation : cycles d'hystérésis P-E

Depuis la découverte de la ferroélectricité par Valasek en 1921 dans le sel de rochelle [23], différentes méthodes de mesure des cycles d'hystérésis de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E, P-E, ont été proposées [24]. Il s'agit des techniques suivantes (figure 2.14) :

- Sawyer Tower [25]
- Virtual Ground (masse virtuelle)
- Shunt.



**Figure 2.14 Comparaison schématique entre différentes méthodes de mesure d'un cycle d'hystérésis : a) Sawyer Tower, (b) Masse virtuelle (Virtual Ground), et (c) Shunt.**

⇒ **Sawyer- Tower** : cette technique est toujours la plus utilisée. Le montage d'origine de Sawyer et Tower était destiné à l'étude du sel de Rochelle qui présente alors les meilleures propriétés ferroélectriques connues. Ils ont utilisé un tube de Braun pour obtenir des oscillogrammes. Un signal alternatif de 60 Hz a été utilisé pour commuter la polarisation dans le sel de Rochelle. Un cycle d'hystérésis de champ de polarisation (P-E) est obtenu sur l'oscilloscope en observant la tension  $V_x$  proportionnelle à  $V_{\text{ferro}}$  (la tension de l'échantillon ferroélectrique) et donc au champ électrique E et la tension  $V_y$  proportionnelle à la polarisation P. Le circuit est constitué principalement d'un générateur de tension sinusoïdale V, d'un condensateur de valeur connue  $C_n$  et de l'échantillon à caractériser (Device Under Test : D.U.T.).

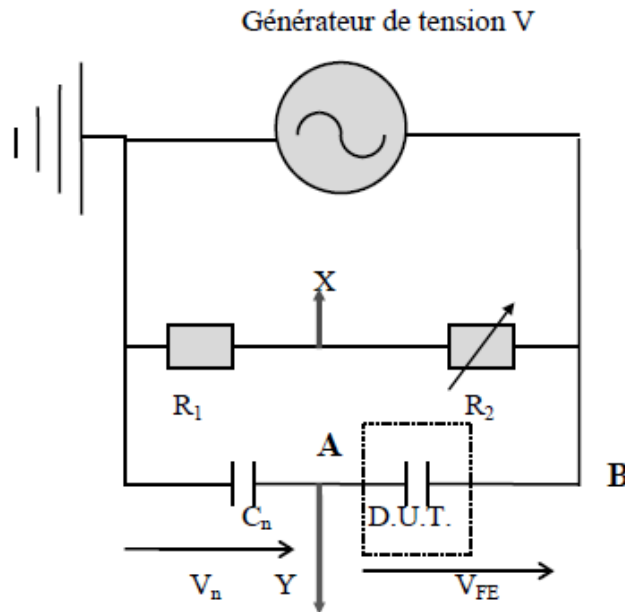


Figure 2.15 : connexion schématique du circuit Sawyer-Tower.

Il permet de mesurer la densité surfacique de charges accumulées sur les armatures ou le déplacement électrique normal à celles-ci. Le champ électrique, la polarisation totale et le déplacement électrique sont représentés par des vecteurs  $E$ ,  $P$  et  $D$ .

Les vecteurs  $D$ ,  $E$  et  $P$  sont reliés entre eux par l'équation :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P} \quad (II.13)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} + \vec{P} \quad (II.14)$$

En scalaire :

$$D = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r E + P \quad (II.15)$$

Le cycle d'hystérésis  $D(E)$  traduit donc le caractère non linéaire de la polarisation des domaines en fonction du champ électrique.

Principe de la mesure :

Si on néglige les courants de conduction du film ferroélectrique et du condensateur  $C_n$  et puisque le courant est conservatif, la charge électrique ( $Q_{FE}$ ) accumulée par le condensateur ferroélectrique est la même que celle ( $Q_n$ ) accumulée par le condensateur étalon  $C_n$ .

On écrit :

$$Q_{FE} = Q_n \quad (II.16)$$



avec  $Q_{FE}=D.S_{FE}$ ,  $Q_n = C_n.V_n$ ,

et  $S_{FE}$  étant la section des plots.

On obtient :

$$D = \frac{C_n V_n}{S_{FE}} \quad (II. 17)$$

La mesure de  $V_n$  (voie Y de l'oscilloscope) permet donc d'accéder au déplacement électrique  $D$ . La mesure du champ électrique  $E$  dans le film ferroélectrique se fait via la voie X. En effet,  $V_X$  s'écrit :

$$V_X = \frac{V R_1}{(R_1 + R_2)} \quad (II. 18)$$

Les deux résistances  $R_1$  et  $R_2$  permettent éventuellement d'abaisser la tension appliquée à la voie X. La tension  $V$  du générateur s'écrit :

$$V = V_{FE} + V_n \quad (II. 19)$$

En pratique  $C_n$  est choisie suffisamment élevée (souvent  $C_n=22$  nF) de manière à ce que son impédance soit négligeable devant celle présentée par le condensateur ferroélectrique. Cela permet de simplifier l'expression précédente :

$$V \approx V_{FE}$$

Dans l'hypothèse d'un champ électrique uniforme dans le film,  $E$  s'écrit :

$E = V_{FE} / e$ , avec  $e$  l'épaisseur du film. Il vient alors :

$$E = \frac{(R_1 + R_2)}{R_1} \frac{V_X}{e} \quad (II. 20)$$

La mesure de  $V_X$  permet donc d'accéder au champ électrique dans le film ferroélectrique. Les relevés se font à l'aide d'un oscilloscope numérique pour des fréquences variant de quelques Hz au MHz.

La principale limitation des mesures par la méthode de Sawyer-Tower est due au fait que l'origine des charges mesurées est à la fois la commutation des domaines ferroélectriques, les courants de fuite, etc.

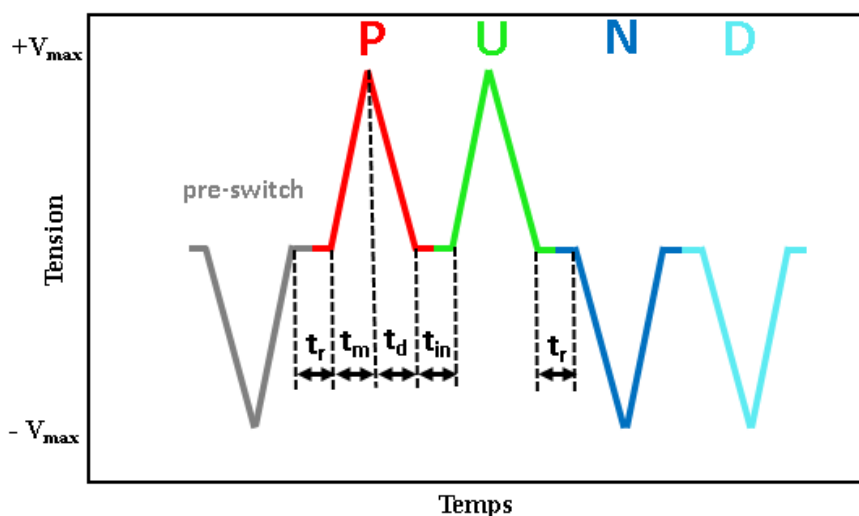
**Méthode Shunt** : le principe de cette méthode repose essentiellement sur une substitution d'une résistance de référence (shunt) à la capacité de référence du circuit Sawyer-Tower. Ce type de mesure est une méthode à base de courant, c'est-à-dire que le courant de commutation est mesuré comme une chute de tension à travers la résistance de dérivation ( $V = R.I$ ) et, sera ensuite intégré pour obtenir la charge de polarisation  $Q = \int idt + cte$ . Par rapport à la technique Sawyer-Tower, des difficultés similaires sont observées. Ses limitations importantes, sont liées à l'absence d'isolation, aux pertes d'insertion pour la mesure de forts courants et à la bande passante limitée en haute fréquence. En effet pour la limitation en fréquence, les Shunts classiques sont fabriqués pour fonctionner en courant continu ou en courant alternatif basse fréquence jusqu'à une centaine de Hz. Aux fréquences plus élevées, ils ont tendance à ne plus se comporter tout à fait comme des résistances pures et à introduire de ce fait des erreurs de mesure.

**Masse virtuelle (Virtual Ground)** : Cette méthode consiste à utiliser un amplificateur à trans-impédance (courant-tension). L'entrée (+) de l'amplificateur est à la masse, l'entrée (-) est reliée au signal d'entrée à travers la structure à mesurer. L'écart de tension entre les deux entrées étant négligeable, l'entrée (-) est virtuellement à la masse et le courant qui traverse la structure à mesurer s'écoule également à travers la résistance R de contre-réaction, entre l'entrée (-) et la sortie de l'amplificateur. La tension de sortie vaut donc :  $V_s = -R \cdot I$ , I étant le courant qui circule dans la structure et R la résistance de contre-réaction.

$$P = \int_t \frac{V}{RA} dt + cte \quad (II. 21)$$

Donc avec cette tension trop faible (presque nulle) présente à l'entrée d'Aop, l'échantillon ferroélectrique n'est jamais en « back voltage » tout comme le circuit Sawyer-Tower. Ceci se traduit par une élimination des effets parasites au sein du matériau ferroélectrique. Cependant parmi toutes les méthodes, la technique de la masse virtuelle est la plus claire pour les mesures ferroélectriques. Ces différentes mesures ferroélectriques tels que dynamique, statiques, pulser...etc., dépendent en général d'une excitation en tension mais qui diffère selon le signal d'excitation et le traitement du signal électrique.

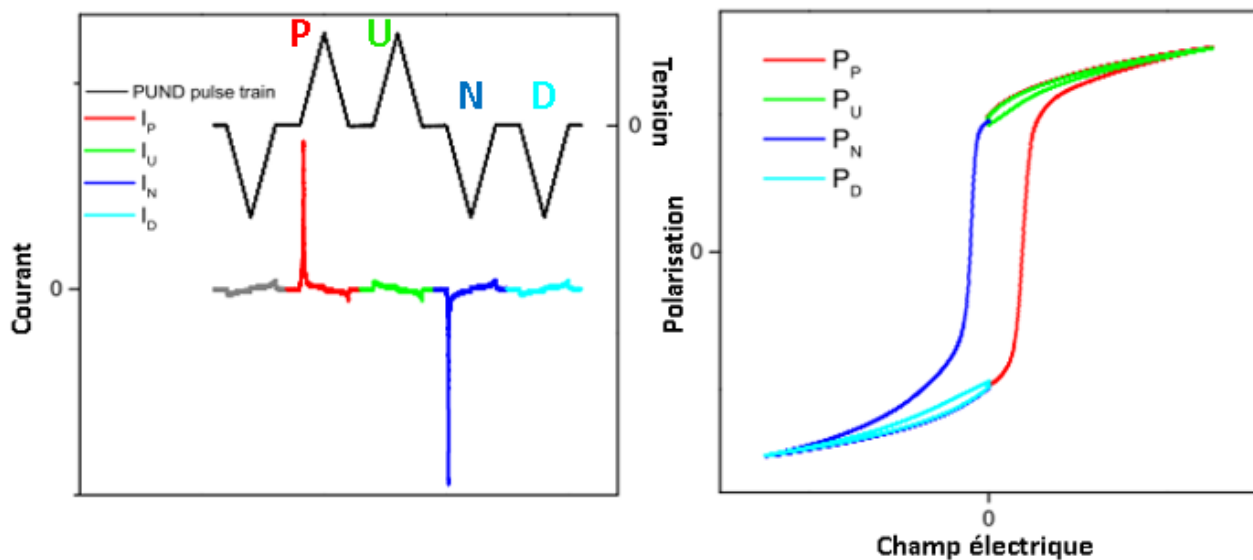
Lors d'une mesure de la polarisation, il va être nécessaire de différencier les contributions comme les courants de retournement de la polarisation, de conduction et de déplacement. Scott et al. [26] ont montré une possibilité de séparer ces différentes contributions des courants en appliquant deux fois de suite des impulsions de tension de même signe. Cette technique, appelée PUND (Positive-Up-Negative-Down), est couramment utilisée ces dernières années pour extraire un cycle d'hystérésis P-E qui serait alors uniquement dû au mouvement des domaines ferroélectriques. La figure 2.16 montre le signal de tension d'entrée des trains d'impulsions PUND. Le principe de cette technique repose sur l'application de plusieurs impulsions de tension de forme triangulaire sur l'échantillon couplée à une mesure des charges sur les deux électrodes du matériau ferroélectrique.



**Figure 2.16 : train d'impulsions de tension PUND**

$t_m$  est le temps de montée en tension de 0 à  $V_{max}$ ,  $t_d$  est le temps de descente de  $V_{max}$  à 0. Généralement ces deux temps sont identiques,  $t_{int}$  est le temps d'intervalle entre deux mêmes impulsions et  $t_r$  est le temps entre des impulsions inverses. Il faut noter que ce type de mesure comporte cinq impulsions. Une première impulsion négative (pre-switching) est envoyée pour polariser la couche ferroélectrique (basculer tous les domaines dans une seule direction). Son amplitude doit donc être supérieure à la tension coercitive. Après un temps de relaxation  $t_r$ , une deuxième impulsion (de sens opposée) d'une durée  $t_m+t_d$  (impulsion P) est envoyée permettant de retourner la polarisation. Puis une troisième impulsion de même durée et sens (impulsion U) est à nouveau envoyée après un temps d'intervalle  $t_{int}$ . Cette impulsion n'implique alors pas de retournement des domaines ferroélectriques, sauf si la polarisation n'est pas saturée ou se relaxe pendant le temps  $t_{int}$ . Durant l'impulsion P, le courant mesuré est la somme des courants de fuite, de retournement et de déplacement alors que celui mesuré durant l'impulsion U n'est la somme que des courants de fuite et de déplacement. En soustrayant la mesure effectuée durant l'impulsion U à celle faite durant l'impulsion P, on obtient un courant uniquement dû au retournement de la polarisation. En intégrant ce courant, on obtient alors la polarisation. De la même manière, lorsque les impulsions inverses sont appliquées (impulsion N et impulsion D), on obtient ainsi une mesure de la polarisation dans le sens opposé. Il est alors possible de tracer le cycle d'hystérésis PUND. On remarquera que, si l'on intègre le courant de l'impulsion P et de l'impulsion N, on obtient alors le cycle d'hystérésis équivalent à celui qui serait mesuré à l'aide du circuit Sawyer-Tower.

La figure 2.17 montre les courants correspondants à chaque impulsion de tension PUND. Ces courants permettent de qualifier un matériau ferroélectrique pour lequel  $I_U$  est beaucoup plus petit que  $I_P$ . Lorsque le matériau possède un courant de fuite énorme,  $I_U$  est considérablement élevé et beaucoup plus grand que  $I_P$ .



**Figure 2.17 : courants correspondants à chaque impulsion de tension ainsi que la polarisation en fonction du champ appliqué pour des mesures PUND**

Le courant  $I_P$  (ou  $I_N$ ) possède trois composantes : courant de commutation  $I_{P-U}$  (ou  $I_{N-D}$ ), courant de non-commutation  $I_d$ , qui est dû à la polarisation diélectrique du condensateur et, courant de fuite  $I_f$  qui est ici quasi négligeable.

Les relations entre les différents courants sont :

$$I_P = I_{P-U} + I_U \quad (I_N = I_{N-D} + I_D) \quad (II.22)$$

$$I_U = I_d^P + I_f^P \quad (I_D = I_d^n + I_f^n) \quad (II.23)$$

Le cycle d'hystérésis PUND peut être extrait en intégrant :

$$P^p = \frac{1}{S} \int I_{P-U} dt \quad et \quad P^n = \frac{1}{S} \int I_{N-D} dt \quad (II.24)$$

Et le cycle d'hystérésis PN peut être extrait en intégrant :

$$P^p = \frac{1}{S} \int I_P dt \quad et \quad P^n = \frac{1}{S} \int I_N dt \quad (II.25)$$

où S est la surface de l'électrode (circulaire de diamètre 50 µm sauf indication contraire dans le manuscrit); P<sup>p</sup> et P<sup>n</sup> sont les polarisations correspondant respectivement aux parties positive et négative.

Pour ce travail, la méthode PUND a été utilisée avec un système de mesure composé d'un générateur de fonction WF1966 de NF Corporation, d'un amplificateur de courant Keithley 428, d'un oscilloscope Nicolet Integra 40 de National Instruments et d'une station sous pointes munie d'une enceinte fermée sous obscurité pouvant être mise sous vide. La température du porte échantillon est modulable entre 77K et 600K.

## **II.5-Conclusion**

Dans ce chapitre, les différents dispositifs expérimentaux utilisés tout au long de l'étude des couches minces ont été décrits. Une première partie concernant les techniques de croissance des films a permis de détailler le dispositif expérimental de la pulvérisation cathodique et du sol-gel. Ensuite, les processus de fabrication des électrodes supérieures ont été bien présentés. Puis le système de recuit post-dépôt a été défini. Enfin, dans un quatrième paragraphe, nous avons présenté chaque méthode de caractérisation des couches ainsi que les outils nécessaires, à savoir, le montage de diffraction des rayons X permettant l'étude de la structure et de la microstructure des films, la microscopie à force atomique (AFM), ainsi que la microscopie électronique en transmission (TEM), la spectroscopie infrarouge. La caractérisation électrique (mesures I-V, C-V et P-E) et piézoélectrique ont été également exposés avec la présentation des appareils et montages utilisés. Le contexte de cette étude étant fixé et les différents moyens expérimentaux présentés, nous allons aborder les différentes parties concernant les résultats expérimentaux. Le prochain chapitre sera donc dédié à l'étude structurale et microstructurale de couches minces.

### Références bibliographiques

- [1] Richardt et A.M. Durand, la pratique du vide et des dépôts de couches minces – Paris : In Fine : (1995)
- [2] R. A. Powell and S. M. Rosznagel, PVD for Microelectronics: Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing, Academic Press No. v. 8, (1999), v. 26.
- [3] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing (Elsevier Science), (2010)
- [4] K. Budd, S. K. Key and D. A. Payne, in BR. CERAM. PROC. Br, Ceram. Proc., 36 (1985), p. 107.
- [5] J. B. Blum and S. R. Gurkovich, J. Mater. Sci. 20 (12), (1985), 4479.
- [6] M. N. Kamalasanan, S. Chandra, P. C. Joshi and A. Mansingh, Appl. Phys. Lett. 59 (27), (1991), 3547.
- [7] T. J. Boyle,, C. D. Buchheit, M. A. Rodriguez, H. N. Al-Shareef, B. A. Hernandez, B. Scott, and J. W. Ziller, J. Mater. Res. 11 (09), (1996), 2274.
- [8] K. Okuwada, M. Imai and K. Kakuno, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (7A), (1989), L1271.
- [9] H. Taguchi, D. Matsuda, M. Nagao, K. Tanihata, and Y. Miyamoto, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1), (1992), 201.
- [10] R. W. Schwartz, T. Schneller and R. Waser 7, (2004), 433.,
- [11] E. Dien – Elaboration par voie chimique et caractérisations physiques de films minces à base de matériaux ferroélectriques du type  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  – Th: Matériaux Céramiques et Traitements de Surface : Limoges : (1999)
- [12] VASANT KUMAR, C.V.R., PASCUAL, R., SAYER, M. Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing, Journal of Applied Physics. vol.71, no.2, p.864-74. (1992),
- [13] Guinier, A., X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, Dover Books on Physics (Dover Publications). (2013)
- [14] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “surface studies by scanning tunneling microscopy,” phys. Rev. Lett., vol 49, no 1, (1982), pp 57-61.
- [15] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance, “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy,” Nature, vol.446, (2007), pp. 64-67.
- [16] J. T, Evans, Theory of Ferroelectric Capacitors. (2010)
- [17] C. J, Brennan, Integr. Ferroelectr. 2 (1-4), (1992), 73.
- [18] Erbil, Y. Kim, and R. Gerhardt, Phys. Rev. Lett. 77 (8), (1996), 1628.

- [19] A. Saif, Z. A. Zahid Jamal, Z. Sauli, and P. Poopalan, *Mater. Sci.* 17 (2), (2011).
- [20] T. Mihara, H. Watanabe, H. Yoshimori, C. A. P. De Araujo, B. Melnick, and L. D. McMillan (1992).
- [21] J. T. Evans, *Characterizing Ferroelectric Materials*, Tech. Rep. (2011).
- [22] Q. Liu, "Optimization of Epitaxial Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$  Thin-Film Capacitor Properties", thesis, *matériaux, école centrale de Lyon*, (2014).
- [23] Valasek, J., *Phys. Rev.* (4). (1921).
- [24] R. Waser, U. Böttger, and S. Tiedke, *Polar Oxides: Properties, Characterization, and Imaging*. Wiley-VCH, 2005.
- [25] C. B Sawyer and C. H Tower, "Rochelle salt as a dielectric", *Phys. Rev.*, vol. 35, (1930), pp.269.
- [26] J.F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, and W.F. Oliver, "Switching Kinetics of lead zirconate titanate submicron thin-film memories", *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 2, (1988), pp. 787-792.

## [Chapitre III]. Optimisations et caractérisations structurales des couches minces piézoélectriques

<b>III.1- Choix et préparation des substrats .....</b>	<b>65</b>
III.1.1- Le choix du substrat .....	66
III.1.2- Préparation du substrat.....	67
<b>III.2- Dépôt des électrodes inférieures .....</b>	<b>68</b>
III.2.1- Dépôt de SRO.....	69
III.2.2- Dépôt de platine.....	71
<b>III.3- Dépôt des couches minces piézoélectriques.....</b>	<b>73</b>
III.3.1-Croissance du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ par pulvérisation cathodique magnétron RF.....	73
III.3.1.1- Caractérisation structurales du PZT et optimisation de la croissance.....	73
III.3.1.1.1- Influence de la température du substrat sur la croissance du PZT sur Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si.....	74
III.3.1.1.2- Croissance de films du PZT Pour différentes combinaisons substrat / électrode inférieure .....	75
III.3.1.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films de PZT.....	78
III.3.2 Croissance du BaTiO <sub>3</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF.....	78
III.3.2.1- Caractérisations structurales de films de BaTiO <sub>3</sub> et optimisation des conditions de croissance.....	79
III.3.2.1.1- Influence de la température du substrat .....	79
III.3.2.1.2-Influence de la pression de travail.....	81
III.3.2.1.3-Influence de la composition des gaz : Ajout d'oxygène .....	83
III.3.2.1.4- Influence de l'épaisseur .....	85
III.3.2.1.5-Croissance BTO sur substrats de Silicium avec 2 types d'électrode inférieure .....	87
III.3.2.1.6- Résumé sur les propriétés structurales des films du BTO.....	89
III.3.3-Croissance du BiFeO <sub>3</sub> par sol-gel.....	90
III.3.3.1- Optimisation et caractérisation structurale du BiFeO <sub>3</sub> .....	90
III.3.3.1.1-Influence de la température de recuit pour la cristallisation.....	92
III.3.3.1.2- Croissance sur les autres templates .....	93
III.3.3.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films du BFO.....	94
III.3.4-Croissance de l'AlN par pulvérisation cathodique réactive.....	95
III.3.4.1- Optimisation et caractérisations structurales de l'AlN.....	95
III.3.4.2- Influence de la Pression.....	97
III.3.4.3- Influence de la composition du mélange gazeux : ajout de N <sub>2</sub> .....	99
III.3.4.4- Influence de la puissance RF.....	100
III.3.4.5- Influence de la tension de polarisation DC.....	101
III.3.4.6- Résumé sur les propriétés structurales des films d'AlN.....	101
<b>III.4- Dépôt de l'électrode supérieure.....</b>	<b>102</b>
<b>III.5-Conclusion.....</b>	<b>103</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>104</b>

Dans ce chapitre, nous présentons les détails de la croissance des couches minces piézoélectriques ainsi que leurs propriétés structurales. Deux méthodes de dépôts ont été utilisées : le dépôt par pulvérisation cathodique et le dépôt sol-gel. L'influence des différents paramètres de dépôt a été étudiée afin de déterminer les conditions optimales d'obtention de couches minces piézoélectriques de bonne qualité. Suivant la méthode de dépôt, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- ⇒ la température, la tension plasma, la pression et les gaz dans le cas des dépôts par pulvérisation cathodique ;
- ⇒ la vitesse de rotation de la tournette, la température de calcination et la température de cristallisation dans le cas des dépôts par voie sol-gel.

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour caractériser la qualité cristalline des couches minces et la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser la morphologie des couches.

La fabrication de condensateurs de type métal-isolant-métal (MIM) a été réalisée par empilement de couches fonctionnelles en quatre étapes successives :

1. préparation du substrat;
2. dépôt de l'électrode conductrice inférieure;
3. dépôt du film mince par pulvérisation cathodique ou sol-gel. Ces deux voies nécessitent un recuit *ex situ* afin de cristalliser le film mince ;
4. dépôt de l'électrode conductrice supérieure.

Les détails de chaque étape sont présentés dans les paragraphes suivants.

### **III.1- Choix et préparations des substrats**

En général, l'adéquation substrat – film mince et la préparation du substrat jouent un rôle important sur les modes de croissance des couches et sur leurs propriétés structurales. On peut distinguer deux cas dans la structure des couches minces après dépôt :

- ✓ Une structure amorphe (structure non cristalline) (figure 3.1a) : dans ce cas la couche mince ne présente aucun ordre à moyenne ou grande distance. Cette couche amorphe pourra être cristallisée après un recuit ultérieur.
- ✓ Une structure cristalline ou distribution périodique ordonnée des atomes à longue distance. Dans ce cas, on peut avoir trois possibilités :
  - La couche mince est épitaxiée lorsqu'il y a accord entre structures cristallines et paramètres de maille de la couche déposée et du substrat (figure 3.1b)
  - La couche mince est texturée lorsqu'elle présente une orientation préférentielle des cristallites suivant une direction particulière (par exemple avec un axe cristallographique orienté dans la direction de croissance : c'est le cas de couches orientées selon leur axe [001] ou axe **c** (axe perpendiculaire à la surface) (Figure 3.1c)).
  - La couche peut aussi être polycristalline lorsqu'elle est composée d'une multitude de grains, dont les axes cristallographiques sont aléatoirement orientés entre eux et relativement au substrat cristallin (Figure 3.1d).



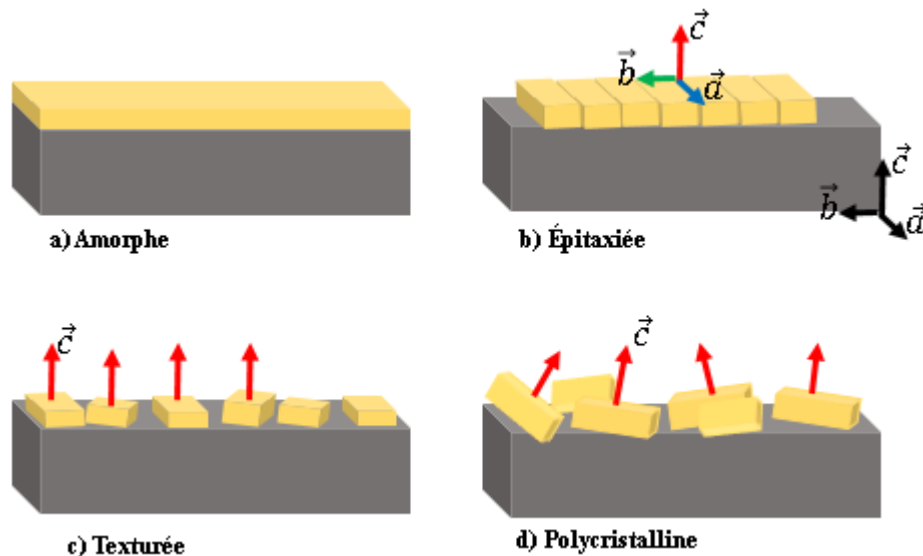


Figure 3.1 : Représentation schématique des différentes structures de couches minces

### III.1.1-le choix du substrat

La microstructure des couches minces est intimement liée aux propriétés chimiques et physiques des matériaux mis en jeu dans la croissance, ainsi qu'aux conditions physiques de dépôt (température du substrat, pression du gaz formant le plasma, ... etc.). Par exemple, les couches d'un même matériau, pour une même épaisseur, peuvent présenter des propriétés physiques différentes lorsque déposées sur les substrats de nature différente.

Nous allons nous intéresser aux substrats utilisés au cours de cette thèse. Pour favoriser une croissance épitaxiale ou texturée des couches minces déposées, l'adéquation substrat/ couche déposée est très importante : il faut qu'il existe une structure cristallographique voisine et des relations d'épitaxie entre substrat et couche (coïncidence entre axes cristallographiques particuliers et paramètres de maille associés) afin d'obtenir, lors de la nucléation des premiers atomes de la couche, le maximum de sites en coïncidence entre le substrat et la couche. Ceci permettra, lors de la croissance, l'instauration de relations épitaxiales.

Plus généralement, pour l'adéquation entre substrat et couche, on cherche à obtenir :

- ⇒ un faible désaccord de maille avec la couche ;
- ⇒ un bon accord des coefficients de dilatation thermique, afin de limiter l'apparition de défauts (cracks par exemple) lors du refroidissement ;
- ⇒ une absence de réaction chimique entre le substrat et la couche (substrat inerte).

Pendant cette thèse, nous avons utilisé deux types de substrats : le titane de strontium SrTiO<sub>3</sub> (STO) et le silicium (Si). Les caractéristiques des substrats et des matériaux que nous allons utiliser sont présentées dans le Tableau 3.1. Sur ce tableau on constate une similitude de structures cristallines (en particulier entre oxydes), ainsi que des paramètres de maille.

Substrats et films	Structure	Paramètres de maille (Å)
SrTiO <sub>3</sub>	Pérovskite	a = 3,905
Si	Diamant	a = 5,431 (a/√2 = 3,840)
SrRuO <sub>3</sub>	Pérovskite	a = 3,93
Pt	cubique	a = 3,9231
BaTiO <sub>3</sub>	Pérovskite	a = 3,994 et c = 4,038
BiFeO <sub>3</sub>	Pérovskite	a = 3,965
PbZrTiO <sub>3</sub>	Pérovskite	a = 4,036 et c = 4,146
AlN	Wurtzite	a = 3,1114 et c = 4,9792

**Tableau 3.1 : principales caractéristiques des substrats et des matériaux utilisés**

Le substrat STO constitue le substrat de référence pour la croissance d'oxydes fonctionnels tels que le PZT, le BTO et le BFO, car ils cristallisent tous suivant une structure commune de type pérovskite. A l'état de substrat monocristallin, le STO se présente sous forme de plaquettes de différentes dimensions et orientations. Dans notre cas, nous avons essentiellement travaillé avec des substrats STO orientés [001] : l'axe c du substrat est perpendiculaire à la surface, autrement dit les plans (001) sont parallèles à la surface du matériau. Son désaccord de maille avec les matériaux pérovskites PZT, BTO et BFO est faible. Ceci fait de lui un substrat adapté à la croissance de couches texturés ou épitaxiées, bien que non compatible avec le domaine de la microélectronique. Mais de part ces concordances de paramètres de maille avec les différents oxydes fonctionnels ferroélectriques que l'on veut déposer, il nous servira de référence pour optimiser les conditions de dépôts, avant transfert sur substrat silicium.

Le silicium est aussi utile pour réaliser des microstructures électromécaniques (MEMS) et ainsi un système de récupérateur d'énergie. On peut en effet alors utiliser tous les outils de fabrication et de gravure de la microélectronique.

### **III.1.2- Préparation du substrat**

Une préparation du substrat est préalablement faite pour minimiser les impuretés et les défauts. Les substrats de silicium et de STO disponibles dans le laboratoire sont fournis par des fabricants industriels. L'objectif principal du nettoyage consiste à préparer les échantillons aux étapes technologiques qui suivent (pour les dépôts de l'électrode inférieure). Dans notre travail, la séquence de nettoyage consistait par deux bains (avec ultrason) successifs dans l'acétone pendant 2 à 3 minutes puis dans l'éthanol ou l'isopropanol pendant 1 minute. Ensuite les échantillons sont séchés sous flux d'azote sec. Concernant le silicium, le nettoyage utilise du BOE (buffered oxide etch) afin de graver les couches de passivation en silice (SiO<sub>2</sub>) ou nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Une étape d'oxydation peut ensuite être réalisée pour protéger à nouveau le substrat.

### III.2- Dépôt des électrodes inférieures

La caractérisation des propriétés électriques nécessite la réalisation de structures MIM (métal/isolant/métal) et donc le dépôt initial sur le substrat d'une électrode inférieure. En fonction du substrat, nous avons choisi deux types d'électrodes inférieures, SRO ou Pt. La figure 3.2 représente les différentes structures des échantillons que nous avons préparés suivant leur finalité.

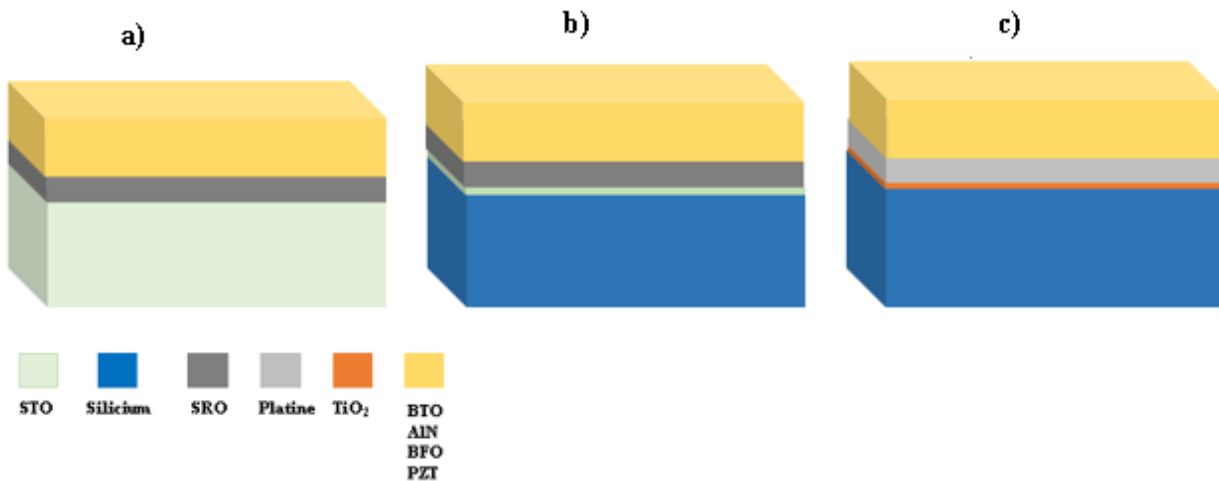


Figure 3.2 : Schéma de la structure des échantillons

Sur cette figure, la première structure (fig. 3.2-a) est constituée de couches successives présentant la même structure cristalline ayant un bon accord de maille. Elle permettra donc dans une première étape d'optimiser les conditions de croissance des oxydes fonctionnels. Dans une deuxième étape, on transférera ces oxydes fonctionnels sur silicium afin de réaliser des structures MEMS. Pour effectuer cette intégration sur silicium, deux types d'hétérostructures ont été utilisés : l'une avec une couche de tampon STO de 20 nm d'épaisseur (fig. 3.2-b) dont l'INL maîtrise la croissance par épitaxie par jet moléculaire [1, 2], permettant la reprise d'épitaxie ensuite de l'électrode SRO puis de l'oxyde fonctionnel. Il est en effet possible d'obtenir une croissance épitaxiale de STO sur Si, par rotation de 45° de la maille cristalline de STO relativement à celle de Si, avec comme relation d'épitaxie  $[100] \text{ STO } (001) // [110] \text{ Si } (001)$ . La seconde hétérostructure, couramment utilisée dans la littérature, avec une électrode Pt/TiO<sub>2</sub> (ou Ti) (fig. 3.2-c).

Pour les structures MEMS il est nécessaire que l'électrode utilisée ne puisse pas se modifier (en particulier s'oxyder) lors des traitements thermiques pendant la fabrication de la structure. En effet, l'apparition d'une « couche morte » à l'interface entre l'électrode et les films minces ultérieurement déposés peut modifier voire diminuer leurs propriétés ferroélectriques ou piézoélectriques [3]. Le matériau doit être aussi compatible avec les techniques de gravure permettant de structurer les dispositifs MEMS pour la récupération d'énergie. Enfin, l'électrode inférieure doit être de bonne qualité structurale afin de permettre la cristallisation des matériaux fonctionnels mais aussi de bonnes propriétés électriques afin de limiter les pertes énergétiques.

### III.2.1- Dépôt de SRO

Grâce à sa structure pérovskite et au bon accord de maille avec plusieurs types de pérovskites fonctionnels de type  $ABO_3$ , le ruthénate de strontium est largement utilisé comme électrode inférieure pour l'épithaxie d'oxydes complexes [4-6]. Il possède une structure orthorhombique (Pbnm) à température ambiante avec des paramètres de maille que sont  $a_0 = 5,5670 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 5,5304 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 7,8446 \text{ \AA}$  [7]. Il peut aussi être décrit par une structure pérovskite pseudo-cubique légèrement déformée avec des paramètres de mailles  $a_{pc} = 3,93 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 89,6^\circ$ . La phase pseudo-cubique possède des paramètres de maille proches de ceux du substrat STO (désaccord de maille de -0.6 %) et de ceux d'oxydes fonctionnels piézoélectriques ou ferroélectriques tels que PZT (désaccord de maille de 2,8%) ou BTO (désaccord de maille de 1,7 %) [8-9]. Le SRO possède également une faible résistivité qui peut atteindre les  $200 \mu\Omega.cm$  à température ambiante et une bonne stabilité chimique [9].

Pour l'élaboration de l'électrode inférieure SRO sur substrat STO (ou template STO/Si), nous avons utilisé la pulvérisation cathodique dont le principe de fonctionnement a été détaillé dans le chapitre 2. L'optimisation de ce matériau a déjà été menée à l'INL dans le cadre de la thèse de Q. Liu [10]. L'étude de différentes conditions de dépôt a permis de déterminer les paramètres de dépôt optimaux qui conduisent à de bonnes qualités cristallines du SRO. Ces conditions sont données dans le tableau 3.2.

SRO	
<b>Gaz</b>	Ar (90%) + O <sub>2</sub> (10%)
<b>Pression</b>	0.5 Pa
<b>Puissance rf</b>	60 W
<b>Température</b>	620°C
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm
<b>Epaisseur</b>	100 nm

**Tableau 3.2 : conditions de dépôt optimales pour la croissance de SRO par pulvérisation cathodique.**

Nous avons repris ces conditions de dépôt de SRO sur STO et effectué un dépôt de 16 min pour vérifier la qualité de la structure cristalline et mesurer l'épaisseur dans les mêmes conditions de croissance. Après dépôt, nous avons observé la cristallisation du SRO sur STO par diffraction de rayons X. Sur la figure 3.3-a on observe le diffractogramme  $2\theta/\omega$  d'une couche de SRO sur un substrat STO orienté [001]. Sur ce diagramme, on observe que le SRO est bien cristallin sur STO avec une orientation préférentielle suivant la direction [001] perpendiculaire au substrat. La détermination de l'angle correspondant au pic du SRO [002] nous a permis de calculer le paramètre de maille hors plan à partir de la loi de Bragg (équation II.1) qui est de  $3,99 \text{ \AA}$ . Il est supérieur à la valeur du matériau massif égale à  $3,93 \text{ \AA}$ , cette différence peut s'expliquer par un phénomène de contrainte en compression dans le plan associé à une déformation en expansion selon la normale au plan sur le substrat STO.

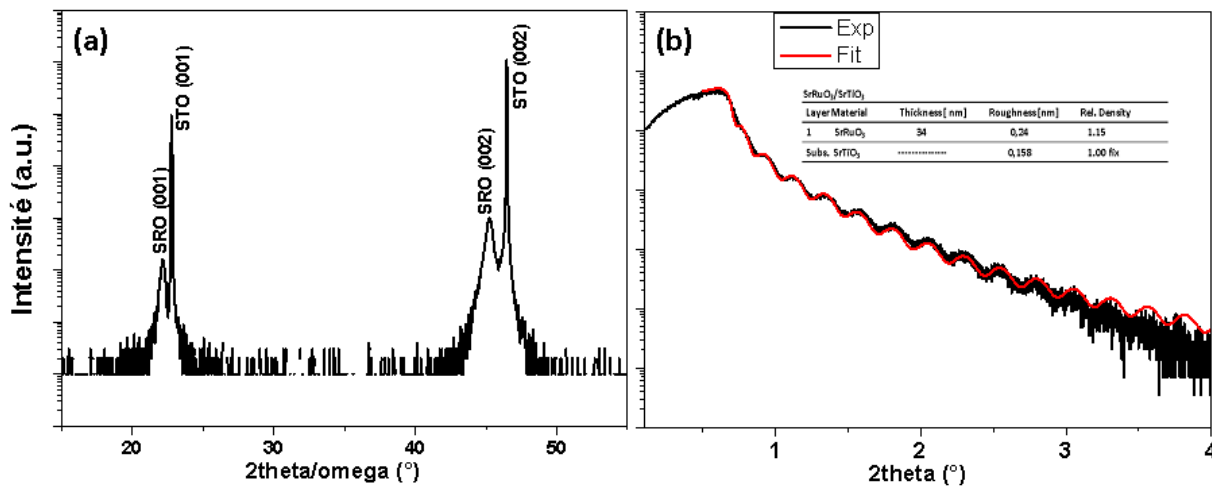


Figure 3.3 : (a) diagramme de diffraction des rayons X du SRO/STO, (b) réflectométrie RX du même échantillon.

Une mesure de l'épaisseur a été effectuée à partir de la réflectométrie des rayons X (XRR) et par modélisation de la structure de la courbe, dont les résultats sont présentés sur la figure 3.3-b. Sur cette figure sont superposées la courbe expérimentale et la courbe d'ajustement (« Fit ») obtenus grâce au logiciel développé RCRRefSimW. Cette dernière courbe d'ajustement nous a permis d'extraire certaines informations relatives à la couche telles que l'épaisseur (34 nm), la rugosité (0,24 nm) et la densité relative (1,15). La vitesse de dépôt mesurée est donc égale à 2,12 nm/min, qui est comparable à la vitesse trouvée dans la référence [10].

