

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أبي بكر بلقايد - تلمسان

Université Aboubakr Belkaïd – Tlemcen –

Faculté de TECHNOLOGIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **grade de DOCTORAT 3^{ème} Cycle**

En : Génie Electrique et Electronique

Spécialité : Instrumentation Electronique

Par : Brix Nigassa Mohammed El Amine

Sujet

Conception et réalisation d'un micro-actionneur à forte amplitude de déflexion

Soutenue publiquement, le 05/12/2018, devant le jury composé de :

M Bereksi Reguig Fethi	Professeur	Univ. Tlemcen	Président
M Soulimane Sofiane	MCA	Univ. Tlemcen	Directeur de thèse
M Pothier Arnaud	MCA	Univ. Limoges	Co- Directeur de thèse
M Ghaffour Kherreddine	Professeur	Univ. Tlemcen	Examineur 1
M Bendib Samir	MCA	Univ. Batna 2	Examineur 2
M Bouazza Benyounes	Professeur	Univ. Tlemcen	Invité 1
M Choukhou-Braham Abderrahim	Professeur	Univ. Tlemcen	Invité 2

NB : les membres du jury doivent être classés conformément au P.V d'autorisation de soutenance

Résumé

L'objectif de cette thèse est de concevoir et réaliser un microsystème à forte amplitude de déflexion. Grâce à cette étude, nous pouvons viser des applications biomédicales comme la lecture de braille et les micro-pompes pour l'injection des médicaments. Le point commun entre ces applications, c'est la largeur millimétrique des dispositifs visant à générer de fortes amplitudes de déflexions. Pour atteindre ces grandes déflexions, nous nous sommes tournés vers l'actionnement piézoélectrique. Parmi les différents matériaux piézoélectriques existant, notre choix s'est tourné vers le Zirconate Titanate de Plomb (PZT) car ce matériau présente les meilleurs coefficients piézoélectriques ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques, ce qui fait de lui un matériau de choix pour l'actionnement des MEMS. Ainsi la première étape de ce travail a été de développer le matériau piézoélectrique PZT, ce dernier est déposé par voie sol-gel pour aboutir à deux orientations spécifiques PZT (100) et PZT (111). Où, l'orientation (100) est favorable pour des applications actionneurs (coefficients piézoélectriques élevés), alors que l'orientation (111) est favorable pour des applications ferroélectriques (propriétés ferroélectriques excellentes). Dans ce travail, nous avons réussi à développer un procédé sol-gel sur substrat de silicium permettant d'aboutir à ces deux orientations. Des caractérisations par diffraction des rayons X (XRD) sont menées pour identifier l'orientation du PZT. Des caractérisations par spectroscopie Raman viennent compléter ces résultats XRD et donner plus d'information sur l'aspect structurel et la composition en identifiant les modes de vibrations spécifiques au PZT. Des structures MIM (Metal-Insulator-Metal) sont réalisées nous permettant de faire tests ferroélectriques sur notre matériau PZT. Ces mesures nous ont permis d'extraire les valeurs de la capacité et de la permittivité à partir de la mesure d'impédance par un analyseur de réseau vectoriel. Ces réalisations et caractérisations ont permis de vérifier le caractère ferroélectrique de notre matériau piézoélectrique PZT. Grâce à ces résultats, nous avons entamé la réalisation des membranes piézoélectriques à base de PZT avec des designs optimisés sous Comsol Multiphysics®. Les membranes ont été testées et leur fonctionnement a été mis en évidence par la mesure de fréquence de résonance via une technique de démodulation FM en utilisant un montage à base d'amplificateur lock-in avec des déflexions notables de l'ordre d'une centaine de micron.

Mots clés : PZT, micro-actionneur, orientation, membrane, caractérisation, gravure silicium, Comsol Multiphysics.

Abstract

The aim of this thesis is to design and realize a microsystem with a high amplitude of deflection. Through this study, we are targeting biomedical applications such as braille reading and micro-pumps for drug delivery. These applications have in common their millimeter dimensions designed to generate high deflections. To achieve these large deflections, we use piezoelectric actuation. We select Lead Zirconate Titanate (PZT) among other piezoelectric materials, because of its high piezoelectric coefficients and excellent dielectric properties, which make this material a strong choice for MEMS actuation. First, the sol-gel PZT process is developed. Thereby, two specific orientations PZT (100) and PZT (111) are obtained. The orientation (100) which is recommended for actuator applications (highest piezoelectric coefficients), while the orientation (111) is recommended for ferroelectric applications (best ferroelectric properties). In this study, we have succeeded in developing a sol-gel process on a silicon substrate that allow to achieve these two orientations. X-ray diffraction (XRD) characterizations are conducted to identify the orientation of the PZT. Raman spectroscopy characterizations complement these XRD results and give more information on the structural aspect and the composition by identifying the PZT specific vibration modes. MIM (Metal-Insulator-Metal) structures are realized allowing us to verify the ferroelectric effect on our PZT material. These measurements Allowed us to extract the capacitance and permittivity values from the impedance measurement by a vector spectrum analyzer. Thanks to these results, we started the realization of piezoelectric membranes based on PZT with designs optimized under Comsol Multiphysics®. The membranes have been tested and their working has been demonstrated by frequency demodulation FM method using lock-in amplifier assembly with notable deflections of a hundred microns.