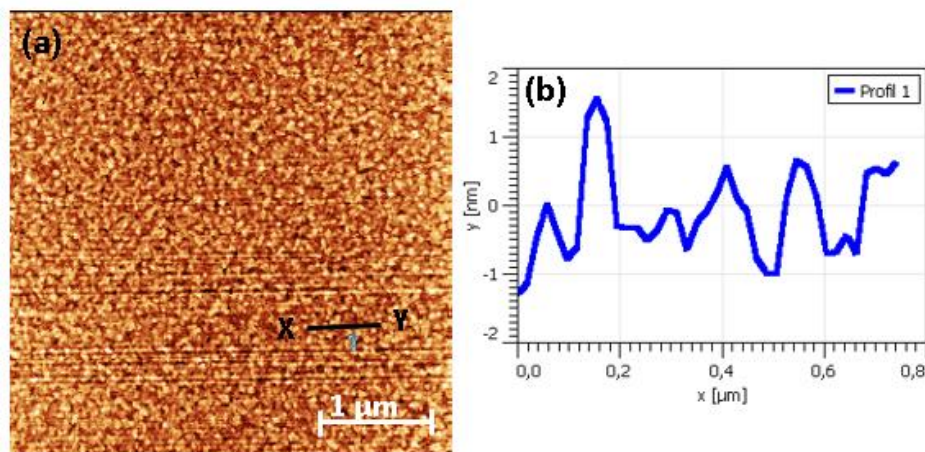
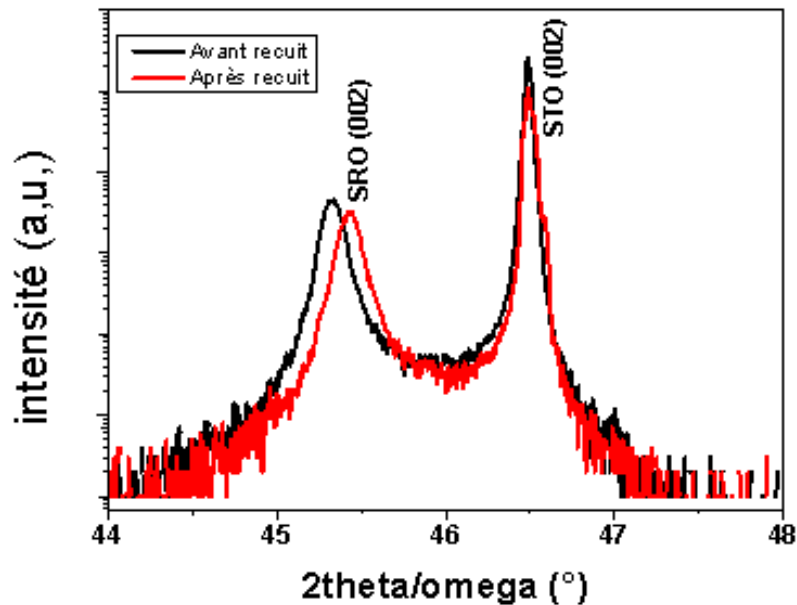


Figure 3.4 : (a) Image AFM en mode tapping de 34 nm de SRO sur STO, (b) profil en hauteur de la surface de la couche SRO entre les points X et Y.

Une caractérisation morphologique par AFM a aussi été effectuée après dépôt de la couche SRO pour observer l'état de surface de l'échantillon. Sur la figure 3.4-a. L'analyse de l'image permet de déterminer une rugosité RMS (root mean square) d'environ 3,5 nm et une amplitude pic à pic d'environ 2 nm comme le montre la figure 3.4-b.

A partir de ces mêmes conditions de dépôt, une étude a été menée pour observer l'influence d'un recuit ex-situ sur la couche de SRO. Un dépôt de SRO de 100 nm d'épaisseur a été réalisé sur substrat de STO. La qualité cristalline a été analysée par diffraction de rayons X avant recuit.

L'échantillon a ensuite subi un recuit thermique rapide (RTA) sous oxygène à 650°C pendant 3 minutes pour une pression atmosphérique d'oxygène.



**Figure 3.5 : diagramme de diffraction des rayons X du SRO avec 100 nm d'épaisseur sur STO (comparaison avant et après recuit RTA)**

Sur la figure 3.5, on observe un léger décalage sur les courbes. Avant recuit, on retrouve le pic SRO [002] à la même position que précédemment pour la couche de SRO de 34 nm d'épaisseur. Après recuit on observe un décalage du pic de SRO vers les grands angles, ce qui correspond à une diminution du paramètre de maille à la valeur de 3,97 Å. Cela indique toujours que la couche de SRO est contrainte dans le plan du substrat contraint vers le paramètre de maille du matériau massif (3,93 Å), mais le film doit contenir moins de lacunes d'oxygène. Dans la suite des résultats qui seront présentés, tous les substrats SRO/STO ont subi un recuit dans les mêmes conditions.

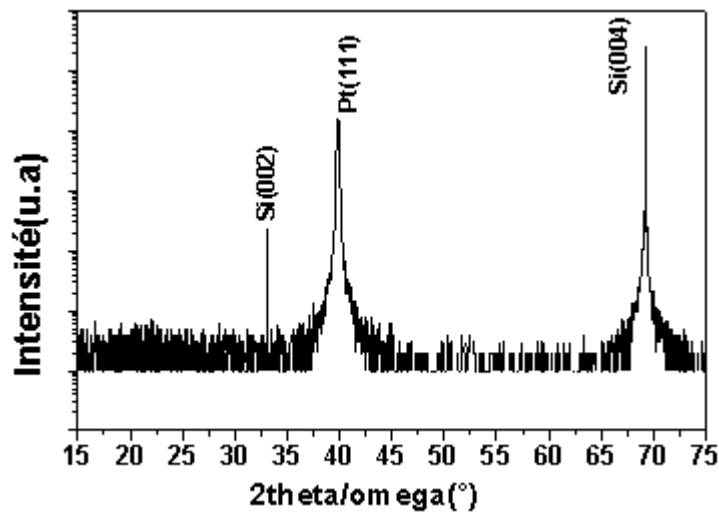
### III.2.2- Dépôt de platine

Grâce à ses propriétés conductrices intéressantes, le platine est utilisé comme matériau standard en matière d'électrode pour les applications de type MIM. En effet, sa résistance face aux attaques chimiques est grande et, il est difficile à oxyder. Il présente une structure cubique à face centrée avec des paramètres de mailles  $a_{pc} = 3,9242$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Dans sa phase cubique, il possède des paramètres de maille proches de ceux des oxydes fonctionnels piézoélectriques ou ferroélectriques tels que PZT (désaccord de maille de 3 %) ou BTO (désaccord de maille de 1,8 %) [11, 12]. Il est possible d'obtenir une orientation cristallographique de la couche déposée en concordance avec celle du platine [13]. Cependant, le platine adhère mal sur la silice recouvrant le silicium. Une couche de titane est très souvent utilisée entre l'oxyde natif  $\text{SiO}_2$  et le platine. Le titane, fortement réducteur, s'oxyde facilement en contact avec la silice, offrant ainsi une bonne adhésion [14]. Dans notre cas, nous avons déposé une fine couche de  $\text{TiO}_2$  entre le Pt et le substrat. Les conditions de dépôts par pulvérisation cathodique de nos électrodes Pt/ $\text{TiO}_2$  sont présentées dans le tableau 3.3.

	TiO <sub>2</sub> (ou Ti)	Pt
<b>Gaz</b>	Ar (90%) + O <sub>2</sub> (10%)	Ar (100%)
<b>Pression</b>	0,5 Pa	0,5 Pa
<b>Tension rf</b>	350 V	137 V
<b>Température</b>	Ambiante	Ambiante
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm	~7 cm
<b>Epaisseur</b>	10 nm	100 nm

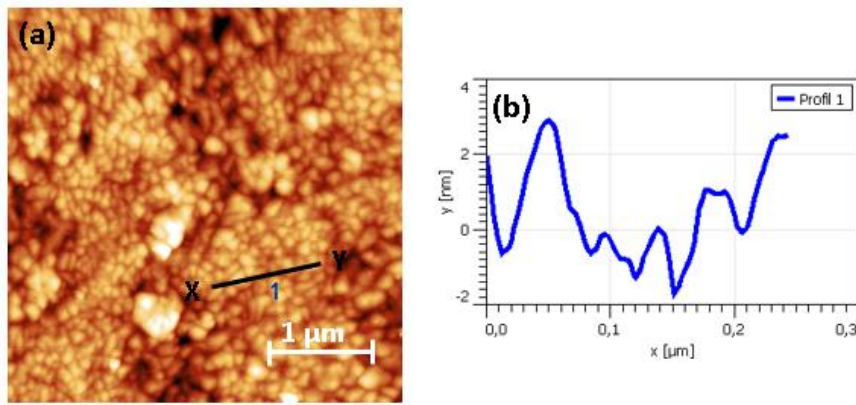
**Tableau 3.3 : paramètres de dépôt des électrodes inférieures de TiO<sub>2</sub>/Pt**

Dans ces conditions de dépôt standard, les vitesses de croissances du TiO<sub>2</sub> et du Pt sont respectivement 1,7 nm/min et 17 nm/min mesurées par réflectométrie des rayons X. Après le dépôt de la couche de platine, le substrat de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si ainsi obtenu montre une orientation cristallographique préférentielle du platine suivant le plan (111), comme on peut le voir sur la figure 3.6. La couche de platine est alors dite texturée. Les films de platine n'ont pas subi de recuit après dépôt, car la diffraction des rayons X montre une bonne qualité structurale ayant l'orientation [111].



**Figure 3.6 : diagramme de diffraction des rayons X du Pt avec 100 nm d'épaisseur sur TiO<sub>2</sub> (10nm)/SiO<sub>2</sub>/Si**

Une étude de la topographie de la couche de Pt par AFM a été menée afin de caractériser l'état de surface de la couche (figure 3.7) et sa rugosité. On observe un film dense avec des grains dont la taille varie entre ~20 nm à ~160 nm avec une taille moyenne caractéristique de 40 nm.



**Figure 3.7 : (a) Topographie de surface en mode tapping de 100 nm de Pt sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, (b) profil en hauteur de la surface de la couche Pt entre les points X et Y**

L'analyse de l'image AFM conduit à une rugosité moyenne RMS de la couche de Pt égale à 6,5 nm, soit une rugosité plus élevée que celle de la couche de SRO présentée précédemment. La figure 3.7.b présente une coupe de l'image AFM et met en évidence une amplitude pic à pic d'environ 3 nm.

En conclusion, la couche de Pt déposée sur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si présente une structure texturée avec une direction de croissance [111] et une morphologie faiblement rugueuse.

### III.3- Dépôt des couches minces piézoélectriques

#### III.3.1-Croissance du Pb(Zr<sub>0,52</sub>Ti<sub>0,48</sub>)O<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF

##### III.3.1.1- Caractérisation structurales du PZT et optimisation de la croissance

Les conditions de dépôt par pulvérisation cathodique du PZT sur un substrat de STO, en utilisant une couche intermédiaire de SRO comme électrode inférieure, ont été optimisées dans le cadre de la thèse de Q Liu [10]. Les conditions optimales de dépôts ainsi déterminées sont reportées dans le tableau 3.4.

	PZT
<b>Gaz</b>	Ar (100%)
<b>Pression</b>	0,5 Pa
<b>Tension RF</b>	71 V
<b>Température</b>	300°C
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm
<b>Vitesse de dépôt</b>	3 nm/min
<b>Recuit rapide (RTA)</b>	650°C/30s sous oxygène

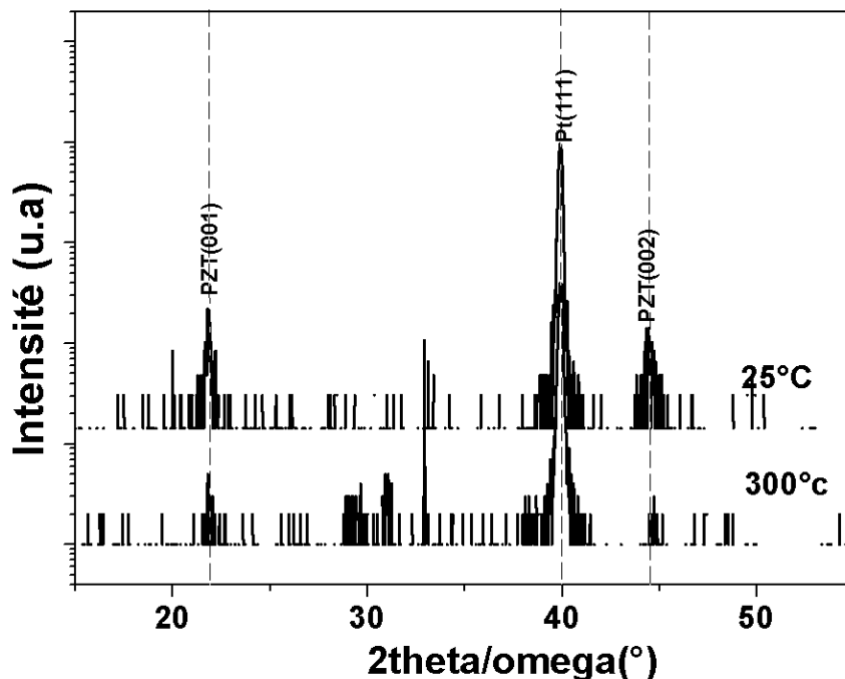
**Tableau 3.4 : Conditions optimales de dépôt du PZT sur SRO/STO par pulvérisation cathodique [10]**



La couche de PZT déposée est initialement amorphe et un recuit rapide après dépôt est nécessaire pour obtenir la cristallisation de la couche. Un recuit à 650°C pendant au moins 30s conduit à la formation d'une couche de PZT de bonne qualité cristalline [10]. L'augmentation de la tension RF à des valeurs de l'ordre de 130V conduit à la formation de pyrochlore [10]. Nous allons reprendre ces conditions de dépôt comme conditions initiales de référence pour optimiser le dépôt de PZT sur substrat silicium recouvert d'une électrode de Pt (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si). Dans un premier temps, nous étudions l'effet de la température de dépôt.

### III.3.1.1.1-Influence de la température du substrat sur la croissance du PZT sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

La température du substrat est un paramètre important lors du dépôt de PZT. A une température trop basse du substrat, les espèces adsorbées à la surface ont moins d'énergie diffusée, ce qui ne favorise pas une bonne cristallisation de la couche [15]. Une température trop élevée conduit à l'évaporation du plomb sous la forme de PbO, entraînant la formation de la phase pyrochlore [16-17]. Nous avons préparé deux échantillons correspondants à des dépôts de PZT sur un substrat de silicium avec électrode de Pt réalisés à deux températures de substrat différentes : à l'ambiante (25°C) et à 300 °C. Le temps de dépôt a été de 30 minutes pour les deux échantillons, et hormis la température de dépôt, toutes les autres conditions expérimentales étaient identiques (tableau 3.4). Pour les deux dépôts réalisés, le PZT présente une structure amorphe. Un recuit est donc nécessaire dans le but de favoriser la cristallisation du film de PZT. Nous avons réalisé sur les deux échantillons un recuit rapide (RTA) ex-situ à 650°C sous oxygène durant une minute, dans les conditions analogues à celle de la référence [10] permettant la cristallisation du film sans favoriser la formation de phases secondaires de type pyrochlore ou l'existence de différentes orientations cristallines. Une caractérisation structurale par diffraction X a été effectuée après recuit (figure 3.8).



**Figure 3.8 : Diagrammes de diffraction de rayons X après RTA de couches PZT sur PT/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si déposées à différentes températures**

Les diffractogrammes présentent un pic principal du PZT [002] situé autour de  $44,48^\circ$ . Ce pic met en évidence une orientation privilégiée de la croissance du PZT selon l'axe cristallographique [002]. Le paramètre de maille hors plan mesuré pour le PZT est de  $4,070\text{\AA}$ , valeur similaire à celle trouvée par Q. Liu pour du PZT déposé dans des conditions semblables sur SRO/STO [10]. On note que l'intensité des pics diminue lorsque la température augmente. Ceci montre qu'après recuit RTA, les meilleurs résultats sont obtenus pour un dépôt effectué à température ambiante. Pour un dépôt de PZT sur SRO/STO, Q. Liu montre que l'intensité des pics augmente de la température ambiante jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  puis diminue jusqu'à disparaître à  $650^\circ\text{C}$  [10]. D'autres auteurs [18-19] ont montré que l'amplitude du pic [002] dépend principalement du nombre de cristallites qui s'orientent selon l'axe c. Lorsque la température de dépôt augmente, les cristallites s'orientent plus facilement selon cet axe et l'amplitude du pic [002] augmente. Dans notre cas, on observe un effet inverse. Pour un dépôt à  $300^\circ\text{C}$ , la couche de PZT n'est donc pas entièrement cristallisée après un recuit post dépôt. Ceci est peut-être dû à une dégradation de l'interface électrode/film de PZT ne permettant pas une bonne cristallisation lors du recuit. Dans la suite de notre travail, le dépôt des films de PZT a été réalisé à température ambiante, suivi d'un recuit rapide RTA pour les cristalliser. Le dépôt des films PZT à température ambiante est d'ailleurs un avantage pour la réalisation des structures MEMS car cela ouvre la possibilité de structuration réalisée par lift-off.

### III.3.1.1.2-Croissance de films du PZT pour différentes combinaisons substrat / électrode inférieure

Cette partie est consacrée à une étude comparative des dépôts de PZT obtenus sur trois associations substrat / électrode inférieure : les trois systèmes étudiés sont : SRO/STO, SRO/STO/Si, Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. La qualité cristalline de la couche de PZT déposée pourra en effet fortement dépendre de la concordance des mailles cristallines et des contraintes mises en jeu du fait des désaccords de paramètres de maille (contraintes intrinsèques) ou, lors de recuits, du fait des variations des coefficients de dilatation des différents matériaux (contraintes extrinsèques). Rappelons que les désaccords de maille entre les différentes couches sont faibles avec 2,8% entre PZT et SRO, -0,6% pour SRO et STO et 3% entre PZT et Pt. Ces faibles valeurs des désaccords de mailles indiquent une relation épitaxiale possible entre ces couches. Pour les trois sous-structures utilisées (SRO/STO, SRO/STO/Si, Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si), les conditions de dépôt de PZT par pulvérisation cathodique ont été identiques : gaz plasmagène constitué de 100% d'argon à une pression de 0,5 Pa, tension RF égale à 71 V, dépôt effectué à température ambiante avec une vitesse de dépôt de 3nm/min. Les épaisseurs finales sont de 300 nm.

Le dépôt de PZT sur les différentes sous-structures (les films étant amorphes avant recuit) est suivi par un recuit de cristallisation rapide (RTA) ex-situ à  $650^\circ\text{C}$  sous oxygène durant une minute. La qualité cristalline des films minces est évaluée par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des échantillons sont présentés sur la figure 3.9. L'ensemble des films de PZT déposés sur les différentes structures sont cristallins. Les diagrammes de diffraction X hors plan  $2\theta/\omega$  montrent une structure monocristalline orientée dans la direction [001] pour les trois systèmes. Aucune phase pyrochlore n'est observée.

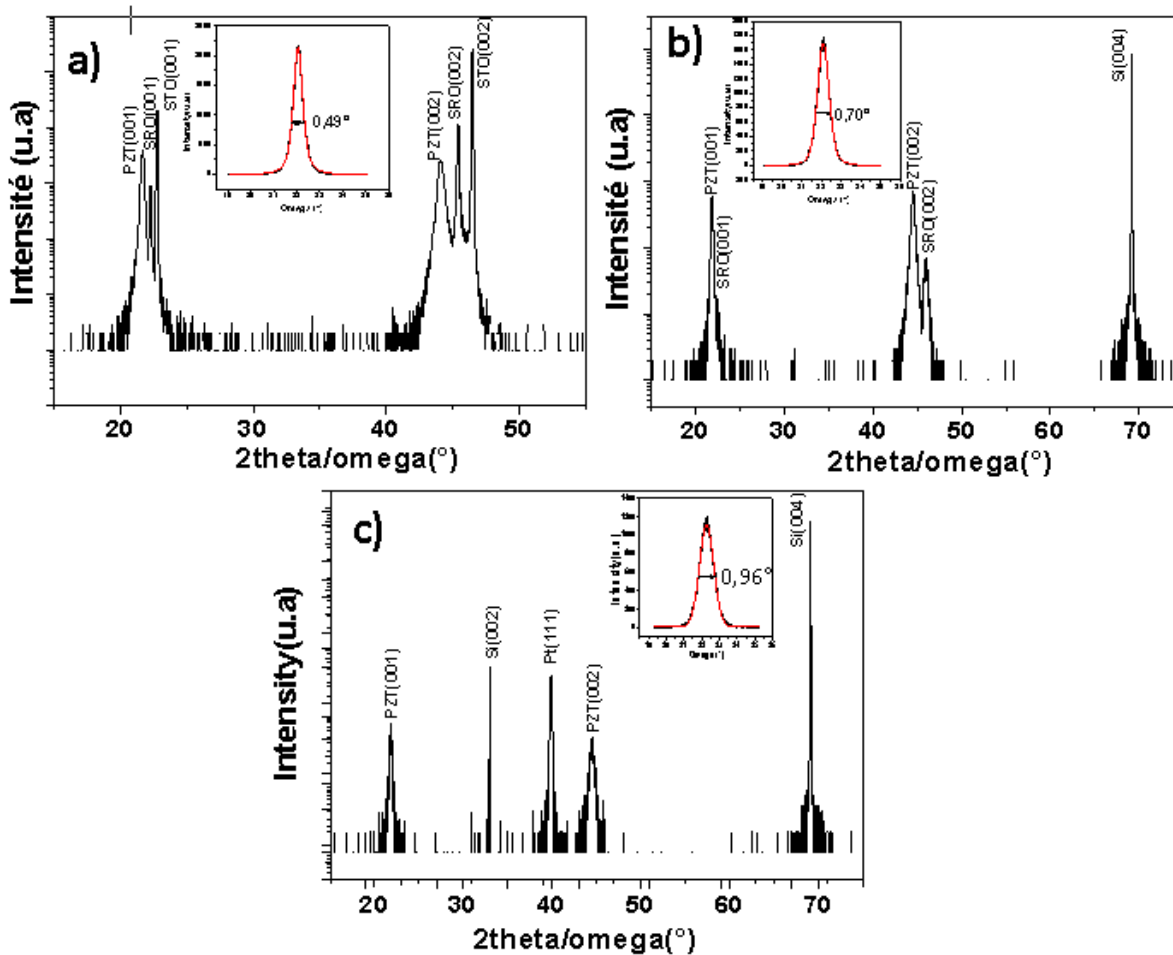


Figure 3.9 : Diffractogrammes de films de PZT en fonction des templates : a) SRO/STO, b) SRO/STO/Si et c) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si.

Les films PZT sont épitaxiaux sur les structures SRO/STO et SRO/STO/Si grâce aux relations épitaxiales entre les oxydes, et texturés sur la structure Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. La figure 3.10 montre un scan de l'espace réciproque autour des réflexions 103 sur l'hétérostructure PZT/SRO/STO, démontrant l'épitaxie et la croissance cube sur cube des différentes couches.

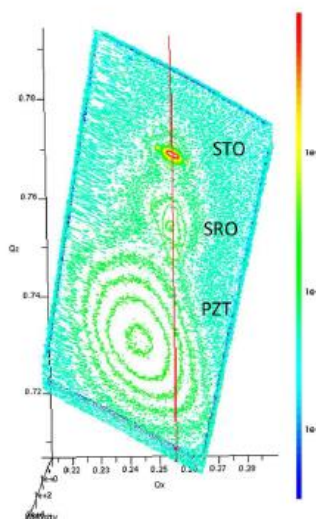
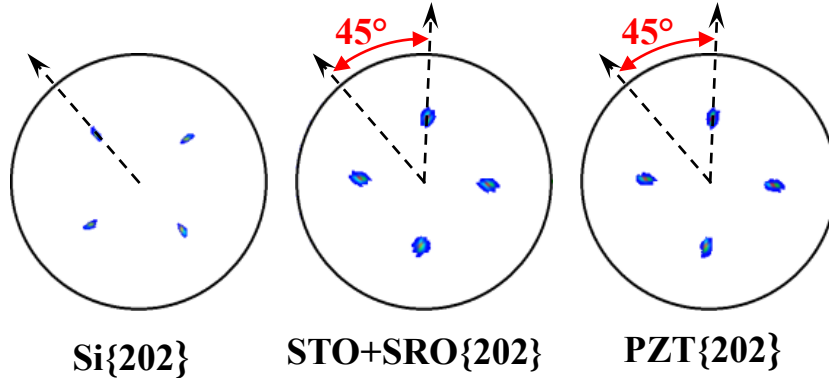


Figure 3.10 : cartographie de l'espace réciproque (RSM) du PZT 103 sur SRO/STO

L'épitaxie du PZT sur SRO/STO/Si a été démontrée par mesures des figures de pôle (figure 3.11) où l'on observe bien la rotation de 45° des mailles de PZT et SRO par rapport à la maille du silicium grâce à la couche tampon de STO.



**Figure 3.11 : figures des pôles du Si 202, SRO 202 et PZT 202.**

Les paramètres de maille hors plan extraits des diagrammes sont 4,094 Å, 4,083 Å et 4,070 Å respectivement pour les structures SRO/STO, SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Sur chaque figure en insert se trouvent les mesures de rocking curve sur les réflexions 002 du PZT, ce qui nous donne une information sur la mosaïcité. Les paramètres de maille hors-plan et les largeurs à mi-hauteurs (FWHM) des rocking curves, extraits des pics PZT selon l'orientation [002] sont rassemblés dans le tableau 3.5.

<b>Echantillon</b>	<b>Paramètre c hors plan (Å)</b>	<b>FWHM (°)</b>
<b>PZT/SRO/STO</b>	4,094	0,49
<b>PZT/SRO/STO/Si</b>	4,083	0,76
<b>PZT/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si</b>	4,070	0,96

**Tableau 3.5 : propriétés structurales du PZT en fonction du template**

Ce tableau montre que les trois valeurs des paramètres de maille hors plan du PZT sont voisines celle du matériau massif ( $c = 4,146 \text{ Å}$ ), mais légèrement inférieures. Le paramètre de maille est plus proche de celui du matériau massif pour la structure support SRO/STO et plus éloigné pour la structure support Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. De même, la mosaïcité de la couche a une valeur faible pour la structure support SRO/STO et augmente pour la structure Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Ces différentes valeurs du paramètre de maille c hors plan et de la mosaïcité peuvent être liées à plusieurs facteurs. Ainsi le paramètre de maille hors plan diminue avec la mosaïcité, i.e. de la structure PZT/SRO/STO à la structure PZT/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si en passant par PZT/SRO/STO/Si. Les facteurs clé seront la différence de dilatation thermique entre le film et le substrat ainsi que le caractère épitaxié ou texturé du film. On rappelle que  $\alpha_{\text{STO}} \sim 9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{PZT}} \sim 11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{Si}} \sim 2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Le

désaccord entre dilatations thermiques (qui vont jouer un rôle pendant le recuit post dépôt) est quasi négligeable puisque les coefficients sont presque similaires pour STO et PZT. Par contre, le coefficient de dilatation thermique du PZT est trois fois plus grand que celui du silicium. Par exemple, entre les structures PZT/SRO/STO et PZT/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, les différences de paramètre de maille et de la mosaïcité sont plus marquées. Le PZT se relaxe plus facilement sur la structure PZT/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si du fait de son caractère texturé et non épitaxié, d'où un paramètre de maille hors plan plus petit.

### III.3.1.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films du PZT

L'analyse structurale des films de PZT par diffraction X nous a permis de valider les conditions expérimentales de dépôt permettant l'obtention de films de bonne qualité cristalline même si ces analyses restent qualitatives. Le dépôt sur un support SRO/STO donne les meilleurs résultats, en particulier en terme de mosaïcité mais nous avons montré qu'on obtenait aussi des résultats acceptables sur un support Si, substrat compatible avec le domaine de la microélectronique.

### III.3.2 Croissance du BaTiO<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF

Avec ces paramètres de maille ( $a = b = 3,994 \text{ \AA}$  et  $c = 4,038 \text{ \AA}$ ) dans sa phase quadratique, il existe un faible désaccord de maille entre le BTO et les couches inférieures, comme par exemple 1,7% entre BTO et SRO, et 1,8% entre BTO et le Pt. Le dépôt de BaTiO<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique magnétron RF a été largement étudié dans la littérature. Ces études ont permis d'établir des liens entre paramètres de dépôt et propriétés physiques de films de BaTiO<sub>3</sub>. En particulier, Kim et al. [20] et Uchino et al. [21] ont décrit la dépendance des transitions de phase cubique/quadratique avec la nature du substrat et la température de recuit de films minces de BTO élaborés par pulvérisation cathodique magnétron RF. Ils ont étudié la croissance de BTO sur des substrats de MgO (oxyde de magnésium), de STO et de silicium, pour des températures de substrat comprises entre 25 et 700 °C. Après dépôt, les films minces de BTO ont subi des recuits sous air à des températures allant de 800 à 1400 °C. Ces auteurs ont pu observer que les films étaient cristallins sur MgO si la température du substrat était supérieure à 450 °C et cristallins aussi sur silicium si la température était supérieure à 500°C. La structure des films minces recuits au-dessus de 1100°C était quadratique. Sur STO, les films présentaient une morphologie et une structure cristalline comparables. La maîtrise de la croissance de BTO par pulvérisation cathodique dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels :

- Les paramètres intrinsèques à la formation du plasma
  - La pression dans la chambre
  - La puissance RF du générateur
  - La composition du gaz utilisé (argon et oxygène)
  - La distance entre la cible et le substrat
- Les paramètres extrinsèques
  - La température du substrat
  - La disposition des échantillons par rapport à la zone de dépôt ou encore la composition de la cible.

L'étude exhaustive de tous ces paramètres ne pourra être menée dans le cadre de notre étude. Nous fixerons donc certains paramètres à partir d'une analyse des résultats de la littérature et nous

focaliserons sur les paramètres considérés comme les plus influents dans la croissance de BTO par pulvérisation cathodique.

### **III.3.2.1-Caractérisations structurales de films de BaTiO<sub>3</sub> et optimisation des conditions de croissance**

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence de quelques paramètres importants qui contrôlent la croissance par pulvérisation cathodique de films minces de BTO. Pour déterminer les conditions de dépôt optimales, nous étudierons tout d'abord le dépôt de BTO sur une structure électrode/substrat SRO/STO : les trois matériaux présentent en effet la même structure cristalline de type pérovskite et de faibles désaccords de maille. Nous avons utilisé une cible stœchiométrique de BTO. Après étalonnage des conditions de dépôt optimales sur une structure de référence, nous réaliserons des dépôts de BTO sur des structures SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, pour étudier l'influence de la structure électrode/substrat. Une recherche bibliographique [22-24] nous a permis d'établir une première série de paramètres standard de dépôt de BTO par pulvérisation cathodique, comme indiqué dans le tableau 3.6. En gardant certains paramètres fixes, nous avons étudié plus particulièrement l'influence, sur la croissance de BTO, de la température du substrat, de la pression de travail, de la composition des gaz et de l'épaisseur déposée. Plusieurs références dans la littérature [25-27] ont en effet montré que le couple température du substrat et pression d'oxygène au cours du dépôt jouait un rôle important sur la qualité cristalline du matériau déposé.

	BTO
<b>Gaz</b>	Ar (80%) + O <sub>2</sub> (20%)
<b>Pression</b>	2 Pa
<b>Puissance RF</b>	90 W
<b>Température</b>	400 à 700°C
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm
<b>Epaisseurs</b>	50 à 300 nm

**Tableau 3.6 : conditions de dépôt du BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température de dépôt**

**NB :** Les films de BTO étaient cristallins (pour une température de croissance à 650°C) avant recuit. Nous avons fait des caractérisations avant recuit et après recuit, dans un diagramme 2θ/ω, pour un même échantillon l'intensité des pics augmentait fortement. La cristallisation est donc améliorée après recuit. Nous allons donc présenter les résultats après recuit RTA à 650°C sous oxygène pendant 3 minutes.

#### **III.3.2.1.1-Influence de la température du substrat**

La température du substrat joue un rôle important sur la croissance cristalline d'un matériau déposé : diffusion accrue des espèces à la surface du substrat, qualité cristalline, densification du film, vitesse de croissance [28]. Pour un dépôt par PVD, Thornton a élaboré un modèle qui prédit que, pour obtenir des films de bonne qualité cristalline, il faut que la température du substrat soit de l'ordre de la moitié de la température de fusion du matériau à déposer [29]. Ce modèle établi

pour des films épais (plusieurs dizaines de microns) est également admis pour des films minces. Pour le matériau BTO, cela signifierait donc qu'il faut utiliser des températures de l'ordre de 800°C. Cependant, des températures aussi élevées peuvent être défavorables pour la stabilité des couches sous-jacentes ou en vue d'une intégration dans un processus industriel. Le bâti de pulvérisation de notre laboratoire ayant une limitation dans la gamme de température utilisable (<700°C), nous avons restreint notre étude à une gamme de température allant de 400 à 700°C. Nous avons élaboré une série d'échantillons en utilisant comme paramètres de dépôt ceux du tableau 3.7, le seul paramètre variable étant la température du substrat dans la gamme 400°C – 700°C. L'épaisseur des dépôts est de 200 nm. Pour rappel, après dépôt, tous les films ont subi un recuit RTA à 650°C pendant 3 minutes sous oxygène. La qualité cristalline des films est évaluée et comparée par diffraction de rayons X.

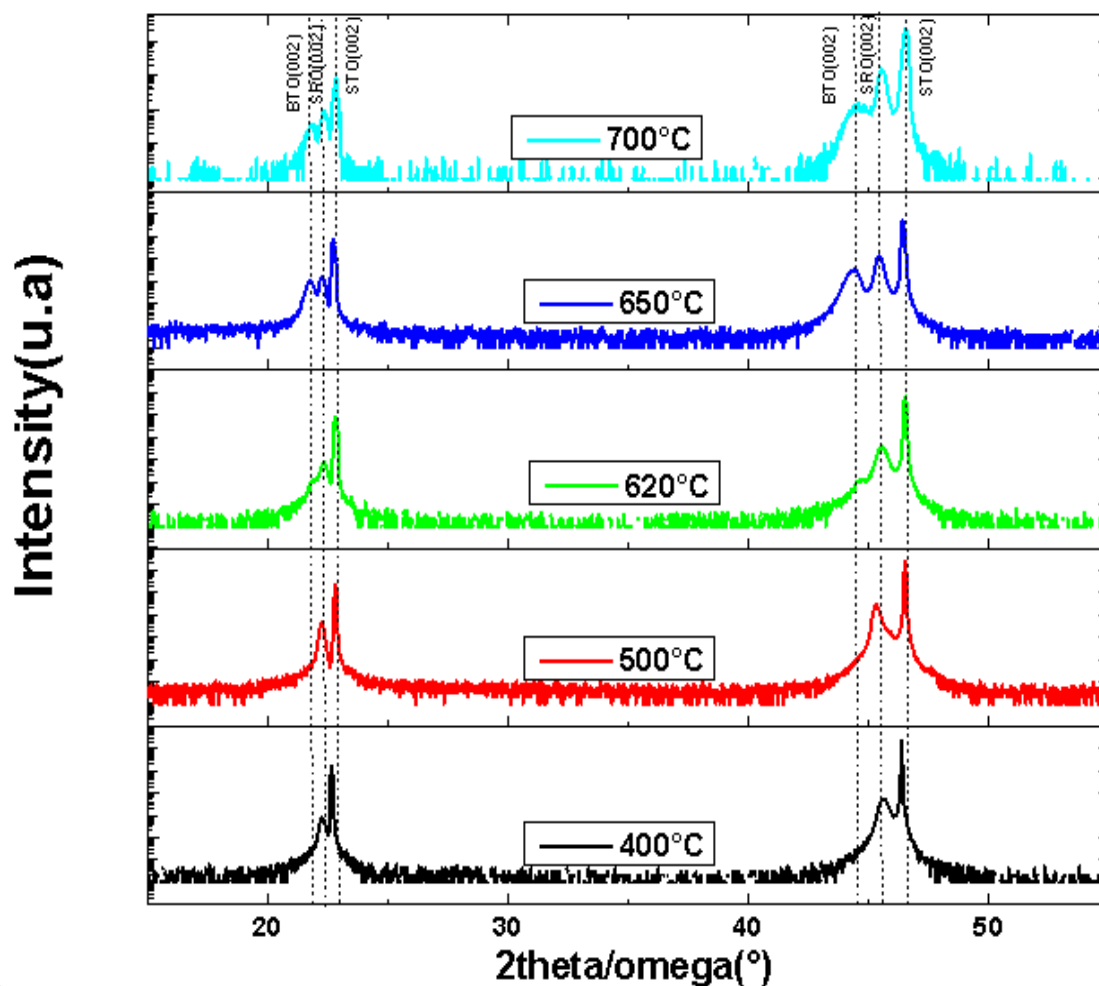


Figure 3.12 : Evolution de la cristallisation des films en fonction de la température de dépôt du BTO sur substrat de SRO/STO

La figure 3.12 présente les différents spectres de diffraction X correspondant à des dépôts réalisés à cinq températures différentes. Pour des dépôts réalisés à basse température (500°C et en dessous), ces diagrammes montrent que le dépôt est amorphe. Les raies caractéristiques de la phase BTO n'apparaissent qu'à partir de 620°C. En plus des pics correspondants au substrat et à l'électrode, l'intensité des raies correspondant aux orientations 001 et 002 du BTO commencent à croître. Ces raies croissent en intensité jusqu'à 650°C, température au-delà de laquelle la cristallinité semble peu évoluer. Le fait que les raies semblent moins résolues à 700°C qu'à 650°C

est peut-être dû à un problème de reproductibilité des dépôts, peu d'essais ayant été réalisés au-delà de 650°C. On observe aussi que les pics du BTO 002 sur l'ensemble des films cristallins évoluent vers les petits angles en fonction de la température avec des paramètres de maille c hors plan 4,045Å, 4,055Å et 4,064Å (+/- 0.001 Å) respectivement pour les températures 620°C, 650°C et 700°C. Ces valeurs étant toutes supérieures à la valeur du massif (4,038Å) montrent qu'il y a une contrainte de compression dans le plan pour les films de BTO cristallins sur la structure SRO/STO. Cette étude a permis de mettre en évidence le rôle important joué par la température du substrat pour l'obtention de dépôts orientés préférentiellement, malgré le recuit post dépôt. Dans la suite de nos études, une température de 650°C sera choisie pour favoriser des dépôts de BTO orientés (00l).

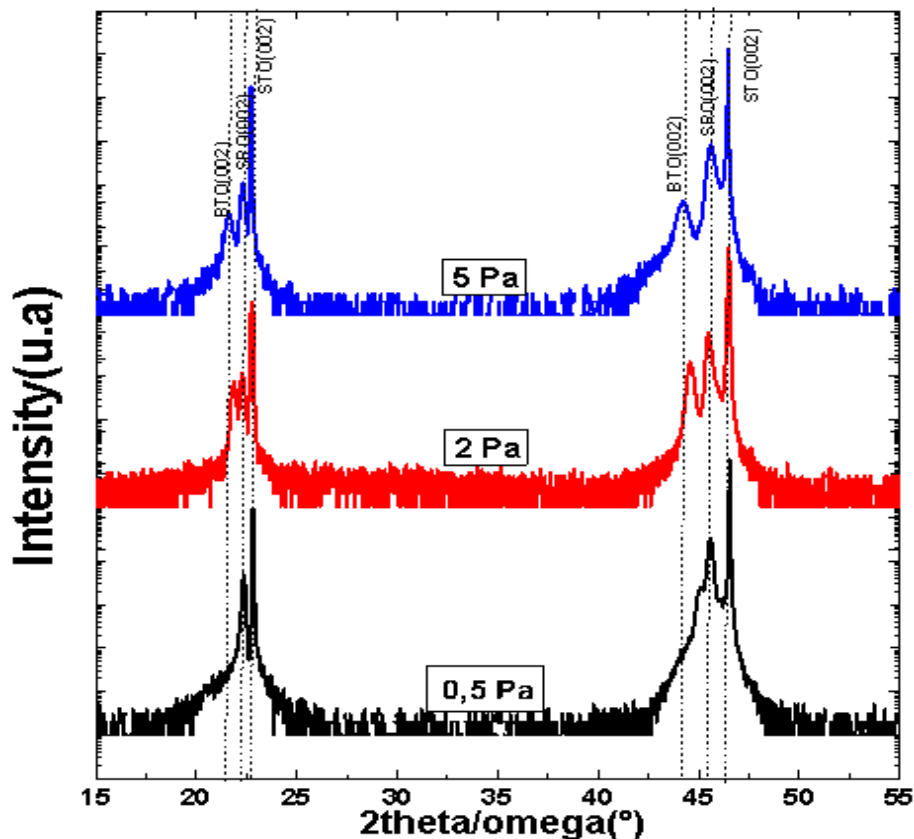
### III.3.2.1.2-Influence de la pression de travail

La pression de travail a une influence sur la structure cristalline des matériaux ferroélectriques déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Lors d'un dépôt dans une chambre de pulvérisation cathodique, une augmentation de pression se traduit par un nombre plus important de collisions par impact électronique au sein du plasma [30]. En effet une pression plus élevée est en principe synonyme d'énergie plus faible pour les espèces pulvérisées et, donc d'une diffusion de surface moindre ainsi que d'un arrangement moins organisé de ces espèces à la surface du substrat, conduisant à une mauvaise cristallisation des couches. La gamme des pressions utilisées dans un bâti de pulvérisation est large (entre 0,5 et 50 Pa), mais la plupart des auteurs [22, 31-32] mentionnent des valeurs de 0,5 à 2 Pa pour la croissance de BTO. Nous avons réalisé différents échantillons à des pressions de travail variant entre 0,5 et 5 Pa, et une température de substrat de 650°C, l'ensemble des valeurs des paramètres de dépôt sont rassemblés dans le tableau 3.7. Après dépôt, tous les films ont subi un recuit RTA à 650°C pendant 3 minutes sous oxygène. La structure cristalline des dépôts est évaluée par diffraction X, les diagrammes de diffraction correspondants sont représentés sur la figure 3.13. Seuls les films déposés à des pressions suffisantes ( $P \geq 2$  Pa) présentent les raies caractéristiques du BTO cristallin. Les films déposés à basse pression ( $P = 0,5$  Pa) ne présentent pas de phase cristallisée du BTO.