Keywords: PZT, actuator, Characterization, orientation, membrane, Silicon etch, Comsol Multiphysics.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو تصميم وتحقيق نظام ميكروسيستم (MEMS) مع اتساع كبير للانحراف. من خلال هذه الدراسة، يمكننا استهداف التطبيقات الطبية الحيوية مثل قراءة برايل للمكفوفين والمضخات الدقيقة لحقن الأدوية. النقطة المشتركة بين هذه التطبيقات هي البعد المليمترى للأجهزة المصممة لتوليد سعة كبيرة من الانحرافات. لتحقيق هذه الانحرافات الكبيرة، تحولنا إلى تشغيل كهربيضغطي كهربي إجهادي. من بين المواد الكهروضغطية، تحولت خيارنا إلى زركونيت تيتانات الرصاص (PZT) لأنها مادة كهروضغطية تتميز بأفضل خصائص كهروضغطية وخصائص عازلة ممتازة، مما يجعلها مادة مفضلة لتشغيل نظمات الميكروسيستم. وهكذا، كانت الخطوة الأولى من هذا العمل هي تطوير المادة الكهروضغطية PZT، حيث يتم ترسيب هذا الأخير بواسطة sol-gel لتحقيق اتجاهين محددين PZT(100) و PZT(111) حيث يكون الاتجاه (100) مناسباً لتطبيقات كهروضغطية (معاملات كهروضغطية عالية)، بينما يكون التوجيه (111) مناسباً للتطبيقات الفيروكهربائية (الخصائص الفيروكهربائية الممتازة). وبالتالي، فقد نجحنا في تطوير عملية sol-gel على ركيزة السيليكون التي تجعل من الممكن تحقيق هذين الاتجاهين. يتم إجراء حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد اتجاه PZT. تكمل توصيفات رامان الطيفية هذه نتائج (XRD) وتعطي مزيداً من المعلومات حول الجانب الهيكلي والتركيب من خلال تحديد أوضاع الاهتزاز الخاصة ب PZT. تتحقق هياكل MIM (معدن-عازل-معدن) مما يسمح لنا بإجراء اختبارات حول الخصائص الفيروكهربائية على مواد PZT الخاصة بنا. مكنتنا هذه القياسات من استخلاص قيم السماحية من قياس المعاوقة الكهربية بواسطة محلل طيف متجه (VNA). جعلت هذه الإنجازات والتوصيفات من الممكن التحقق من الطابع الفيروكهربائي لموادنا الكهروضغطية PZT. وبفضل ذلك، بدأنا في تحقيق أغشية كهروضغطية على أساس PZT مع تصاميم محسنة باستعمال برنامج Comsol Multiphysics®. تم اختبار الأغشية وتم إثبات تشغيلها من خلال قياس تردد الرنين عبر تقنية إزالة تشكيل FM باستخدام إعداد يعتمد على مضخم الصوت مع وجود انحراف ملحوظ عن ترتيب مائة ميكرون.

الكلمات الرئيسية: PZT، مشغل دقيق، اتجاه، غشاء، توصيف، نقش سيليكون، Comsol Multiphysics®

Remerciements

Remerciements Tout d'abord, je tiens à remercier Mr. Ghaffour Kherreddine et Mr. Bendib Samir qui m'ont fait l'honneur d'être examinateurs de ma thèse. Je remercie aussi vivement Mr. Bereksi Reguig Fethi, Notre directeur de Laboratoire de Génie Biomédical GBM pour avoir accepté de faire partie du jury en tant que Président et aussi nos invités Mr. Choukchou Brahem et Mr. Bouaza Benyounes pour l'intérêt porté à ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Mr. Soulimane Sofiane qui a toujours cru en moi, qui m'a toujours soutenu, pour sa disponibilité et pour l'attention portée à l'avancement de mes travaux de recherche. Une majeure du travail présenté dans ce manuscrit a été effectuée à l'institut de recherche XLIM de l'Université de Limoges. Pour cette raison, je ne dirais jamais assez merci à Mr. Arnaud Pothier pour m'avoir accueilli à bras ouvert, d'avoir mis tous les moyens à ma disposition pour le bon déroulement de mes travaux, de m'avoir orienté et conseillé et surtout de m'avoir permis de rencontrer des gens extraordinaires.

Je tiens aussi à remercier Cyril Guines pour tous ce qu'il m'a appris, pour sa disponibilité, ses conseils sa bien veillance Le travail présenté dans ce rapport a été effectué au sein de l'institut de Recherche XLIM à l'université de Limoges dans le département Micro et Nanotechnologies pour Composants Optoélectroniques et Micro-ondes (RF-Elite).

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide du ministère de l'enseignement supérieur et la recherche scientifique Algérien qui m'a donné l'opportunité de continuer mes travaux de recherche en finançant mon stage ici à XLIM, ce qui m'a permis d'acquérir beaucoup de connaissances et une expérience dans le domaine de la micro-technologie. Je tiens aussi à remercier Monsieur le Recteur de l'Université de Tlemcen qui m'a accordé sa confiance en acceptant de financer une partie du séjour qui me restait en France pour terminer à bien mes travaux. Ce financement venait compléter ma bourse PNE qui ne m'a pas permis de terminer mes recherches dans les temps à cause de la complexité de la technologie développée à l'institut XLIM. Je tiens vivement à remercier Monsieur Arnaud Pothier, chargé de recherche à l'institut de recherche XLIM, tout d'abord de m'avoir accueilli dans son équipe, d'avoir mis tous les moyens requis à ma disposition pour le bon déroulement de mes recherches, pour ses conseils avisés, pour sa disponibilité et le regard attentif qu'il

a porté à mon travail tout au long de mon séjour à XLIM. Je tiens aussi à remercier Monsieur Cyril Guines, Ingénieur d'étude à XLIM, pour m'avoir formé sur les différents équipements en salle blanche, de m'avoir porté conseils et de m'avoir épaulé et guidé tout au long des différentes étapes technologiques entreprise en salle blanche. Je remercie infiniment Monsieur Jean-Christophe Orlianges, maître de conférences à l'Université de Limoges pour sa disponibilité, pour son aide si précieuse lors des étapes de caractérisation et de mesures ainsi que ses conseils avisés. Je remercie évidemment tous les doctorants et chercheurs de l'équipe RF-Elite, Maxime Agaty, Ahmed Hariri, Hjeij Fatima, Meissa Babay, Areski Ghanem pour leur aide, leur bonne humeur quotidienne, leur sympathie et leur sens de l'humour ainsi que tous les membres du département RF-Elite qui ont participé de près ou de loin à la réussite de mon séjour à XLIM. Sans oublier évidemment mon directeur de thèse, Monsieur Soulimane Sofiane pour avoir toujours cru en moi, pour son soutien inconditionnel, pour sa disponibilité et pour l'attention porté à l'avancement de mes travaux de recherche ici à XLIM. Je remercie enfin toute ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien incessants.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Liste des algorithmes	xv
Introduction générale	1
Etat de l'art de l'actionnement piézoélectrique	5
1 Etat de l'art de l'actionnement piézoélectrique	7
1.1 Introduction	7
1.2 Les microsystemes électromécaniques (MEMS)	8
1.2.1 Marché des MEMS	8
1.3 Types d'actionnements	10
1.3.1 Actionnement par champ externe	10
1.3.2 Actionnement par un matériau actif	11
1.4 La piézoélectricité	12
1.4.1 Propriétés cristallines	13
1.4.2 Approche thermodynamique	14
1.4.3 Formalisme Piézoélectrique	16

1.4.4	Cas particulier des couches minces	18
1.5	Modes de déformations	20
1.6	Matériaux piézoélectriques	22
1.6.1	Matériaux de type Wurtzite	22
1.6.1.1	Oxyde de Zinc (ZnO)	22
1.6.1.2	Nitride d'Aluminium (AlN)	23
1.6.2	Matériaux de type Pérovskite	23
1.6.3	Matériaux émergents	24
1.7	Le zirconate titanate de plomb (PZT)	26
1.7.1	Types de PZT	26
1.7.1.1	Bulk PZT	26
1.7.1.2	PZT en couches minces (Thin film PZT)	27
1.7.2	Structure du PZT	27
1.7.3	Propriété ferroélectrique du PZT	29
1.7.3.1	Polarisation du PZT	30
1.7.4	Théorie des propriétés du PZT	31
1.7.5	Directions de polarisations	33
1.7.5.1	Maille quadratique	33
1.7.5.2	Maille rhomboédrique	34
1.7.6	Contribution intrinsèque et extrinsèque	36
1.7.7	Basculement de domaines à 90 °	38
1.8	Conclusion	39

Etude des couches minces piézoélectriques 41

2 Etude des couches minces piézoélectriques 43

2.1	Introduction	43
2.2	Choix de l'empilement sur lequel est déposé le PZT	44
2.2.1	Couche barrière de diffusion	44
2.2.2	L'électrode inférieure	44
2.2.3	Couche d'accroche	45
2.2.4	Cristallisation du PZT	45
2.2.5	Procédé Sol-Gel du PZT	46
2.2.6	Compréhension du mécanisme de cristallisation du PZT	47
2.2.7	Couche de germination	49

2.3	Elaboration de l'empilement piézoélectrique à base de PZT	50
2.3.1	Préparation et nettoyage des substrats	50
2.3.1.1	Nettoyage classique	50
2.3.1.2	Nettoyage à l'acide Piranha	51
2.3.2	Dépôt de l'électrode inférieure	52
2.3.2.1	Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam)	52
2.3.2.2	Recuit du Pt	53
2.3.2.3	Principe de dépôt par pulvérisation cathodique	54
2.3.3	Dépôt du PZT par voie sol-gel	55
2.3.3.1	Spin-coating ou centrifugation	56
2.3.3.2	Séchage et calcination	56
2.3.3.3	Cristallisation	57
2.4	Caractérisation de l'empilement réalisé	58
2.4.1	Techniques de caractérisations	58
2.4.1.1	Diffraction des rayons X (DRX ou XRD en Anglais)	58
2.4.1.2	Spectroscopie Raman	60
2.4.1.3	Principe de l'AFM (microscope à force atomique)	61
2.4.1.4	Principe du MEB (microscope électronique à balayage)	64
2.4.2	Caractérisation de la couche Pt/Ti par AFM	65
2.4.3	Caractérisation de la couche PZT	66
2.4.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	66
2.4.3.2	Spectroscopie Raman	72
2.4.3.3	Caractérisation par MEB du PZT	75
2.5	Gravure du PZT	76
2.5.1	Étapes de gravure chimique du PZT	76
2.6	Réalisation de structures MIM (Metal-Insulator-Metal)	78
2.6.1	Structuration de l'électrode supérieure en platine par lift-off	79
2.6.2	Mesures sur les structures MIM	81
2.7	Modélisation des membranes piézoélectriques	86
2.7.1	Design et modélisations des membranes piézoélectriques	87
2.7.2	Propriétés des matériaux constituant l'empilement piézoélectrique	88
2.7.3	Résultats de modélisation et discussions	90
2.8	Conclusion	92

Réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT	93
3 Réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT	95
3.1 Introduction	95
3.2 Procédé de réalisation des membranes piézoélectriques	96
3.2.1 Etat de l'art de la Gravure Profonde du Silicium	96
3.2.1.1 Gravure humide	96
3.2.1.2 Gravure sèche	98
3.2.2 Gravure profonde face arrière par TMAH	99
3.2.2.1 Profil de gravure	102
3.2.2.2 Motifs de compensations	103
3.2.3 Fabrication des membranes en silicium	105
3.2.4 Fabrication de l'empilement face avant	109
3.2.4.1 Identification des paramètres influant sur l'empilement piézoélectrique	114
3.2.4.2 Optimisation de l'empilement piézoélectrique	116
3.3 Caractérisation électrique des membranes piézoélectrique réalisées	118
3.3.1 Variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation à basses fréquences	119
3.3.2 Fonctionnement des membranes piézoélectriques	120
3.3.3 Mesure de fréquence de résonance par démodulation FM	120
3.3.3.1 Gravure RIE	122
3.3.3.2 Modélisation des fréquences propres sous Comsol Multiphysics	122
3.4 Conclusion	127
Conclusions et perspectives	129
Bibliographie	133
Annexes	151
1 Articles dans une revue internationale à comité de lecture	153
2 Articles dans une conférence international à comité de lecture	153
3 Articles dans une conférence national à comité de lecture	153

Table des figures

1.1	Marché des MEMS [1].	9
1.2	Principe de la piézoélectricité.	13
1.3	Propriétés des classes cristallines.	14
1.4	Schéma représentatif d'un film mince piézoélectrique déposé sur un substrat épais.	18
1.5	Représentation des directions dans un matériau piézoélectrique.	20
1.6	Modes de déformations dans un matériau piézoélectrique [2, 3, 4].	21
1.7	Structure Wurtzite du ZnO [5].	22
1.8	Diagramme de phase du PZT.	28
1.9	Maille cubique élémentaire du PZT. Déplacement du Zr ou Ti après application d'un champ électrique [6].	29
1.10	Cycle d'hystérésis du PZT [7].	29
1.11	Principe de polarisation du PZT.	30
1.12	Coefficients piézoélectriques théoriques en fonction de la composition du PZT établies par Haun et al. à 25 °C [8].	31
1.13	Coefficients piézoélectrique et diélectrique pour différentes compositions du PZT [9].	32
1.14	Coefficients piézoélectriques effectifs $e_{31,f}$ pour différentes orientations du PZT [10].	33
1.15	directions de polarisation possibles dans un PZT en phase quadratique pour l'orientation (a) (100) et (b) (111) [11].	34
1.16	Directions possibles de l'axe de polarisation pour une maille rhomboédrique du PZT pour l'orientation (111) et (100) [12].	35
1.17	L'effet ferroélastique [13].	36
1.18	Contribution intrinsèque et extrinsèque dans la permittivité relative [14].	37
1.19	Constantes et pertes diélectriques mesurées à partir d'une structure CPW (coplanar wave guide) à différentes fréquences [15].	38
1.20	Représentation des domaines a et c [16].	39