BTO	
<b>Gaz</b>	Ar (80%) + O <sub>2</sub> (20%)
<b>Pression</b>	0,5 à 5 Pa
<b>Puissance RF</b>	90 W
<b>Température</b>	650°C
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm
<b>Epaisseurs</b>	300 nm

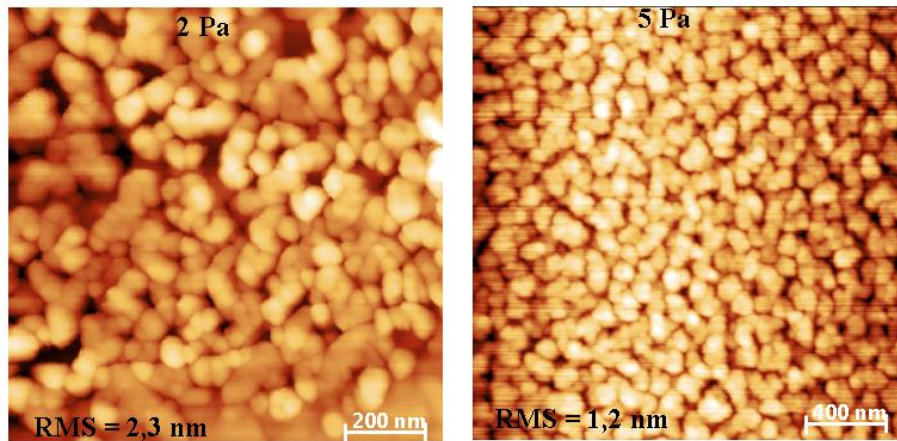
**Tableau 3.7 : conditions de dépôt du BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la pression**





**Figure 3.13 : Evolution de la cristallisation des films en fonction de la pression de travail du BTO sur substrat de SRO/STO (650°C, Ar+O<sub>2</sub>=80%+20%, 300 nm).**

Pour les deux pressions 2 Pa et 5 Pa, on observe une orientation préférentielle de la couche de BTO suivant la direction [002] avec une intensité des pics plus élevées pour 2 Pa. Ceci est probablement dû à une épaisseur plus élevée (associée à une vitesse de dépôt plus élevée) pour une pression de 2 Pa par rapport à 5 Pa. On observe également que les paramètres de maille augmentent de 4,057 Å à 4,063 Å. Ces valeurs étant plus élevées à la valeur du massif (4,038 Å) montrent qu'il y a une contrainte de compression dans le plan. Le fait que l'on soit obligé dans notre cas d'augmenter la pression nettement au-delà de la valeur traditionnelle (0,5 Pa) de pulvérisation pour obtenir des dépôts cristallisés peut paraître étonnant, mais permet cependant d'obtenir des films cristallins. Nous avons aussi caractérisé la morphologie de surface des couches cristallisées par AFM (Figure 3.14). Les images montrent la formation de grains cristallins de taille relativement homogène égale à 55 nm. On observe aussi une différence de l'état de surface pour les couches déposées aux pressions respectives de 2 et 5 Pa : pour un dépôt à une pression de 2 Pa, la rugosité moyenne (RMS) est environ deux fois plus élevée (2,3 nm) que pour un dépôt à une pression de 5 Pa (1,2 nm). Cette différence d'état de surface des couches semble cohérente avec l'évolution de la cristallinité en fonction de la pression car une rugosité plus élevée est souvent associée à une pression faible [33]. Dans la suite de notre étude, nous fixerons la valeur de la pression à 2 Pa pour favoriser la formation de dépôts de BTO avec une bonne cristallinité.



**Figure 3.14 : Images AFM en mode tapping de couches de BTO déposés sur SRO/STO avec différentes pressions totales à 650°C**

### III.3.2.1.3-Influence de la composition des gaz : ajout d'oxygène

En général, l'argon est utilisé comme seul gaz pour la réalisation de dépôts par pulvérisation cathodique car il possède un rendement de pulvérisation maximal à relativement basse énergie [34]. Le matériau BTO étant un oxyde, il peut apparaître naturel de vouloir effectuer le dépôt en présence d'oxygène dans le plasma, bien que l'oxygène possède un faible rendement de pulvérisation, pour permettre de compenser les lacunes d'oxygène. L'existence de ces lacunes pourrait être à l'origine d'une dégradation des propriétés isolantes de l'oxyde. Des études [35-36] ont montré l'impact du taux d'oxygène dans le plasma (on définit  $OMR = O_2 / (Ar + O_2)$ ). Une teneur plus élevée en oxygène n'a pas un effet notable sur la cristallisation des couches. Cette évolution ne concorde pas avec celle décrite dans la littérature [35]. L'auteur mentionne qu'une forte part d'oxygène dans le mélange est favorable à son incorporation dans le film et conduit à la minimisation des lacunes d'oxygène et à une cristallinité optimisée. Nous avons réalisé une série d'échantillons à différentes proportions relatives d'oxygène dans le mélange Ar/O<sub>2</sub> dans les conditions de dépôt standard déjà définies préalablement, puis caractérisé ces échantillons par diffraction X (Figure 3.15).

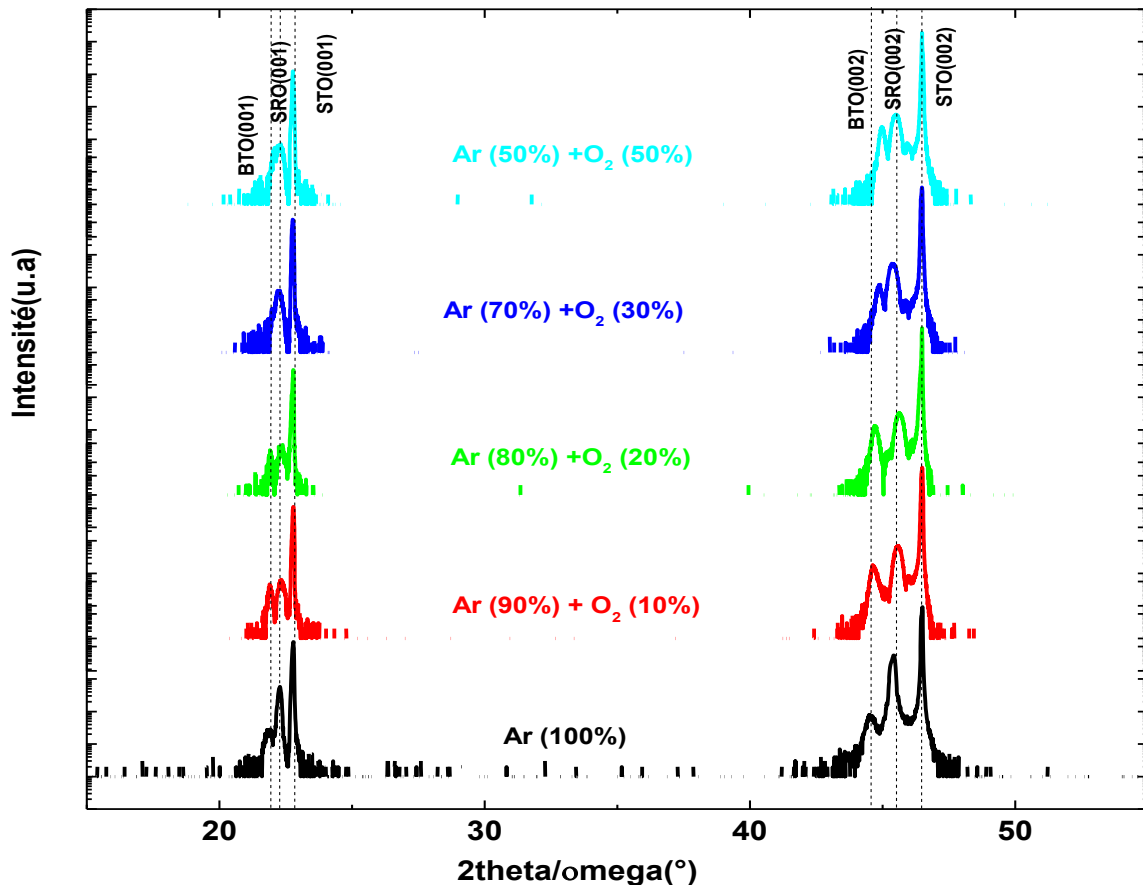
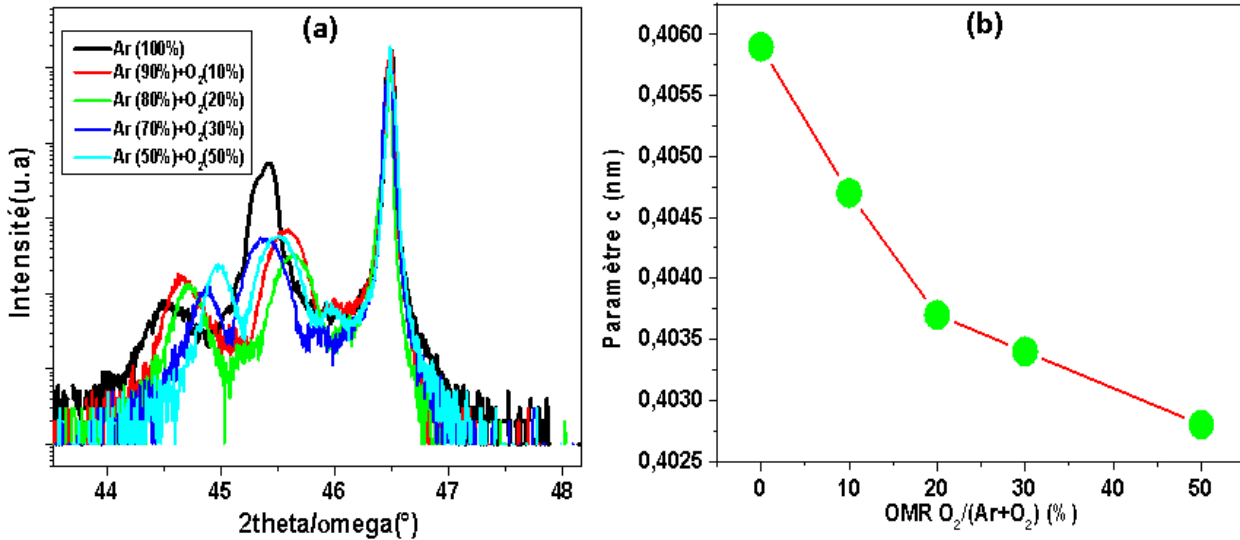


Figure 3.15 : Evolution de la cristallisation des films en fonction de l'ajout de l'oxygène du BTO sur substrat de SRO/STO ( $T_d$  : 650°C, temps de dépôt : 3h45min).

On observe que, avec ou sans ajout d'oxygène, le BTO est cristallin avec une orientation préférentielle suivant l'orientation 002. L'augmentation de la proportion d'oxygène dans le mélange décale les pics vers les angles élevés, ce qui correspond à des paramètres de maille hors plan plus petits. Les valeurs des paramètres de maille diminuent de 4,059 Å - 4,047 Å - 4,037 Å - 4,034 Å et 4,028 Å respectivement en fonction de l'ajout d'oxygène.

Les diagrammes de la figure 3.16-a présentent un grossissement autour des pics 002 du BTO. Ces courbes ne correspondent pas toutes à une même épaisseur. Pour mieux visualiser l'influence de l'ajout d'oxygène, nous avons tracé l'évolution du paramètre de maille hors plan  $c$  en fonction de l'OMR (figure 3.16-b). Cette figure montre une diminution du paramètre  $c$  par rapport à l'ajout de l'oxygène dans le mélange gazeux. De 0% à 10%, on observe que les paramètres de mailles sont supérieurs au matériau massif (4,038 Å) sans doute dû à une contrainte de compression dans le plan. Pour 20% d'ajout on se rapproche du matériau massif. Et à partir de 30 %, les valeurs deviennent plus faibles que la valeur du matériau massif. Ceci est peut-être dû à une relaxation de la contrainte élastique dans le plan. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature [36-37].



**Figure 3.16 : a) Données XRD hors plan suivant [001] des films BTO en fonction de l'ajout d'oxygène, b) Calcul du paramètre c des films BTO en fonction de l'ajout d'oxygène.**

Par rapport à ces données XRD, une première explication est peut-être dû à une variation du nombre de lacunes d'oxygènes avec le taux d'oxygène. Cependant, comme les dépôts ont été faits pendant la même durée, il pourrait y avoir une deuxième raison à cette variation, liée au fait que les films n'ont la même épaisseur. Pour des couches épaisses, on peut observer une relaxation du paramètre de maille comme on le verra dans le paragraphe suivant avec l'influence de l'épaisseur. En effet, la vitesse de dépôt dépend non seulement de la pression mais aussi de la composition du mélange gazeux. Dans la suite de notre travail, nous avons choisi de fixer la proportion relative d'oxygène à 20% et donc celle d'argon à 80%, afin d'éviter la formation de lacunes d'oxygène tout en gardant un rendement de pulvérisation élevé. D'ailleurs, en se référant à la littérature [38-40], ce mélange est le plus largement utilisé pour la réalisation de dépôts de BTO par pulvérisation cathodique.

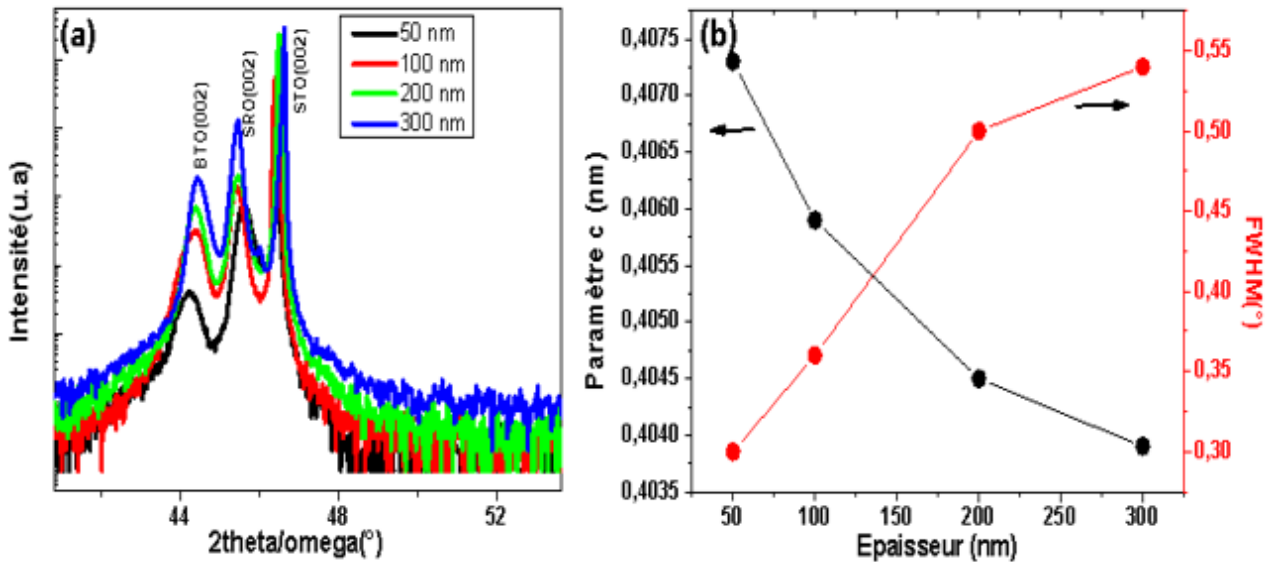
### III.3.2.1.4- Influence de l'épaisseur

A partir des études précédentes, nous pouvons redéfinir notre condition standard de dépôts de couches de BTO par pulvérisation cathodique. Ces paramètres sont donnés dans le tableau 3.8. Ces conditions de croissance de BTO par pulvérisation cathodique ont été celles utilisées dans toute la suite de nos travaux, elles correspondent à une vitesse de croissance de 1,34 nm/min.

BTO	
<b>Gaz</b>	Ar (80%) + O <sub>2</sub> (20%)
<b>Pression</b>	2 Pa
<b>Puissance RF</b>	90 W
<b>Température</b>	650°C
<b>Distance Cible-substrat</b>	~7 cm

**Tableau 3.8 : Conditions de dépôt optimales par pulvérisation cathodique du BaTiO<sub>3</sub>**

Dans le cadre de ces conditions standards ainsi définies, nous avons réalisé une série de dépôts à différentes épaisseurs comprises entre 50 et 300 nm (durée de dépôt variant entre 38 mn et 3h45). Les substrats SRO/STO utilisés ont les mêmes caractéristiques que précédemment. La figure 3.17-a présente les diagrammes de diffraction X des couches élaborées : on observe une augmentation de l'intensité des raies de diffraction avec l'épaisseur des couches. L'intensité des raies du BTO orienté (002) passent par un maximum pour des épaisseurs intermédiaires de 100 nm et 200 nm. Cette évolution significative de l'intensité des raies (001) avec l'épaisseur a aussi été observée par certains auteurs qui notent un net accroissement pour les films les plus épais [41].

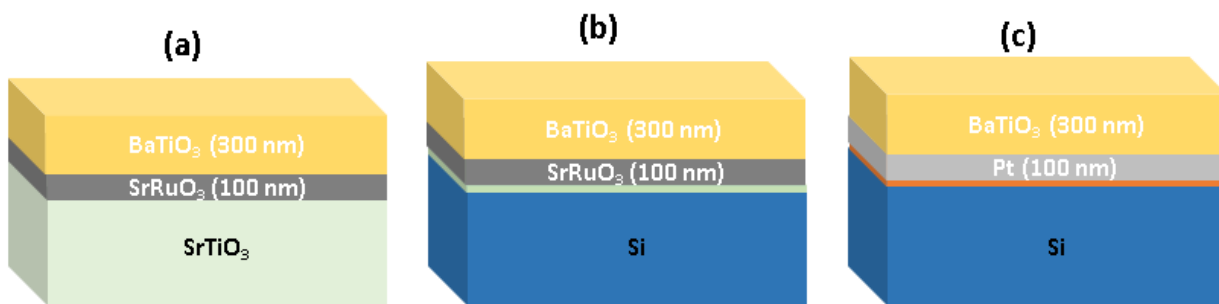


**Figure 3.17 : a) Diagrammes de diffraction de rayons X de films BaTiO<sub>3</sub> en fonction de l'épaisseur, b) Dépendance du paramètre de maille c et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction de leur épaisseur**

Le paramètre de maille hors plan perpendiculaire à la surface (axe c) des films BaTiO<sub>3</sub> a été calculé à partir de l'angle de Bragg  $\theta$  du BaTiO<sub>3</sub> 002, et tracé en fonction de l'épaisseur (Fig. 3.17-b). Le paramètre c diminue progressivement en fonction de l'épaisseur de 4,073 Å à 4,039 Å, valeur du massif (4,038 Å). Le matériau BTO est initialement contraint en compression sur SRO dans le plan (et donc extension du paramètre c), la contrainte élastique est progressivement relaxée avec l'épaisseur. Nous avons aussi mesuré des courbes de la largeur à mi-hauteur à partir des diagrammes 2 $\theta$ / $\omega$  dont ont été tirées les valeurs de FWHM. Ces valeurs de la largeur à mi-hauteur des diagrammes ont été mesurées pour les pics de diffraction BaTiO<sub>3</sub> (002). Elles ont également été tracées en fonction de l'épaisseur (Fig. 3.17-b). Dans le cas d'une épaisseur inférieure à 50 nm, la valeur de FWHM était aussi faible que 0,3 °. Cependant, une augmentation de la valeur de FWHM a été observée lorsque l'épaisseur augmente. Cette courbe en fonction l'épaisseur traduit bien l'évolution de la taille des grains dans la direction hors du plan en fonction de l'épaisseur. Durant nos travaux de thèse, des épaisseurs de 300 nm seront couramment réalisées, en particulier lors de la fabrication de structures MEMS.

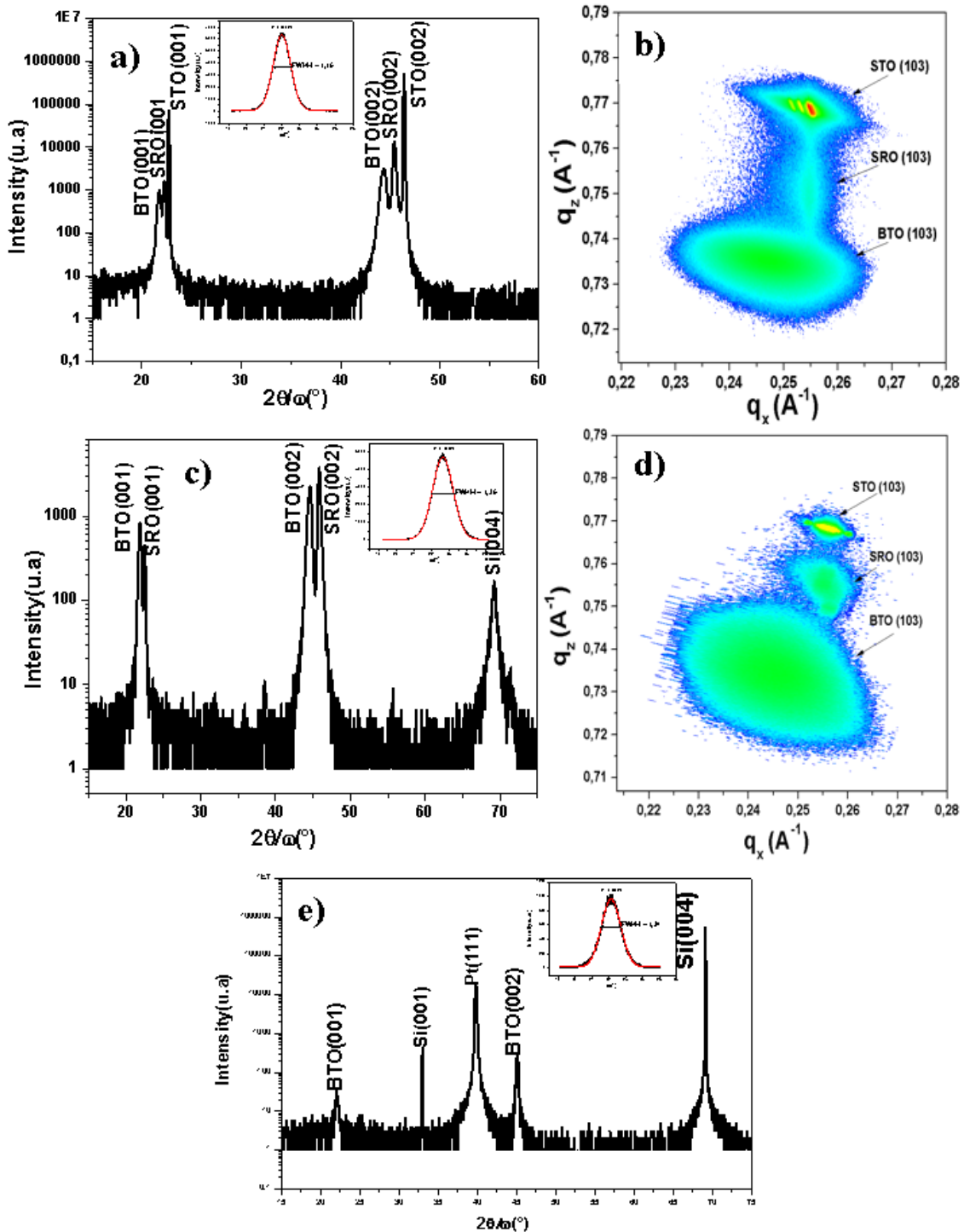
### **III.3.2.1.5- Croissance BTO sur substrats de silicium avec 2 types d'électrode inférieure**

Après avoir déterminé des conditions optimales de croissance de films cristallins de BTO sur le système de référence STO/SRO, nous avons réalisé des dépôts de BTO sur des structures SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. L'objectif est de retrouver pour le BTO des propriétés structurales de qualité similaire à celles observées sur la structure de référence. Nous avons réalisé 3 séries d'échantillons comme représentées sur la figure 3.18, identiques à ceux fabriqués avec le PZT et précédemment présentés. Pour les 2 premiers échantillons (a et b), une électrode inférieure de SRO d'épaisseur 100 nm a d'abord été déposée par pulvérisation cathodique sur un substrat STO [001] d'une part et sur un template de STO de 20 nm épitaxié sur Si [001]. La croissance initiale de la couche de STO sur Si a été réalisée par épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE), dans des conditions de croissance détaillées dans les références [1-2]. Pour l'échantillon c, une électrode inférieure de platine de 100 nm d'épaisseur a été déposée à température ambiante par pulvérisation cathodique sur Si [001] avec une couche mince d'accroche de TiO<sub>2</sub> (10 nm d'épaisseur) afin d'assurer une croissance 2D et une meilleure adhérence du platine sur le substrat Si.



**Figure 3.18 : Schéma des structures des différents échantillons : a) BTO/SRO/STO, b) BTO/SRO/STO/Si et c) BTO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si**

Des dépôts de BTO d'épaisseur 300 nm ont ensuite été réalisés simultanément sur tous les substrats par pulvérisation cathodique. Après dépôt, un recuit rapide a été réalisé à 650°C pendant 3 minutes sous oxygène afin de réduire les lacunes d'oxygène dans les films de BTO et d'améliorer la qualité cristalline des films, évaluée et comparée pour les différents échantillons par diffraction X (figure 3.19).



**Figure 3.19 : Diagrammes de diffraction des rayons X des films BaTiO<sub>3</sub> en fonction des substrats : a)- b) scan  $2\theta/\omega$  et cartographie (RSM) du BTO (103) sur SRO/STO, c)-d) scan  $2\theta/\omega$  et cartographie (RSM) du BTO (103) sur SRO/STO/Si et e) scan  $2\theta/\omega$  du BTO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si**

Les diagrammes  $2\theta/\omega$  et les cartographies (RSM) vont nous donner des informations sur les paramètres de maille hors plan pour les structures SRO/STO, SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Sur chaque figure des diagrammes  $2\theta/\omega$  a été insérées les courbes de la largeur à mi-hauteur du BTO [002] à partir des diagrammes  $\omega$  qui nous donne une information sur la mosaïcité des films. Tous les diagrammes  $2\theta/\omega$  indiquent une cristallisation du film selon les directions

préférentielles [001] (axe *c* parallèle à la direction de croissance) du BTO, il n'y a pas de pics correspondants à la formation de phases secondaires. La phase pérovskite formée correspond à la structure quadratique du BTO. Les valeurs du paramètre hors-plan *c* du BTO sont égales à 4,082 Å, 4,064 Å et 4,026 Å respectivement pour les structures BTO/SRO/STO, BTO/SRO/STO/Si et BTO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Pour les deux premières structures à base d'électrode SRO/STO, les valeurs du paramètre *c* sont légèrement supérieures à la valeur du matériau massif (4,038Å). Cette expansion de l'axe *c* peut être reliée à la contrainte en compression exercée par la structure sous-jacente, et / ou à la présence de lacunes d'oxygène dans les films de BTO. La relaxation de la contrainte présente la même variation que ce qui avait été observé avec les films de PZT et est plus marquée sur la structure Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. A partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des courbes « rocking curve » (voir inserts sur les figures 3.19 a, c et e), la mosaïcité mesurée pour les différents échantillons varie entre 1,16° et 1,36°. Ces valeurs restent notables, leur ordre de grandeur voisine traduit une similitude dans la désorientation cristalline des différents dépôts. Les cartographies de l'espace réciproque (figure 3.19 b et d) selon le plan de réflexion (103) (seules les cartographies de l'espace réciproque du BTO/SRO/STO et BTO/SRO/STO/Si sont représentées ici) révèlent l'épitaxie des films BTO sur les substrats STO/Si et STO. Sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, la courbe RSM n'a pas été mesurée car la couche de BTO est texturée et non épitaxiée. Ces mesures RSM montrent également que la relaxation des films BTO augmente entre le substrat SRO/STO et SRO/STO/Si, confirmant les mesures du paramètre de maille hors plan. Les mesures RSM permettent de calculer les paramètres dans le plan et ainsi d'estimer les ratios *c/a* des différents films de BTO : le ratio *c/a* est égal à 1,013 (*c* = 4,081 Å et *a* = 4,027Å) pour le dépôt de BTO sur SRO/STO et 1,009 (*c* = 4,064 Å et *a* = 4,025 Å) pour le dépôt sur SRO/STO/Si, confirmant la structure quadratique de ces deux films. Tout comme le PZT, la variation des paramètres de maille et de mosaïcité du BTO sur les trois structures peuvent être liée à différents facteurs, comme le désaccord de maille (mais faible ici entre les structures BTO/SRO/STO et BTO/SRO/STO/Si), la différence de dilatation thermique ainsi que le caractère épitaxié ou texturé des films. On rappelle que  $\alpha_{\text{STO}} \sim 9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$   $\alpha_{\text{BTO}} \sim 10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  and  $\alpha_{\text{Si}} \sim 2.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Donc sur la première structure (BTO/SRO/STO), le désaccord de dilatation thermique est presque négligeable puisque les coefficients des couches pérovskites sont similaires. Et sur substrat de silicium, le coefficient de dilatation thermique du BTO est trois fois plus grand que celui du silicium. Entre les structures BTO/SRO/STO et BTO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, la diminution du paramètre de maille peut être due à la présence ou non d'épitaxie entre les couches.

### III.3.2.1.6- Résumé sur les propriétés structurales des films du BTO

La croissance de films cristallins de BTO sur les différentes structures substrat – électrode a été réalisée avec succès et des conditions optimales de dépôt du BTO par pulvérisation cathodique ont été déterminées. Nous avons aussi montré qu'il était possible d'intégrer des couches cristallines de BTO sur silicium pour de futurs composants de la microélectronique. L'analyse structurale des différents échantillons étudiés nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ La température minimale du substrat pour favoriser une bonne cristallisation se situe autour de 650°C pour les films minces du BTO.
- ✓ Une pression totale de pulvérisation élevée ainsi qu'un faible pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux sont favorables pour obtenir des couches de qualité cristalline élevée.



### III.3.3-Croissance du BiFeO<sub>3</sub> par sol-gel

#### III.3.3.1- Optimisation et caractérisation structurale du BiFeO<sub>3</sub>

La ferrite de bismuth est un oxyde de fer et de bismuth de formule BiFeO<sub>3</sub>, souvent abrégée en BFO. Ce composé est multiferroïque, c'est-à-dire qu'il présente en particulier des propriétés ferroélectrique et ferromagnétique. De la température ambiante jusqu'à 825°C, le BFO est cristallin dans une phase appelée alpha ( $\alpha$ ). Il présente une maille rhomboédrique à température ambiante, mais il est souvent décrit comme une structure pérovskite déformée avec une maille pseudo-cubique de paramètres  $a_{ps} = 3,9684 \text{ \AA}$ . Elle peut également être représentée dans une maille hexagonale, où la direction  $[001]_{\text{hexa}}$  est parallèle à l'axe  $[111]_{ps}$ . Dans cette structure, ses meilleures propriétés ferroélectriques sont obtenues lorsque la polarisation ferroélectrique se développe le long de la direction  $[111]_{ps}$ .

Il existe une éventuelle relation d'épitaxie entre les couches par exemple entre le platine (avec un paramètre de maille  $a_{pc} = 3,9242 \text{ \AA}$ ) et le BFO avec un désaccord de maille de 1,2 %. Entre SRO (3,93 Å) et BFO le désaccord de maille est de 1 %, ce qui se réduit par une relation d'épitaxie possible entre les couches. Plusieurs méthodes de dépôt peuvent être utilisées pour la croissance de films minces de BiFeO<sub>3</sub> (BFO) : dépôt par ablation laser [42-43], pulvérisation cathodique magnétron [44-45], sol-gel [46-47], épitaxie par jet moléculaire (MBE) [48] et dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [49]. Parmi ces techniques, la méthode sol-gel apparaît comme un moyen simple, efficace et peu onéreux d'élaborer des films minces de BFO. Elle permet de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces avec une bonne homogénéité chimique et un bon contrôle de la stœchiométrie [50-51]. Cependant, il existe peu d'informations sur le dépôt de films BFO par sol-gel en comparaison à d'autres techniques de dépôt comme la pulvérisation cathodique magnétron et l'ablation laser. Un inconvénient de la méthode sol-gel est lié en effet à la formation de phases secondaires impures dans les films minces de BFO [52]. Comme expliqué dans le chapitre I, la synthèse du matériau BiFeO<sub>3</sub> est faite à partir d'oxydes de fer et de bismuth, et peut, dans certaines conditions de température (calcination ou cristallisation) se décomposer à nouveau selon la réaction suivante :



La solution sol-gel que nous avons utilisée est une solution commerciale de Mitsubishi Materials Corporation : 10wt% BiFe(110/100), lot# BiFe14L28-2, quantité 100 ml. Cette solution contient des oxydes de bismuth et de fer dilués dans du 1-butanol avec 10% d'excès de Bismuth afin de compenser sa perte lors du traitement thermique post étalement. Une étude de l'influence des paramètres de dépôts a été faite afin de déterminer les conditions optimales de cristallisation. L'objectif est de pouvoir élaborer des films minces de BFO sur substrat de silicium recouvert de platine pour la fabrication des structures MEMS. Nous avons commencé par optimiser les pérovskites sur un premier substrat de référence STO. Mais les premiers essais sur le système SRO/STO ont montré, en diffraction RX, une superposition des raies cristallines du BFO et SRO qui ne facilitait pas l'optimisation du BFO directement sur ce substrat de référence. D'où notre choix d'optimisation directement sur le système Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Après optimisation sur ce système, des dépôts sur les autres structures (SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> et SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/Si) ont été effectués. Les dépôts des électrodes inférieures ainsi que des couches tampons ont été faits dans les conditions standards déjà décrites précédemment.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la croissance des films minces, tels que les températures de séchage, de calcination et de cristallisation ainsi que les gaz utilisés durant le recuit. Notre étude s'intéressera particulièrement à l'influence du substrat et de la température de recuit. Une recherche bibliographique [53-55] a été faite afin de choisir les valeurs des paramètres de cristallisation (tableau 3.9). Nous avons ensuite modifié le mode opératoire par voie sol-gel par rapport à la littérature pour l'adapter à nos machines. Premièrement, l'accélération est un paramètre important, concernant le processus de diffusion de la solution. Nous avons testé au début, différentes vitesses de rotation mais, à de faibles vitesses (entre 500 rpm/s et 2000 rpm/s), la solution ne s'étalait pas totalement sur la surface du substrat. Une vitesse plus élevée (à partir de 3000 rpm/s) a alors été retenue pour l'étalement total de la solution sur la structure. Par la suite, une vitesse de rotation de 3000 rpm/s a été choisie comme procédure standard. Après chaque étalement par centrifugation, la solution qui contient les précurseurs a été séchée sur une plaque chauffante pour différentes températures (voir le tableau ci-dessous). Un post-recuit a été effectué après chaque cycle de dépôt à 650 °C sous oxygène ou azote pendant 5 minutes.

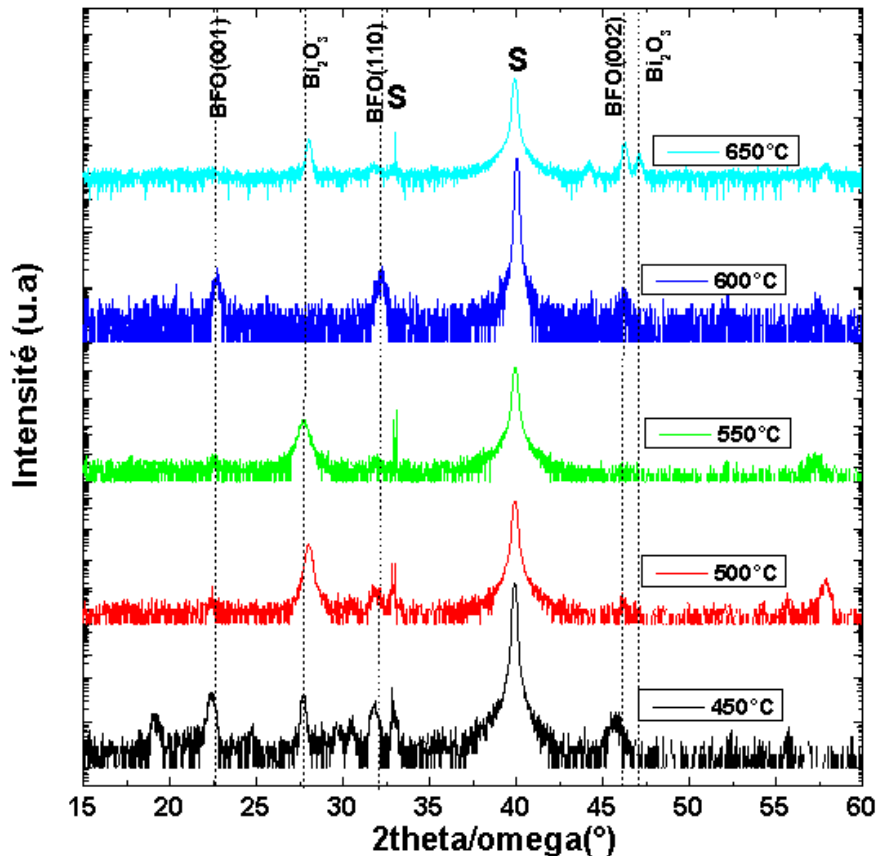
Vitesse de rotation (rpm)	3000	3000	3500
Temps (s)	30	30	20
<b>Séchage (°C)</b>	240	150	150
Temps (min)	3	1	5
<b>Calcination (°C)</b>	350	400	350
Temps (min)	10	2	10
Recuit (°C)	450 à 650	450 à 650	450 à 650
Gaz pour le recuit (RTA)	N <sub>2</sub> ou O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> ou O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> ou O <sub>2</sub>
N° d'identification des paramètres de dépôt	1	2	3
Références	[53]	[54]	[55]

**Tableau 3.9 : conditions de dépôt du BiFeO<sub>3</sub> retenues**

Toutes ces conditions de dépôt ont été testées sur les différentes structures électrode inférieure /substrat mais seules les conditions de dépôt notées 1 et 2 dans le tableau ont conduit à l'obtention de films cristallins. Sinon des films amorphes ont été obtenus. En utilisant ces deux paramètres, la diffraction des rayons X a révélé la même structure cristalline des films. En conséquence, seuls les résultats issus du paramètre n°2 seront présentés ici.

### III.3.3.1.1-Influence de la température de recuit pour la cristallisation

Après le choix des conditions du recuit de calcination des films BFO, l'étape suivante la plus délicate correspond au recuit de cristallisation à une certaine température. Cette température de cristallisation est un paramètre crucial. Les dépôts ont été réalisés couche par couche sur une structure Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si en utilisant un étalement par centrifugation dans les conditions notées 2. Le processus de dépôt couche par couche a été répété quatre fois jusqu'à obtention de l'épaisseur souhaitée (250 nm). Les films ont alors subi des recuits avec le four RTA pendant 5 minutes sous N<sub>2</sub> à des températures variant entre 450° et 600 ° C. Les résultats de l'analyse des films par diffraction X (diagrammes 2θ/ω) est présentée sur la figure 3.20.



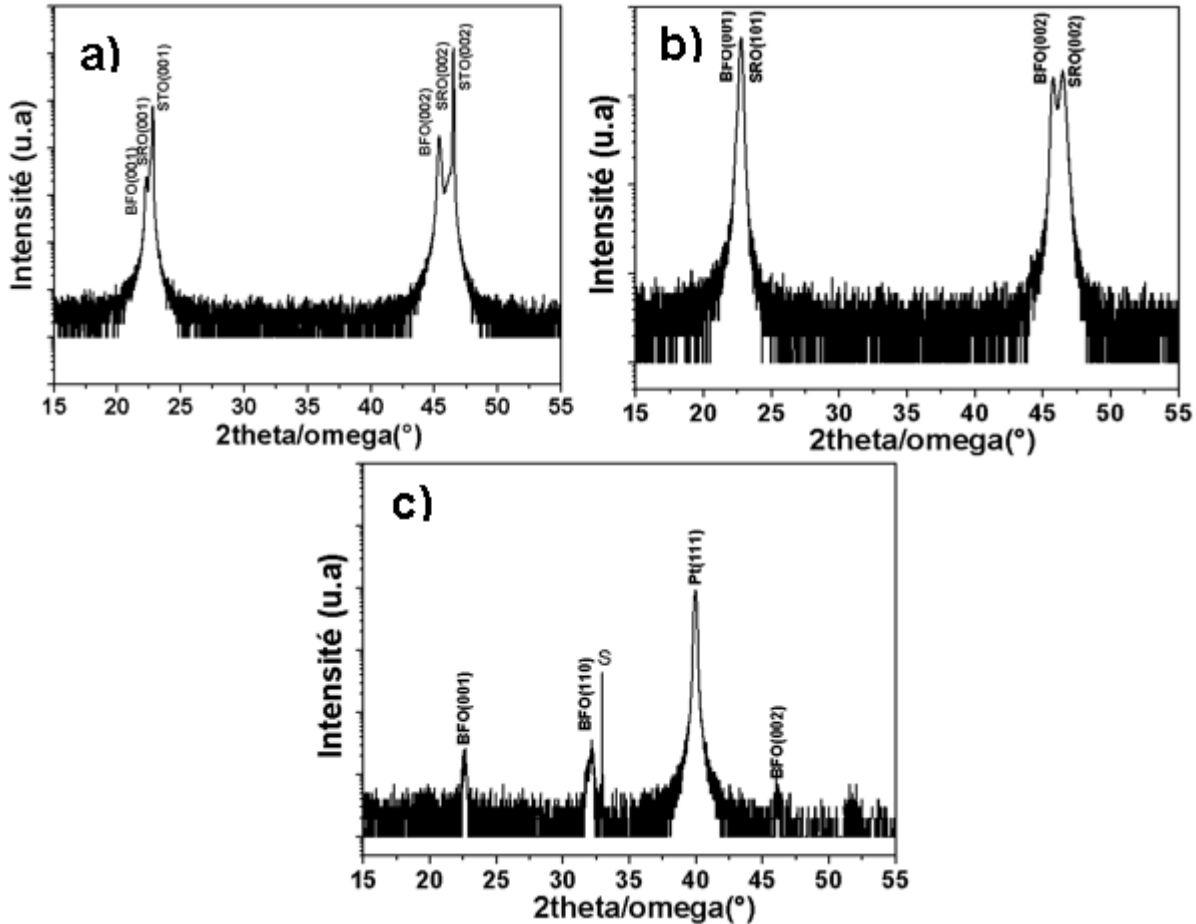
**Figure 3.20 : Diffractogrammes des rayons X de films BFO en fonction de la température de cristallisation sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si**

L'analyse de ces résultats indique la présence de plusieurs pics de diffraction selon des orientations cristallines différentes. On observe que, seul le recuit effectué à 600 °C conduit à l'observation des orientations cristallines suivant [001], [110] et [002] du BFO, caractéristiques de la structure pérovskite. Aucune phase secondaire n'est observée à cette température de recuit. Au contraire, pour les autres températures, on observe des phases secondaires du BFO (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ceci est probablement lié à un excès de bismuth dans la solution initiale de BFO. Ces obtenus résultats avec un recuit à 600°C sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [56-58]. Pour la température de cristallisation de 600°C, le paramètre de maille hors plan calculé est de 3,9958 Å, légèrement plus grand que la valeur correspondant au matériau massif ( $a_{ps} = 3,9684$  Å). Ce paramètre de maille correspond à la structure pérovskite déformée, en l'occurrence une maille

pseudo cubique. Une température de cristallisation de 600°C pendant 5 minutes sous N<sub>2</sub> a donc été retenue.

### III.3.3.1.2-Croissance sur les autres templates

Sur ces substrats, le processus de dépôt couche par couche a été répété pendant 8 fois jusqu'à obtenir des films de 500 nm d'épaisseur. La qualité cristalline des films a été analysée par diffraction X en mode 2θ/ω. La figure 3.21 présente les diagrammes correspondant aux substrats.