TABLE DES FIGURES

2.1	Phases de cristallisation du PZT.	47
2.2	Etapes du nettoyage classique.	51
2.3	Problème de craquelure en utilisant le nettoyage classique.	51
2.4	Schéma de principe de la technique de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons e-beam [17].	53
2.5	Rampe de température utilisée pour le recuit du platine.	54
2.6	Schéma de principe de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique [17]	54
2.7	étapes de dépôt par voie sol-gel.	56
2.8	Etude thermogravimétrique TGA menée au CEA-LETI par M. Cueff [6].	57
2.9	Représentation de quelques plans cristallins du PZT (Orientations préférentielles du PZT).	58
2.10	Schéma de principe de la diffraction par rayons X (DRX).	59
2.11	Schéma de principe d'un spectromètre Raman [18]	60
2.12	Evolution de l'énergie de vibration d'un atome excité par un laser.	61
2.13	Schéma simplifié de l'AFM.	62
2.14	Mesure AFM en mode contact [19].	63
2.15	Mode dynamique (tapping mode) de l'AFM [19].	63
2.16	Mode sans contact de l'AFM [19].	64
2.17	Signaux générés par l'interaction faisceau d'électrons-échantillon [20].	64
2.18	Schéma du microscope électronique à balayage MEB [20].	65
2.19	Images AFM réalisées sur des couches de Pt/Ti (a) sans recuit (b) recuit à 450°C.	66
2.20	Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur silicium.	67
2.21	Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur molybdène.	67
2.22	Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur Ruthénium.	68
2.23	Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur Platine.	69
2.24	Pourcentage des orientations (100), (110) et (111) pour le PZT (100) et PZT (111).	70
2.25	Diffractogrammes après optimisation du traitement thermique du PZT pour (a) Pt/Ti sans traitement thermique (b) Pt/Ti recuit à 450°C.	71
2.26	Pourcentage des orientations (100), (110) et (111) pour le PZT (100) et PZT (111) en utilisant le procédé thermique optimisé.	72
2.27	Spectre Raman du silicium.	73
2.28	Spectre Raman obtenu du PZT.	74
2.29	Images MEB du PZT (100) et PZT (111).	75
2.30	Empilement utilisé pour la gravure du PZT.	77
2.31	Echantillon PZT sur le banc de mesure de marches après gravure.	77

2.32	Structure MIM réalisée.	78
2.33	Description des étapes de structuration de l'électrode supérieure en platine par lift-off.	80
2.34	Structure MIM de 70 μm de côté obtenue après lift-off de l'électrode supérieure en platine sous pointes RF.	80
2.35	Variation de la capacité en fonction des dimensions des structures MIM et l'orientation du PZT (Partie I de la figure).	81
2.35	Variation de la capacité en fonction des dimensions des structures MIM et l'orientation du PZT (Partie II de la figure).	82
2.36	La permittivité relative extraite pour différentes dimensions des structures MIM, tensions et orientations du PZT (Partie I de la figure).	84
2.36	La permittivité relative extraite pour différentes dimensions des structures MIM, tensions et orientations du PZT (Partie II de la figure).	85
2.37	Matrice de Braille.	86
2.38	Dimensions liées à la matrice de Braille.	87
2.39	Design et dimensions des membranes.	87
2.40	Empilement considéré pour les simulations sous Comsol Multiphysics.	88
2.41	Déplacement hors plan de la membrane pour différentes dimensions et nombre des bras d'ancrages.	90
2.42	Comparaison entre différents coefficients d_{31} du PZT, AlN et ZnO.	91
3.1	Représentation de la forme de gravure Anisotropique (Gauche) et isotropique (droite).	97
3.2	Etapes de réalisation de membranes suspendues en silicium.	100
3.3	Structure cristalline 'diamant' du silicium.	101
3.4	Images MEB de Gravures de silicium au TMAH 12.5% réalisées à XLIM.	102
3.5	Formes de gravures et types d'angles. (a) Gravure en profondeur. (b) Gravure en relief.	103
3.6	Définition des angles concaves et convexes.	104
3.7	Exemple de motifs de compensation. (a) Pour une gravure en profondeur. (b) Pour une gravure en relief.	104
3.8	Test de gravure sur Si (100) au TMAH 12,5 % avec une forme comportant des angles concaves et convexes sans motifs de compensation (a) Masque utilisé. (b) Image MEB après 4h de gravure.	105
3.9	Design choisi pour la réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT.	106
3.10	Masque de gravure utilisé pour la fabrication de membranes suspendues en silicium.	106

TABLE DES FIGURES

3.11	Profil et profondeur de gravure obtenus sous profilomètre mécanique.	107
3.12	Profil et profondeur après gravure de 480 μm de Si ne montrant aucune courbure de membranes.	108
3.13	Images MEB côté face arrière des membranes.	108
3.14	Principe de l'alignement des membranes face arrière avec le masque face avant.	109
3.15	Etapas de réalisation de l'empilement face avant (Partie I).	110
3.15	Etapas de réalisation de l'empilement face avant (Partie II).	111
3.16	Résultat DRX sur une couche PZT de 250 nm.	112
3.17	Design des masques sous Keysight ADS. (a) Electrode inférieure. (b) Electrode supérieure	113
3.18	Déformation en fonction du pourcentage de couverture membrane/électrode supérieure.	113
3.19	Membrane piézoélectrique présentant des points noirs sur le platine.	114
3.20	Points de mesures de résistances sur les substrats.	115
3.21	image MEB de l'électrode supérieure en platine	116
3.22	Nouveau design des électrodes sous Keysight ADS. (a) Electrode inférieure. (b) Electrode supérieure.	117
3.23	Membranes piézoélectriques obtenues à partir des nouveaux masques.	117
3.24	Différence entre le premier design et le design amélioré.	118
3.25	Mesure de capacité en basses fréquence sur les membranes piézoélectriques pour différentes surfaces de l'électrode supérieure en platine.	119
3.26	Principe de fonctionnement du montage de mesure de fréquence de résonance par démodulation FM établi par A. Verger [21].	120
3.27	Montage réalisé pour la mesure des fréquences de résonances des membranes piézoélectriques.	121
3.28	Mesure de la fréquence de résonance par démodulation FM avant et après gravure RIE.	121
3.29	Identification des modes de vibrations grâce aux coefficients i et j avec (a) $\lambda_{00}=10.22$. (a) $\lambda_{10}=21.26$. (a) $\lambda_{01}=39.77$. [22, 23].	123
3.30	Modes de vibrations dans le cas d'une forme carrée ou circulaire de la plaque [24].	124
3.31	Design utilisé dans les modélisations sous Comsol Multiphysics.	124
3.32	Empilement utilisé dans les modélisations sous Comsol Multiphysics.	125
3.33	Modes de résonances obtenus sous Comsol Multiphysics.	126

Liste des tableaux

1.1	Avantages et inconvénients des différents types d'actionnements [25]. . . .	11
1.2	Exemples d'applications comportant des actionneurs de taille millimétriques.	12
1.3	Règle de réduction des indices pour les équations piézoélectriques. . . .	18
1.4	Comparaison des propriétés de quelques matériaux piézoélectriques. (*) coefficients piézoélectriques non effectifs.	25
1.5	Comparaison entre les céramiques PZT soft et hard [26, 27].	26
2.1	Influence de la température de calcination et cristallisation sur l'orientation du PZT.	46
2.2	Paramètres de dépôt du Ti et Pt via évaporation e-beam.	53
2.3	Paramètres de dépôt du molybdène et ruthénium par pulvérisation cathodique DC	55
2.4	Modes de vibrations Raman identifiés pour le PZT (100) et PZT (111). . .	74
2.5	Epaisseurs utilisées dans les modélisations sous Comsol Multiphysics. . . .	88
2.6	Propriétés mécaniques des matériaux utilisés dans l'empilement piézoélectrique.	88
3.1	Comparaison entre les différentes techniques de gravures [28].	98
3.2	Paramètres de dépôt de la couche de chrome via e-beam.	101
3.3	Paramètre de gravure RIE du silicium.	122
3.4	Epaisseurs utilisées dans les modélisation Comsol Multiphysics.	125
3.5	Modes de vibrations identifiés à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. . .	125

Introduction générale

Le marché des microsystèmes ou Micro Electro Mechanical System (MEMS) connaît depuis plusieurs années un essor commercial important et la tendance n'est pas prête de s'inverser. Portés par des applications de plus en plus diversifiées, innovantes et originales, les MEMS prennent une place importante dans n'importe quel objet du quotidien. Il y a de ça quelques années, l'utilisation de ce type de dispositif était restreinte et limitée à quelques applications telles que l'airbag des voitures, capteurs de pression et les miroirs déformables. De nos jours, le champ d'action des MEMS s'étend sur un vaste panel d'applications touchant ainsi à plusieurs domaines et applications tels que le domaine médical (micro-pompes, micro-fluidique, laboratoires sur puce,), le domaine des télécommunications (interrupteurs RF, résonateurs RF, filtres RF...), les têtes d'impressions des imprimantes, récupération d'énergie, objets connectés, etc... C'est grâce à leur capacité à intégrer plusieurs fonctions sur une même puce que les MEMS ont connu un tel essor, ces derniers peuvent en effet comporter sur une même puce une chaîne allant de son électronique en passant par toute une chaîne de traitement de signal jusqu'au micro-capteur ou au micro-actionneur. Dans ce travail, nous nous intéressons aux micro-actionneurs.

Le défi aujourd'hui des MEMS est d'apporter de nouvelles fonctionnalités ou d'améliorer celle existante tout en relevant le défi d'intégration rendu de plus en plus complexe par la diversité de fonctions intégrées sur une même puce. Les techniques d'actionnement sont diverses. La technique la plus utilisée est l'actionnement électrostatique qui présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre. Cette technique d'actionnement contrairement à l'actionnement piézoélectrique génère des déplacements relativement faibles et nécessite des tensions d'actionnement importantes. L'actionnement piézoélectrique est fortement étudié de nos jours, car il permet de générer des déplacements de plusieurs micromètres en appliquant quelques volts seulement. Ceci est rendu possible par les excellents coefficients piézoélectriques que présentent certains matériaux tels que le PZT. Le caractère ferroélectrique du PZT en fait aussi un excellent candidat pour des applications ferroélectriques. Ces dernières années, énormément de recherches ont permis de démontrer le potentiel de ce matériau comparé à d'autres matériaux aussi piézoélectriques. Néanmoins, si le PZT a pu bénéficier d'un engouement notable grâce à ses excellentes propriétés, il

n'en demeure pas moins qu'il reste un matériau complexe à élaborer du fait du nombre de paramètres l'influençant (substrats, températures, contraintes, etc. . .).

L'objectif de ce travail est de concevoir et réaliser des membranes piézoélectriques de taille millimétrique à forte amplitude de déflexion. Pour cela, nous nous baserons sur un actionnement à base de matériau PZT candidat sérieux permettant de générer de fortes déflexions à faible consommation.

Cette thèse est composée de trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous commencerons par donner un aperçu sur le marché des MEMS. Les techniques d'actionnement les plus étudiées en littérature seront abordées et seront comparées à l'actionnement piézoélectrique. Nous parlerons ensuite du matériau PZT, de ses particularités et ses avantages comparés aux autres matériaux piézoélectriques. Nous terminerons ce chapitre par une présentation détaillée de la structure et les propriétés du PZT et nous passerons en revue l'état de l'art du PZT sur les orientations préférentielles et coefficients piézoélectriques justifiant ainsi nos choix technologiques pour la réalisation du micro-actionneur.