**Figure 3.21 : Diffractogrammes des rayons X de la croissance de BFO sur des substrats a) SRO/STO, b) SRO/STO/Si et c) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si**

L'analyse de la figure indique que les couches sont cristallines pour l'ensemble des structures étudiées avec les orientations préférentielles 001 et 002 du BFO sur les structures SRO/STO et SRO/STO/Si puis 001, 110 et 002 sur Pt/TiO<sub>2</sub>/Si. On observe que sur les substrats ayant SRO/STO comme couches tampons, le BFO est épitaxié suivant les orientations 001, contrairement au substrat Si recouvert de platine sur lequel le BFO est polyorienté. On observe également sur les deux premiers diagrammes les pics du BFO et SRO confondus à cause de leurs paramètres de maille très proches, mais aussi car les deux matériaux ont une même symétrie pseudo cubique, comme indiqué dans la référence [59]. Ce phénomène de recouvrement de pics a déjà été observé par certains auteurs [60-61]. Nous avons aussi étudié la morphologie de surface de ces différents échantillons par AFM (figure 3.22).

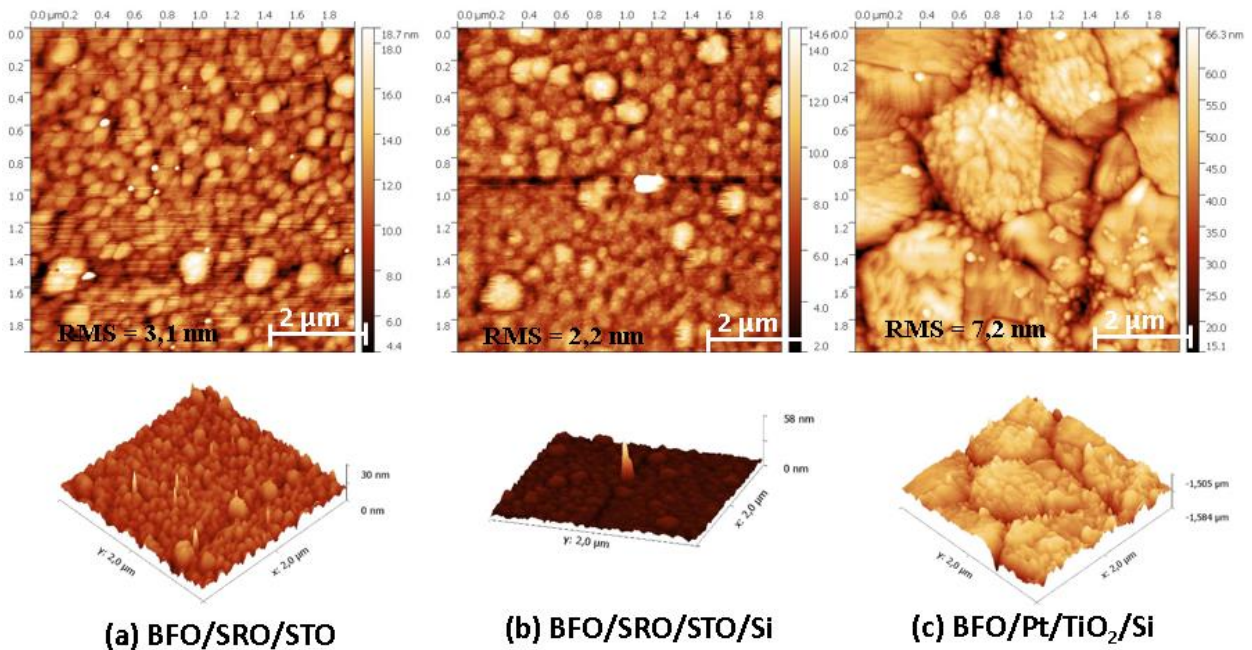


Figure 3.22 : Images AFM en mode tapping des dépôts de BFO en fonction des substrats

Les images AFM montrent des topologies différentes (Figure 3.22). Des grains de taille moyenne (55 nm) avec des rugosités moyennes (RMS) entre 3,1 et 2,2 nm ont été obtenus respectivement sur les structures SRO/STO et SRO/STO/Si. Ces valeurs restent homogènes avec celles trouvées pour les films PZT et BTO. Pour le dépôt de BFO sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, on observe une augmentation de la rugosité, d'environ 7,2 nm, avec présence de gros grains de taille moyenne d'environ 150 nm séparés par des joints de grains.

Les conditions de dépôt de BFO par sol-gel n'ont pas pu être totalement optimisées car ne présentant pas des propriétés structurales prometteuses sur substrat de silicium recouvert de platine. Ce matériau ne sera donc pas utilisé lors de la fabrication des structures MEMS. Les caractérisations électriques seront néanmoins présentées dans le chapitre suivant pour observer le comportement des films.

### III.3.3.1.3- Résumé sur les propriétés structurales des films du BFO

L'élaboration des films de BFO par sol-gel nécessite un grand nombre d'études et l'optimisation complète des conditions de croissance n'a pu être menée. Cependant les conclusions essentielles suivantes peuvent être données :

- ✓ On observe dans de nombreux cas la formation d'une phase secondaire de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dû vraisemblablement à un excès de bismuth dans la solution sol-gel.
- ✓ Il est possible d'obtenir l'intégration d'un oxyde cristallin de BFO sur Silicium à une température de cristallisation de 600°C.

### III.3.4-Croissance de l'AlN par pulvérisation cathodique réactive

Le nitrure d'aluminium (AlN) fait partie des candidats de matériaux sans plomb les plus prometteurs pour la récupération d'énergie. L'AlN possède deux structures cristallographiques : une structure de type wurtzite (maille hexagonale) et une structure de type Zinc Blende (maille cubique face centrée). Il présente des coefficients piézoélectriques importants dans sa structure de type wurtzite qui est thermodynamiquement stable, avec des paramètres de maille  $a = 3,112 \text{ \AA}$  et  $c = 4,9792 \text{ \AA}$ . L'axe  $c$  est l'axe piézoélectrique et devra être orienté orthogonalement par rapport au substrat en vue de nos applications. Avec ces paramètres de mailles, on peut noter qu'il existe d'éventuelles relations d'épitaxie entre les couches par exemple entre le Pt et l'AlN. Comme mentionné précédemment, l'AlN peut se cristalliser soit cubique ou hexagonal, donc on pourra distinguer entre les deux structures à partir des diagrammes X. L'électrode inférieure de platine, orientée suivant la direction [111], pourra favoriser la croissance de l'AlN dans la phase hexagonale. Il existe différentes méthodes de dépôt pour la croissance de couches AlN : dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [62-63], dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma (PECVD) [64-65], dépôt par ablation laser [66-67], dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD) [68], dépôt par pulvérisation cathodique réactive [69-71] et épitaxie par jet moléculaire [72]. Parmi ces différentes méthodes de dépôt, la pulvérisation cathodique réactive a l'avantage d'être polyvalente, d'avoir un coût relativement faible et d'être, une méthode bien appropriée au dépôt de nitrure d'aluminium à basse température, donnant une surface peu rugueuse.

Ce dernier paragraphe est consacré à l'étude de la croissance du nitrure d'aluminium (AlN) déposé par pulvérisation cathodique réactive : la caractérisation structurale des couches déposées sera faite par diffraction X pour identifier la nature cristalline, les différentes phases et leurs orientations. Des études complémentaires par AFM permettront d'avoir des informations sur la morphologie de surface de ces couches.

#### III.3.4.1- Optimisation et caractérisations structurales de l'AlN

Les propriétés piézoélectriques des couches minces de nitrure d'aluminium sont liées aux caractéristiques cristallines du matériau (distribution des orientations préférentielles des cristallites) et à la morphologie des interfaces. Il a été montré en particulier qu'on observe un effet piézoélectrique maximal du nitrure d'aluminium lorsque l'ensemble des cristallites de la couche présente une orientation préférentielle unique de direction  $c$  [73]. Notre objectif a donc été de déterminer des conditions optimales de dépôt de films minces de nitrure d'aluminium (AlN) par pulvérisation cathodique réactive, favorisant la formation de films cristallins texturés suivant l'orientation [001]. A partir des résultats de la littérature, nous avons privilégié l'étude de dépôts de films minces d'AlN sur des structures Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Des dépôts préliminaires sur ce substrat se sont avérés infructueux : nous avons en effet observé par diffraction RX l'apparition d'alumine cristallisée par analyse X. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la diffusion d'oxygène depuis le TiO<sub>2</sub> à travers le Pt qui vient réagir avec l'aluminium venant se déposer. Afin de contourner ce problème, nous avons opté pour une structure de substrat de type Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (la couche d'accroche en titane faisant la même épaisseur que le TiO<sub>2</sub>).

Nous avons principalement étudié l'influence des paramètres suivants :

- la nature du substrat;
- la tension de polarisation du substrat;
- la puissance plasma en mode RF (des essais en mode DC n'ont pas conduit à des résultats concluants);
- la pression de travail dans la chambre de dépôt;
- le rapport Ar / N<sub>2</sub>.

L'analyse de la bibliographie a permis de trouver des conditions de dépôt de l'AlN, dont les paramètres sont donnés dans le tableau 3.9, sous la dénomination « échantillon de référence » [69-71]. L'optimisation a été menée principalement par analyse de diagrammes de diffraction X en modifiant les conditions de dépôt des paramètres de l'échantillon de référence. Le tableau 3.10 présente un résumé des différents échantillons préparés. Tous les dépôts d'AlN ont été réalisés à température ambiante.

Variation par rapport à l'échantillon référence	Echantillon référence	Diminution de pression	Ajout de N <sub>2</sub>	Absence de polarisation DC	Absence de polarisation DC et variation de puissance
Puissance RF (W)	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>400</b>
Polarisation du substrat (V)	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
Pression (Pa)	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>
Ar (%)	<b>80</b>	<b>80</b>	<b>50</b>	<b>80</b>	<b>80</b>
N <sub>2</sub> (%)	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
Temps de dépôt (min)	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
Vitesse de dépôt (nm/min)	<b>13,5</b>	<b>21</b>	<b>14</b>	<b>24</b>	<b>16</b>
Epaisseur (µm)	<b>0,54</b>	<b>0,84</b>	<b>0,56</b>	<b>0,48</b>	<b>0,32</b>

**Tableau 3.10 : premières conditions de dépôt de l'AlN par pulvérisation cathodique réactive**

La figure 3.23 présente le diffractogramme RX de l'échantillon AlN de référence.

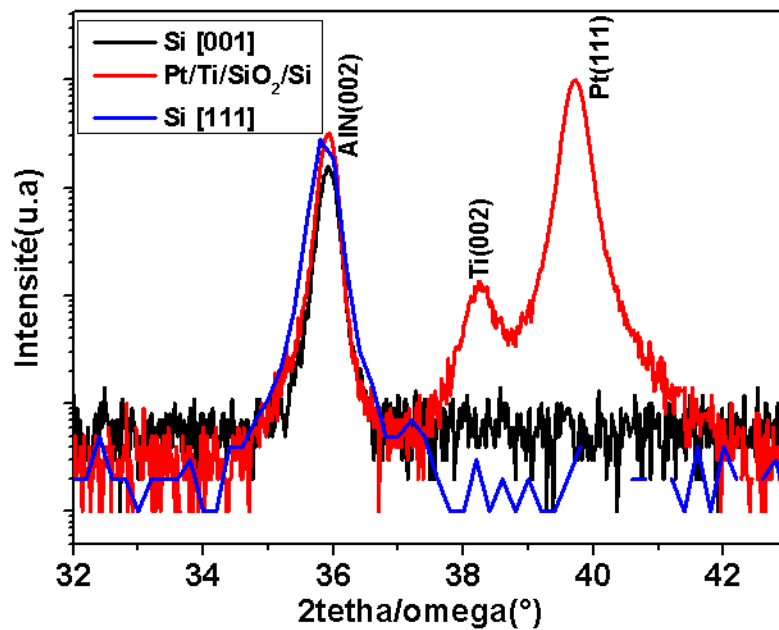


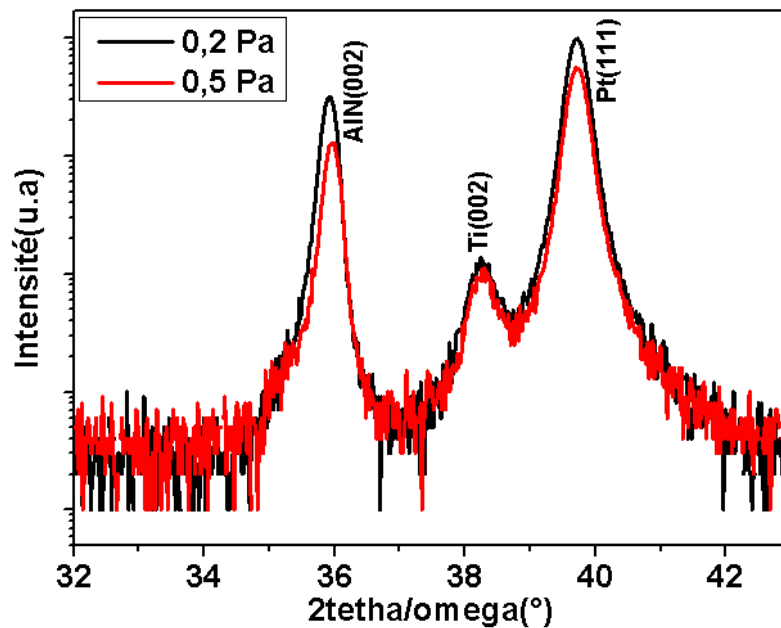
Figure 3.23 : Diagramme de diffraction X de l'AlN sur Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si

L'analyse de la figure indique que la couche d'AlN est cristalline avec une orientation préférentielle [002] de l'AlN. La valeur du paramètre de maille hors-plan  $c$  de l'AlN est égale à 4,99 Å avec une mosaïcité très faible de 0,23°. Ce paramètre de maille est très légèrement supérieur à la valeur du massif (4,9792 Å), ce qui montre qu'il peut encore exister une faible contrainte de compression dans le plan malgré l'épaisseur du film [74].

### III.3.4.2- Influence de la Pression

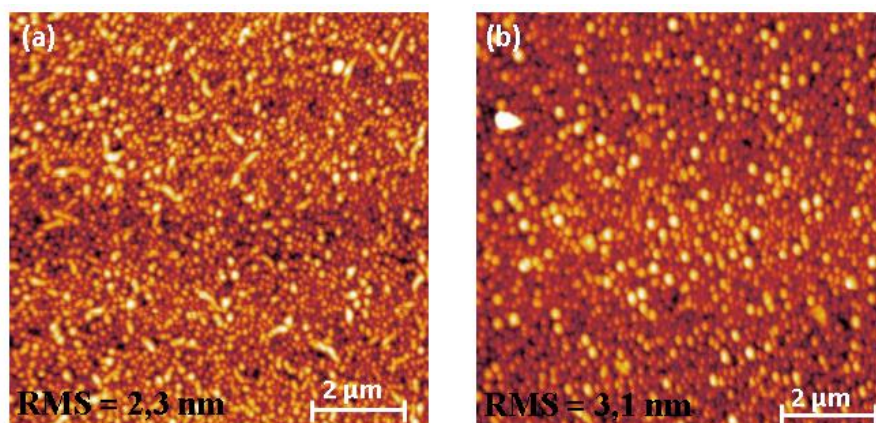
La pression de dépôt peut jouer un rôle important dans l'orientation préférentielle lors de la croissance de films minces d'AlN. A pression élevée, les atomes subissent un plus grand nombre de collisions, leur énergie cinétique diminue et les orientations cristallines 100 et 110 peuvent apparaître de manière plus favorisée [75-76]. Nous avons donc étudié l'influence de la pression. Nous avons pour cela effectué deux dépôts à des valeurs de pression égales à 0,2 et 0,5 Pa en fixant les autres paramètres de croissance aux valeurs suivantes : répartition du gaz plasmagène en argon et azote de 80% et 20%, puissance RF de 500 W, tension de polarisation DC du substrat de 15V. A plus haute pression, nous savons qu'il n'y avait pas de formation d'AlN cristallins conformément à la littérature [77]. La figure 3.24 représente les diagrammes  $2\theta/\omega$  de diffraction X mesurés pour les 2 échantillons : ils sont cristallins avec une orientation privilégiée [002]. Les valeurs du paramètre de maille hors-plan  $c$  de l'AlN sont égales à 4,99 Å et 5 Å respectivement pour les pressions 0,5 Pa et 0,2 Pa. Les mesures de la largeur à mi-hauteur ont donné des mosaïcités de 0,24° (0,5 Pa) et 0,23° (0,2 Pa). Ces valeurs des mosaïcités nous informes également que la qualité cristalline semble être meilleure pour un dépôt à faible pression (0,2 Pa). On observe sur les diagrammes une différence notable de l'intensité des pics qui pourrait correspondre à une dépendance de l'intensité en fonction de l'épaisseur (540 nm et 840 nm respectivement pour les pressions 0,5 Pa et 0,2 Pa).





**Figure 3.24 : Diagramme de diffraction X de dépôts d'AlN sur substrat Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si pour différentes pressions de travail.**

L'augmentation de l'intensité du pic AlN 002 lorsqu'on diminue la pression, peut être liée à l'augmentation de l'énergie cinétique des espèces dans le plasma qui correspond à l'augmentation du libre parcours moyen à basse pression, ce qui favorise une meilleure croissance cristalline des films. En effet, la mobilité des atomes en surface est augmentée. La morphologie des surfaces des deux dépôts d'AlN aux deux valeurs de pression 0,2 et 0,5 Pa a aussi été étudiée par microscopie à force atomique (Figure 3.25). On observe la formation de grains de petite taille (25 nm) avec une rugosité RMS variant de 2,3 nm pour un dépôt à 0,2 Pa à 3,1 nm pour un dépôt à 0,5 Pa.



**Figure 3.25 : Images AFM en mode tapping des dépôts d'AlN en fonction de la pression : a) 0.2 Pa et b) 0.5 Pa**

Ces résultats montrent que les films déposés à plus basse pression présentent une rugosité plus faible que les dépôts effectués à plus haute pression, ce qui est cohérent avec une augmentation de la mobilité des espèces en surface lors du dépôt.

### III.3.4.3- Influence de la composition du mélange gazeux : ajout de N<sub>2</sub>

Nous étudions maintenant l'effet de la composition du mélange gazeux par ajout d'azote sur la croissance de films minces d'AlN afin d'optimiser sa stœchiométrie. Pour cela, nous avons effectué plusieurs séries d'échantillons à différents pourcentages d'azote variant entre 5% et 50%. Les autres paramètres du dépôt ont été fixés aux valeurs suivantes : pression de 0,5 Pa, tension de polarisation DC appliqué au substrat de 15V, puissance RF de 500W. La vitesse de dépôt était d'environ  $13,5 \pm 0,5$  nm/min. Seules deux séries de dépôts correspondant à des proportions Ar (80%)/ N<sub>2</sub> (20%) et Ar (50%)/N<sub>2</sub> (50%) étaient cristallins avec une orientation préférentielle [002] sans présence de phase secondaire (figure 3.26). Pour des concentrations en azote inférieures à 20 %, on n'observe pas la formation d'AlN, certainement car il n'y a pas assez d'ions azote pour réagir avec l'aluminium et former le nitrure.

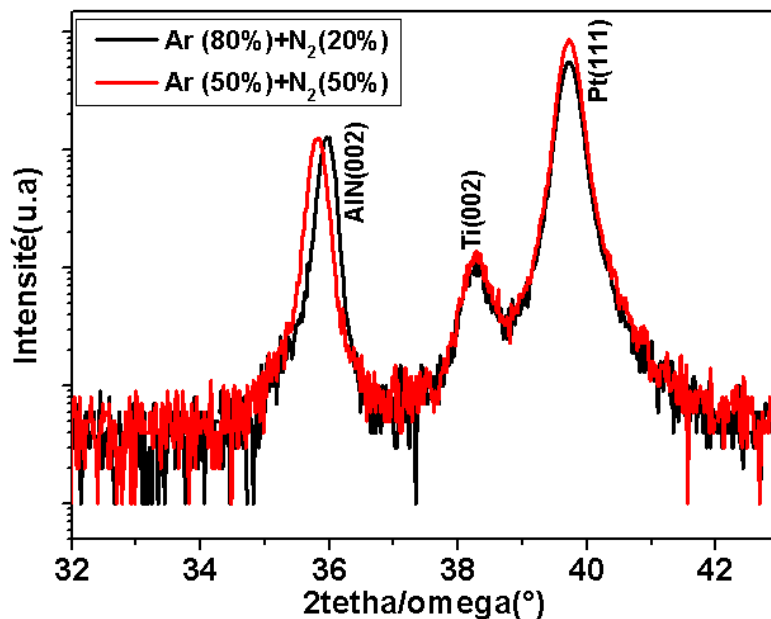


Figure 3.26 : Diffractogrammes des rayons X d'AlN en fonction de l'ajout de N<sub>2</sub>

Les 2 films présentent un caractère cristallin avec une orientation privilégiée dans la direction [002] avec des valeurs du paramètre de maille hors-plan  $c$  de l'AlN qui sont égales à 4,99 Å et 5,01 Å respectivement pour 20% et 50% d'azote. Les mesures de la largeur à mi-hauteur donnent des mosaïcités de  $0,24^\circ$  pour 20% de N<sub>2</sub> et  $0,25^\circ$  pour 50% de N<sub>2</sub>, ce qui montre que la qualité cristalline pourrait être légèrement meilleure pour un dépôt avec la composition de gaz plasmagène Ar (80%)/ N<sub>2</sub> (20%). La figure 3.27 présente les morphologies de surface des couches en fonction de la proportion relative de N<sub>2</sub>, observées par microscopie à force atomique. Les deux images montrent une structure granulaire comparable avec la formation de grains de petite taille (26 nm) et des rugosités RMS égales à 3,1 nm pour la composition Ar (80%)/ N<sub>2</sub> (20%) et 3,6 nm pour la composition Ar (50%)/N<sub>2</sub> (50%).

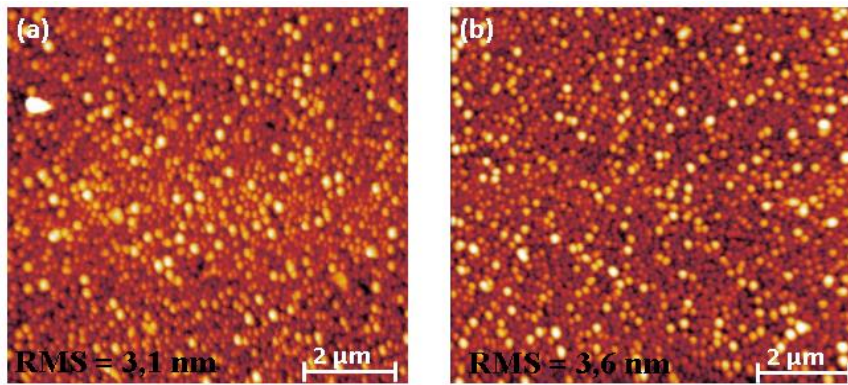


Figure 3.27 : Images AFM en mode tapping des dépôts d'AlN en fonction de la proportion de  $N_2$  : a) 20% et b) 50%.

### III.3.4.4- Influence de la puissance RF

La puissance RF est aussi un paramètre important lors d'un dépôt par pulvérisation cathodique. En particulier, la vitesse de dépôt peut être considérablement modifiée en augmentant la puissance RF. On observe une augmentation d'un ordre de grandeur lorsque la puissance passe de 100 W à 500 W. Nous avons donc étudié l'influence de la puissance RF sur les propriétés structurales de films minces d'AlN pour les deux valeurs de puissance égales à 100 et 500 W. Les autres paramètres de dépôt sont fixés aux valeurs suivantes : une pression de 0.5 Pa, une composition de gaz Ar (80%)/ $N_2$  (20%) et une tension DC appliquée au substrat de 15V. L'analyse des diagrammes de diffraction X (figure 3.28) des films élaborés à différentes puissances montre la présence du pic 002 même à faible puissance. L'intensité du pic devient intense lorsque la puissance augmente car les films sont plus épais à cause d'une vitesse de dépôt plus grande. La position du pic est connue pour être directement liée au paramètre de maille du matériau et donc à la contrainte du film [78]. A partir de ces diagrammes valeurs, nous avons calculé la valeur du paramètre de maille hors-plan c de l'AlN égale à 5 Å pour l'ensemble des puissances. Une contrainte de compression dans le plan est légèrement présente aussi bien pour une puissance de 100 W ou de 500 W alors que les vitesses de dépôt étaient différentes.

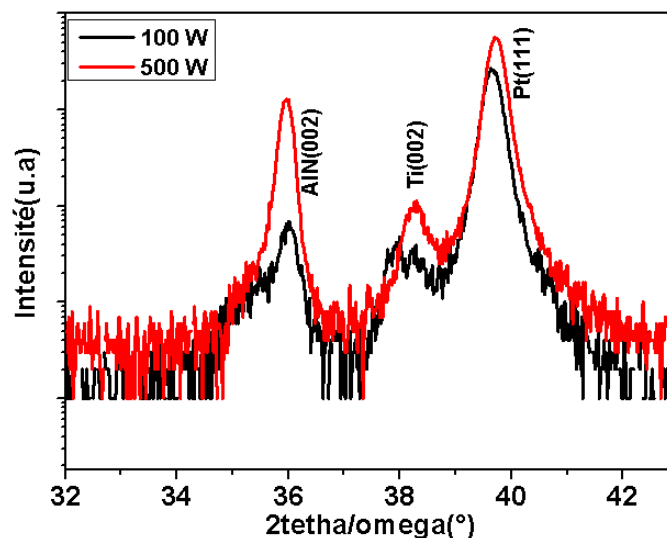
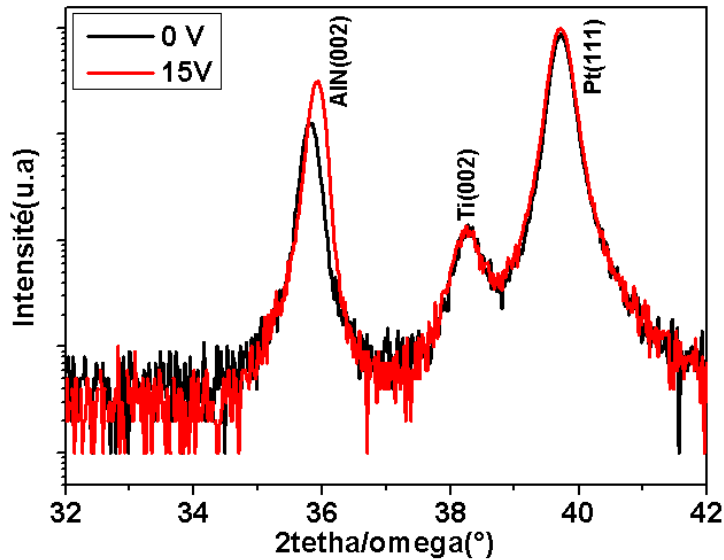


Figure 3.28 : Diffractogrammes des rayons X de films d'AlN en fonction de la puissance RF de dépôt 100 W (90 nm) et 500 W (540 nm).

### III.3.4.5- Influence de la tension de polarisation DC

Finalement, nous avons aussi étudié l'influence de la tension de polarisation (appliquée sur le porte-substrat) sur les propriétés structurales de films minces d'AlN pour deux valeurs de tension appliquée, 0V et 15V. Les autres paramètres du dépôt sont fixés aux valeurs suivantes : une pression de 0.5 Pa, une composition du gaz plasmagène Ar (80%)/N<sub>2</sub> (20%) et une puissance RF de 500 W. Les diagrammes de diffraction X correspondant sont représentés sur la figure 3.29.



**Figure 3.29 : Diagrammes de diffraction X de couches d'AlN en fonction de la tension de polarisation DC appliquée au porte-substrat.**

On observe dans les 2 cas la formation d'AlN cristallin, avec une orientation privilégiée [002]. Pour une puissance RF de 500W, l'application d'une tension de polarisation n'est pas nécessaire. Cependant, l'intensité du pic selon l'orientation [002] de l'AlN varie fortement avec la tension de polarisation DC du porte-substrat. L'application d'une tension DC peut favoriser la cristallisation du film d'AlN. On observe aussi un décalage du paramètre de maille hors plan avec des valeurs qui sont estimées égales à 4,98 Å et 4,99 Å respectivement pour 0V et 15V. On constate que ces valeurs sont quasi similaires à la valeur du massif (4,9792 Å). Les mesures de la largeur à mi-hauteur sont égales à 0,24° pour 15V et 0V.

#### III.3.4.1.6- Résumé sur les propriétés structurales des films d'AlN.

Nous avons montré que, de manière assez indépendante des paramètres de dépôt, il était possible d'obtenir des films cristallins d'AlN d'orientation 002. Toutes les couches déposées présentent la structure hexagonale de l'AlN, structure associée à une réponse piézoélectrique. Aucun pic caractéristique de la phase cubique de l'AlN n'a été observé. Le tableau 3.11 récapitule l'ensemble des résultats obtenus sur les propriétés structurales et morphologique des films d'AlN déposés sur Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si en fonction des paramètres de dépôt.

	Substrat de référence	Basse pression	Ajout élevé de N <sub>2</sub> (50%)	Pas de polarisation DC	Pas de polarisation DC, 400W
<b>Paramètre C (Å)</b>	<b>4,99</b>	<b>5,00</b>	<b>5,01</b>	<b>4,98</b>	<b>4,98</b>
<b>FWHM (°)</b>	<b>0,24</b>	<b>0,234</b>	<b>0,247</b>	<b>0,240</b>	<b>0,241</b>
<b>RMS (nm)</b>	<b>3,1</b>	<b>2,3</b>	<b>3,6</b>	-	-

**Tableau 3.11 : propriétés structurales et morphologiques des films d'AlN en fonction des paramètres de dépôt**

Les conditions optimales que nous pouvons retenir sont listées dans le tableau 3.12 suivant :

AlN	
<b>Gaz</b>	Ar (80%) + N <sub>2</sub> (20%)
<b>Pression</b>	0,5 Pa
<b>Puissance RF</b>	500 W
<b>Température</b>	Ambiante (300K)
<b>Distance cible-substrat</b>	~7 cm
<b>DC bias</b>	15V
<b>Vitesse de dépôt</b>	13,5 nm/min

**Tableau 3.12 : conditions de dépôt optimales pour la croissance des films AlN sur substrat de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si**

### III.4- Dépôt de l'électrode supérieure

Après dépôt des films piézoélectriques sur les structures électrode/ substrat, le dépôt d'une électrode supérieure est réalisé pour obtenir une structure de type MIM (métal-isolant-métal) qui permettra de caractériser les propriétés électriques et piézoélectriques des échantillons. La structure finale réalisée de type Electrode-Piézoélectrique-Electrode (EPE) est représentée sur la figure 3.30. Il est mentionné dans la référence [79] que des électrodes supérieures différentes peuvent conduire à des quantités différentes de charges piégés à l'interface film / électrode supérieurs, ce qui pourra affecter le courant de fuite de la structure MIM et se traduire par des comportements différents des cycles d'hystérésis ferroélectriques. Nous avons donc retenu des électrodes supérieures en Pt et SRO.

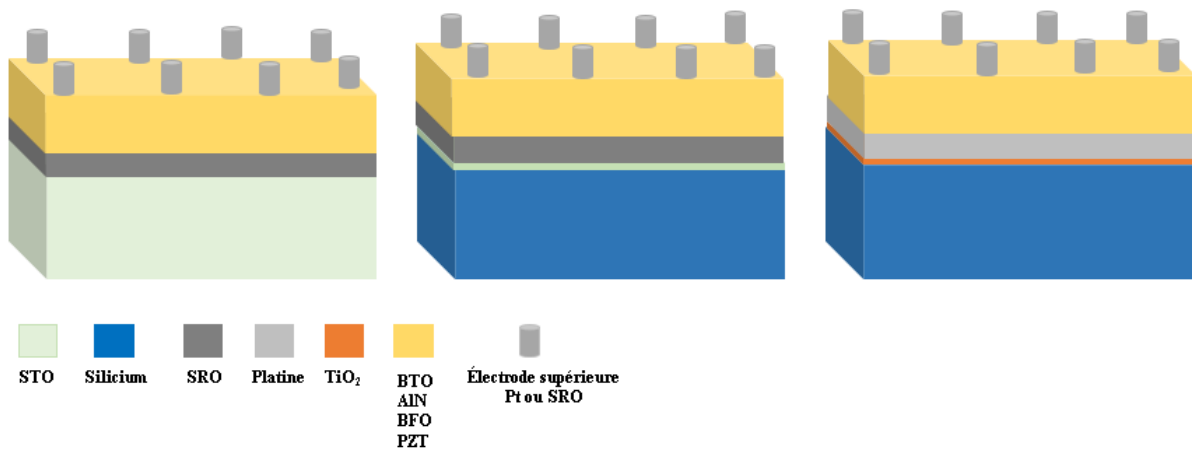


Figure 3.30 : Schéma d'un exemple de structure (EPE)

Dans la suite, nous désignerons cette structure par l'acronyme EPE plutôt que MIM afin de pouvoir distinguer les électrodes en fonction de leur nature (oxyde conducteur ou métal par exemple). Les électrodes supérieures sont toutes déposées par pulvérisation cathodique magnétron RF. Le dépôt des électrodes supérieures de Pt ou SRO ne se fait pas en pleine plaque mais de façon localisée, afin d'obtenir plusieurs électrodes de géométrie prédéfinie, par la technique classique de photolithographie UV/lift-off. Les paramètres de dépôt de Pt en tant qu'électrode supérieure sont identiques à ceux du dépôt de Pt en tant qu'électrode inférieure (cf. tableau 3.3). L'utilisation de résine lors de la phase de photolithographie exige un dépôt de l'électrode supérieure à température ambiante (pour ne pas dégrader et solidifier la résine à température élevée). Ainsi les électrodes supérieures de SRO sont déposées à température ambiante en utilisant les mêmes paramètres de dépôt que ceux d'une électrode inférieure de SRO, suivi d'un recuit RTA à 650°C sous oxygène pendant une minute. Ce recuit permet de cristalliser les électrodes de SRO initialement amorphes juste après dépôt et d'améliorer l'interface entre l'électrode supérieure et le matériau piézoélectrique. Afin de comparer l'influence de la nature de l'électrode supérieure sur les mesures électriques, elles sont déposées successivement sur le même film. Les électrodes de Pt et de SRO ont la même géométrie, le même masque étant utilisé à chaque étape de dépôt. Il s'agit d'un masque ayant des ouvertures dont les diamètres varient entre 2  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Pour chaque électrode supérieure (Pt et SRO), l'épaisseur est identique à celle de l'électrode inférieure (100 nm).

### III.5-Conclusion

Les conditions de dépôt optimales pour les différents matériaux cristallins piézoélectriques de PZT, le BTO et AlN ont pu être déterminées à partir des analyses structurales. En particulier, il a été possible de les intégrer sur silicium pour la fabrication des MEMS. De manière générale, les échantillons sont au niveau de ceux de la littérature, sauf pour BFO. Il est maintenant nécessaire de vérifier que ces matériaux déposés en couches minces ont bien les propriétés piézoélectriques et/ou ferroélectriques attendues.

## Références bibliographiques

- [1] G.Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J-L Maurice, C. Botella, Y. Robach, G. Hollinger, Appl. Phys.Lett. 95 (2009) 062902.
- [2] G Niu, WW Peng, G Saint-Girons, J Penuelas, P Roy, JB Brubach, JL Maurice, G Hollinger, B Vilquin, Thin Solid Films 519, (2011), pp. 5722-5725.
- [3] J.F. Scott, C.A. Paz de Araujo, Ferroelectric memories, (1989), Science, vol. 246, N° 4936, p. 1400-1405.
- [4] A .Sanbri, S. Gariglio, A. Torres Padro, J-M. Triscone, O. Stéphan, J.W. Reiner, and C.H. Ahn, « Enhanced critical temperature in epitaxial ferroelectric PZT thin films on Silicon,» Appl. Lett., vol. 98, (2011), p. 12903.
- [5] Y.S. Kim, J.Y. Jo, D.J. Kim, Y.J. Chang, J. H. Lee, T.W. Noh, T.K. Song, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, S.I. Baik, Y.-W. Kim, and C.U. Chung, “Ferroelectric properties of SRO/BTO/SRO ultrathin film capacitors free from pasSive layers,» Appl. Phys. Lett., vol. 88, (2006), p. 72909.
- [6] H.N. Lee, S.M. Nakhmanson, M.F. Chisholm, H.M. Christen, K.M. Rabe, and D. Vanderbilt, “Suppressed dependence of polarization on epitaxial strain in highly polar ferroelectrics”, Phys. Rev. Lett., vol. 98, no. 21, (2007), pp. 98-101.
- [7] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J.S. Dodge, C.B. Eom, D.H. Blank, and M.R. Beasley, « Structure, phySical properties, and applications of SRO tin films », Rev. Mod. Phys., vol. 84, no. 1, (2012), pp. 253-298.
- [8] C.B. Eom, R.B. Van Dover, J. M. Phillips, D.J. Werder, J.H. Marshall, C.H. Chen, R.J. Cava, R.M. Fleming, and D.K. Fork, “fabrication and properties of epitaxial ferroelectric heterostructures with (SRO) isotropic metallic oxide electrodes”, Appl. Phys. Lett., vol. 63, no. 18, (1993), pp.2570-2572.
- [9] X.D. Wu, S.R. Foltyn, R.C. Dye, Y. Coulter, and R.E. Muenchausen, “Properties of epitaxial SRO thin films”, Appl. Phys. Lett., vol. 62 no. 19, (1993), pp. 2434-2436.
- [10] Q. Liu, “Optimization of Epitaxial ferroelectric PZT thin film capacitor properties”, PhD theSis, Ecole centrale de Lyon, (2014).
- [11] Powder Diffraction File Alphabetical Index: Inorganic Phases, Swathmore (PA): JCPDS, (1986), File N° 33-784.
- [12] Powder Diffraction File Alphabetical Index: Inorganic Phases, Swathmore (PA): JCPDS, (1986), File N° 4-802.

- [13] HWANG, Y.S., PAEK, S.H., PARK, C.S., on the relation between the interface reaction and annealing method of lead-zirconate –titanate thin film on Pt/Ti/Si substrate. *Journal of materials science letters*, N° 14, (1995), p. 1168-1170.
- [14] KONDO, I., YONEYAMA, T., TAKENAKA, O., et al. Formation of high adhesive and pure Pt layers on TiO<sub>2</sub>, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 10, (1992), p. 3456-3459.
- [15] X.-Y. Li, H.-J. Li, Z.-J. Wang, H. Xia, Z.-Y. Xiong, J.-X. Wang, B.-C. Yang, Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering, *Opt. Commun.* 282, (2009), 247–252.
- [16] S.S. Dana, K.F. Etzold, J. Clabes, Crystallization of sol-gel derived lead zirconate titanate thin films, *J. Appl. Phys.* 69, (1991), 4398–4403.
- [17] C. Lee, S. Kawano, T. Itoh, T. Suga, Characteristics of sol-gel derived PZT thin films with lead oxide cover layers and lead titanate interlayers, *J. Mater. Sci.* 31, (1996), 4559–4568
- [18] E. Defay, M. Leberre, B. Semmache, M. Troccaz, Optimisation of RF magnetron sputtering and RTA-crystallisation of Pb (Zr 0.52 Ti 0.48) O<sub>3</sub> thin films by means of the orthogonal array method, *Mater. Sci. Eng. B.* 55, (1998), 123–129.
- [19] G. Velu, D. Remiens, B. Thierry, Ferroelectric properties of PZT thin films prepared by sputtering with stoichiometric Single oxide target: Comparison between conventional and rapid thermal annealing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, (1997), 1749–1755.
- [20] J. H. Kim, S. Hishita, *Journal of Materials Science* 30, (1995), 4645-4650.
- [21] K. Uchino, N. Lee, T. Toba, N. Usuki, H. Aburatani, Y. Ito, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 100, (1992), 1091.
- [22] S. Kim, S. Hishita, Y.M. Kang, S. Baik, Structural characterization of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films grown by sputter deposition on MgO(100), *J. Appl. Phys.* 78, (1995).
- [23] A. Ianculescu, B. Despax, V. Bley, T. Lebey, R. Gavrilă, N. Drăgan, Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, (2007), 1129–1135.
- [24] V.S. Dharmadhikari, W.W. Grannemann, Photovoltaic properties of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films RF sputter deposited on Silicon, *J. Appl. Phys.* 53, (1982), 8988–8992.
- [25] N.J. Wu, H. Lin, K. Xie, et al., « A comparison study of (100) and [110] Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub> TiO<sub>3</sub> epitaxial thin films grown on superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin film substrate – *Physica C* 232, ( 1994), pp 151-157.



- [26] S. Saha, S.B. Krupanidhi, "Study of the electrical properties of pulsed laser ablated ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) thin films – Materials Science and Engineering B57, (1999), pp 135-146.
- [27] C. Champeaux, "Réalisation de films supraconducteurs YBaCuO par photo-ablation laser à excimères : corrélations entre conditions d'élaborations et propriétés – Th : Electronique : Limoges : (1992).
- [28] D.B. Chrisey, G.K. Hubler. "Pulsed laser deposition of thin films", New York, John Wiley & sons, inc.: (1994).
- [29] J.A. Thornton, "High rate thick film growth", Annu. Rev. Mater. Sci. 7, (1977), p. 239-260.
- [30] M. Tuda, K. Ono and A. Yuuki, "Transport and deposition processes of sputtered particles in RF-microwave hybrid sputtering discharges", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (7B), Part 1, (1994), p. 4473-4477.
- [31] L. Preda, L. Courselle, B. Despax, J. Bandet, Structural characteristics of RF-sputtered  $\text{BaTiO}_3$  thin films, Thin Solid Films. 389, (2001), 43–50.
- [32] K. Fujimoto, Y. Kobayashi and K. Kubota, "growth of BTO-STO thin films by RF-magnetron sputtering", Thin Solid Films, 169, (1989), 249-256.
- [33] N-Y. Lee, T. Sekine, Y. Ito, K. Uchino, "Deposition profile of RF-magnetron-sputtered  $\text{BaTiO}_3$  thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 33 (3A), Part 1, (1994), p. 1484-1488.
- [34] Gottfried K. Wehner. "Controlled sputtering of metals by low-energy Hg Ions." Phys. Rev., 102(3), (1956), 690-704.
- [35] M. S. Tsai, S. C. Sun and T.Y. Tseng. Effect of oxygen to argon ratio on properties of  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$  thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering. Journal of Applied Physics, 82(7), (1997), 3482-3487.
- [36] A.P. Chen, F. Khatkhatay, W. Zhang, C. Jacob, L. Jiao, H. Wang, Strong oxygen pressure dependence of ferroelectricity in  $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$  epitaxial heterostructures, J. Appl. Phys. 114, (2013), 124101.
- [37] Y.L. Zhu, S.J. Zheng, D. Chen, X.L. Ma, Microstructure tuning of epitaxial  $\text{BaTiO}_{3-x}$  thin films grown using laser molecular-beam epitaxy by varying the oxygen pressure, Thin Solid Films. 518, (2010), 3669–3673.
- [38] K. Sreenivas, A. ManSingh, M. Sayer, Structural and electrical properties of rf-sputtered amorphous barium titanate thin films, J. Appl. Phys. 62, (1987), 4475–4481.
- [39] W. Zhang, Y. Gao, L. Kang, M. Yuan, Q. Yang, H. Cheng, W. Pan, J. Ouyang, Space-charge dominated epitaxial  $\text{BaTiO}_3$  heterostructures, Acta Mater. 85, (2015), 207–215.