Dans le deuxième chapitre, nous entamerons l'élaboration de nos couches minces piézoélectriques à base de PZT. Le choix de l'empilement sera discuté et plusieurs matériaux sur lesquels a été déposé le PZT ont été étudiés afin de déterminer le meilleur matériau favorisant la cristallisation du PZT dans sa phase pérovskite. Le PZT est intégré en couches minces sur substrat silicium par un procédé sol-gel où les différentes étapes de traitement thermique seront discutées. Des optimisations sur le traitement thermique et le procédé des couches sous-jacentes du PZT seront ensuite proposées permettant d'aboutir à deux orientations préférentielles du PZT (100) et (111). Plusieurs techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées pour valider les différentes morphologies de l'empilement de l'actionneur piézoélectrique. Le microscope à force atomique (AFM) a été utilisé pour vérifier l'état de surface de la couche de platine (électrode inférieure), alors que des caractérisations par diffractions des rayons X (DRX), spectroscopie Raman et microscope électronique à balayage (MEB) ont été utilisées pour vérifier les propriétés structurales, la composition et l'orientation de nos couches. Le caractère ferroélectrique a été démontré en fabriquant des structures capacitives « Metal-Insulator-Metal » que nous surnomons MIM. Sur lesquelles, nous avons effectué des mesures de variation de capacité en fonction de la fréquence et de la tension de polarisation ainsi que des mesures de permittivité relatives. En fin de chapitre, nous avons modéliser des actionneurs piézoélectriques par la méthode des éléments finis sous Comsol Multiphysics afin de démontrer la capacité d'un matériau piézoélectrique PZT à générer d'importantes déflexions. Un design s'inspirant d'une application de code de Braille a été ainsi proposé. Des optimisations sur ce design ont été introduites afin d'augmenter les déflexions. Enfin, des modélisations visant à montrer l'importance du coefficient piézoélectrique d_{31} , responsable des déplacements

hors-plan, ont été réalisées.

Dans le troisième chapitre, la technologie de fabrication du micro-actionneur sera abordée. Ici, nous aborderons une stratégie originale de réalisation selon les moyens disponibles à la salle blanche du laboratoire XLIM. Ce micro-actionneur a été réalisé sur une membrane en silicium libérée par une gravure humide face arrière sur laquelle on viendra réaliser l'empilement piézoélectrique avec l'orientation favorable à l'actionnement (PZT orienté (100)) sur la face avant. Après cela, nous réduisons l'épaisseur de la membrane Silicium par la face arrière par une gravure sèche. Ce chapitre détaillera la réalisation de ce micro-actionneur jusqu'aux tests de déformations. Où dans un premier temps, nous présenterons les différentes techniques de gravures de silicium plus particulièrement la gravure humide retenue pour la gravure face arrière du silicium. Ensuite, nous procédons à une étude du design de l'empilement piézoélectrique réalisé en face avant avec l'orientation favorable aux applications actionneurs (PZT (100)). Le défi de cette étape consistera à aligner les membranes face arrière par rapport au masque de photolithographie face avant. Deux designs pour l'empilement face avant seront proposés et testés d'abord par de simples mesures de résistances. Ces mesures nous permettront de vérifier la présence ou non de court-circuit ou de discontinuité au niveau de l'empilement face avant d'entamer des mesures plus complexes. Le design adéquat sera ainsi retenu à partir de ces mesures. Des mesures basses fréquences de capacités seront menées afin de vérifier le fonctionnement des membranes et de ce fait vérifier le caractère ferroélectrique des couches PZT. Les membranes seront ensuite testées par un montage à base d'amplificateur 'Lock-In' avant et après libération. Ce montage a pour but d'extraire la fréquence de résonance des membranes et de vérifier le changement de la fréquence de résonance lié au changement d'épaisseur des membranes. Ainsi, le caractère piézoélectrique de nos couches minces PZT sera confirmé. Des modélisations par Comsol Multiphysics visant à extraire les fréquences de résonance de nos membranes piézoélectriques seront par la suite effectuées et permettront ainsi de conforter les résultats expérimentaux.

Pour terminer, nous donnerons les conclusions sur le travail réalisé et les perspectives permettant d'avoir des déflexions plus importantes en passant par le choix du procédé, optimisation du matériau piézoélectrique et l'empilement de l'actionneur ainsi que son design.

Etat de l'art de l'actionnement piézoélectrique

Chapitre 1

Etat de l'art de l'actionnement piézoélectrique

1.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de dresser un état de l'art sur les microsystemes en général et les micro-actionneurs en particulier avant d'aborder les types de transduction et matériaux utilisés ainsi que la problématique de notre travail de thèse. Dans un premier temps, nous commencerons par donner un coup de projecteur sur le marché des MEMS ainsi que les applications pouvant utiliser ce type de composants. Nous aborderons par la suite les différentes techniques d'actionnement des MEMS.

Dans la deuxième partie, nous commencerons par présenter la piézoélectricité d'une manière générale avec ses propriétés et ses formalismes mathématiques. Nous introduirons après cela les principaux matériaux piézoélectriques utilisés pour l'actionnement des MEMS ainsi que quelques matériaux émergeant prometteurs. Des applications seront ainsi citées pour chaque matériau permettant ainsi d'établir une comparaison entre ces différents matériaux en fonction de leurs propriétés et leur champ d'action.

Dans la troisième partie, Nous nous focaliserons sur le PZT qui reste un matériau extrêmement performant grâce à ses excellentes propriétés piézoélectriques et permettant de générer des déplacements importants avec une faible tension d'actionnement. Les différents types de PZT seront présentés avant d'introduire la structure et les propriétés des films PZT. Nous entamerons ensuite la description des phénomènes ferroélectriques et ferroélastiques et leurs contributions au phénomène piézoélectrique.

Nous terminerons ce chapitre par présenter les objectifs que nous nous sommes fixés pour ce travail de thèse.

1.2 Les microsystemes électromécaniques (MEMS)

Depuis l'invention du transistor en 1947, le domaine de la micro-nanotechnologie et plus spécialement le domaine de la microélectronique a connu une course effrénée à la miniaturisation qui s'est soldé par une multiplication par 2 du nombre de transistor sur une même puce de silicium et ce tous les deux ans comme le prévoit la loi de Moore. Parallèlement à cette loi, l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) introduit un nouvel axe nommé 'more than more', ce concept a pour but de diversifier et augmenter les fonctions pouvant être réalisées sur une même puce [29]. Ainsi, nous pouvons trouver sur une même puce un capteur, un système de traitement de signal, un actionneur, etc. . . Ceci a permis aux MEMS de connaître un engouement considérable qui s'est soldé par une diversification importante des applications ainsi qu'une augmentation considérable en terme de volume de production. Une nouvelle science est donc née qui suit la prédiction sur l'encyclopédie Britannica qu'avait fait Richard Feynman, qui est considéré comme le père fondateur des microsystemes, lors de sa conférence dans l'American Physical Society en 1959 [30]. L'évolution des MEMS a commencé à la fin des années 90 en s'inspirant des techniques de réalisation de la microélectronique par quelques applications comme les accéléromètres pour les airbags. Ces MEMS continuent à évoluer et se diversifier en innovant de plus en plus dans des domaines émergeant comme la récupération de l'énergie, l'autofocus, les micro-pompes fluidiques dans le domaine médical. . .

1.2.1 Marché des MEMS

Selon les prévisions de Yole Développement® (figure 1.1), le marché des MEMS pèsera près de 20 Milliards de dollars en 2021. A titre comparatif, en 2015 ce marché pesait près de 13 Milliards de dollars, ce qui représente une augmentation de près de 7 Milliards de Dollars soit environ 35% [1].

Cette effervescence autour des MEMS est portée entre autre par plusieurs secteurs dont le domaine de la téléphonie mobile et le domaine médical.

Le secteur de la téléphonie mobile a connu ces dernières années une demande de plus en plus accrue de MEMS, notamment en ce qui concerne les capteurs inertiels tels que les accéléromètres, les gyromètre, etc. . . mais aussi sur les composants radiofréquences tels que les filtres, résonateurs, interrupteurs etc. . . Ainsi, l'intégration de tels dispositifs parfois dans une même puce dans des appareils de plus en plus miniatures et perfectionnés (montres connectées, smartphones, etc. . .) relève très souvent de la prouesse technologique et met en avant les difficultés d'intégrations monolithiques Rendues de plus en plus complexes par la diversité des applications MEMS.

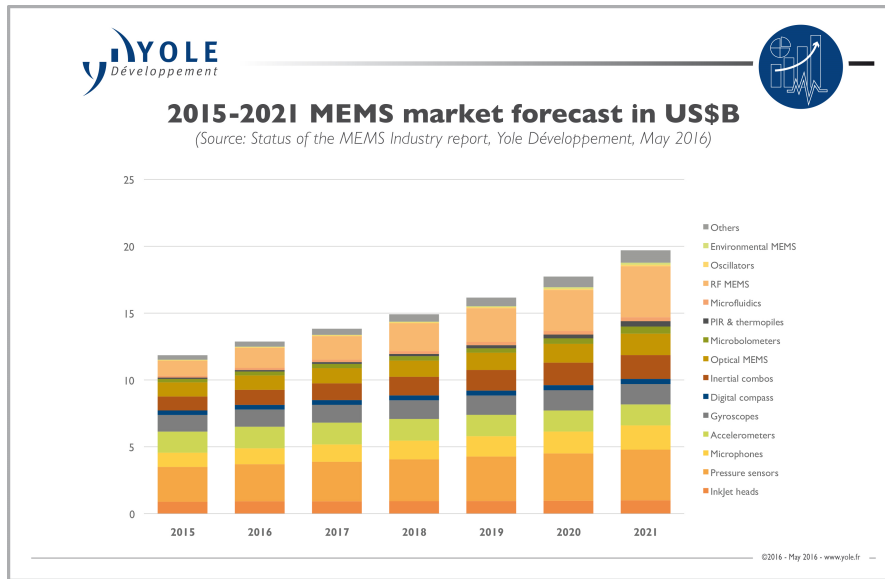


FIGURE 1.1 – Marché des MEMS [1].

La figure 1.1 montre que le marché des MEMS pour la radiofréquence « RF » et celui de la micro-fluidique vont pratiquement doubler d’ici 2021, où plusieurs micro-actionneurs seront appelés à évoluer. Pour la RF, les micro-commutateurs, les capacités variables et les résonateurs sont les plus demandés dans un domaine où les critères de fiabilité, de durée de vie et surtout faible consommation sont recherchés. Dans le domaine médical, deux pistes sont relativement prisées par les chercheurs. La première, le développement de dispositifs biocompatibles pouvant être placés dans un corps humain par exemple les micro pompes pour l’injection médicamenteuse automatique telle que l’injection d’insuline. La deuxième consiste en la réalisation de laboratoire dits sur puce avec des micro-mélangeurs et micro-capteurs qui ont pour objectifs de regrouper plusieurs fonctions passant par de l’analyse, le traitement et très souvent l’affichage du résultat.

Un autre marché bénéficie de cet engouement envers les MEMS, c’est les têtes d’impression jet d’encre. Ce marché à lui seul pèse 1 Milliard de dollars et reste relativement stable dans la durée ce qui n’empêche pas les entreprises tels que Epson, Canon, HP, Brother, etc... de continuer à innover dans ce domaine pour assouvir les besoins d’un marché de plus en plus exigeant en terme de vitesse et qualité d’impression.

Les chiffres cités dans le figure 1.1 montre bien l’importance des MEMS et l’intérêt porté par les entreprises à ce domaine. Ces dernières rivalisent de plus en plus d’ingéniosité et investissent des sommes faramineuses dans la recherche et le développement afin d’améliorer la consommation, tension et amplitude d’actionnement, réponse, intégration, etc... Tous ces critères conditionnent pour les micro-actionneurs le type de transduction utilisé pour les faire fonctionner.

1.3 Types d'actionnements

Il existe deux principaux types d'actionnements. Le premier est l'actionnement par champ externe, le deuxième est l'actionnement par matériau actif.

1.3.1 Actionnement par champ externe

Dans ce cas, le mouvement des MEMS sont générées par une force d'attraction ou de répulsion entre deux parties de la structure. Cette force est générée par un champ externe qui peut être électrique, magnétique, thermique etc. . .