- [40] T.Y. Asumoto, N.Y. Anase, K. a Be, T.K. Awakubo, Epitaxial Growth of BaSrTiO<sub>3</sub> Thin Films by High Gas Pressure Sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 39, (2000), 5369–5373.
- [41] M.C. Werner, I. Banerjee, P.C. McIntyre, N. Tani et M. Tanimura, “Microstructure of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin films deposited by physical vapor deposition at 480°C and its influence on the dielectric properties”, *Appl. Phys. Lett.* 77 (8), (2000), p. 1209-1211.
- [42] P.V. Chinta, S.J. Callori, M. Dawber, A. Ashrafi, R.L. Headrick, Transition from laminar to three-dimensional growth mode in pulsed laser deposited BiFeO<sub>3</sub> film on [001] SrTiO<sub>3</sub>, *Applied Physics Letters*, 101, (2012), 201-602.
- [43] Y.C. Chen, G.F. Wang, H.H. Tai, J.W. Chen, Y.C. Huang, J.C. Yang, Y.H. Chu, Non-volatile domain nucleation and growth in multiferroic BiFeO<sub>3</sub> films, *Nanotechnology* 22, (2011), 254030.
- [44] H.J. Lee, M.H. Park, Y.J. Kim, C.S. Hwang, J.H. Kim, H. Funakubo, H. Ishiwara, Improved ferroelectric property of very thin Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> films by an inlaid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tunnel switch, *Journal of Applied Physics*, 110, (2011), 074111.
- [45] F. Fan, B.C. Luo, M.M. Duan, H. Xing, K.X. Jin, C.L. Chen, Ferroelectric domain switching investigation of BiFeO<sub>3</sub> thin film on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [111] substrate, *Applied Surface Science*, 258, (2012), 7412 – 7416.
- [46] B. Chen, M. Li, Y.W. Liu, Z.H. Zuo, F. Zhuge, Q.F. Zhan, R.W. Li, Effect of top electrodes on photovoltaic properties of polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> based thin film capacitors, *Nanotechnology* 22, (2011), 195201.
- [47] D.H. Zhang, P. Shi, X.Q. Wu, W. Ren, Structural and electrical properties of sol – gel-derived Al-doped bismuth ferrite thin films, *Ceramics International* 39, (2013), S461 – S464.
- [48] J.F. Ihlefeld, N.J. Podraza, Z.K. Liu, R.C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y.B. Chen, J. Li, R.W. Collins, J.L. Musfeldt, X.Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh, D.G. Schlom, Optical band gap of BiFeO<sub>3</sub> grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 92, (2008), 142908.
- [49] J.X. Zhang, B. Xiang, Q. He, J. Seidel, R.J. Zeches, P. Yu, S.Y. Yang, C.H. Wang, Y.H. Chu, L.W. Martin, A.M. Minor, R. Ramesh, Large field-induced strains in a lead-free piezoelectric material, *Nature Nanotechnology*, 6, (2011), 98 – 102.
- [50] L.W. Martin, D.G. Schlom, Advanced synthesis techniques and routes to new single-phase multiferroics, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16, (2012), 199 – 215.
- [51] H.R. Liu, Z.L. Liu, Q. Liu, K.L. Yao, Ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> films grown by sol – gel process, *Thin Solid Films*, 500, (2006), 105 – 109.
- [52] Z. Wen, G.D. Hu, S.H. Fan, C.H. Yang, W.B. Wu, Y. Zhou, X.M. Chen, S.G. Cui, Effects of annealing process and Mn substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO<sub>3</sub> films, *Thin Solid Films* 517, (2009), 4497 – 4501.

- [53] D.H. Kuang, P. Tang, S.H. Yang, Y.L. Zhang, Effect of annealing temperatures on the structure and leakage mechanisms of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by the sol – gel method, (2015), 410–416.
- [54] Y. Ren, X. Zhu, C. Zhang, J. Zhu, J. Zhu, D. Xiao, High stable dielectric permittivity and low dielectric loss in sol-gel derived BiFeO<sub>3</sub> thin films, *Ceram. Int.* 40, (2014), 2489–2493.
- [55] J.K. Kim, S.S. Kim, W.J. Kim, Sol-gel synthesis and properties of multiferroic BiFeO<sub>3</sub>, *Mater. Lett.* 59, (2005), 4006–4009.
- [56] Yi ML, Wang BC, Shen Q, Zhang LM, (2014), *J Mater Sci: Mater Electron* 25:82–86
- [57] D.H. Kuang, P. Tang, S.H. Yang, Y.L. Zhang, Effect of annealing temperatures on the structure and leakage mechanisms of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by the sol-gel method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73, (2014), 410–416.
- [58] Z. Lin, W. Cai, W. Jiang, C. Fu, C. Li, Y. Song, Effects of annealing temperature on the microstructure, optical, ferroelectric and photovoltaic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by sol-gel method, *Ceram. Int.* 39, (2013), 8729–8736.
- [59] K. Takahashi, T. Oikawa, K. Saito, S. Kaneko, H. Fujisawa, M. Shimizu, and H. Funakubo, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 41, (2002), 5376.
- [60] S.K. Singh, Y.K. Kim, H. Kuwabara, H. Funakubo, H. Ishiwara, “Bottom Electrodes Dependence of ferroelectric properties in epitaxial BiFeO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> structures”, *Integr. Ferroelectric.* 87, (2007), 42–49.
- [61] S.K. Singh, Y.K. Kim, H. Funakubo, H. Ishiwara, Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> thin films fabricated by chemical solution deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88, (2006), 3.
- [62] P. Kung, A. Zaxler, X. Zhang, D. Walker, T. C. Wang, I. Ferguson, M. Razeghi, *Appl. Phys. Lett.* 66, (1995), 2958.
- [63] J.L. Dupuie, E. Gulari. “The low temperature catalyzed chemical vapor deposition and characterization of aluminum nitride thin films”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10, (1992), 18.
- [64] Y. J. Young, J. Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, (1997), 390.
- [65] N. Azema, J. Durand, R. Berjoan, C. Dupuy, L. Cot, Oxidation stages of aluminium nitride thin films obtained by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD), *J. Eur. Ceram. Soc.* 8, (1991), 291–298.
- [66] R. Bathe, R. D. Vispute, D. Habersat, R. P. Shurma, T. Venkatesan et al., *Thin Solid Films* 398-399, (2001), 575-580.

- [67] R.D. Vispute, J. Narayan, H. Wu, K. Jagannadham, Epitaxial growth of AlN thin films on silicon [111] substrates by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 77, (1995), 4724–4728.
- [68] C. T. M. Ribeiro, F. Alvarez, A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett* 81, (2002), 1005.
- [69] J. C. Loretz, B. Despax, P. Marti, A. Mazel, *Thin Solid Films* 15 (1995), 265.
- [70] X. S. Miao, Y. C. Chan, Z. Y. Lee, *J. Electronic Materials* 26(1), (1997), 21-24.
- [71] T. P. Drusedau, Th. Neubert, A. N. Panckow, *Surface and Coatings Technology* 163-164, (2003), 164-168.
- [72] C. Henlein, J. K. Grepstad, S. Einfeldt, D. Hommel, T. Berge, A. P. Grande, *J. Appl. Phys.* 83, (1998), 2990.
- [73] M.-A. Dubois, P. Muralt, Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications, *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999), 3032–3034.
- [74] M.-A. Dubois, P. Muralt, Stress and piezoelectric properties of aluminum nitride thin films deposited onto metal electrodes by pulsed direct current reactive sputtering, *J. Appl. Phys.* 89, (2001), 6389–6395.
- [75] F. Martin, M.-E. Jan, B. Belgacem, M.-A. Dubois, P. Muralt, *Thin Solid Films* 514, (2006), 341.
- [76] M. Link, « Etude et réalisation des résonateurs à ondes acoustiques de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné: application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides », Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, (2006).
- [77] B. Wang, Y.N. Zhao, Z. He, The effects of deposition parameters on the crystallographic orientation of AlN films prepared by RF reactive sputtering, *Vacuum.* 48, (1997), 427–429.
- [78] M. Fitzpatrick, A. Fry, P. Holdway, F. Kandil, J. Shackelton and L. Suominen, "Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction. Issue 2," (2007)  
[http://www.npl.co.uk/upload/pdf/Determination\\_of\\_Residual\\_Stresses\\_by\\_X-ray\\_Diffraction\\_-\\_Issue\\_2.pdf](http://www.npl.co.uk/upload/pdf/Determination_of_Residual_Stresses_by_X-ray_Diffraction_-_Issue_2.pdf)
- [79] L. Pintilie, I. Pasuk, R. Negrea, L. D. Filip, and I. Pintilie, (2012), *J. Appl. Phys.* 112 (6), 064116.

## [Chapitre IV]. Caractérisations électriques

<b>IV.1-Propriétés électriques du <math>\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3</math></b> .....	<b>111</b>
IV.1.1-Mesures des courants de fuites à température ambiante .....	111
IV.1.2-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	112
IV.1.2.1- Mesures à température ambiante sur différentes structures.....	112
IV.1.2.2- Mesures en fonction de la température des différents films.....	113
IV.1.3-Mesure de la permittivité diélectrique.....	115
IV.1.3.1-Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante.....	115
IV.1.3.2- Mesures en fonction de la température .....	116
IV.1.4-Résumé sur les mesures électriques du PZT.....	116
<b>IV.2-Propriétés électriques du <math>\text{BaTiO}_3</math></b> .....	<b>117</b>
IV.2.1- Mesure des courants de fuites à température ambiante .....	117
IV.2.2-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	118
IV.2.2.1 Mesure à température ambiante .....	118
IV.2.2.2 Mesures en fonction de l'épaisseur.....	119
IV.2.2.3 Mesures à température ambiante sur différentes structures .....	119
IV.2.3-Mesure de la permittivité diélectrique.....	120
IV.2.3.1-Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante.....	120
IV.2.3.2-Effet de l'épaisseur.....	121
IV.2.3.3-Mesure en fonction de la nature des électrodes supérieures.....	122
IV.2.3.4- Mesures à température ambiante sur différentes structures .....	123
IV.2.4 : Résumé sur les propriétés électriques des films du BTO.....	124
<b>IV.3.-Propriétés électriques du <math>\text{BiFeO}_3</math></b> .....	<b>125</b>
IV.3.1-Mesure des courants de fuites.....	125
IV.3.2-Mesure de la permittivité diélectrique.....	125
IV.3.3-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E.....	126
IV.3.4-Résumé sur les mesures électriques du BFO.....	127
<b>IV.4-Propriétés diélectriques de l'<math>\text{AlN}</math></b> .....	<b>127</b>
IV.4.1-Mesure de la permittivité diélectrique.....	127
IV.4.2-Mesure des pertes diélectriques.....	128
IV.4.3-Mesure des courants de fuites.....	130
IV.4.4-Résumé sur les propriétés électriques des films d' $\text{AlN}$ .....	131
<b>IV.5-Conclusion</b> .....	<b>131</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>132</b>

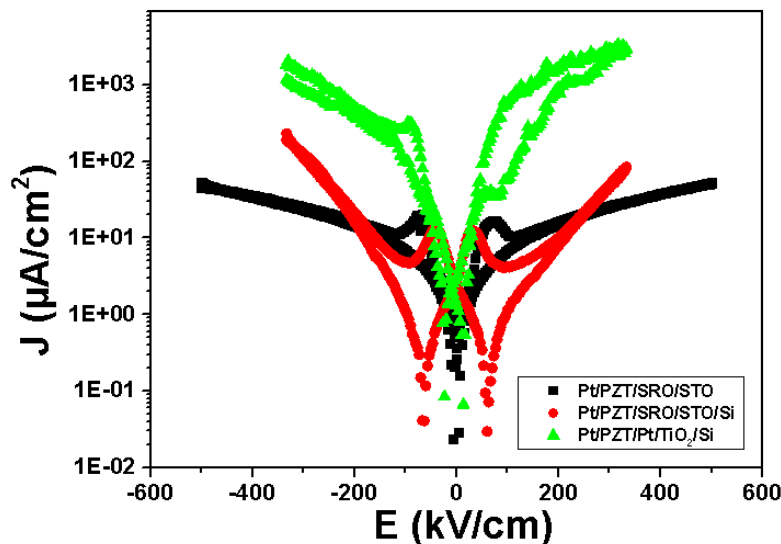
Dans ce chapitre sont présentées les propriétés électriques des matériaux élaborés qui représentent une étape essentielle dans la qualification en vue de leur intégration dans des structures MEMS. Ces propriétés peuvent évoluer en fonction de facteurs extrinsèques comme la nature du substrat sur lequel le matériau est déposé. D'autre part, les conditions de mesures influencent le résultat, comme la température au cours de la mesure. Il est donc important d'évaluer l'influence que peuvent avoir ces facteurs. Dans ce chapitre, nous avons regroupé les caractérisations électriques des couches minces de PZT, BTO, BFO et AlN. Les mesures sur les structures MIM ont été réalisées avec l'utilisation d'électrodes de platine et de SRO dont les procédés d'élaboration ont déjà été décrits dans le chapitre 3.

#### **IV.1-Propriétés électriques du $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{T}_{0.48})\text{O}_3$**

Etant le matériau ferroélectrique de référence standard, le PZT possède des propriétés remarquables. Sur l'ensemble des échantillons, le platine a été utilisé comme électrode supérieure avec une épaisseur de 100 nm. Les films de PZT ont 300 nm d'épaisseur et sont déposés sur SRO/STO, SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/Si. Pour toutes les mesures, des électrodes supérieures de 50x50 μm<sup>2</sup> en platine ont été déposées.

##### **IV.1.1-Mesures des courants de fuites à température ambiante**

Les mesures des courants de fuites ont pour but de vérifier la qualité isolante des films de PZT. Les mesures I(V) permettent d'avoir une idée de la nature du courant de conduction circulant à travers le condensateur soumis à un champ électrique et également de définir la plage d'utilisation en tension du composant. Les mesures effectuées sur chaque échantillon sont regroupées sur un même graphe pour en faire une comparaison en fonction du substrat (figure 4.1).



**Figure 4.1 : Evolution de la densité de courant de fuite en fonction du champ électrique pour les différents films PZT.**

On remarque une tendance sur l'évolution de l'amplitude des densités de courant en fonction de la nature du substrat et/ou de la microstructure de la couche de PZT. Dans le cas présent, les courants de fuite sont plus élevés pour le film texturé sur silicium recouvert de platine que pour les films épitaxiés ayant SRO comme électrode inférieure. Cette différence s'explique par : (i) la différence

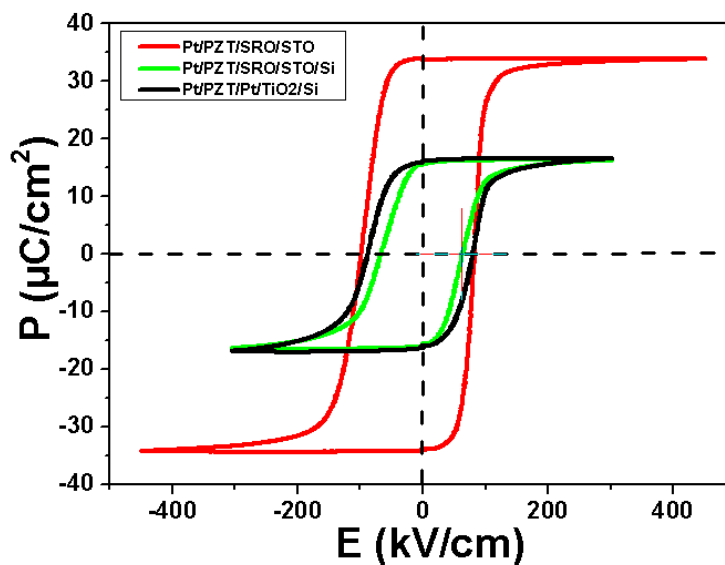
de qualité cristalline entre les films épitaxiés et texturés avec la présence de plus de joints de grains pour ces derniers (cf. chapitre 3) ; (ii) la réaction entre l'électrode inférieure de Pt et le plomb Pb du PZT [1]. En effet, une couche fine intermétallique de type Pb-Pt entre le platine et le PZT peut favoriser la conduction d'un courant à travers le matériau ferroélectrique. De plus, une diffusion du platine à travers les joints de grain pourrait contribuer à ce courant de conduction. Par contre pour les substrats utilisant SRO comme électrode inférieure, cette couche intermétallique est absente. Cependant, ces mesures montrent que les densités de courant de fuite pour l'ensemble des échantillons restent faibles et cohérentes avec la littérature [2], de sorte qu'on peut considérer les échantillons comme isolants.

#### IV.1.2-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E

La ferroélectricité d'un matériau est caractérisée entre autre par l'observation d'un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué P-E. Une polarisation élevée  $P_r$  et un faible champ coercitif  $E_c$  sont recherchés un « bon » matériau ferroélectrique. Nous avons utilisé la méthode de mesure PUND décrite au chapitre 2.

##### IV.1.2.1- Mesures à température ambiante sur différentes structures

Les mêmes capacités EME (de surface  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ ) que pour les mesures I(V) ont été utilisées. L'ensemble des courbes ont été tracées sur le même graphe (figure 4.2) afin de comparer l'effet de la nature des substrats. Le champ électrique maximal appliqué est  $400 \text{ kV/cm}$ .



**Figure 4.2 : Cycles de polarisation des différents films de PZT.**

Le tableau 4.1 récapitule les propriétés ferroélectriques des trois films ferroélectriques avec différents substrats. La lecture de ce tableau montre une forte influence du substrat sur la polarisation rémanente et le champ coercitif. On constate que la polarisation rémanente est plus élevée pour le film sur STO que sur silicium. Corrélée aux propriétés structurales, la polarisation plus élevée correspond au système ayant la meilleure cristallinité et le plus de domaines ferroélectriques parfaitement orientés  $c$ , i.e. le film PZT cru sur substrat STO. Par contre, sur le substrat silicium, les valeurs plus faibles de la polarisation rémanente peuvent provenir des contraintes mécaniques dans le plan induit par le substrat lors de la croissance et du recuit post-

dépôt [3], qui avaient déjà conduit à une détérioration de la qualité cristalline avec une augmentation de la mosaïcité des films déposés sur silicium (cf. chapitre 3).

	<b>Pt/PZT/SRO/STO</b>	<b>Pt/PZT/SRO/STO/Si</b>	<b>Pt/PZT/Pt/TiO<sub>2</sub>/Si</b>
<b>P<sub>r</sub> (μC/cm<sup>2</sup>)</b>	33	15	16
<b>E<sub>c</sub> (kV/cm)</b>	80	60	78

**Tableau 4.1 : Récapitulatif des valeurs de la polarisation et du champ coercitif des différents films PZT.**

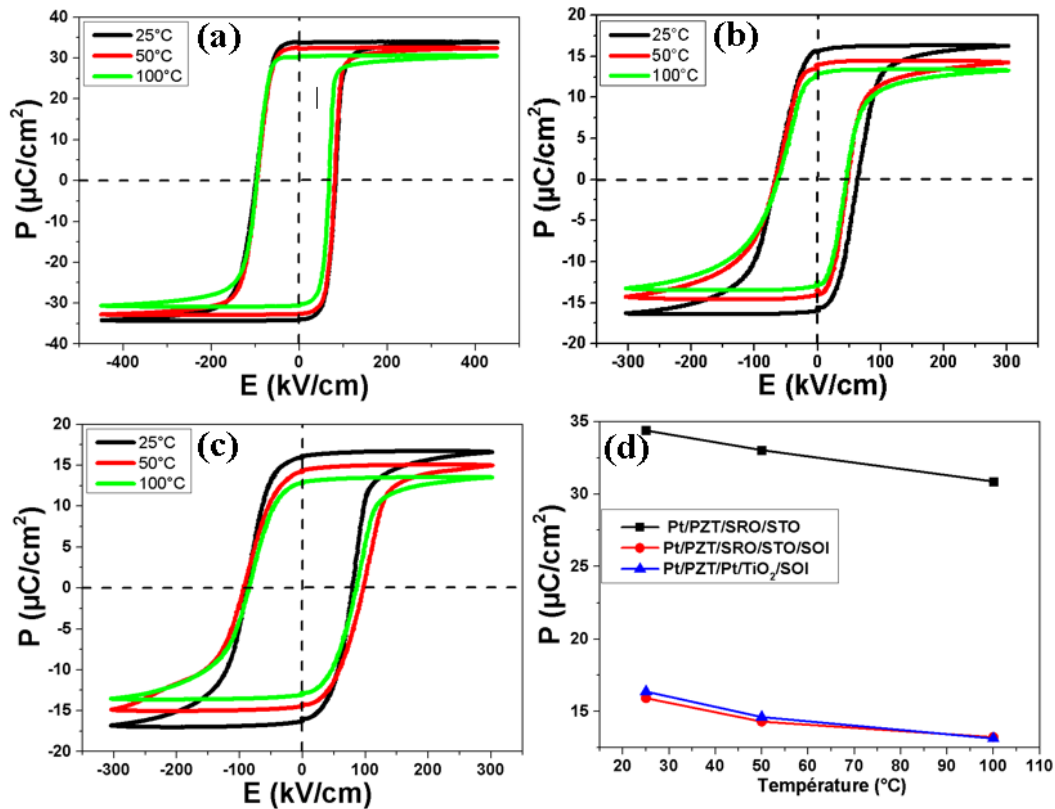
$$E_c = \frac{(E_c^+ + E_c^-)}{2} \text{ est le champ coercitif moyen.}$$

On note cependant que les valeurs de polarisation rémanente des deux films PZT, épitaxié et texturé, sont identiques et, ceci quelle que soit la nature de l'électrode inférieure, SRO ou Pt. L'organisation dans le plan des cristaux de PZT n'ont pas d'influence sur la valeur de la polarisation hors-plan puisque les deux films PZT ont la même orientation cristallographique. Par contre, le caractère épitaxié ou texturé des films influencent les valeurs de champs coercitifs, ce qui s'explique par la présence de joints de grains plus nombreux dans le film texturé sur platine qui vont alors piéger les parois de domaines ferroélectriques, nécessitant alors plus d'énergie pour retourner la polarisation du film. Ces résultats sont concordants avec ceux obtenus par ailleurs lors deux thèses sur les films PZT déposés par voie sol-gel sur les mêmes substrats STO et silicium [4, 5]. La nature du substrat, indépendamment de la technique de dépôt utilisée, est ici le facteur déterminant sur les propriétés électriques, en particulier le coefficient de dilatation thermique.

#### **IV.1.2.2- Mesures en fonction de la température des différents films**

Les matériaux ferroélectriques présentent des variations de leurs propriétés en fonction de la température (effet pyroélectrique) avec la présence de transition de phase. Une étude sur l'évolution des cycles PUND en fonction de la température pour chaque film a été réalisée avec une température comprise entre 25 et 100 °C et les résultats sont présents sur la figure 4.3.





**Figure 4.3 : Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température sur différents substrats : a) SRO/STO, b) SRO/STO/Si, c) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et d) variation de la polarisation diélectrique en fonction de la température.**

Comme attendu, nous avons observé sur les cycles d'hystérésis que la polarisation rémanente diminue lorsque la température augmente alors que l'on se rapproche de la transition de phase. Les tensions coercitives varient très peu quant à elles avec la température. La variation de la polarisation rémanente  $P_r$  en fonction de la température est présentée dans la figure 4.3.d pour l'ensemble des échantillons. Sur cette figure, on retrouve la nette différence des polarisations rémanentes entre les substrats STO et Si. Cette variation permet de calculer le coefficient pyroélectrique des films PZT, compris entre  $40 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $49 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  et de les comparer à des travaux similaires (tableau 4.2). Les valeurs trouvées sont à l'état de l'art et confirme la bonne qualité des films PZT, en particulier intégrés sur silicium.

Structure	[4] ( $\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )	[5] ( $\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )	[6] ( $\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )	Ce travail ( $\text{nC}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ )
PZT/STO(Nb)			-48	
PZT/SRO/STO	-50			-49
PZT/SRO/STO/Si		-48		-40
PZT/Pt/TiO <sub>2</sub> /Si		-46		-44

**Tableau 4.2 : Récapitulatif des coefficients pyroélectriques pour les différents films PZT et comparaison avec des films d'épaisseurs équivalentes.**

### IV.1.3-Mesure de la permittivité diélectrique

#### IV.1.3.1-Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante

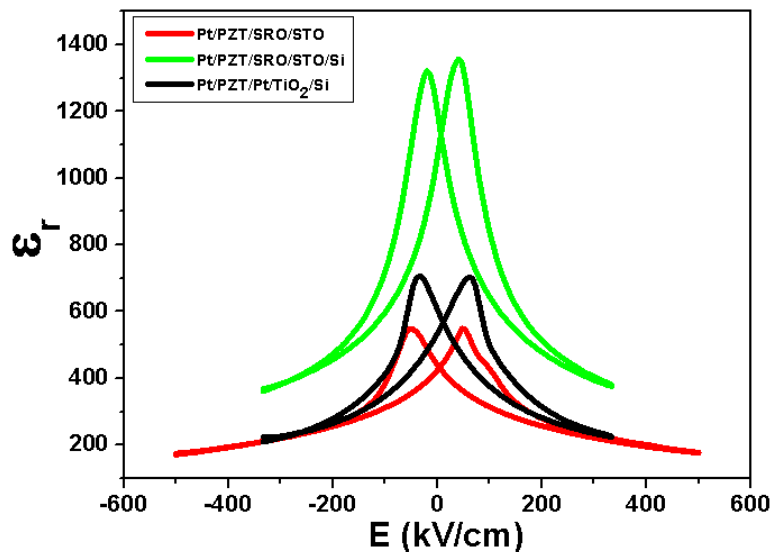
La variation de la constante diélectrique en fonction du champ électrique a été étudiée dans un deuxième temps ainsi que son évolution en fonction de la température pour chaque substrat. Dans le cas d'un condensateur plan, la constante diélectrique relative est définie par :

$$\epsilon_r = \frac{Ce}{\epsilon_0 S} \quad (IV.1)$$

Où :

- C est la capacité de la structure,
- e est l'épaisseur du film,
- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8.854 \cdot 10^{-12}$  F/m),
- S est la surface de l'électrode supérieure.

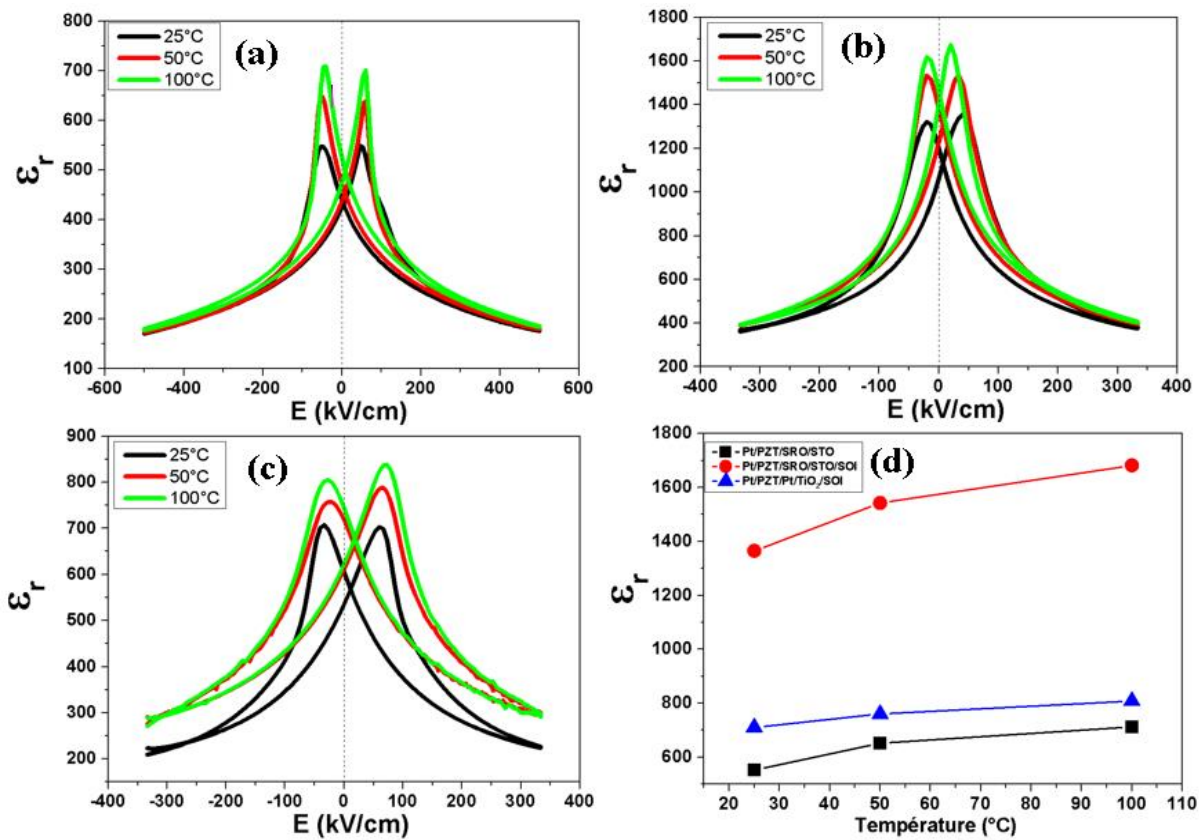
La valeur de la permittivité diélectrique est donc calculée à partir de la mesure directe de la capacité de la structure. La fréquence du signal a été fixée à 100 kHz (une fréquence suffisamment grande pour éviter les instabilités et pollutions du signal observé aux basses fréquences). En général, la constante diélectrique mesurée est extraite des mesures de la capacité électrique en fonction de la tension appliquée C(V). On observe sur la figure 4.4 que la constante diélectrique est deux fois plus élevée sur SRO/STO/Si que sur SRO/STO à champ nul. Ceci est en accord sur le fait que la valeur de la permittivité diélectrique est minimale le long de l'axe de la polarisation d'une structure quadratique ou rhomboédrique du PZT et ses valeurs sont plus élevées dans les directions perpendiculaires à la polarisation spontanée [7]. Il est donc normal de trouver une variation inverse de la constante diélectrique suivant la nature du substrat de celle trouvée sur la polarisation rémanente (figure 4.2).



**Figure 4.4 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la nature du substrat**

### IV.1.3.2- Mesures en fonction de la température

Comme indiqué précédemment, les matériaux ferroélectriques présentant des variations de leurs propriétés en fonction de la température une étude sur l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour chaque substrat a été réalisée avec une température comprise entre 25 et 100 °C. La figure 4.5 montre les mesures de la constante diélectrique en fonction de la température. On observe sur l'ensemble des courbes (figures 4.5 a-c) que la permittivité diélectrique augmente avec la température, ce qui est cohérent avec un matériau ferroélectrique pour lequel la constante diélectrique augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à la température de Curie  $T_c$  comprise entre 350 et 370°C pour le PZT massif [8-10]. Sur la figure 4.5.d est résumée cette variation de la constante diélectrique en fonction de la température. On constate à nouveau l'écart de la constante diélectrique des différents films PZT.



**Figure 4.5 : Evolution de la permittivité diélectrique des films de PZT en fonction de la température pour des substrats différents : a) SRO/STO, b) SRO/STO/Si, c) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et d) variation de la constante diélectrique à champ nulle en fonction de la température.**

### IV.1.4-Résumé sur les mesures électriques du PZT

Deux types de substrat ont été utilisés afin d'étudier leur influence sur les propriétés électriques des films de PZT. Nous avons obtenu ainsi deux couches épitaxiées sur STO et sur silicium recouvert de SRO-STO, et une couche texturée sur silicium recouvert de platine. A l'issue de ces mesures électriques, il ressort que la nature du substrat a un rôle primordial sur les propriétés électriques, mais pas le caractère épitaxié ou texturé des films PZT. Cela est cependant un résultat intéressant en termes de coût de fabrication pour l'intégration de films PZT sur silicium : leurs

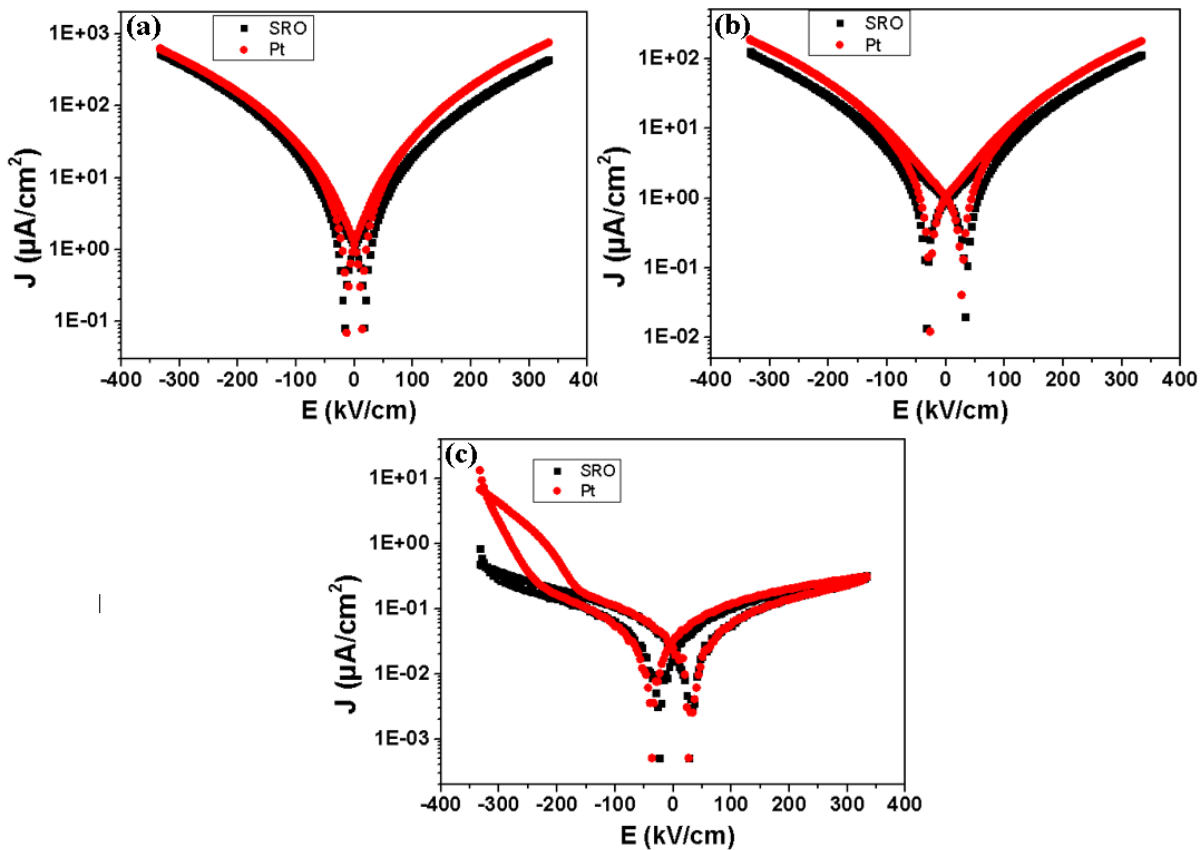
propriétés électriques sont équivalentes et ne nécessitent pas l'utilisation systématique de templates STO-Si.

## IV.2-Propriétés électriques du BaTiO<sub>3</sub>

Comme décrit dans le chapitre 3, les films de BTO ont été d'abord optimisés sur substrat de STO. Pour réaliser les mesures électriques nous avons commencé par les films sur ce substrat puis comparé, comme dans le cas du PZT aux films crus sur silicium.

### IV.2.1- Mesure des courants de fuites à température ambiante

Dans un premier temps, afin de vérifier le caractère isolant des films, les courants de fuite ont été mesurés. Les échantillons BTO font 300 nm d'épaisseur sur des substrats de SRO/STO, SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Pour les films BTO, deux types d'électrodes supérieures, platine et SRO avec 100 nm d'épaisseur, ont été utilisées. Le choix de ces deux électrodes était de voir leur effet sur les courants de fuites au sein de ces matériaux.



**Figure 4.6 : caractéristiques I-V des films minces BTO déposés sur les substrats : a) SRO/STO, b) SRO/STO/SiO<sub>2</sub>/Si et c) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, en fonction de la nature de l'électrode supérieure**

L'analyse des courbes de la figure 4.6 indique que l'ensemble des films déposés sur les différents substrats, les courants de fuite sont très faibles, de l'ordre de grandeur de la littérature [11] et, même inférieurs à ceux des films de PZT précédemment présentés. On observe également que l'utilisation du platine comme électrode inférieure diminue les courants de fuite par rapport aux

films déposés sur SRO. Ce phénomène est peut-être dû à la différence de travail de sortie entre les deux électrodes. Par ailleurs, sur l'ensemble des échantillons, on peut voir que la nature de l'électrode supérieure a un effet peu sensible sur les courants de fuites des films de BTO, qui restent faibles, montrant le bon caractère isolant des échantillons.

#### IV.2.2-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E

Les mesures de la polarisation ont été obtenues en utilisant la méthode PUND. Dans les paragraphes suivants concernant le BTO, par simplification des mesures et car les films sont très isolants, seuls les cycles PN (cycles classiques) seront présentés. On obtient en général la même polarisation rémanente pour les cycles PN et PUND.

##### IV.2.2.1 Mesure à température ambiante

La première mesure de la polarisation à température ambiante a été effectuée sur l'échantillon BTO (300 nm) sur substrat de SRO/STO avec une électrode supérieure en Pt et est présentée à la Figure 4.7.

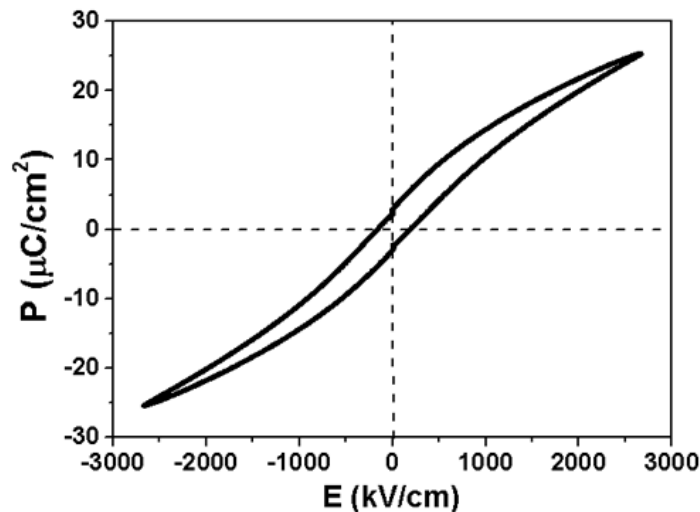


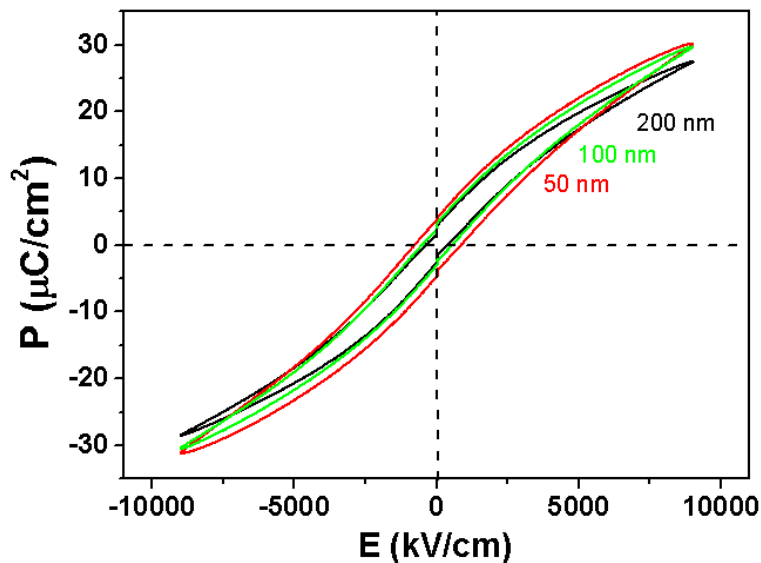
Figure 4.7 : cycle d'hystérésis PN à température ambiante

Une polarisation rémanente de  $2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  a été obtenue et un champ coercitif de  $170 \text{ kV}/\text{cm}$ . Pour ce film, nous avons également pu noter une bonne tenue à forts champs sans claquage du condensateur. Cependant, la polarisation rémanente est nettement inférieure aux valeurs du matériau BTO monocristal ( $P_r = 26 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [12]), ainsi qu'à la plus forte valeur ( $P_r = 70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [13]) reportée à ce jour dans le cas de films minces de BTO orienté (002). Dans la référence [13], les auteurs ont pu améliorer la ferroélectricité du BTO par un contrôle des contraintes entre les substrats et les films de BTO. Notre valeur de polarisation rémanente se positionne parmi les valeurs faibles mesurées sur couches minces de BTO, et plus particulièrement pour une telle orientation (002) [14]. En particulier, nous atteignons une valeur de  $P_r$  à  $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour un film de BTO avec  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur. En général, dans le cas des couches minces du BTO, le substrat va affecter les propriétés électriques des matériaux. Pendant la croissance des couches minces, des contraintes peuvent avoir lieu entre le substrat et la couche à cause des désaccords de maille et/ou de l'expansion thermique. La petite taille des grains des matériaux peut réduire également la polarisation rémanente [15]. Sur la base de cette discussion ci-dessus, la faible valeur de  $P_r$

observée dans nos films peut être due à la petite taille des grains et aux contraintes dans les films pendant leur croissance. Des résultats similaires ont été rapportés pour un film BaTiO<sub>3</sub> polycristallin déposé par voie sol-gel [16] et par pulvérisation cathodique [17]. Des travaux récents sur les mesures des courants de fuite dans des films de BTO ont montré l'existence de charges d'espaces importantes dans le film pouvant ainsi expliquer la chute de polarisation dans le film [18, 19].

#### IV.2.2.2 Mesures en fonction de l'épaisseur

Les films de BaTiO<sub>3</sub> de différentes épaisseurs allant de 50 nm à 200 nm sur SRO/STO ont été utilisés pour mesurer les cycles d'hystérésis en fonction de l'épaisseur (figure 4.8).



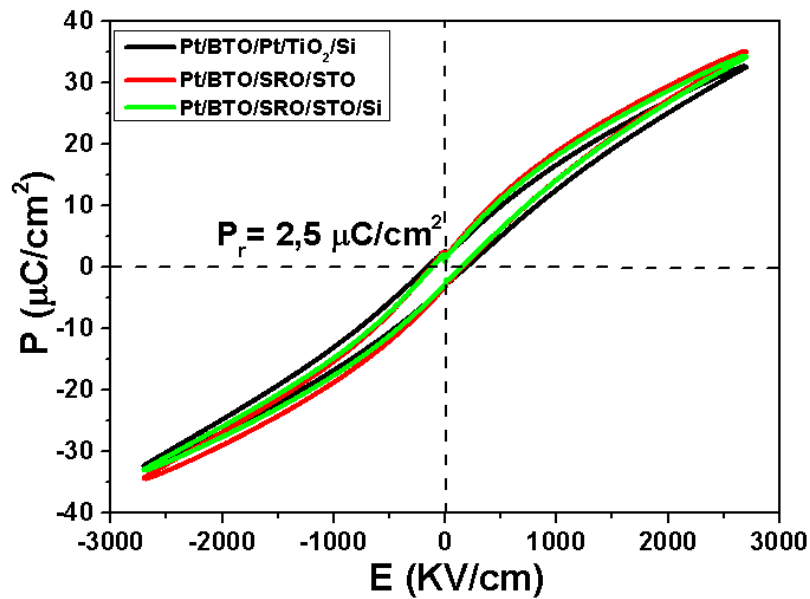
**Figure 4.8 : cycle d'hystérésis PN en fonction de l'épaisseur des films BTO sur des substrats SRO/STO**

Un cycle d'hystérésis P(E) a été observé même avec une épaisseur aussi faible que 50 nm. Les polarisations rémanentes obtenues sont de 4, 3.5 et 3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour respectivement les épaisseurs 50, 100 et 200 nm. Cet effet de l'épaisseur sur les ferroélectriques a déjà été observé dans la littérature. En effet, un cycle d'hystérésis ferroélectrique a été clairement observé dans un film de BaTiO<sub>3</sub>, même lorsque l'épaisseur du film a été réduite jusqu'à 50 nm [20]. Ceci est peut-être dû à un effet de contrainte en compression dans le plan des films de BTO sur SRO. Comme mentionné dans le chapitre 3, on a une extension du paramètre hors plan c qui se traduit par une contrainte élastique qui est progressivement relaxée avec l'épaisseur. Les mêmes observations ont été faites dans la littérature [21].

#### IV.2.2.3 Mesures à température ambiante sur de différentes structures

La figure 4.9 présente les cycles de polarisation en fonction des différents substrats. Contrairement aux couches de PZT, on n'observe pas ici d'influence significative de la nature du substrat sur la polarisation. On constate en effet que les cycles sont quasi-identiques avec les mêmes valeurs de  $P_r = 2,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et de  $E_c = 170 \text{ kV}/\text{cm}$ . Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés sur les films de BTO déposés par MOCVD [20, 22, 23]. Dans le chapitre 3, nous avons montré que les films de BTO avaient tous une même orientation selon l'axe c hors-plan, l'obtention d'une même

polarisation rémanente et de champ coercitif sur l'ensemble des substrats n'est pas étonnante. Nous pouvons soupçonner que l'existence de charges d'espaces importantes dans les films et, ceci indépendamment de la nature du substrat, est le facteur clé pour la valeur de polarisation dans le film [18, 19].

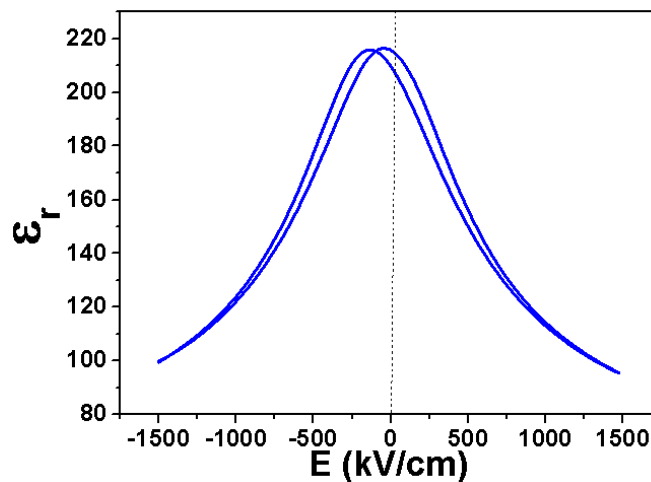


**Figure 4.9 : cycle d'hystérésis PN en fonction de la nature du substrat**

#### IV.2.3-Mesure de la permittivité diélectrique

##### IV.2.3.1-Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante

Les films de BTO ont tout d'abord été caractérisés à température ambiante. Comme pour les films de PZT, la fréquence de travail a été fixée à 100 kHz. Seules les électrodes supérieures de platine de surface  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  ont été utilisées pour mesurer la permittivité diélectrique selon une configuration MIM verticale de condensateur plan. Dans un premier temps, les mesures ont été effectuées sur l'échantillon Pt(100nm)/BTO(200nm)/SRO(100nm)/STO (figure 4.10).



**Figure 4.10 : constante diélectrique obtenue à température ambiante sur la structure Pt/BTO/SRO/STO.**

L'échantillon présente une permittivité diélectrique de 220 à champ électrique nul et 100 à champ électrique fort. Les matériaux diélectriques non linéaires ont pour propriété particulière une permittivité non constante et variable sous commande électrique, comme c'est le cas pour les ferroélectriques. Cette propriété est utile pour réaliser des dispositifs RF accordables en fréquence et tension. Le BaSrTiO<sub>3</sub> étant le matériau phare pour de telles applications, il nous est apparu intéressant de comparer les propriétés de nos films, en particulier leur accordabilité, avec celles de la littérature dans ce domaine. L'accordabilité des films peut se calculer selon la formule suivante [24] :

$$\text{Accordabilité}(\%) = \frac{\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}}{\varepsilon_{max}} \quad (IV.2)$$

Où  $\varepsilon_{max}$  et  $\varepsilon_{min}$  sont respectivement les constantes diélectriques maximales et minimales.

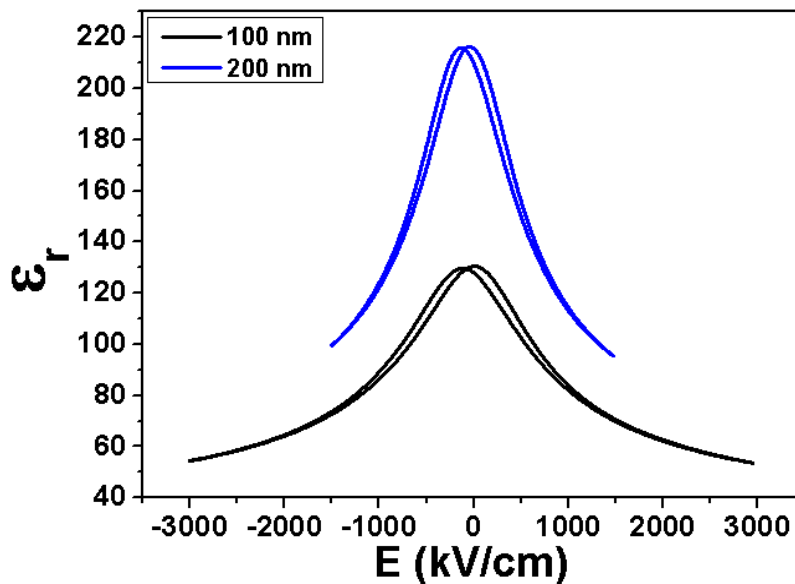
Soit une accordabilité de 57% pour le BTO (200nm). Des valeurs similaires des films de BTO ont déjà été observées dans la littérature [25]. Il est intéressant de constater que l'accordabilité est directement liée à la constante diélectrique des matériaux, de sorte qu'une permittivité diélectrique plus élevée entraînera une meilleure accordabilité [26].

Tout comme le PZT, une courbe non linéaire typique a été obtenue avec un comportement ferroélectrique attendu pour le titanate de baryum. Sur cette figure 4.10, par comparaison au matériau de référence PZT, deux maximum proches ont été observés sur la courbe. En général, pour un matériau ferroélectrique typique (comme le PZT), la présence de deux pics sur une courbe C-V correspond à la signature de la ferroélectricité, confirmant la ferroélectricité dans nos films. Les films BTO présentent également une robustesse face au champ électrique (même avec une épaisseur de 100 nm on peut aller jusqu'à 3000 kV/cm) plus élevée que certains matériaux étudiés tels que le PZT. La permittivité diélectrique est faible, ce qui est souhaitable pour augmenter la figure de mérite pour la conversion électromécanique, qui est inversement proportionnelle à la constante diélectrique. Comme c'est le cas dans la littérature pour les couches minces, on observe également que la valeur de la permittivité diélectrique est plus faible par rapport à la valeur reportée pour une céramique (~2000) [27]. Cette diminution peut être due à : (i) une mince couche interfaciale de très faible constante diélectrique au niveau des électrodes (couche morte) [28] ; (ii) des grains de petite taille dans les films [29] ; (iii) la présence d'un champ dépolarisant dans les couches pouvant conduire à une réduction induite de la permittivité diélectrique [30].

#### **IV.2.3.2-Effet de l'épaisseur**

Afin de vérifier l'existence d'une couche morte aux interfaces, la dépendance en épaisseur de la permittivité diélectrique a ainsi été explorée pour deux épaisseurs.



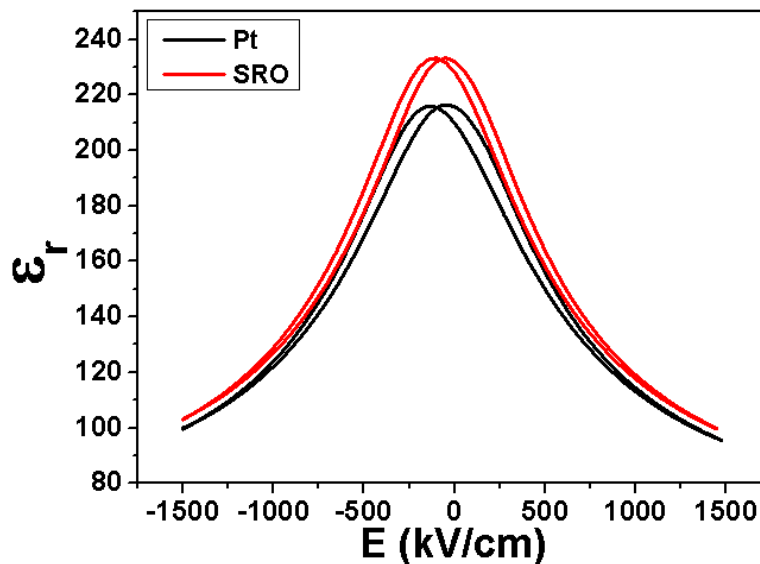


**Figure 4.11 : constante diélectrique du BTO en fonction de son épaisseur pour Pt/BTO/SRO/STO**

L'analyse de la figure 4.11 montre que la permittivité diélectrique augmente avec l'épaisseur, et que l'accordabilité vaut respectivement 55% et 57% à 100 nm et 200 nm. Des résultats similaires ont été obtenus par A. Ianculescu et al [25] qui ont comparé des films de BTO de 600 nm et 1  $\mu\text{m}$  pour une fréquence de 100 kHz. Ce phénomène a déjà été observé pour des films fabriqués par pulvérisation cathodique [31], CVD [32], ablation laser [33], et voie sol-gel [34]. Ces différents travaux montrent que la diminution de la permittivité s'accroît pour des épaisseurs inférieures à 100 nm due à la présence d'une couche interfaciale de faible constante diélectrique dont l'épaisseur reste constante et est estimée à 20 nm  $\pm$  1 nm. Cette valeur reste largement supérieure à celle trouvée par Q. Liu (3 nm) sur une structure de Pt/PZT/SRO/STO [4].

#### IV.2.3.3-Mesure en fonction de la nature des électrodes supérieures

Comme nous venons de le voir précédemment, la qualité de l'interface électrode supérieure//isolant est très importante, particulièrement dans le cas de couches minces. Dans la littérature, certains auteurs ont mis en évidence l'effet de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques [35] [36]. En revanche, on peut remarquer que les travaux sur l'influence de l'interface électrode supérieure/ferroélectrique sont nettement moindres que ceux sur l'interface ferroélectrique/électrode inférieure. Dans la référence [34], des électrodes supérieures de platine et iridium sont utilisées sur des films de PZT, et ces travaux montrent que l'électrode supérieure n'a que peu d'effet sur les propriétés diélectriques des matériaux ferroélectriques, par rapport aux effets induits par l'électrode inférieure. La différence de traitements thermiques subis par les électrodes inférieure et supérieure est la cause de la différence des comportements électriques. Nous avons alors regardé l'effet de la nature de l'électrode supérieure sur les propriétés électriques du BTO en utilisant des électrodes de Pt et SRO avec les mêmes épaisseurs (100 nm) sur le même échantillon (figure 4.12).



**Figure 4.12 : constante diélectrique du BTO (200 nm) en fonction de la nature des électrodes supérieures.**

L'analyse de cette figure indique un décalage entre des courbes entre les électrodes supérieures de SRO et de platine. En effet lorsqu'on utilise SRO comme électrode supérieure la permittivité diélectrique a tendance à augmenter à champ nul par rapport à celle mesurée avec le platine. La nature de l'électrode supérieure est aussi un paramètre qui va influencer les propriétés diélectriques, comme observé dans la référence [37] dans laquelle des observations similaires sont reportées entre les électrodes supérieures d'oxyde SRO et métallique Pt avec une couche mince de  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  /  $\text{SrRuO}_3$  /  $\text{SrTiO}_3$ . *Izuha et al.* [38] observe également qu'une électrode supérieure de SRO donne une permittivité plus élevée que pour une électrode de Pt sur des films minces de BSTO déposés sur SRO/SiO<sub>2</sub>/Si. Ces différences s'expliquent à nouveau par la différence entre les interfaces SRO/BTO et Pt/BTO et par une possible existence d'une couche de faible permittivité à l'interface entre l'électrode supérieure de platine et le BTO.

#### IV.2.3.4-Mesure à température ambiante sur différentes structures

La réponse diélectrique des films ferroélectriques à l'échelle nanométrique est influencée par de nombreux facteurs, dont la contrainte exercée par le substrat, les dislocations et défauts ponctuels, ainsi qu'à la structure des grains [39- 44]. Le substrat fait partie des éléments qui peuvent aussi influencer les propriétés diélectriques d'une couche mince ferroélectrique. Afin d'observer l'effet du substrat sur la constante diélectrique, un dépôt de BTO de 300 nm d'épaisseur a été fait dans le même temps sur les substrats de SRO/STO, SRO/STO/Si et Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Les films sont munis d'électrodes supérieures en platine d'épaisseur 100 nm. La permittivité diélectrique a été mesurée sur l'ensemble des échantillons (figure 4.13).

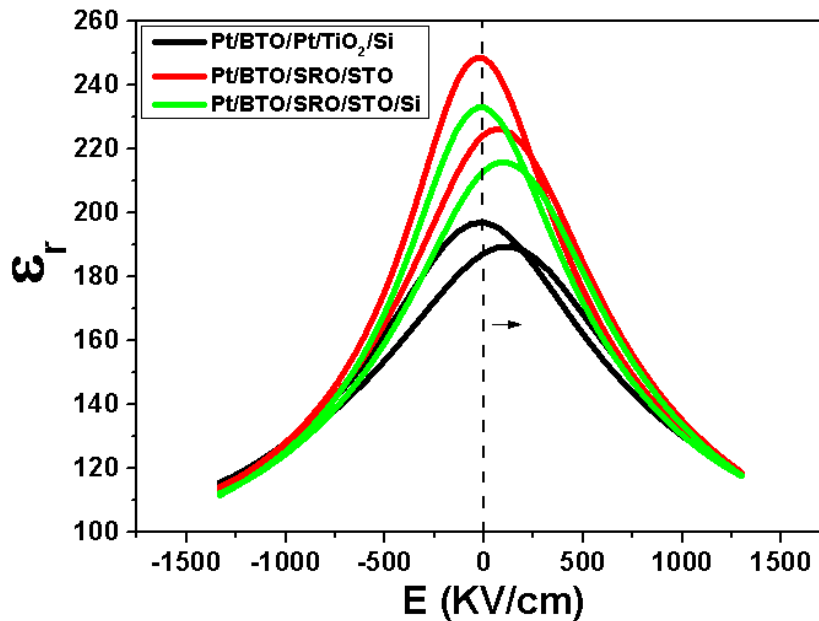


Figure 4.13 : constante diélectrique en fonction de la nature du substrat

La forme en papillon indique que les films BTO sont ferroélectriques. La faible valeur de la permittivité diélectrique à champ nul de l'échantillon Pt/BTO/Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si par rapport aux autres substrats peut s'expliquer par la présence d'une couche de faible permittivité à l'interface entre les électrodes inférieure/supérieure de platine et la couche mince de BTO. Sur tous les échantillons, on peut observer un décalage de la constante diélectrique le long de l'axe X vers valeurs positives du champ électrique (indiqué par la flèche). Les courbes sont donc asymétriques pour l'ensemble des échantillons mesurés. Q. Liu [4] a montré dans sa thèse que les mesures de la permittivité diélectrique sont symétriques lorsque les électrodes (notamment SRO) sont symétriques. Il a aussi montré qu'en utilisant des électrodes de natures différentes (Pt et SRO), les courbes sont asymétriques, ce qui est en accord avec nos résultats.

#### IV.2.4 : Résumé sur les propriétés électriques des films du BTO

Les études effectuées sur BTO montrent que les films élaborés sont de bonne qualité avec des courants de fuite faibles. Certains paramètres comme l'épaisseur du film, les électrodes inférieures et supérieures ainsi que le substrat peuvent influencer les propriétés électriques du film BTO. Les mesures des propriétés électriques sont en accord avec la littérature et indiquent que les films de BTO sont ferroélectriques. Par comparaison au matériau de référence PZT, les propriétés ferroélectriques du BTO restent cependant plus faibles. Ceci est peut-être dû à l'effet des contraintes induites par le substrat ainsi qu'à la présence d'une zone de charge d'espaces dans le film.

### IV.3.-Propriétés électriques du BiFeO<sub>3</sub>

Dans cette partie, nous avons utilisé les premiers films du BFO obtenus avec les conditions de dépôt du paramètre 1 (cf tableau 3.10, chapitre 3). Il s'agit de deux échantillons avec 187.5 nm (3 couches déposées) et 250 nm (4 couches déposées) d'épaisseur respectivement déposées sur des substrats Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et SRO/STO. L'analyse structurale par XRD a révélé que les films sont cristallins avec les mêmes orientations que celles observés sur les 500 nm. Si les propriétés physiques du BiFeO<sub>3</sub> sont théoriquement bien établies pour une structure parfaite, ces dernières s'avèrent en pratique très délicates à observer. En effet, les mesures électriques se montrent très sensibles à la présence de joints de grain pour des couches poly-cristallines, ainsi qu'aux impuretés dans les cristaux car ces défauts, conducteurs, engendrent d'importants courants de fuite rendant difficile l'observation des cycles P-E à température ambiante [45]. Les films minces BFO avec 500 nm d'épaisseur déposés sur les substrats SRO/STO, Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si et SRO/STO/Si présentés dans le chapitre 3 n'ont pas pu être caractérisés électriquement à cause des courants de fuite trop élevés.

#### IV.3.1-Mesure des courants de fuites

Les mesures de courants de fuites en fonction de la tension ont été réalisées sur les films de BFO et sont présentées sur la figure 4.14.

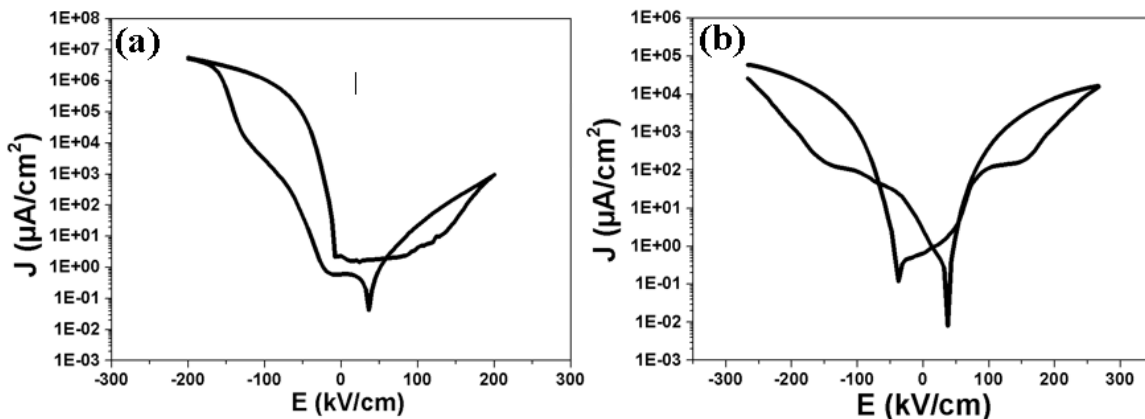


Figure 4.14 : Mesures des courants de fuites des films du BFO : a) SRO/STO et b) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

On note malheureusement que les courants de fuite restent très élevés et supérieurs à ceux du PZT et BTO précédemment présentés. Ces films ont donc un comportement plus semiconducteur qu'isolant, à cause de leurs défauts structuraux [45].

#### IV.3.2-Mesure de la permittivité diélectrique

Ces courants de fuite ont alors rendu difficiles les mesures de la permittivité diélectrique. Néanmoins, des mesures de la permittivité diélectrique ont été obtenues sur les deux échantillons et sont présentées sur la figure 4.15.

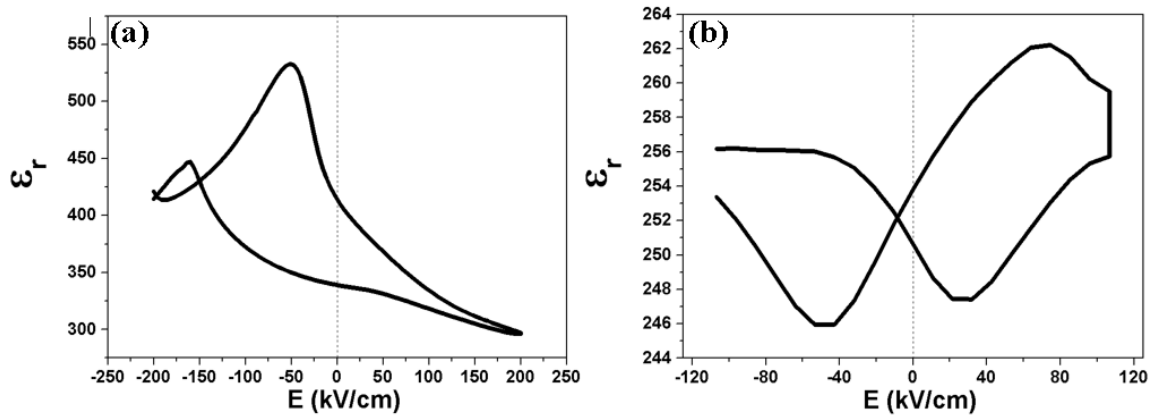


Figure 4.15 : Mesure de la permittivité diélectrique à température ambiante : a) SRO/STO et b) Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

L'analyse de cette figure indique un comportement anormal des films élaborés sur les deux substrats. Sur substrat Si, on observe une courbe en papillon renversée de la constante diélectrique en fonction du champ. Ce phénomène peut s'expliquer par un courant de fuite trop grand, qui fausse les mesures. Sur STO, on observe cependant la courbe en papillon caractéristique mais très décalée vers les champs électriques négatifs. Le décalage est causé par la nature différente des électrodes mais aussi par la présence de zones de charges d'espaces, explicables par le nombre de défauts dans le film.

#### IV.3.3-Mesure de la polarisation : cycle d'hystérésis P-E

Même avec un comportement diélectrique anormal associé à des courants de fuites élevés, des mesures de la polarisation ont été effectuées sur les deux échantillons. Sur le substrat STO, les courants de fuite se sont avérés trop importants pour l'obtention de cycles P(E). Mais sur substrat Si, les mesures ont pu être menées avec une électrode supérieure de platine de 100 nm. Les cycles présentés sur la figure 4.16 sont extraits à partir des mesures PUND.

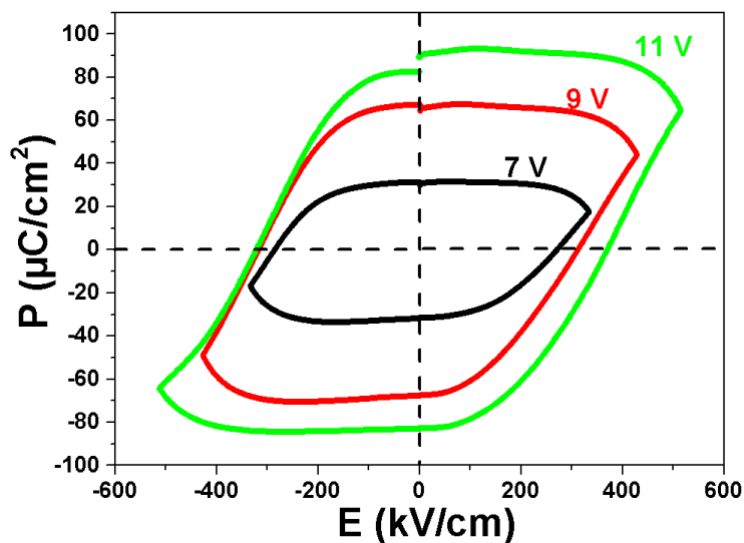


Figure 4.16 : cycle P(E) du film BFO déposé sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

On observe des cycles P(E) avec une polarisation  $P_r = 85 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et un champ coercitif  $E_c = 350 \text{ kV}/\text{cm}$ . Cependant, ces premières mesures ne permettent pas de conclure sur le caractère ferroélectrique du BFO car ces cycles n'ont pas une forme caractéristique et peuvent provenir des charges présentes dans le film. Comme signalé dans le chapitre 3, l'optimisation de ce matériau est loin d'être achevée.

### IV.3.4-Résumé sur les mesures électriques du BFO

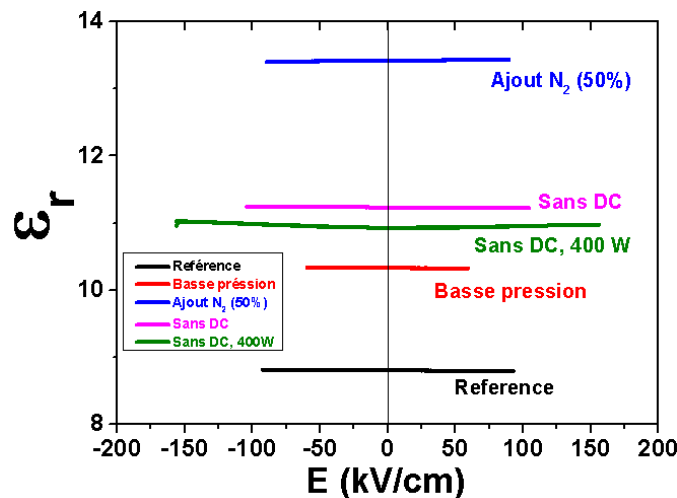
Les mesures électriques des films de BFO nous ont permis de confirmer que les conditions de dépôt ne sont pas optimisées. Les importants courants de fuite observés montrent la mauvaise qualité des films. A noter que dans la littérature, avec la méthode de dépôt par sol-gel, les mesures électriques se font à basse température pour une étude plus approfondie de la ferroélectricité du BFO afin de limiter l'influence des courants de fuite [46]. Dans notre cas, il n'a pas été possible d'effectuer les mesures à basse température. Cette difficulté de synthétiser des films minces BFO de qualité par voie sol gel peut expliquer le faible nombre de publications sur les dépôts de BFO par cette méthode d'élaboration.

## IV.4-Propriétés diélectriques de l'AlN

Bien que non ferroélectrique, le nitrure d'aluminium présente aussi des propriétés diélectriques et piézoélectriques. Pour les mesures électriques, l'échantillon étudié est AlN sur substrat de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (cf chapitre 3). Les propriétés électriques des films d'AlN élaborés ont été électriquement caractérisées à l'aide des mesures standard I-V et C-V. Les constantes diélectriques, les pertes diélectriques et les courants de fuite déterminés ont été obtenus en calculant la valeur moyenne sur l'ensemble des électrodes.

### IV.4.1-Mesure de la permittivité diélectrique

Le nitrure d'aluminium possède une permittivité diélectrique faible par rapport aux autres matériaux piézoélectriques. Des mesures de la permittivité diélectrique ont été réalisées pour déterminer l'effet des paramètres de croissance sur la constante diélectrique de l'AlN déposé sur substrat Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.



**Figure 4.17 : Mesure de la constante diélectrique en fonction des paramètres de croissance de l'AlN sur substrat de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (surface d'électrode 1mm<sup>2</sup>).**

La figure 4.17 montre que les paramètres de croissance influencent beaucoup les mesures diélectriques. Sur cette figure on observe une variation importante de la constante diélectrique lorsqu'on ajoute de l'azote dans le mélange gazeux. Une croissance en basse pression ou sans tension de polarisation augmente également la constante diélectrique de manière légère. On obtient une constante diélectrique faible (8,8) avec les conditions optimales de croissance correspond à la référence (sur la figure 4.17).

Nous avons fait les mêmes mesures avec d'autres tailles d'électrodes. Les résultats obtenus sont indépendants de la taille des électrodes. Par rapport aux conditions de dépôt mises en jeu, chaque échantillon a montré une permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  proche de la valeur estimée de 8 à 13, à l'exception de l'échantillon qui a été élaboré par un débit d'azote plus élevé. Cet écart entre les paramètres pourrait être dû à une modification de la stœchiométrie de la couche et/ou des contraintes entre le substrat et la couche d'AlN lors de la croissance en fonction des paramètres mis en jeu (ajout élevé de N<sub>2</sub> (50%), pas de polarisation DC). Le tableau 4.3 récapitule l'ensemble des mesures des constantes diélectriques effectuées sur les trois électrodes. La valeur de la constante correspond à la valeur moyenne sur les trois tailles d'électrode.

Variation par rapport à l'échantillon référence	Echantillons référence	Diminution de pression	Ajout de N <sub>2</sub>	Absence de polarisation DC	Absence de polarisation DC et variation de puissance
	Pt /Ti/Si	Pt /Ti/Si	Pt /Ti/Si	Pt /Ti/Si	Pt /Ti/Si
$\epsilon_r$	<b>8,9</b>	<b>10,5</b>	<b>13,6</b>	<b>11,3</b>	<b>11,0</b>

**Tableau 4.3 : valeurs de la constante diélectrique en fonction des paramètres**

Sur le tableau, on observe une valeur minimale de la constante diélectrique (8,9) obtenue en utilisant les conditions de dépôt optimales. Cette valeur de la constante diélectrique se trouve dans la gamme 8 à 10 observée dans la littérature [47-48]. A partir de ces résultats, on peut déduire que la couche d'AlN élaborée à partir des conditions optimales présente un comportement diélectrique attendu.

#### **IV.4.2-Mesure des pertes diélectriques**

Les pertes diélectriques ont été mesurées dans le même temps sur les échantillons (figure 4.18). Ces mesures ont pour but de nous renseigner sur la qualité des matériaux élaborés. La qualité des matériaux va rimer avec pertes faibles.

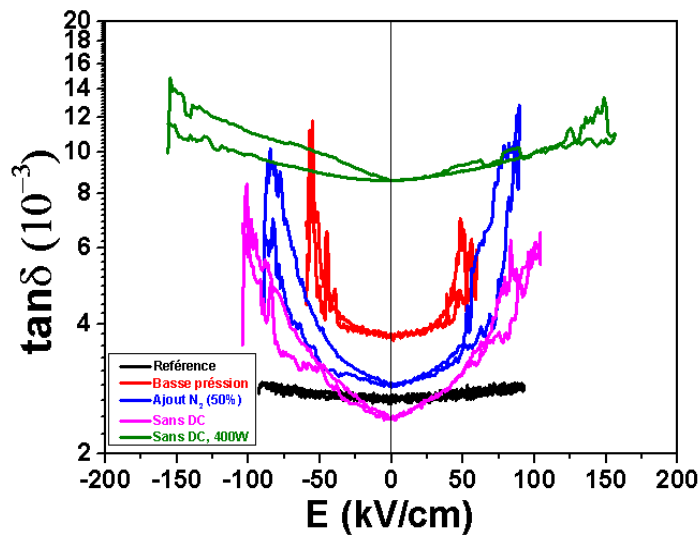


Figure 4.18 : Mesure des pertes diélectriques en fonction des paramètres de croissance de l'AlN sur substrat de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si

Sur la figure, on observe des pertes faibles (ordre de grandeur 10<sup>-3</sup>) sur l'ensemble des échantillons quelles que soient les conditions de dépôt, mais elles varient cependant en fonction des paramètres de croissance. On observe des pertes élevées lorsque les dépôts sont réalisés avec une puissance de 400W sans application d'une tension de polarisation sur le porte-substrat. Le tableau 4.4 résume les valeurs moyennes des pertes diélectriques obtenues sur les différentes électrodes en fonction des paramètres de croissance.

Variation par rapport à l'échantillon référence	Echantillons référence	Diminution de pression	Ajout de N <sub>2</sub>	Absence de polarisation DC	Absence de polarisation DC et variation de puissance
	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si
Tan δ (10 <sup>-3</sup> )	3,4	4,4	3,6	5,0	9,4

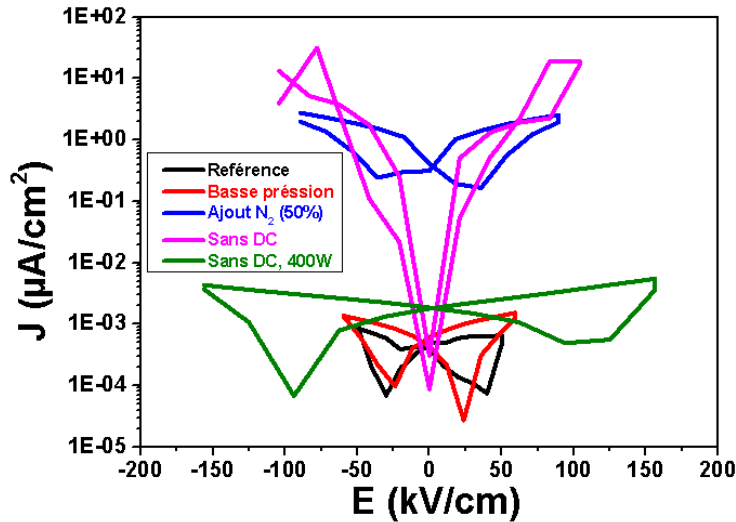
Tableau 4.4 : pertes diélectrique en fonction des paramètres de croissance

Ce tableau montre également que les valeurs des pertes diélectriques sont constantes sur l'ensemble des échantillons. On observe également qu'on obtient des pertes diélectriques plus faibles avec les conditions de croissances optimales. La valeur des pertes diélectriques obtenue avec les conditions optimales de croissance (3,4 x 10<sup>-3</sup>) est même plus faible que celle trouvée par certains auteurs [49-50], ce qui confirme la qualité de nos films AlN.



#### IV.4.3-Mesure des courants de fuites.

Des pertes diélectriques faibles sont synonymes de courants de fuites faibles pour un matériau de bonne qualité cristalline. Des mesures de courants de fuites ont donc également été effectuées sur les échantillons en fonctions de leurs paramètres de croissance. Le but de ces mesures est de confirmer que nos films d'AlN élaborés avec les conditions de dépôt optimales présentent des propriétés diélectriques attendues. Les résultats obtenus pour une électrode de diamètre 200  $\mu\text{m}$  sont présentés sur la figure 4.19.



**Figure 4.19 : Mesure des courants de fuites en fonction des paramètres de croissance de l'AlN sur substrat de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si.**

La figure indique que les courants de fuites demeurent très faibles. Sur cette électrode, on observe qu'il y a un grand écart sur les courants de fuites en fonction des paramètres de croissance. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des densités de courant de fuites inférieures au  $\text{nA}/\text{cm}^2$ , ce qui prouve la bonne qualité des films fabriqués (tableau 4.5). Les résultats du tableau montrent qu'on obtient une densité de courant de fuite plus élevés lorsque l'on augmente le taux de  $\text{N}_2$  dans le mélange gazeux. On observe également une densité de courant de fuite faible d'environ  $1 \text{ nA}/\text{cm}^2$  à basse pression. On obtient la densité de courant de fuite la plus faible lorsque l'on utilise les conditions de dépôt optimales avec une valeur de densité de courant de fuite d'environ  $0,6 \text{ nA}/\text{cm}^2$  pour un champ appliqué de  $20 \text{ kV}/\text{cm}$ , obtenue pour une couche d'AlN de  $540 \text{ nm}$  d'épaisseur déposée à température ambiante. De si faibles valeurs ont été obtenues dans la littérature uniquement pour des couches d'AlN déposées directement sur silicium orienté (001) [51].

Variation par rapport à l'échantillon référence	Echantillons référence	Diminution de pression	Ajout de N <sub>2</sub>	Absence de polarisation DC	Absence de polarisation DC et variation de puissance
	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si	Pt/Ti/Si
<b>J (nA/cm<sup>2</sup>) à 20kV/cm</b>	<b>0,6</b>	<b>1,0</b>	<b>1027</b>	<b>501</b>	<b>2,2</b>

**Tableau 4.5 : densités de courant de fuites en fonction des paramètres de dépôts**

#### **IV.4.4-Résumé sur les propriétés électriques des films d'AlN**

L'étude des propriétés électriques des films minces d'AlN nous a permis d'étudier la qualité des films et de confirmer les conditions optimales de dépôt déterminées au chapitre 3 pour lesquelles des faibles valeurs de la permittivité diélectrique (8,9), des pertes diélectriques ( $3,4 \times 10^{-3}$ ) et des courants de fuite (0,6 nA/cm<sup>2</sup>). Ces valeurs sont à l'état de l'art pour ce matériau.

#### **IV.5-Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques des différentes couches minces élaborées par différentes méthodes de dépôt. Les caractérisations électriques ont permis de confirmer les résultats structuraux du chapitre précédent. Ces études ont été d'abord menées sur le matériau de référence PZT, puis sur BTO, BFO et enfin AlN. Les mesures électriques ont montré l'influence de la nature du substrat ainsi que des électrodes sur les propriétés électriques. Les résultats sur ces films ont été aussi comparés avec ceux de la littérature.

Les résultats obtenus sur les matériaux piézoélectriques sans plomb (BTO et AlN) sont satisfaisants du point de vue électrique. Jusque-là ils répondent à nos exigences avec de faibles constante diélectriques obtenus afin d'augmenter la figure de mérite pour récupérer le maximum de puissance. Ces deux matériaux seront utilisés par la suite pour la fabrication des structures MEMS. Dans le cadre de la thèse, quelques caractérisations piézoélectriques sur PZT et BTO ont pu être effectuées. Ces caractérisations complémentaires et la réalisation des structures MEMS font l'objet du cinquième chapitre.

### Références bibliographiques

- [1] K. B. Lee, S. B. Desu, "Improvement by surface modification of Ir electrode-barrier for Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> -based high-density non-volatile ferroelectric memories", *Current Applied Physics* 1, (2000), 379-384.
- [2] J.C. Shin, C.S. Hwang, H.J. Kim, S.O. Park, Leakage current of sol-gel derived Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> thin films having Pt electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 75, (1999), 3411–3413.
- [3] N. A. Pertsev, V. G. Kukhar, H. Kohlstedt, and R. Waser, "Phase diagrams and physical properties of single-domains epitaxial PZT thin film", *Phy. Rev. B*, vol. 67, (2003), p. 54107.
- [4] Q. Liu, "Optimization of Epitaxial ferroelectric PZT thin film capacitor properties", PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, (2014).
- [5] R. Moalla, « couches minces d'oxydes pyroélectriques épitaxiées sur Si pour la récupération d'énergie thermique » PhD thesis, Ecole centrale de Lyon, (2016).
- [6] B. Xiao, V. Avrutin, H. Liu, Ü. Özgür, H. Morkoç, C. Lu, Large pyroelectric effect in undoped epitaxial Pb (Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films on SrTiO<sub>3</sub> substrates, *Appl. Phys. Lett.* 93, (2008), 0–3. doi:10.1063/1.2969778.
- [7] X. Du, U. Belegundu, and K. Uchino, "crystal orientation dependence of piezoelectric properties in lead zirconate titanate: theoretical expectation for thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 6, (1997), pp. 5580-5587.
- [8] R. Takayama, Y. Tomita, R. Takayama, Y. Tomita, "Preparation of epitaxial Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties, *J. Appl. Phys.*, 65, (1989),1666.
- [9] P. Zubko, D.J. Jung, J.F. Scott, Electrical characterization of PbZr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> capacitors, *J. Appl. Phys.* 100, (2006), 0–7.
- [10] X.X.-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, K. Uchino, Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary, *Appl. Phys. Lett.* 72, (1998), 2421.
- [11] K. Abe, S. Komatsu, N. Yanase, K. Sano and T. Kawakuba, "Asymmetric Ferroelectricity and Anomalous Current Conduction in Heteroepitaxial BaTiO<sub>3</sub> Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* (1997), pp.5846-5853.
- [12] B. Jaffe, W. R. Cook Jr., H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, London, (1971), p.78.

- [13] K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y.B. Chen, X.Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom, Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO<sub>3</sub> Thin Films, *Science*, 306, (2004), 1005–1009.
- [14] D.J.R. Appleby, N.K. Ponon, K.S.K. Kwa, S. Ganti, U. Hannemann, P.K. Petrov, N.M. Alford, A. O'Neill, Ferroelectric properties in thin film barium titanate grown using pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* (2014), 116.
- [15] P.C. Joshi, S.B. Desu, Structural, electrical, and optical studies on rapid thermally processed ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> thin films prepared by metallo-organic solution deposition technique, *Thin Solid Films*. 300, (1997), 289–94.
- [16] R. Thomas, V.K. Varadan, S. Komarneni, D.C. Dube, Diffuse phase transitions, electrical conduction, and low temperature dielectric properties of sol-gel derived ferroelectric barium titanate thin films, *J. Appl. Phys.* 90, (2001), 1480–1488.
- [17] M.H. Song, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh, K.H. Yoon, M.H. Song, Y.H. Lee, T.S. Hahn, M.H. Oh, Effects of a new stacking method on characteristics of multilayered BaTiO<sub>3</sub> thin film, 3744, (1996), 5–10.
- [18] W. Zhang, Y. Gao, L. Kang, M. Yuan, Q. Yang, H. Cheng, W. Pan, J. Ouyang, Space-charge dominated epitaxial BaTiO<sub>3</sub> heterostructures, *Acta Mater.* 85, (2015), 207–215.
- [19] W. Zhang, F. Hu, H. Zhang, J. Ouyang, Investigation of the electrical properties of RF sputtered BaTiO<sub>3</sub> films grown on various substrates, *Materials Research Bulletin* 95, (2017), 23–29.
- [20] N. Yanase, K. Abe, N. Fukushima, T. Kawakubo, Thickness Dependence of Ferroelectricity in Heteroepitaxial BaTiO<sub>3</sub> Thin Film Capacitors, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, (1999), 5305–5308.
- [21] Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani, H. Terauchi, Epitaxial growth and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> films on Pt electrodes by reactive evaporation, *J. Appl. Phys.* 76, (1994), 7833–7838.
- [22] J. Zeng, H. Wang, M. Wang, S. Shang, Z. Wang and C. Lin, *thin Solid Films* 322, (1998), 104.
- [23] TM Stawski, WJC Vijselaar, OF Göbel, SA Veldhuis, Brian F. Smith. Author links open the author workspace. Dave H.A. Blank. Author links open the author workspace. Johan E. ten Elsho- *Thin Solid Films*, Volume 520, Issue 13, (30 April 2012), Pages 4394-4401.
- [24] Im, J., Auciello, O., Baumann, P. K., Streiffer, S. K., Kaufman, D. Y. and Krauss, A. R., Composition-control of magnetron-sputter-deposited (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)Ti<sub>1+y</sub>O<sub>3+z</sub> thin films for voltage tunable devices. *Appl. Phys. Lett.*, 76, (2000), 625–627.

- [25] A. Ianculescu, B. Despax, V. Bley, T. Lebey, R. Gavrilă, N. Drăgan, Structure-properties correlations for barium titanate thin films obtained by rf-sputtering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, (2007), 1129–1135.
- [26] Sengupta, L. C. and Drach, W. C., Investigation of the electronic properties of doped  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  phase shifting materials. *Ferroelectrics*, 153, (1994), 359–364.
- [27] J.W. Jang, S.J. Chung, W.J. Cho, T.S. Hahn, S.S. Choi, Thickness dependence of room temperature permittivity of polycrystalline  $BaTiO_3$  thin films by radio-frequency magnetron sputtering, *J. Appl. Phys.* 81, (1997), 6322.
- [28] S.K. Dey, J.J. Lee, Cubic Paraelectric (Nonferroelectric) Perovskite PLT Thin Films with High Permittivity for ULSI DRAM's and Decoupling Capacitors, *IEEE Trans. Electron Devices.* 39, (1992), 1607–1613.
- [29] R. Waser, Dielectric analysis of integrated ceramic thin film capacitors, *Integr. Ferroelectr.* 15, (1997), 39–51.
- [30] K. Abe, S. Komatsu, Dielectric Constant and Leakage Current of Epitaxially Grown and Polycrystalline  $SrTiO_3$  Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, (1993), 4186–4189.
- [31] C.S. Hwang, “Thickness-dependent dielectric constants of  $(Ba,Sr)TiO_3$  thin films with Pt or conducting oxide electrodes”, *J. Appl. Phys.* 92 (1), (2002), p. 432-437.
- [32] C.B. Parker, J-P. Maria and A.I. Kingon, “Temperature and thickness dependent permittivity of  $(Ba,Sr)TiO_3$  thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2), (2002), p. 340-342.
- [33] B.H. Park, E.J. Peterson, J. Lee, X. Zeng, W. Si, X.X. Xi et Q.X. Jia, “Dielectric properties of  $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$  thin films with various strain states”, *Integr. Ferroelectr.* 39, (2001), p. 271-280.
- [34] M. Nayak et T-Y. Tseng, “Dielectric tunability of barium strontium titanate films prepared by a sol-gel method”, *Thin Solid Films* 408, (2002), p. 194-199.
- [35] R. Plonka, R. Dittmann, N.A. Pertsev, E. Vasco, R. Waser, Impact of the top-electrode material on the permittivity of single-crystalline  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  thin films, *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005), 1–3.
- [36] L. Pintilie, I. Vrejoiu, D. Hesse, M. Alexe, The influence of the top-contact metal on the ferroelectric properties of epitaxial ferroelectric  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$  thin films, *J. Appl. Phys.* 104, (2008), 114101.
- [37] M.-M. Zhang, Z. Jia, T.-L. Ren, Effects of electrodes on the properties of sol-gel PZT based capacitors in FeRAM, *Solid-State Electronics* 53, (2009), pp. 473–477.

- [38] M. Izuha, K. Abe, N. Fukushima, "Electrical Properties of All-Perovskite Oxide ( $SrRuO_3/BaxSr_{1-x}TiO_3/SrRuO_3$ ) Capacitors" *Jpn. J. Appl. Phys.* 36(9B), (1997), 5866.
- [39] J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics* Chapman and Hall eds, London, (1990).
- [40] J. F. Scott, *Ferroelectric Memories* Springer, Berlin, (2000).
- [41] R. Waser, *Nanoelectronics and Information technology*, Wiley-VCH, Weinheim, (2003).
- [42] N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, A.K. Tagantsev, Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films, *Phys. Rev. Lett.* 80, (1998), 1988–1991.
- [43] S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, V. Nagarajan, R. Ramesh, can interface dislocations degrade ferroelectric properties? *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004), 2044–2046.
- [44] R. Waser and S. Hoffmann, *J. Korean Phys. Soc.* 32, (1988), 1340.
- [45] D. LEBEUGLE. « Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques  $BiFeO_3$  et  $Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO_3$  », thèse, Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, (2007), 185p.
- [46] H. Liu, Z. Liu, Q. Liu, K. Yao, Ferroelectric properties of  $BiFeO_3$  films grown by sol-gel process, *Thin Solid Films.* 500, (2006), 105–109.
- [47] O. O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J.R. Shealy, N.G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A.J. Sierakowski, W.J. Schaff, L.F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, M. Stutzmann, Two dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization in undoped and doped  $AlGaIn/GaN$  heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 87, (2000), 334.
- [48] J.S. Thorp, D. Evans, M. Al-Naief, M. Akhtaruzzaman, The dielectric properties of aluminium nitride substrates for microelectronics packaging, *J. Mater. Sci.* 25, (1990), 4965–4971.
- [49] F. Martin, P. Murali, M. -a. a Dubois, a. Pezous, Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured  $AlN$  thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film.* 22, (2004), 361–365.
- [50] J. Duchêne, Radiofrequency reactive sputtering for deposition of aluminium nitride thin films, *Thin Solid Films.* 8, (1971), 69–79.
- [51] C.L. Aardahl, J.W. Rogers, H.K. Yun, Y. Ono, D.J. Tweet, S.-T. Hsu, Electrical properties of  $AlN$  thin films deposited at low temperature on  $Si(100)$ , *Thin Solid Films.* 346, (1999), 174–180.

## [Chapitre V]. : Mesures complémentaires et réalisation des structures MEMS

<b>V.1- Caractérisations structurales de films minces de BaTiO<sub>3</sub></b> .....	<b>137</b>
V.1.1-Caractérisation par diffraction X .....	138
V.1.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	139
V.1.3-Caractérisation par microscopie électronique à transmission .....	143
V.1.4- Conclusion.....	144
<b>V.2-Caractérisations piézoélectriques des films</b> .....	<b>144</b>
V.2.1-Mesure du coefficient piézoélectrique d <sub>33</sub> .....	144
V.2.1.1-Cas du PZT .....	145
V.2.1.2-Cas du BTO .....	146
V.2.1.3 Conclusion.....	147
<b>V.3-Réalisation des structures MEMS</b> .....	<b>147</b>
V.3.1. Modélisation des structures MEMS : simulation par élément finis. ....	147
V.3.2-Conception.....	149
V.3.3-Fabrication.....	149
<b>V.4-Conclusion</b> .....	<b>152</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>156</b>

Un des objectifs de cette thèse concerne l'intégration de films minces d'oxydes piézoélectriques et /ou ferroélectriques sur silicium, dans la perspective de réaliser des dispositifs MEMS pour la récupération d'énergie. Il est important, dans ce cadre, de vérifier que les films minces que nous élaborons conservent des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques comparables à celles du matériau massif. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'études spécifiques menées sur des films minces de BTO et PZT déposés par pulvérisation cathodique, en termes de propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Dans une 1<sup>ère</sup> partie, nous présentons les résultats de caractérisations structurales approfondies menées sur des films minces de BTO. Dans une deuxième partie, nous présenterons les résultats de caractérisations piézoélectriques des matériaux BTO et PZT. Dans une dernière partie, nous envisagerons la possibilité d'intégrer ces matériaux pour la réalisation de microsystèmes (MEMS) pour la production d'énergie dont nous détaillerons les différentes étapes successives de fabrication.

## V.1- Caractérisations structurales de films minces de BaTiO<sub>3</sub>

Nous avons présenté, dans les chapitres précédents, les propriétés structurales et électriques de couches minces de titanate de baryum dans une structure MIM. Nous avons vu que ces propriétés dépendaient peu de la nature du système électrode/substrat. Nous allons présenter ici une étude plus approfondie des propriétés structurales et morphologiques de films minces de BTO directement épitaxié sur silicium, avec pour objectif une identification plus précise de la phase cristalline formée et de son évolution en température. Pour rappel, la structure cristalline du matériau BTO évolue, au cours de trois transitions de phase successives, d'une phase rhomboédrique, pour  $T < -90^{\circ}\text{C}$  à une phase orthorhombique, pour  $-90^{\circ}\text{C} < T < 5^{\circ}\text{C}$  puis tétragonale pour  $5^{\circ}\text{C} < T < 125^{\circ}\text{C}$  et enfin cubique pour  $T > 125^{\circ}\text{C}$  [1]. La phase cubique est paraélectrique et les trois autres phases sont ferroélectriques. A température ambiante, BTO présente donc une structure cristalline tétragonale associée à de bonnes propriétés ferroélectriques [2] qui en font un bon candidat pour la réalisation de mémoires ferroélectriques non volatiles. Comparé à d'autres candidats (PZT, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>), il présente aussi une faible température de cristallisation, une absence d'éléments nocifs et de faibles effets de fatigue ferroélectrique [3]. Rappelons juste que, à température ambiante, le titanate de baryum massif est faiblement tétragonale avec les paramètres de maille  $a = 3,994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,038 \text{ \AA}$  et un ratio  $c/a$  de 1,011. Le désaccord de maille entre BTO et STO ( $a = 3,905 \text{ \AA}$ ) est de 2,3 %. Cette faible valeur du désaccord de maille (qui est à l'origine des contraintes intrinsèques) indique une relation d'épitaxie possible entre ces couches.

L'intégration directe de BTO sur Si est réalisée à l'aide d'une couche tampon de STO. Il est en effet possible d'obtenir une croissance épitaxiale de STO sur Si [4], par rotation de  $45^{\circ}$  de la maille cristalline de STO relativement à celle de Si, avec comme relation d'épitaxie  $[100] \text{ STO } (001) // [110] \text{ Si } (001)$ . Une couche tampon épitaxiale de STO de 10 nm d'épaisseur a d'abord été déposée sur un substrat de silicium intrinsèque (i-Si) orienté (001) par épitaxie par jets moléculaires (MBE). Le détail de l'épitaxie de STO sur silicium peut être trouvé dans la référence [4]. Un film mince de BTO de 60 nm d'épaisseur a été ensuite directement crû par pulvérisation cathodique magnétron RF, avec des conditions de dépôt correspondant aux conditions optimales déterminées dans le chapitre 3 : mélange gazeux de composition Ar (80%) /O<sub>2</sub> (20%), pression de 2 Pa, température de  $650^{\circ}\text{C}$ , recuit RTA post-dépôt à  $650^{\circ}\text{C}$  pendant 3 minutes sous O<sub>2</sub>. Aucune électrode inférieure n'est utilisée. Les échantillons ainsi réalisés ont ensuite été caractérisés par diffraction X et spectroscopie infrarouge pour déterminer les phases cristallines formées et étudier



leur évolution en fonction de la température ainsi que par microscopie électronique en transmission afin d'obtenir des informations sur l'organisation cristalline et les défauts qui peuvent apparaître (joints de grain, dislocations...).

### V.1.1-Caractérisation par diffraction X

Un premier diagramme en mode  $2\theta/\omega$  est présenté sur la figure 5.1-a : seuls les pics du BTO orienté (200) et du Si orienté (004) apparaissent respectivement à  $2\theta = 45,27^\circ$  et  $69,14^\circ$ , ce qui indique une orientation du film suivant l'axe **a** avec un paramètre de maille hors plan du BTO (200) qui est estimé  $4,003 \text{ \AA}$ . Une mesure de la largeur à mi-hauteur de la rocking curve sur la réflexion (200) du BTO (figure 5.1-b) donne une mosaïcité de  $1,4^\circ$ , résultat en accord avec la littérature [5-6]. Les possibles relations d'épitaxie entre la couche et le substrat peuvent être vérifiées, en diffraction X, par un balayage en phi de  $360^\circ$  aux positions de Bragg ( $h0h$ ). Le résultat est représenté sur la figure 5.1-c. L'écart périodique de  $45^\circ$  entre les raies de Bragg (101) du BTO et (404) du silicium intrinsèque (i-Si) traduit la relation d'épitaxie entre le film de BTO et le substrat i-Si, avec pour concordance épitaxiale  $[100] \text{ BTO } (001) // [100] \text{ STO } (001) // [110] \text{ Si } (001)$ . Le BTO est bien épitaxié sur i-Si par l'intermédiaire de la couche tampon de STO sur laquelle il croit cube sur cube.

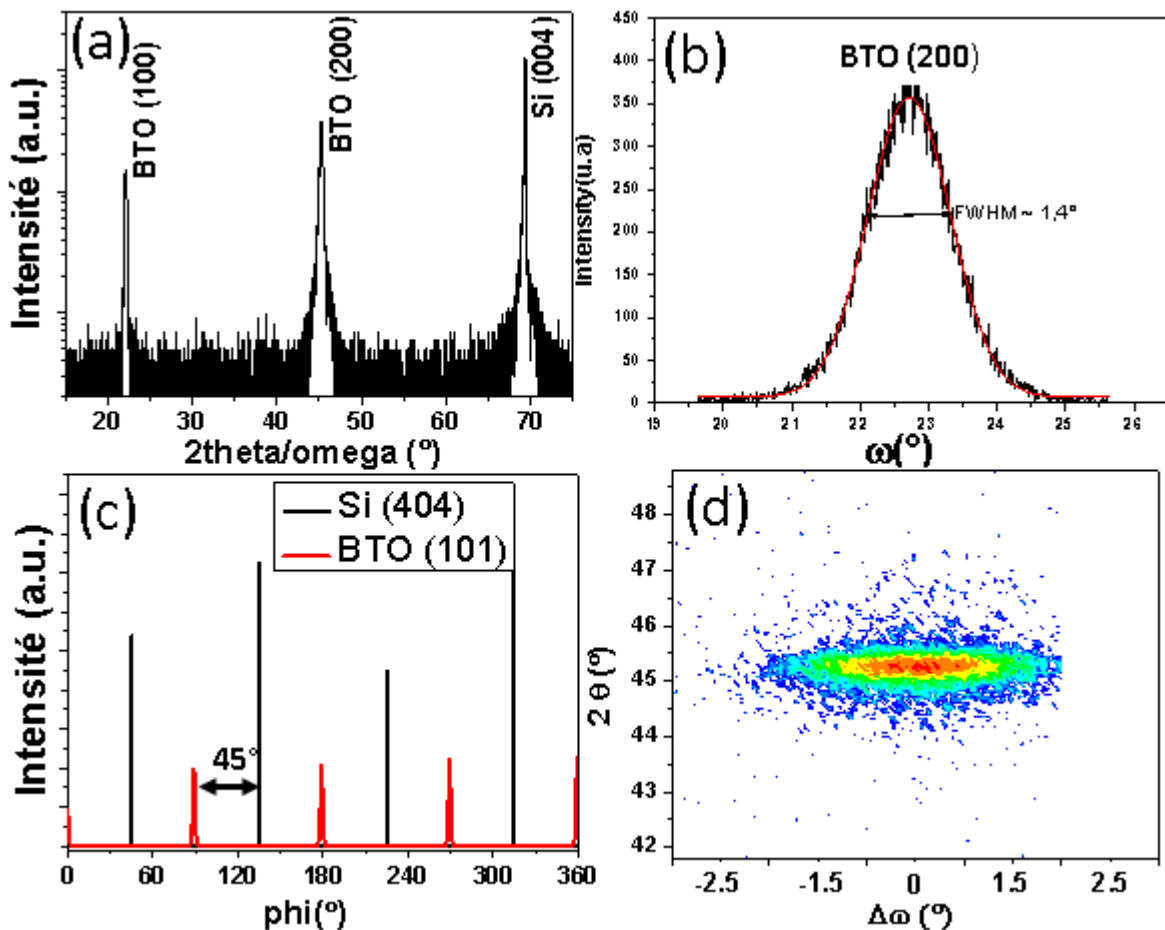


Figure 5.1 : a) Diagramme de diffraction hors plan d'une hétérostructure BTO/STO/i-Si, b) Rocking-curve autour de la réflexion (002) du BTO, c) Phi-scan réalisé autour des réflexions asymétriques BTO(101), Si(404) et d) Cartographie de l'espace réciproque autour du nœud (002) du BTO/STO/i-Si

La cartographie dans l'espace réciproque autour du nœud (200) du BTO (figure 5.1-d) a aussi été réalisée afin de caractériser plus finement la structure cristalline de l'échantillon. Sur cette figure on observe une seule tache correspondant à la réflexion de Bragg de BTO (200), confirmant que la couche de BTO est mono-orientée (a-domaines). La réflexion STO (002) n'est pas observée sur la cartographie dans l'espace réciproque en raison de la faible épaisseur de la couche de STO et de son recouvrement par le pic du BTO. À partir des diagrammes XRD, nous avons aussi déterminé le paramètre de maille dans le plan du film de BTO :  $a = 4,042 \text{ \AA}$ . Le film a donc une structure quadratique avec un rapport  $a/c$  de 1,01. Le film BTO est orienté suivant l'axe **a** hors du plan et suivant l'axe **c** dans le plan **c** sur le substrat de silicium sans présence d'électrode inférieure. Pour des films BTO plus minces épitaxiés sur templates STO-Si par MBE, les paramètres de maille rapportés par certains auteurs dans la gamme d'épaisseur 7-8 nm montrent que les films sont complètement orientés suivant l'axe **c**, avec un paramètre de maille hors du plan proche de la valeur du massif [7-9]. Pour des films plus épais de 80-130 nm, l'orientation hors du plan est suivant l'axe **a** avec un rapport  $c/a = 1,01$  [10-12], ce qui correspond à notre cas avec un film de 60 nm d'épaisseur. Les auteurs expliquent cette orientation par l'effet de la contrainte biaxiale du substrat sur le film pendant le refroidissement. Notre film de BTO est partiellement relaxé avec une déformation dans le plan  $\epsilon_{11}$  estimée par :

$$\left( \frac{c_{film} - c_{massif}}{c_{massif}} \right) = 0,099\%$$

où  $c_{massif}$  est le paramètre de maille du film massif et  $c_{film}$  le paramètre de maille dans le plan du film mesuré à partir du diagramme XRD. La déformation hors plan  $\epsilon_{33}$  est donnée par :

$$- \frac{(a_{bulk} - a_{film})}{a_{bulk}} = 0,225\%$$

où  $a_{massif}$  est le paramètre de maille du film massif et  $a_{film}$  le paramètre de maille hors plan du film. La déformation de la maille de BTO est élastique avec  $\epsilon_{11}$  et  $\epsilon_{33}$  respectant la loi de Hook où :

$$\epsilon_{33} = \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right) \epsilon_{11}$$

avec  $\nu$  est le coefficient de Poisson du film BTO pris égal à 0,33.

### **V.1.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge**

La spectroscopie infrarouge est un outil de caractérisation puissant qui, à travers l'étude des niveaux d'énergie vibrationnels, permet l'identification de composés, mais aussi l'étude des interactions inter/intramoléculaires [13]. Dans le cas d'un film cristallin, on peut aussi obtenir, à partir de l'étude des vibrations de réseau (phonons), des informations caractéristiques de la symétrie du motif cristallin, en particulier à basses fréquences. Dans le cas de nos films de BTO, la spectroscopie infrarouge est un outil approprié à l'étude des transitions de phase dans la mesure où des changements de structure s'accompagnent d'une modification des spectres vibrationnels [14]. Dans les phases ferroélectrique et paraélectrique, le BTO massif comporte une molécule avec cinq atomes par unité de cellule, ce qui conduit à 12 modes optiques [15]. Il possède 15 degrés de libertés pour les modes de vibrations optiques qui se décomposent suivant la représentation

suivante :  $3F_{1u} + F_{2u} + F_{1u}$ . Dans la phase tétragonale, les modes  $F_{1u}$  se divisent en modes  $A_1+E$  et le mode  $F_{2u}$  se divise en mode  $B_1$  et  $E$  [16].

Nous avons effectué des mesures de spectres d'absorption infrarouge sur l'échantillon BTO/STO/i-Si dans la gamme de 85 à 650  $\text{cm}^{-1}$ . Par convention, les spectres infrarouges sont indexés en nombre d'onde (exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) :

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})} \quad (\text{V. 1})$$

Avec  $\tilde{\nu}$  le nombre d'onde et  $\lambda$  la longueur d'onde.

Le choix d'un substrat de silicium intrinsèque est justifié par sa transparence dans la gamme spectrale étudiée. Les mesures de spectres IR ont été effectuées sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Le rayonnement infrarouge polarisé collecté est focalisé sur le diaphragme d'entrée d'un interféromètre haute résolution IFS 125 Bruker, puis mesuré grâce à des détecteurs bolomètres refroidis à 4,2 K. La température de l'échantillon a varié entre 5 et 385 K. Afin de n'obtenir une information que du film de BTO, deux séries de spectres ont été mesurés : l'un sur l'hétérostructure BTO/STO/Si, l'autre sur STO/Si. Les spectres d'absorption du BTO ici présentés sont alors extraits des deux séries. A noter qu'avant les mesures, l'hétérostructure STO/Si est soumis au même process thermique que le film BTO (en particulier recuit rapide à 650°C sous oxygène). Une première mesure à température ambiante a été effectuée pour observer les différentes fréquences vibrationnelles (figure 5.2) avec un faisceau incident orthogonal au plan du film. Les pics d'absorption les plus intenses observées dans le spectre infrarouge sont situés à 165, 288, 307, 480 et 517  $\text{cm}^{-1}$  et correspondent respectivement aux modes de vibrations  $A_1/E(\text{LO})$ ,  $A_1(\text{TO})$ ,  $E(\text{TO}+\text{LO})/B_1$ ,  $E(\text{TO})$ ,  $A_1(\text{TO})$ . Le pic correspondant à 307  $\text{cm}^{-1}$  est dû à un mode phononique mixte  $\text{LO}_2$  - $\text{TO}_3$  de la symétrie  $E$  ( $\text{LO}$  : mode optique longitudinal et  $\text{TO}$  : mode optique transversal). La présence à température ambiante du mode mou  $E(\text{TO}+\text{LO})$  correspondant au pic très étroit à 307  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la structure quadratique du BTO, donc d'une phase ferroélectrique. Ce pic disparaît dans la phase cubique paraélectrique au-dessus de la température de curie  $T_c$ . La structure quadratique du BTO a été observée pour la première fois à température ambiante par spectroscopie infrarouge pour le matériau massif en 1979 [17]. On observe également un autre pic caractéristique du mode  $E$  à haute fréquence autour de 480  $\text{cm}^{-1}$ , qui est faible même dans le matériau massif [16, 18]. Sur le spectre du film BTO, on constate aussi que tous les pics sont élargis, ce qui peut correspondre à des défauts et contraintes dans la structure.

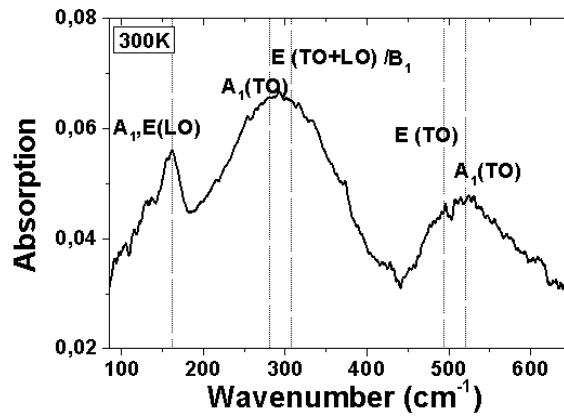


Figure 5.2 : Spectre infrarouge à température ambiante du film mince de BTO

Afin d'étudier les modifications de structure associées aux transitions de phase dans le film mince de BTO, nous avons réalisé des mesures en température. Les spectres infrarouges obtenus dans la gamme de température allant de 5 à 385 K dans une configuration perpendiculaire sont tracés sur la figure 5.3. On observe que, lorsque la température augmente les pics deviennent plus larges et leur intensité diminue. Le même comportement de la variation de la largeur des pics en fonction de la température a été observé dans la littérature [19] pour un film de BTO plus épais (300 nm d'épaisseur) déposé sur substrat de MgO.

Les pics observés à température ambiante restent présents et leur position spectrale ne bouge pas, indépendamment de la température.

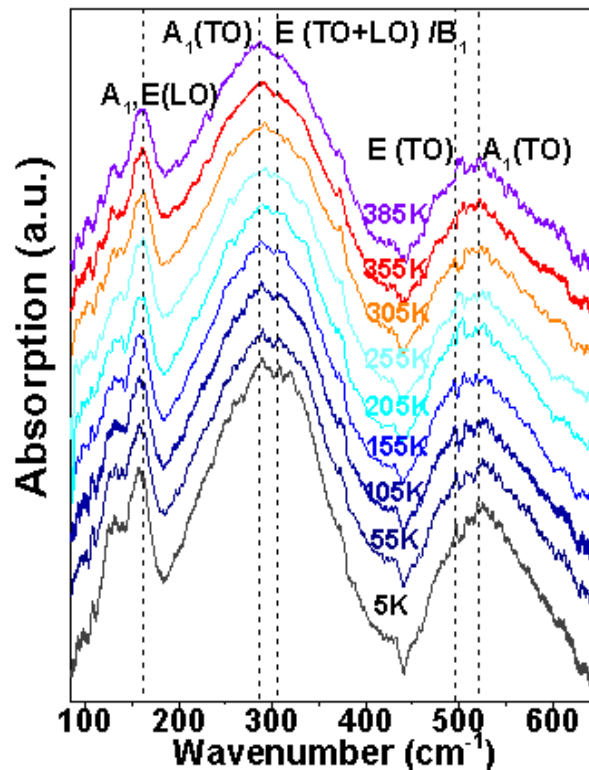
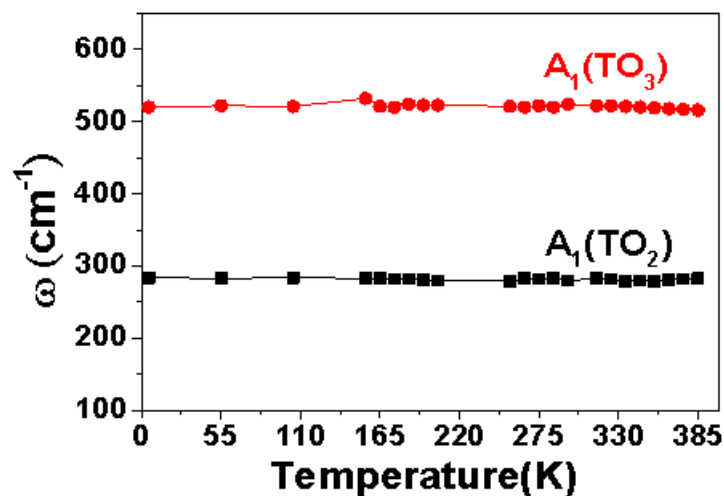


Figure 5.3 : Evolution en fonction de la température des spectres infrarouges du film mince de BTO

Il existe cependant quelques différences importantes entre le comportement des spectres relatifs au film mince et au matériau massif. Pour le matériau massif, au cours de l'évolution en température, les intensités de certains pics sont modifiées de manière abrupte et cette variation est associée à un changement de structure cristalline (transition de phase). A basse fréquence (fréquences inférieures à  $120\text{ cm}^{-1}$ ), les spectres infrarouges du film mince correspondent au mode doux caractéristique de la couche mince de BTO. Ce mode doux correspond souvent au caractère ordre-désordre des transitions de phase du BTO [20], donc ce mode ne peut pas être utilisé pour déterminer la température de transition de phase. Nous avons concentré notre analyse sur les deux modes de phonons  $\text{TO}_2$  et  $\text{TO}_3$  qui présentent les changements les plus remarquables lors des transitions entre phases quadratique, rhomboédrique et orthorhombique dans le  $\text{BaTiO}_3$ . Dans le cas du film mince, nous n'observons pas cette modification abrupte de l'intensité des pics (figure 5.4) entre 5 et 385 K.

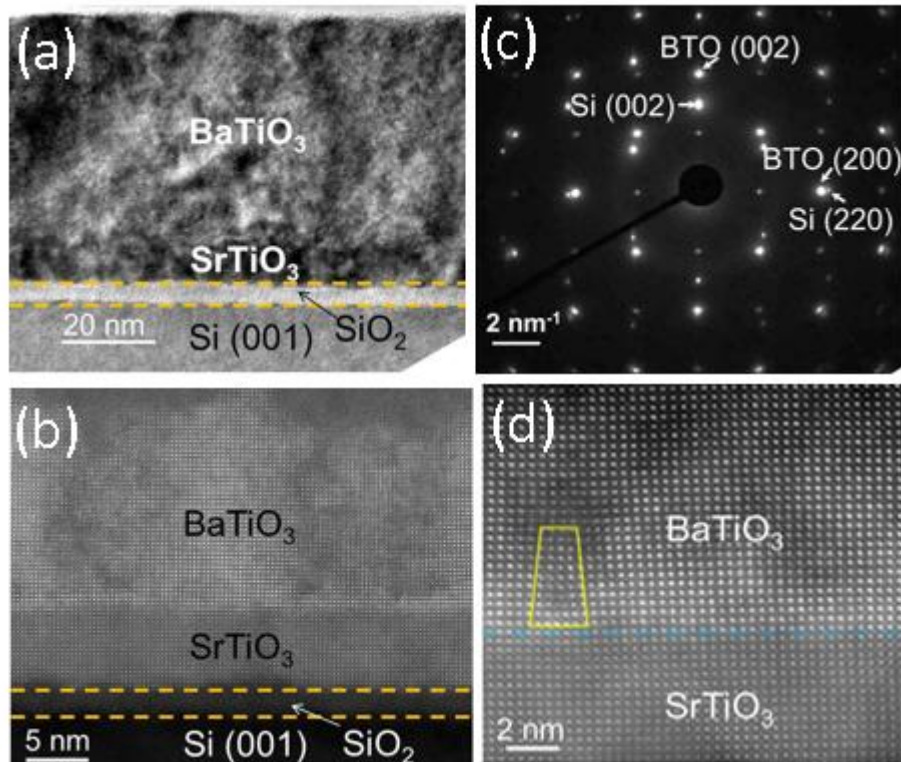


**Figure 5.4 : fréquences de phonons  $A_1(\text{TO}_2)$  et  $A_1(\text{TO}_3)$  du film mince de BTO en fonction de la température**

Lorsque la température augmente, les raies des modes de phonons  $A_1(\text{TO}_2)$  et  $A_1(\text{TO}_3)$  s'élargissent, mais leurs fréquences restent quasiment constantes. Ces résultats montrent donc que le film mince de BTO ne subit aucune transition de phase dans la gamme de température 5-385 K. Le même comportement a déjà été observé dans la littérature pour des films de BTO déposés sur des substrats de STO et  $\text{LaAlO}_3$  [17]. Ainsi, les transitions de phase quadratique/orthorhombique et orthorhombique/rhomboédrique qui sont en général observés sur le BTO massif lors d'une diminution de la température à partir de l'ambiante sont totalement absentes dans notre film de BTO d'épaisseur 60 nm déposé sur un substrat de silicium intrinsèque. Notre film reste dans la structure quadratique. Ce résultat est vraisemblablement lié aux contraintes induites par le substrat sur le film de BTO. Le film est clampé sur le silicium qui ne présente pas de transition de phase dans ce domaine de température et reste cubique. La phase quadratique du BTO est alors stabilisée à basse température. A noter qu'à contrario, les films BTO déposés sur une structure SRO/STO/Si montrent une orientation hors-plan suivant l'axe  $c$ , même pour des films épais (200 nm) contrairement au film BTO directement déposé sur STO/Si, certainement à cause de la présence de l'électrode inférieure SRO [21-22].

### V.1.3-Caractérisation par microscopie électronique à transmission

Les études précédentes ont été complétées par une caractérisation fine de l'arrangement atomique, des relations épitaxiales aux interfaces et des défauts cristallins en microscopie électronique à transmission (MET) haute résolution (figure 5). Cette étude a été menée en collaboration avec le Dr. G. Niu du laboratoire *Electronic Materials Research Laboratory* situé à Xi'an (Chine).



**Figure 5.5 : Vue en coupe de l'hétérostructure BTO/STO/Si : a) image haute résolution de microscopie électronique à transmission (HRTEM) et b) image HAADF STEM montrant la formation d'une couche amorphe de SiO<sub>2</sub> entre la couche de tampon STO et le silicium, c) image SAED montrant la relation épitaxiale entre BTO et le substrat de silicium et d) formation de dislocation du BTO provenant de l'interface BaTiO<sub>3</sub> / SrTiO<sub>3</sub>**

Les figures 5.5-a et b représentent respectivement une vue en coupe en haute résolution (HRTEM) et en mode STEM-HAADF de l'hétérostructure : on observe qu'une couche mince amorphe s'est formée entre le silicium et le STO. Il a été précédemment montré dans la littérature qu'une couche amorphe de SiO<sub>2</sub> est formé soit pendant la croissance épitaxiale de la couche de STO par MBE sous forte pression partielle d'oxygène, par diffusion d'oxygène à travers le front de croissance et réaction avec le silicium, soit lors du recuit post-dépôt sous atmosphère d'oxygène à 650 °C [23-25]. Les observations effectuées à partir de clichés de diffraction électronique d'une zone sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction-SAED) (Fig.5.5-c) confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X : la relation épitaxiale entre le film de BTO et le substrat de Si peut se traduire par BTO [100] // Si [110], la maille de BTO étant tournée de 45 ° dans le plan par rapport à la maille du silicium. Seules des séries de spots du film BTO peuvent être observées, démontrant que le BTO est mono-orienté sur silicium. Après croissance épitaxiale, le dépôt de BTO est fortement contraint en tension sur le substrat de STO en raison du désaccord de maille de

~ 2,3% entre BTO et STO à température ambiante (3,905 Å). On observe que la contrainte est partiellement relaxée par formation de dislocations à l'interface BaTiO<sub>3</sub>/ SrTiO<sub>3</sub> (Fig.5.5-d) afin de minimiser l'énergie de contrainte emmagasinée dans le film [10-11]. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, la contrainte est encore libérée par la formation de dislocations dans la couche BaTiO<sub>3</sub>. Cette figure montre un exemple de dislocation dans la couche BaTiO<sub>3</sub> à partir de l'interface BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Comme expliqué dans la référence 26, les films de BTO élaborés par MBE sur STO/Si relaxent à partir d'une épaisseur supérieure à 30 nm. Une façon d'éviter la formation de dislocations est de réduire la contrainte en utilisant une couche tampon qui possède des paramètres de mailles les plus proches possibles de ceux du film de BaTiO<sub>3</sub>. Une option pour réaliser expérimentalement un tel ajustement consiste à utiliser une solution solide Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> pour adapter les paramètres de maille [27].

#### V.1.4- Conclusion

Les propriétés structurales et morphologiques du film de BTO ayant 50 nm d'épaisseur sur substrat de silicium intrinsèque avec STO comme couche d'accroche ont pu être déterminées en utilisant différentes caractérisations : (i) le film est cristallin dans une structure pérovskite suivant une direction préférentielle [100] hors du plan ; (ii) une caractérisation par spectroscopie infrarouge a confirmé que le film avait une structure quadratique à température ambiante comme à basse température sans observation de transition de phase ; (iii) on observe par MET une relaxation partielle de la contrainte par dislocation à l'interface BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>.

### V.2-Caractérisations piézoélectriques des films

L'intégration de films piézoélectriques dans des dispositifs de récupération d'énergie nécessite la connaissance des propriétés piézoélectriques des matériaux, à travers la détermination de leurs coefficients piézoélectriques. Ces caractérisations sont généralement faites sur des échantillons dont les dimensions latérales sont largement supérieures aux épaisseurs des couches minces piézoélectriques déposées. On introduit dans la littérature de coefficients piézoélectriques effectifs  $d_{ij}^{eff}$  (avec  $i, j = 1, 2 \dots 6$ ). Pour les couches minces piézoélectriques où l'excitation électrique se fait en général suivant l'axe perpendiculaire au substrat, ce sont les coefficients  $d_{31}$  et  $d_{33}$  qu'il est nécessaire de déterminer. Pour des conditions propres à nos dispositifs MEMS et nos applications visées de récupération d'énergie, c'est le comportement piézoélectrique transverse-plan que nous avons estimé nécessaire de connaître et donc nous chercherons à déterminer le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en mode dynamique.

#### V.2.1-Mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33}$ :

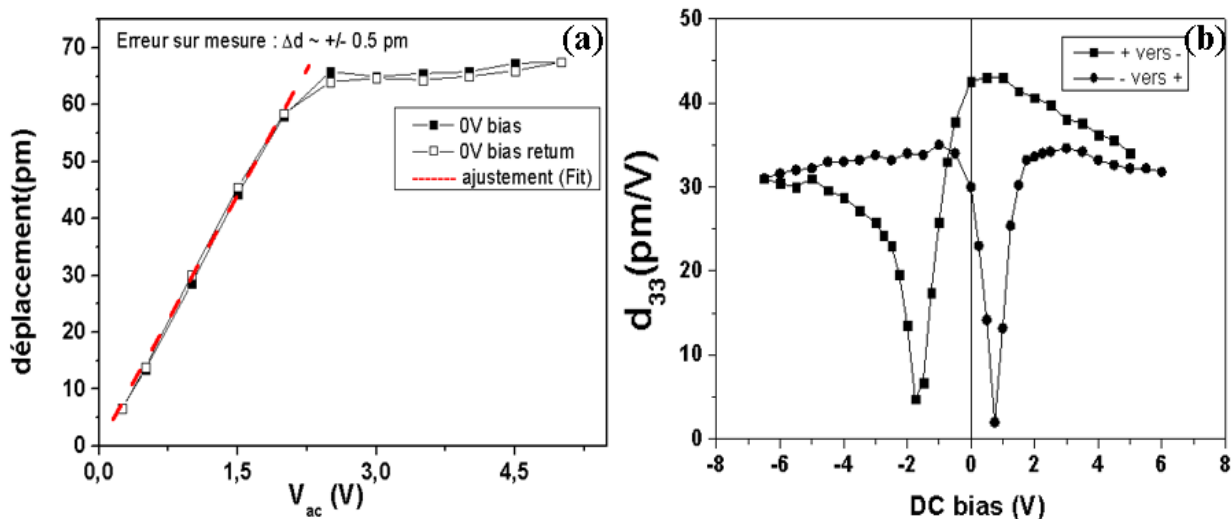
Nous avons déterminé le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  pour des films de BTO et de PZT en structure MIM. Des mesures ont été réalisées à l'université François Rabelais de Tours par Béatrice Negulescu, Ingénieur de Recherche au laboratoire GREMAN.

Les mesures relatives aux deux échantillons ont été effectuées à l'aide d'un vibromètre laser à balayage (modèle LSV MSA-500, Polytec). Il permet d'obtenir une résolution de l'amplitude du fentomètre, linéaire, fiable, jusqu'à des fréquences très hautes, actuellement supérieures à 1 GHz. La vitesse superficielle et le déplacement sont mesurés par effet Doppler avec une détection par interférométrie laser. Ce système de mesure utilise l'interférence entre un faisceau laser de

référence et un faisceau de mesure réfléchi par la surface qui vibre suite à l'application d'une excitation électrique AC sur le matériau piézoélectrique, afin de détecter le déplacement vertical (les références 28 et 29 décrivent en détail le fonctionnement de l'équipement). Deux types de mesures sont réalisées : une dans laquelle on varie l'amplitude de la tension AC et on mesure l'amplitude de déformation et une deuxième dans laquelle on garde constante la tension AC et on varie la tension DC. De ce premier type de mesure on peut extraire le coefficient  $d_{33}$  comme étant la pente de la variation linéaire du déplacement en fonction de la tension AC. La deuxième mesure donne une information reliée au retournement de la polarisation ferroélectrique dans la couche et de la variation du coefficient  $d_{33}$  en fonction de l'état ferroélectrique [30]. Les mesures ont été réalisées à une fréquence d'excitation de 15 kHz.

### V.2.1.1-Cas du PZT :

Un film de PZT d'épaisseur 300 nm déposé sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si par pulvérisation cathodique magnétron RF avec une électrode supérieure de platine est utilisé pour les mesures piézoélectriques. Les mesures ont été faites uniquement sur des électrodes de surface 100 x100  $\mu\text{m}^2$ . Sur la figure 5.6-a, on peut voir deux régimes différents en fonction de la tension AC appliquée : une variation linéaire jusqu'à 2,5 V suivie d'une saturation de la réponse piézoélectrique pour des tensions plus fortes.



**Figure 5.6 : a) déplacement en fonction de l'amplitude de la tension AC et b) cycle d'hystérésis  $d_{33}$  piézoélectrique du PZT**

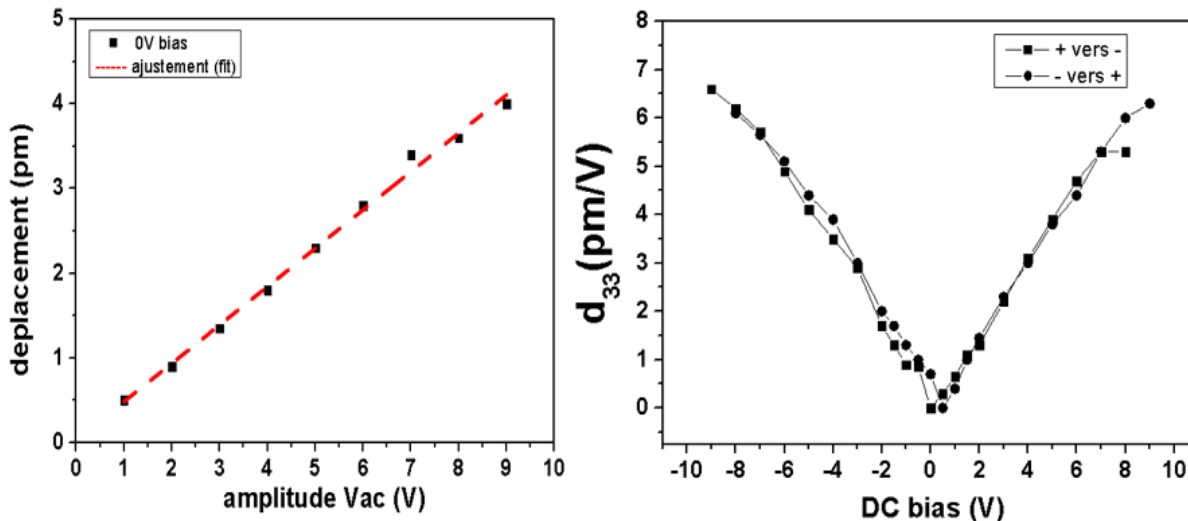
Plusieurs mesures ont été effectuées sur le même dispositif. En effet, on observe que la première mesure est différente des mesures suivantes, avec une variation non linéaire dans le premier régime et des valeurs plus faibles de déplacement. Les mesures suivantes se superposent alors, comme s'il était nécessaire de réaliser un prétraitement au film. Le régime de saturation peut s'expliquer par le retournement de la polarisation ferroélectrique. La détermination du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  peut se faire sur la partie linéaire de cette figure et correspond à la pente de cette courbe. La valeur du coefficient a été estimée à 32 pm/V. La figure 5.6-b montre la variation du coefficient  $d_{33}$  en fonction de la tension DC, mesurée avec une excitation AC de 0,5V. La courbe obtenue est hystérique, correspondant au cycle d'hystérésis ferroélectrique de la couche



PZT. Les résultats obtenus sur notre film de PZT sont similaires à ceux obtenus par plusieurs auteurs et à l'état de l'art pour un film mince [31-32].

### V.2.1.2-Cas du BTO :

Les mêmes méthodes de mesure ont été utilisées pour déterminer le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  d'un film de BTO d'épaisseur 300 nm sur Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si. Tout comme pour le PZT, les mesures ont été faites sur des électrodes de surface 100x100 μm<sup>2</sup>.



**Figure 5.7 : a) déplacement en fonction de l'amplitude de la tension AC et b) cycle d'hystérésis  $d_{33}$  piézoélectrique du BTO**

Les mesures effectuées sur cet échantillon ont été délicates car il a été difficile de réaliser un bon contact avec l'électrode inférieure. La figure 5.7 présente les résultats obtenus sur cet échantillon. Nous avons mesuré la dépendance du déplacement vertical en fonction de la tension du courant alternatif. On observe une variation linéaire du déplacement mesuré en fonction de l'amplitude de la tension alternative jusqu'à une valeur de 9 V comme représenté sur la figure 5.7-a. A partir de cette courbe, on peut extraire le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  estimé égal à 0,45 pm/V, valeur très faible devant celle trouvée dans la littérature sur substrat de Si (30-100 pm/V) [33-34]. Cette faible valeur peut être liée à un mauvais contact électrique ou à l'existence d'une zone de charge d'espace dans le film de BTO qui va limiter le nombre de charges mesurées. La figure 5.7-b représente la variation du coefficient  $d_{33}$  en fonction de la tension DC. On observe une augmentation presque linéaire du coefficient  $d_{33}$  avec la tension DC appliquée jusqu'à une valeur de 6,7 pm/V pour 9V DC. Des tensions DC plus fortes seront nécessaires afin de vérifier si une saturation du signal apparaît, mais malheureusement le système utilisé est limité à une tension maximale de 10V (AC + DC). Une faible différence apparaît entre les deux branches autour de 0V DC ce qui semble indiquer un comportement hystérétique avec un faible champ coercitif. L'analyse de ces résultats indique que le film BTO présente un caractère piézoélectrique avec un coefficient piézoélectrique faible. Ce résultat est cohérent avec les travaux de certains auteurs ayant étudié un dépôt de BTO sur un substrat Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si [35].

### V.2.1.3 Conclusion

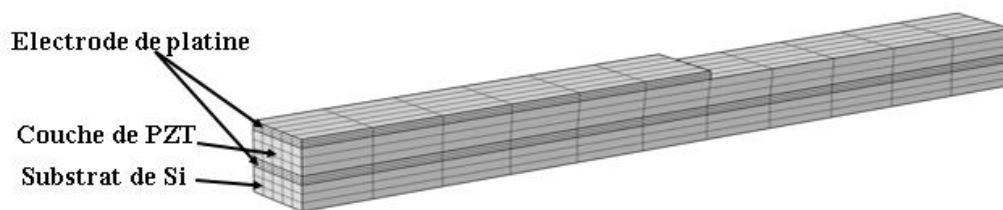
Les mesures des coefficients  $d_{33}$  de films minces de PZT et BTO nous ont permis d'avoir une estimation des propriétés piézoélectriques des deux matériaux avant leur utilisation dans des poutres piézoélectriques. Pour une même épaisseur, le BTO a un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  (6,7 pm/V) nettement inférieur à celui du film mince de PZT (32 pm/V).

## V.3-Réalisation des structures MEMS

La réalisation des structures MEMS est un processus complexe dont nous allons décrire les différentes étapes de fabrication. Nous avons décrit dans le chapitre 3 les conditions optimales de croissance de différents matériaux piézoélectriques sur substrat Si. Ce substrat permet une intégration dans la structure finale de type MEMS. Nous nous sommes focalisés sur la réalisation de dispositifs de petite taille (échelle micrométrique).

### V.3.1. Modélisation des structures MEMS : simulation par élément finis.

En vue de faciliter le dimensionnement des structures pour la fabrication des MEMS, une modélisation par éléments finis a été effectuée au laboratoire SYMME (système et matériaux pour la mécatronique). La détermination des propriétés mécaniques par la déformation des microstructures requiert une connaissance précise des modèles analytiques associés qui permettra une prédiction du coefficient de couplage électromécanique de nos matériaux. Un modèle de structure a été proposé avant de la fabriquer et de pouvoir la caractériser. Pour optimiser la géométrie, il faut maximiser le couplage, c'est à dire maximiser la différence entre la fréquence de résonance en circuit ouvert et la fréquence de résonance en circuit fermé. Le matériau mis à l'étude dans cette partie de modélisation est le matériau de référence PZT. Le maillage de la structure est présenté sur la figure 5.8.



*Figure 5.8 : Maillage (l'échelle sur l'axe vertical est multipliée par 10)*

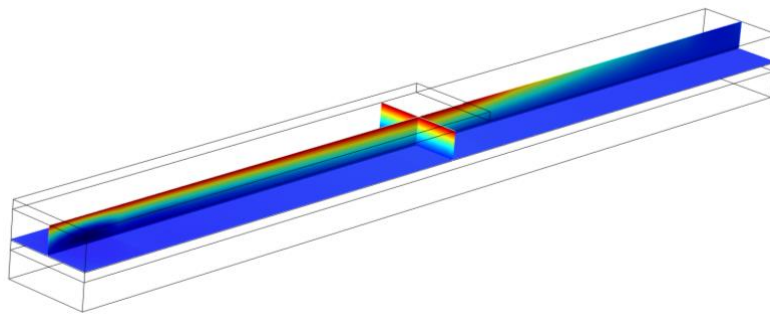
Pour dimensionner la structure, certains paramètres des couches ont été fixés :

1. Substrat de silicium ( $0,3\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ )
2. Electrode inférieure de platine ( $0,1\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ )
3. PZT ( $0,32\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ) –  $0,32\mu\text{m}$  est l'optimum pour le couplage en flexion
4. Electrode de platine supérieure ( $0,1\mu\text{m} \times 55\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ) –  $55\mu\text{m}$  est l'optimum pour le couplage en flexion.

Pour le choix de l'épaisseur de la couche piézoélectrique, nous avons considéré le cas d'une poutre en flexion. Dans ce cas, une partie de l'épaisseur de la poutre est en compression et l'autre partie est en tension. Les contraintes sont donc de signes opposés suivant leur position dans la poutre. Le fait de placer le matériau piézoélectrique sur toute l'épaisseur supérieure de l'axe neutre

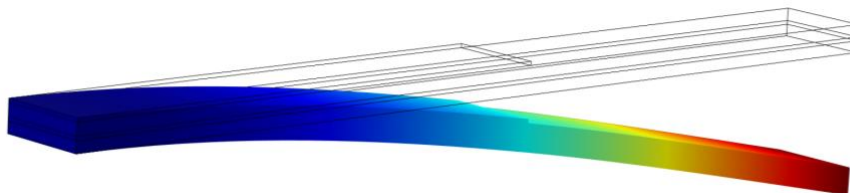
(lieu des points de contrainte normale et de déformation nulle) permet de récupérer le maximum d'énergie possible via le film piézoélectrique et ainsi d'optimiser le couplage électromécanique. En tenant compte du fait que le facteur de qualité mécanique des matériaux piézoélectriques est en général moins bon que celui du silicium, une épaisseur très importante peut diminuer le facteur de qualité mécanique de la structure. Cependant la diminution du facteur de qualité mécanique va diminuer l'énergie récupérée. Pour augmenter cette énergie, il faut donc avoir la couche piézoélectrique la plus fine possible. Dans notre cas cette épaisseur a été fixée à 320 nm.

Après avoir défini la structure, différentes analyses peuvent être simulées : statique, modale ou harmonique. Dans notre cas relatif à des structures vibrantes, on mènera principalement des analyses statique et modale. Les premières simulations ont été effectuées afin de donner une première approximation du coefficient de couplage électromécanique. Une première simulation présentée sur la figure 5.9 indique une répartition du potentiel électrique en circuit ouvert. Sur cette figure, on observe, sur la poutre sans flexion, une répartition du potentiel électrique quasiment uniforme à la surface de la poutre. La couleur rouge correspond aux emplacements les plus déformés. Cette répartition uniforme du potentiel électrique indique qu'en circuit ouvert, les contraintes sont uniformément réparties sur la poutre.



**Figure 5.9 : répartition du potentiel électrique en circuit ouvert (l'échelle sur l'axe vertical est multipliée par 10)**

La figure 5.10 représente la déformation de la poutre pour le premier mode de flexion en circuit ouvert. Sur cette figure, nous pouvons voir la répartition des contraintes et observer l'effet souhaité. Nous constatons que la répartition du potentiel électrique est maximale là où est mise en jeu une contrainte plus élevée. La couleur rouge correspond aux emplacements fortement déformés.



**Figure 5.10 : déformée du premier mode de flexion en circuit ouvert (l'échelle sur l'axe vertical est multipliée par 4)**

Vu les dimensions de nos microstructures, les effets d'amortissement des vibrations, causés par l'air, sont faibles [36]. Les fréquences de résonance en flexion hors du plan des structures peuvent alors être assimilées à celles de leurs fréquences propres.

Pour le premier mode de flexion nous pouvons déduire le coefficient de couplage :

- Fréquence de résonance en circuit ouvert :  $f_1 = 62\,614$  Hz
- Fréquence de résonance en circuit fermé :  $f_0 = 62\,195$  Hz
- Coefficient de couplage :  $\frac{f_1^2 - f_0^2}{f_1^2} = 1,33\%$

Rappelons que ce coefficient de couplage de 1,33% est le coefficient  $k^2$ . Il traduit le rapport de l'énergie électrique sur l'énergie totale dans la structure pour une déformation statique. D'un point de vue matériau,  $k$  est plutôt utilisé, qui vaut donc  $(0.0133)^{1/2} = 11,5\%$ .

### V.3.2-Conception

Pour la conception de nos dispositifs, nous avons choisi comme structure une poutre composée d'une couche piézoélectrique prise en sandwich entre des électrodes de platine, le tout sur un substrat silicium. Les dimensions du dispositif de récupération d'énergie ont été choisies à partir de la modélisation. Notre procédé de fabrication a été conçu sur des plaques de SOI (silicon on oxide, silicium sur isolant) (figure 5.11). L'utilité de ce type de substrat sera expliquée dans la partie fabrication. Les plaques de SOI utilisées avaient deux épaisseurs de la couche supérieure de Si : 0,3  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur des poutres en silicium est imposée par l'épaisseur choisie pour les couches supérieures. L'épaisseur de la couche piézoélectrique a été fixée à 320 nm et celle des électrodes inférieure et supérieure à 100 nm.

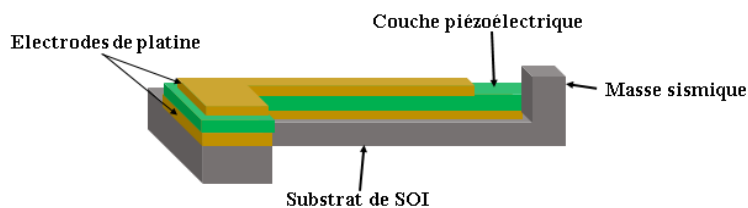


Figure 5.11 : empilement d'une microstructure.

Nous avons décidé de faire varier les dimensions de la structure en longueur et en largeur dans le but d'élargir la bande spectrale de récupération d'énergie : en effet, chaque poutre aura une fréquence de résonance différente. Les longueurs varient de 100 à 600  $\mu\text{m}$  et les largeurs de 10 à 30  $\mu\text{m}$

### V.3.3-Fabrication

Dans cette partie nous allons présenter le procédé de fabrication des structures MEMS. Ce procédé est issu des technologies MEMS. Pour fabriquer les microstructures, nous avons utilisé un substrat de SOI. Ce type de « wafer » est composé de 3 couches : une couche de silicium appelée le substrat (bulk), une couche d'oxyde de silicium, et une couche de silicium au-dessus appelée top. L'intérêt de ce type de « wafer » réside dans la couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) qui peut être utilisée comme couche d'arrêt lors des étapes de gravure, et également comme couche sacrificielle pour la libération des structures. Pour rappel, les films piézoélectriques déposés (BTO, AlN et PZT) font 0,3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et sont tous orientés suivant le plan (001). L'électrode inférieure est en platine avec une fine couche de 5 nm de  $\text{TiO}_2$  (Ti pour l'AlN). L'électrode supérieure est également en platine avec la même épaisseur que l'électrode inférieure (100 nm). La Figure 5.12 présente le jeu de masques utilisé pour réaliser les micro-poutres. L'électrode supérieure est définie grâce au niveau de masque représenté en bleu foncé.

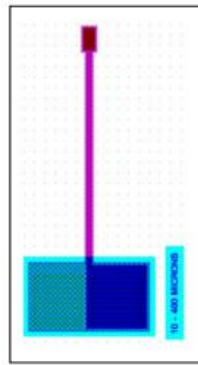


Figure 5.12 : Poutre montrant la description du jeu de masques « poutre piézoélectriques »

Sur la figure 5.13 sont présentées les principales étapes de réalisation des microstructures. Le dépôt des films piézoélectriques et des électrodes a été réalisé par pulvérisation cathodique magnétron RF.

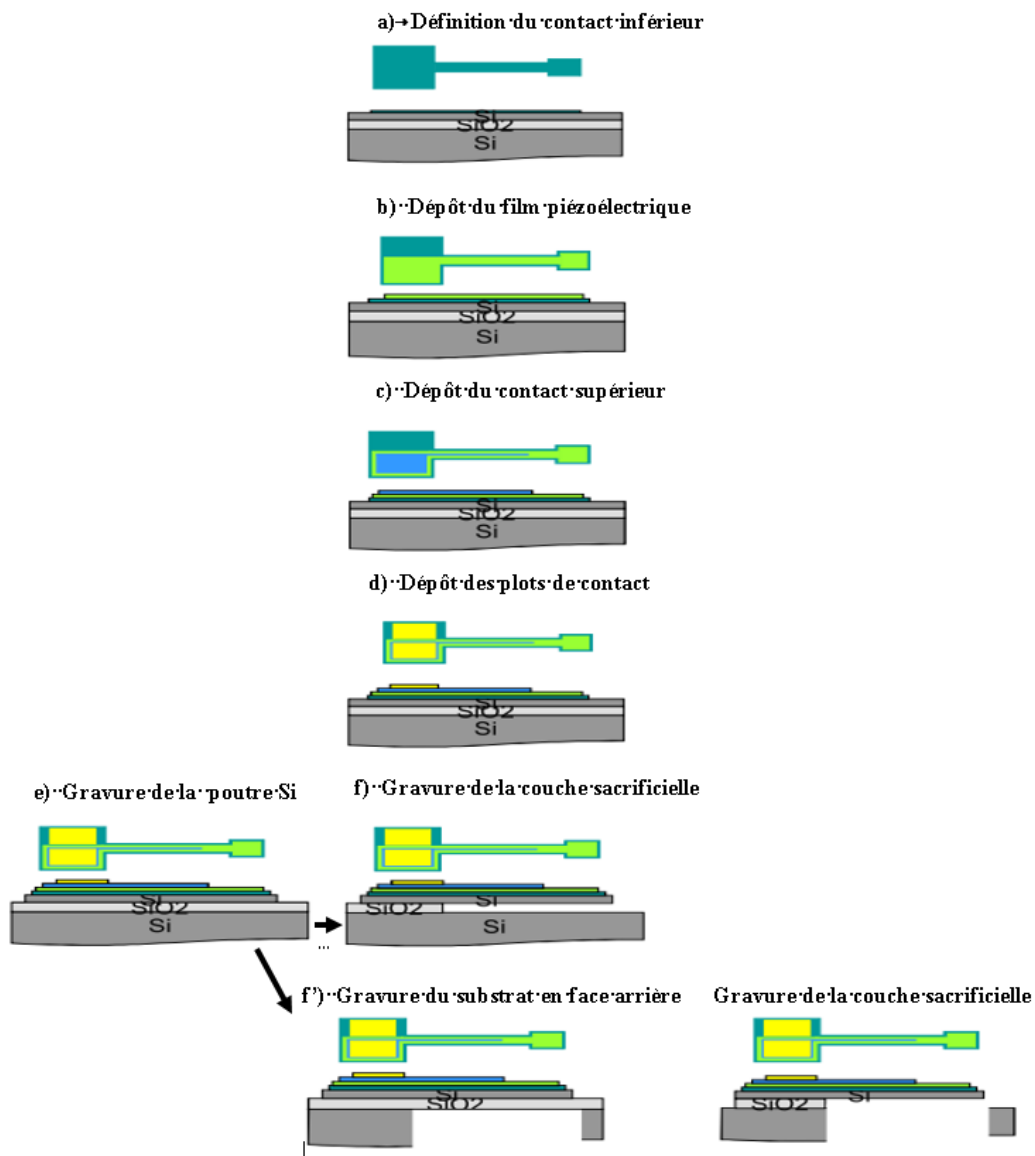


Figure 5.13 : Procédé de fabrication des générateurs piézoélectriques.

Le substrat de silicium SOI est nettoyé dans des bains successifs d'acétone et d'éthanol, avant étalement d'une couche de résine photosensible négative (AZ5214E). La première étape consiste à définir les marques d'alignement pour les masques successifs. Cette étape de lithographie est suivie par une gravure sèche (RIE) des marques d'alignement dans le silicium « top » du SOI. Une deuxième lithographie optique est ensuite réalisée avec la même résine. L'électrode inférieure de 100 nm de platine (avec sa couche d'accroche de 5 nm de  $\text{TiO}_2$ ) est alors déposée par pulvérisation cathodique, comme représenté sur la Figure 5.13-a, puis un lift-off est réalisé pour enlever la résine. Une autre lithographie est ensuite réalisée pour le dépôt du film piézoélectrique (figure 5.13-b). Pour ce dépôt de la couche piézoélectrique, il peut y avoir deux cas possibles :

- 1) Lorsque le dépôt du film se fait à température ambiante (AlN et PZT), l'étape de la lithographie utilise la résine négative avant dépôt du film et lift-off.
- 2) lorsque le dépôt se fait à chaud (BTO à  $650^\circ\text{C}$ ), le dépôt du film est d'abord réalisé, avant lithographie en utilisant la résine positive, puis gravure par RIE du film pour définir les motifs.

Après lift-off, un recuit RTA est réalisé à  $650^\circ\text{C}$  sous oxygène. Une lithographie est alors effectuée pour désigner les contacts supérieurs. L'électrode supérieure de 100 nm de platine est ensuite déposée par pulvérisation cathodique, comme illustré sur la figure 5.13-c, suivi à nouveau d'un lift-off. Sur la figure 5.13-d, finalement une dernière étape de lithographie est réalisée pour déposer les plots de contact.

La libération des poutres par la face avant, en gravant chimiquement l'oxyde de silicium sous la couche « top », a été débutée. Cependant la faible épaisseur de la couche d'oxyde ( $2\ \mu\text{m}$ ) et le collage des poutres sur le substrat par force électrostatique (malgré l'utilisation du séchage supercritique au  $\text{CO}_2$ ) nous ont fait envisager des voies alternatives. Une première possibilité consiste en une ouverture de la face arrière du substrat pour la libération des poutres (gravure par DRIE à la PTA – Grenoble). Une autre possibilité est de libérer les poutres par la face avant à l'aide d'une gravure  $\text{XeF}_2$  du substrat de silicium (à l'IEF). Les masques pour la lithographie de ces deux nouvelles étapes ont été fabriqués en fin de thèse, ne permettant pas une mise en application des procédés. La figure 5.14 présente l'état des microstructures après gravure du silicium « top ».

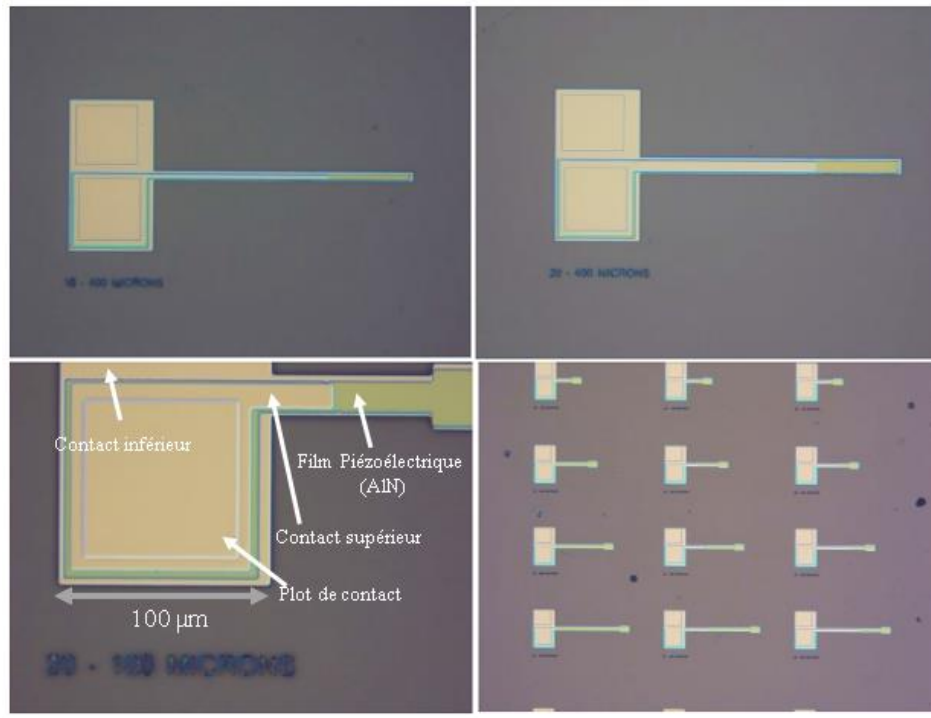


Figure 5.14 : Photographie par microscopie optique de divers modèles de micro-poutres d'AlN

#### V.4-Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vérifié que les matériaux BTO et PZT en couches minces déposés par pulvérisation cathodique ont des propriétés piézoélectriques comme les matériaux massifs et donc permettant de les incorporer dans des dispositifs MEMS.

### Références bibliographiques

- [1]. Y. V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, I.S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto, M. Yoshimura, A novel, controlled, and high-yield solvothermal drying route to nanosized barium titanate powders, *J. Phys. Chem. C*. 111, (2007), 7306–7318.
- [2]. L. Qi, B.I. Lee, P. Badheka, D.H. Yoon, W.D. Samuels, G.J. Exarhos, Short-range dissolution-precipitation crystallization of hydrothermal barium titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, (2004), 3553–3557.
- [3]. K.J. Choi, M. Biegalski, Y.L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y.B. Chen, X.Q. Pan, V. Gopalan, L.-Q. Chen, D.G. Schlom, C.B. Eom, Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO<sub>3</sub> Thin Films, *Science*, 306, (2004), 1005–1009.
- [4]. G.Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J-L Maurice, C. Botella, Y. Robach, G. Hollinger, *Appl. Phys.Lett.* 95, (2009), 062902.
- [5]. C. Park, D. Chadi, Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites, *Phys. Rev. B*. 57, (1998), R13961–R13964.
- [6]. W.J. Lin, T.Y. Tseng, H.B. Lu, S.L. Tu, S.J. Yang, I.N. Lin, Growth and ferroelectricity of epitaxial-like BaTiO<sub>3</sub> films on single-crystal MgO, SrTiO<sub>3</sub>, and silicon substrates synthesized by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 77, (1995), 6466–6471.
- [7]. L. Mazet, S.M. Yang, S. V Kalinin, A review of molecular beam epitaxy of ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> films on Si, Ge and GaAs substrates and their applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16, (2015), 36005.
- [8]. G. Niu, S. Yin, G. Saint-Girons, B. Gautier, P. Lecoer, V. Pillard, G. Hollinger, B. Vilquin, Epitaxy of BaTiO<sub>3</sub> thin film on Si (001) using a SrTiO<sub>3</sub> buffer layer for non-volatile memory application, *Microelectron. Eng.* 88, (2011), 1232–1235.
- [9]. Dubourdieu C et al., Switching of ferroelectric polarization in epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on silicon without a conducting bottom electrode *Nat. Nanotechnol.* , (2013), 8 748.
- [10]. Abel S, Sousa M, Rossel C, Caimi D, Rossell M D, Erni R, Fompeyrine J and Marchiori C, Controlling tetragonality and crystalline orientation in BaTiO<sub>3</sub> nanolayers grown on Si *Nanotechnology* 24, (2013), 285701.
- [11]. Abel S et al, 2013 Strong electro–optically active lead-free ferroelectric integrated on silicon *Nat. Commun.* 4, (2013), 1671.
- [12]. Xiong C, Pernice W H P, Ngai J H, Reiner J W, Kumah D, Walker F J, Ahn C H and Tang H X, Active silicon integrated nanophotonics: ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> devices *Nano Lett.* 14, (2014), 1419.
- [13]. W. BRÜGEL. *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen & Co. Ltd., (1962).



- [14]. N. P. G. ROEGES. *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*. J.Wiley & Sons, (1993).
- [15]. M. DiDomenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman, Raman Spectrum of Single-Domain BaTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev.* 174, (1968), 522–530.
- [16]. A. Scalabrain, A. S. Craves, D. S. Shima, S. P. S. Porto, Temperature Dependence of the A<sub>1</sub> and E Optical Phonons in BaTiO<sub>3</sub>, *Phys. Status Solidi.* 79, (1977), 731–742.
- [17]. D.A. Tenne, X.X. Xi, Y.L. Li, L.Q. Chen, A. Soukiassian, M.H. Zhu, A.R. James, J. Lettieri, D.G. Schlom, W. Tian, X.Q. Pan, Absence of low-temperature phase transitions in epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin films, (2004), 2–6.
- [18]. J.A. Sanjurjo, R.S. Katiyar, S.P.S. Porto, Temperature dependence of dipolar modes in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> by infrared studies, *Phys. Rev. B.* 22, (1980), 2396–2403.
- [19]. M. El Marssi, F. Le Marrec, I.A. Lukyanchuk, M.G. Karkut, Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and X-ray diffraction study, *J. Appl. Phys.* 94, (2003), 3307–3312.
- [20]. R.E. Cohen, H. Krakauer, Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO<sub>3</sub>: Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations, *Phys. Rev. B.* 42, (1990), 6416–6423.
- [21]. M. Scigaj, C.H. Chao, J. Gázquez, I. Fina, R. Moalla, G. Saint-Girons, M.F. Chisholm, G. Herranz, J. Fontcuberta, R. Bachelet, F. Sánchez, High ferroelectric polarization in c-oriented BaTiO<sub>3</sub> epitaxial thin films on SrTiO<sub>3</sub>/Si(001), *Appl. Phys. Lett.* 109, (2016), 122903.
- [22]. B. Wague et al., Structural and ferroelectric properties of BaTiO<sub>3</sub> thin films grown on different substrates, submitted to *Thin Solid Films*, (2017).
- [23]. Gang Niu, Jose Penuelas, Ludovic Largeau, Bertrand Vilquin, Jean-Luc Maurice, Claude Botella, Guy Hollinger, Guillaume Saint-Girons, Evidence for the formation of two phases during the growth of SrTiO<sub>3</sub> on silicon, *Phys. Rev. B.* (2011), 83 : 054105.
- [24]. Gang Niu, Bertrand Vilquin, Jose Penuelas, Claude Botella, Guy Hollinger, Guillaume Saint-Girons, Heteroepitaxy of SrTiO<sub>3</sub> thin films on Si (001) using different growth strategies: Toward substrate-like quality, *J. Vac. Sci. Technol. B.* (2011), 29 (4) 041207.
- [25]. Gang Niu, WeiWei Peng, Guillaume Saint-Girons, Jose Penuelas, Pascale Roy, Jean-Blaise Brubach, Jean-Luc Maurice, Guy Hollinger, Bertrand Vilquin, Direct

epitaxial growth of SrTiO<sub>3</sub> on Si (001): interface, crystallization and IR evidence of phase transition, *Thin Solid Films*, (2011), 519 : 5722-5725.

- [26]. Abel, S et al. "Electro-optic photonic devices based on epitaxial BTO thin films on silicon", *Optics/Photonic*, Université Grenoble Alpes, (2014), 243 pages.
- [27]. V. Vaithyanathan, J. Lettieri, W. Tian, A. Sharan, A. Vasudevarao, c-axis oriented epitaxial BaTiO<sub>3</sub> films on ( 001 ) Si, (2006), 24108.
- [28]. A. L. Kholkin, C. Wüthrich, D. V. Taylor, N. Setter, C. Wüthrich, Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films, *Rev. Sci. Instrum.* 67, (1996), 1935.
- [29]. N. Jaber, J. Wolfman, C. Daumont, B. Négulescu, A. Ruyter, G. Feuillard, M. Bavencoffe, J. Fortineau, T. Sauvage, B. Courtois, H. Bouyanfif, J.L. Longuet, C. Autert-Lambert, F. Gervais, Enhancement of piezoelectric response in Ga doped BiFeO<sub>3</sub> epitaxial thin films, *J. Appl. Phys.* 117, (2015), 244107.
- [30]. Z. Wang, W. Zhu, C. Chao, C. Zhao and X. Chen "Characterization of composite piezoelectric thick film for MEMS application" *Surf. Coat. Technol.* 198, (2005), 384–8.
- [31]. Z. Wang, J. Miao, Critical electrode size in measurement of d<sub>33</sub> coefficient of films via spatial distribution of piezoelectric displacement, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, (2008), 35306.
- [32]. D.J. Kim, J.P. Maria, A.I. Kingon, S.K. Streiffer, Evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to the piezoelectric properties of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films as a function of composition, *J. Appl. Phys.* 93, (2003), 5568–5575.
- [33]. Y.-B. Park, J.L. Ruglovsky, H. a. Atwater, Microstructure and properties of single crystal BaTiO<sub>3</sub> thin films synthesized by ion implantation-induced layer transfer, *Appl. Phys. Lett.* 85, (2004), 455.
- [34]. Guo, Y. P.; Suzuki, K.; Nishizawa, K.; Miki, T.; Kato, K. *J. Cryst. Growth*, 284 (1-2), (2005), 190–196.
- [35]. K. Tanaka, K. Suzuki, D. Fu, K. Nishizawa, T. Miki, K. Kato, Grain Size Effect on Dielectric and Piezoelectric Properties of Alkoxy-Derived BaTiO<sub>3</sub>-Based Thin Films, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43, (2004), 6525.
- [36]. J.J. Vlassak, W.D. Nix, A New Bulge Test Technique for the Determination of Young Modulus and Poisson Ratio of Thin-Films, *J. Mater. Res.* 7, (1992), 3242–3249.

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'optimiser des matériaux piézoélectriques sans plomb sur substrat de silicium afin de réaliser des microsystèmes électromécaniques pour pouvoir comparer leurs propriétés avec le matériau de référence utilisé jusqu'à présent, le PZT.

Des films minces de PZT, BTO, AlN et BFO ont été déposés sur différents substrats, dont en particulier le silicium sur lequel nous avons réalisé l'intégration de ces matériaux, et même l'épitaxie des oxydes en utilisant des templates STO/Si. La structure réalisée est de type EPE (électrode-piézoélectrique-électrode). En effet, nous avons pu déterminer les paramètres de dépôts permettant d'optimiser la fabrication des trois premiers matériaux par pulvérisation cathodique et, de les caractériser structurellement et électriquement : (i) ils sont orientés suivant l'axe  $c$  (axe de plus grand coefficient piézoélectrique) sur silicium ; (ii) ils sont denses et leur rugosité est faible ; (iii) ils sont isolants et diélectriques ; (iv) le PZT et le BTO présentent des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Ces trois matériaux intégrés sur silicium sont à l'état de l'art. Concernant le BFO, nous n'avons pas pu optimiser son élaboration par voie sol-gel et, bien que cristallins, les films sont conducteurs.

Une étude structurale d'un film de BTO épitaxié directement sur template STO/Si (sans électrode inférieure ou supérieure) révèle qu'il est dans la phase quadratique avec l'axe  $c$  de polarisation dans le plan et que, clampé sur le substrat silicium, il ne présente pas de transition de phase à basse température. A noter que les résultats obtenus pendant la thèse sur les films de BTO épitaxiés sur silicium ont permis leur utilisation afin de réaliser des composants électro-optiques dans le cadre du projet européen SITOGA [1-2].

Une phase de conception et modélisation des structures MEMS a été réalisée afin de fabriquer des microstructures électromécaniques, avant d'effectuer les différentes étapes de fabrications des structures avec les films de BTO, AlN et PZT. Les premières poutres libérées du substrat silicium y sont malheureusement restées collées par force électrostatique.

Finalement, ce travail, même s'il n'a pas pu réaliser l'ensemble des objectifs initiaux, a permis de mettre en place les phases technologiques les plus délicates et importantes telles que l'optimisation des matériaux sur substrat silicium, les caractérisations structurales et électriques et, enfin la réalisation des structures MEMS.

Ces résultats sont prometteurs et, les perspectives à l'issue de cette thèse concernent plusieurs axes :

- (i) Réaliser la libération des poutres via une étape de gravure supplémentaire qui devra être effectuée dans un laboratoire partenaire puisque l'INL ne dispose pas de la technologie nécessaire.
- (ii) Caractériser les poutres ainsi libérées afin de déterminer la figure de mérite des MEMS basés sur les films de BTO, AlN et PZT. Cette étude permettra de savoir si un matériau piézoélectrique sans plomb est prometteur pour remplacer le PZT dans le domaine de la récupération d'énergie.

- (iii) Optimiser les conditions de dépôts des films de BFO en portant l'accent sur la solution sol-gel utilisée, les températures de calcination et cristallisation ainsi que les gaz et temps de recuit. Une autre méthode de dépôt telle que la pulvérisation cathodique RF magnétron pourra aussi être utilisée.
- (iv) Utiliser d'autres types de matériaux à savoir les dérivés du BaTiO<sub>3</sub> (par exemple BaZrTiO<sub>3</sub>) qui ont montré des résultats encourageants pour la récupération d'énergie par des MEMS piézoélectriques [3]. Il semble aussi que le plus prometteur des piézoélectriques sans plomb soit de la famille des niobates d'alcalins (par exemple sodium) qui possèdent des coefficients piézoélectriques dans leurs régions morphotropiques proches du PZT [4].

#### **Références bibliographiques**

- [1]. S. Cueff et al., Integration of functional oxides on SOI for agile silicon photonics, ICTON2015.
- [2]. P. Rojo Romeo, X. Hu, S. Cueff, B. Wague et al., Hybrid silicon-ferroelectric oxide platform for tunable nanophotonics on silicon, ICTON2016.
- [3]. T. Takenaka, H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 25, (2005), 2693–2700.
- [4]. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Nature, 432, (2004), 84–87.



## Lead-free microstructured materials for energy harvesting

### Abstract:

With the development of ultra-low-power integrated circuits, the need to reduce operating costs for embedded electronic devices, and since used batteries pose a threat to the environment, the concept of energy harvesting has gained a new relevance. Energy harvesting covers the scavenging of many lost ambient energy sources and their conversion into electrical energy. A broad range of energy harvesting devices has been developed to scavenge energy from mechanical vibrations. A common configuration consists of a spring-mass system with a piezoelectric material in parallel with the spring to convert some of the mechanical energy during oscillations into electrical power. So far the most used material for piezoelectric energy harvesting is the Lead Zirconate Titanate ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) (PZT). PZT is the reference material for MEMS (MechanoElectroMechanicalSystems) applications in the field of energy harvesting. Lead-based piezoelectric materials such as PZT and lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) offer incomparable piezoelectric coupling factors to other materials. However, despite its excellent electrical properties (dielectric, ferroelectric and piezoelectric), PZT and other Lead based materials should be replaced shortly by lead-free compounds, due to environmental issues.

Our work aims at developing lead-free high performance vibration energy-harvesting. We focus on the fabrication and characterization of aluminum nitride (AlN), Barium titanate  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) and Bismuth ferrite  $\text{BiFeO}_3$  (BFO) devices for energy harvesting. PZT (as a reference because it's high piezoelectric coefficients), BTO, BFO and AlN have been deposited using sputtering methods, leading to high homogeneous, large scale thin films with a precisely controlled thickness. The deposition of 300nm-thick films by sputtering or spin coating was performed on  $\text{SrTiO}_3$  (STO) substrate with  $\text{SrRuO}_3$  (SRO) bottom electrode, which is the reference substrate for the functional oxides (PZT, BTO and BFO), and platinum coated silicon substrate, which is the classic industrial template. Whatever the piezoelectric materials, we obtained epitaxial films on STO substrate and textured films on silicon substrate. Structural, electrical and piezoelectric measurements on the BTO, AlN and PZT films show that they have good physical properties in agreement with the literature.

**Keywords:** Functional oxides, MEMS for energy harvesting, piezoelectric materials, PZT, BTO, BFO, ALN, sputtering, Sol-gel, AFM, XRD, IR, C(V), I(V), P(E), piezoelectric coefficients.

# Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d'énergie

## Résumé :

Avec le développement des circuits intégrés à très faible consommation d'énergie, la nécessité de réduire les coûts d'exploitation des dispositifs électroniques embarqués et l'utilisation des piles usagées constituant une menace pour l'environnement, le concept de récupération d'énergie a acquis un nouvel intérêt. La récupération d'énergie couvre le piégeage de nombreuses sources d'énergie ambiantes perdues et leur conversion en énergie électrique. Une large gamme de dispositifs de récupération d'énergie des vibrations mécaniques a été développée. Une configuration commune consiste en un système de masse-ressort avec un matériau piézoélectrique en parallèle avec le ressort pour convertir une partie de l'énergie mécanique pendant les oscillations en énergie électrique. Jusqu'à présent, le matériau le plus utilisé pour la récupération d'énergie piézoélectrique est le titanate-zirconate de plomb ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ) (PZT). Le PZT est le matériau de référence pour les applications microsystème électromécanique-MEMS (MechanoElectroMechanicalSystems) dans le domaine de la récupération d'énergie. Les matériaux piézoélectriques à base de plomb tels que le PZT et niobate-titanate de plomb-magnésium (PMN-PT) offrent des facteurs de couplage piézoélectriques supérieurs à ceux d'autres matériaux. Cependant, malgré ses excellentes propriétés électriques (diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques), le PZT et d'autres matériaux à base de plomb devraient bientôt être remplacés par des composés sans plomb, à cause des problèmes environnementaux.

Notre travail vise à développer des matériaux sans plomb de haute performance pour la récupération d'énergie par vibration mécanique. Nous nous sommes intéressés à la fabrication et la caractérisation des dispositifs MEMS pour la récupération d'énergie en utilisant les matériaux piézoélectriques sans plomb tels que le nitrure d'aluminium (AlN), le titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) et la ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  (BFO). Les matériaux piézoélectriques PZT (utilisé comme référence à cause ses coefficients piézoélectriques élevés), BTO, BFO et AlN ont été déposés en utilisant des méthodes de dépôt telles que la pulvérisation cathodique et le dépôt sol-gel, conduisant à des films minces à grande échelle, homogènes et de haute densité, avec une épaisseur contrôlée avec précision. Le dépôt de films de 300 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique ou par Sol-Gel a été réalisé sur du substrat de  $\text{SrTiO}_3$  (STO) recouvert d'une électrode inférieure de  $\text{SrRuO}_3$  (SRO), qui est le substrat de référence pour les oxydes fonctionnels (PZT, BTO et BFO), et sur un substrat de silicium recouvert de platine, qui est le modèle industriel classique. Quels que soient les matériaux piézoélectriques, nous avons obtenu des films épitaxiés sur substrat de STO et texturés sur substrat de silicium. Des mesures structurales, électriques et piézoélectriques sur les films de BTO, AlN et PZT montrent qu'ils ont de bonnes propriétés physiques en accord avec la littérature.

**Mots-clefs** : Oxydes fonctionnels, MEMS pour récupération d'énergie, matériaux piézoélectriques, PZT, BTO, BFO, ALN, pulvérisation cathodique, Sol-gel, AFM, XRD, IR, C(V), I(V), P(E), coefficients piézoélectriques.

## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 25 mai 2016,

Vu la demande des directeurs de thèse

Messieurs Y. ROBACH et B. VILQUIN

et les rapports de

M. A. FOUCHET

Chargé de Recherche CNRS HDR - CRISMAT UMR6508 - ENSI Caen - 6 bd du Maréchal Juin  
- 14050 Caen cedex 4

et de

Mme S. MERCONE

Maître de Conférences HDR - Université PARIS XIII - Laboratoire des Sciences des Procédés et  
des Matériaux (LSPM - UPR3407) - 99 avenue J.B. Clément - 93430 Villetaneuse

**Monsieur WAGUE Baba, Marieme**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

**Ecole doctorale MATERIAUX**

Fait à Ecully, le 19 janvier 2018

P/Le directeur de l'E.C.L.  
La directrice des Etudes