L'actionnement électrostatique est basé sur l'interaction entre deux plaques métalliques en vis-à-vis séparées par un isolant. L'application d'un champ électrique entre ces deux plaques dont l'une est fixe et l'autre mobile, crée une force électrostatique qui tend à rapprocher la plaque mobile de celle qui est fixe. Ce type d'actionnement reste le plus simple à réaliser et le moins coûteux. Plusieurs types d'actionneurs à base de ce type d'actionnement ont été réalisés, nous pouvons citer le micro-miroir rotatifs [31, 32], le switch RF [33, 34], les micro-pompes [35] et les têtes d'impressions [36, 37]. D'autres travaux pour différentes applications visant des applications à larges déflexions ont été menés [38, 39, 40]. L'actionnement électrostatique permet ainsi d'atteindre des déflexions élevées mais au détriment d'une tension d'actionnement plus élevée aussi [25].

L'actionnement thermique est lui basé sur le principe de différence de dilatation thermique entre deux matériaux ou bien sur l'utilisation d'un seul matériau présentant une géométrie variable. L'actionnement dans ce cas est soit généré par une différence de coefficients de dilatation thermique entre deux matériaux, ou bien par un gradient de température lié par exemple à une différence de résistance dans un bilame thermique. Plusieurs applications à base de ce type d'actionnement ont été réalisées, nous pouvons citer le micro-transporteur [41], le Switch RF [42]. Ce type d'actionnement cependant présente l'inconvénient d'avoir une réponse lente et une consommation importante d'énergie [25]. Nous noterons par ailleurs que des travaux visant à optimiser ce type d'actionnement sont toujours menés. Les travaux de Steiner et al. en sont un parfait exemple et ont permis d'optimiser la consommation énergétique tout en aboutissant à de fortes déflexions [43].

Enfin, l'actionnement électromagnétique quant à lui est une techniques d'actionnement qui repose sur la génération d'un champ magnétique continu B , créé par un aimant agissant sur un conducteur parcouru par un courant électrique. De cette interaction résulte une force de Laplace permettant la déformation de la structure. Quelques actionneurs à base de ce type d'actionnement ont été fabriqués, nous pouvons citer les micro-pompes [44], les switchs RF [45]. L'actionnement électromagnétique est rendu difficile par la nécessité d'intégrer une bobine permettant de générer le champ magnétique, ce qui rend la

fabrication particulièrement complexe [25].

1.3.2 Actionnement par un matériau actif

Dans ce cas, le mouvement du MEMS est généré par un matériau dit actif composant le MEMS lui-même et non pas par un champ externe, même si ces matériaux nécessitent une tension d'activation pour être actifs. L'actionnement par matériaux piézoélectriques ou électrostrictifs sont des parfaits exemples. Les actionneurs piézoélectriques sont particulièrement étudiés et font l'objet de nombreuses recherches et pour cause, la tension d'actionnement est plus faible comparé à celle de l'électrostatique, le temps de commutation et la consommation énergétique sont très faibles comparés à l'actionnement thermique ou magnétique [25] (tableau 1.1). Néanmoins, l'élaboration et l'intégration de tels matériaux actifs implique des procédés complexes à mettre en œuvre.

Actionnement	Tension d'actionnement (V)	Courant (mA)	Vitesse de commutation (μ s)	Puissance (mW)
Electrostatique	20-80	~ 0	1-200	~ 0
Thermique	3-5	5-100	300-10000	0-200
Magnétique	3-5	20-150	300-1000	0-100
Piézoélectrique	3-20	~ 0	50-500	~ 0

TABLE 1.1 – Avantages et inconvénients des différents types d'actionnements [25].

Dans ce travail de thèse, l'objectif porte sur l'élaboration d'un actionnement à base de matériau piézoélectrique générant un rapport déflexion/tension le plus élevée possible. Plusieurs travaux de recherche ont permis d'élaborer des actionneurs permettant de générer des déflexions importantes. En terme d'application, nous pouvons citer les têtes d'injection d'encre, les microlentilles à focale variable, les micro-miroirs, les hauts parleurs, ... [46, 47, 48, 49].

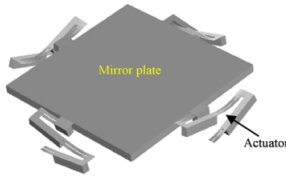
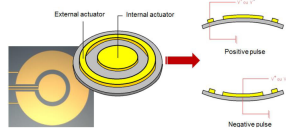
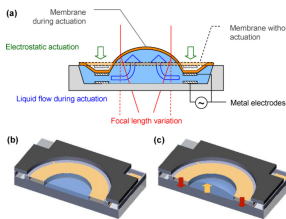
Application	Dispositif	Actionnement	Déflexion	Référence
Micro-miroir		Piézoélectrique	- 32 μm à 3.5 V (mode résonance) - 3.7 μm à 3.5 V (mode statique)	[46]
Haut-parleur		Piézoélectrique	4 μm à 10 V	[47, 48]
Microlentilles à focale variable		Electrostatique	-	[49]

TABLE 1.2 – Exemples d'applications comportant des actionneurs de taille millimétriques.

Le tableau 1.2 résume les différents dispositifs générant de forte déflexion pour des faibles consommations. Ces déflexions peuvent s'étaler de quelques microns jusqu'à des dizaines de microns. Le point en commun entre ces différentes applications c'est la largeur millimétrique des dispositifs réalisés par des techniques de la micro-technologie. Il est important de prendre en compte ce paramètre vu que le nombre de composants sur une même plaque sera réduit et par conséquent le prix du composant sera plus cher. Néanmoins, ces applications portent des idées innovatrices avec un état besoin réelle sur des marchés de niche nouveaux.

Dans ce qui suit nous allons tout d'abord exposer les principales caractéristiques du matériau piézoélectrique avant d'attaquer son fonctionnement.

1.4 La piézoélectricité

L'effet piézoélectrique direct représenté en figure 1.2-(a) consiste en la transformation d'une entrée mécanique (contrainte ou déformation) en une sortie électrique (charge ou potentiel électrique). Cet effet a été mis en évidence par les travaux des frères Curie en 1880 [50]. L'effet piézoélectrique inverse représenté en figure 1.2-(b) quant à lui consiste

en la transformation d'une entrée électrique en sortie mécanique.

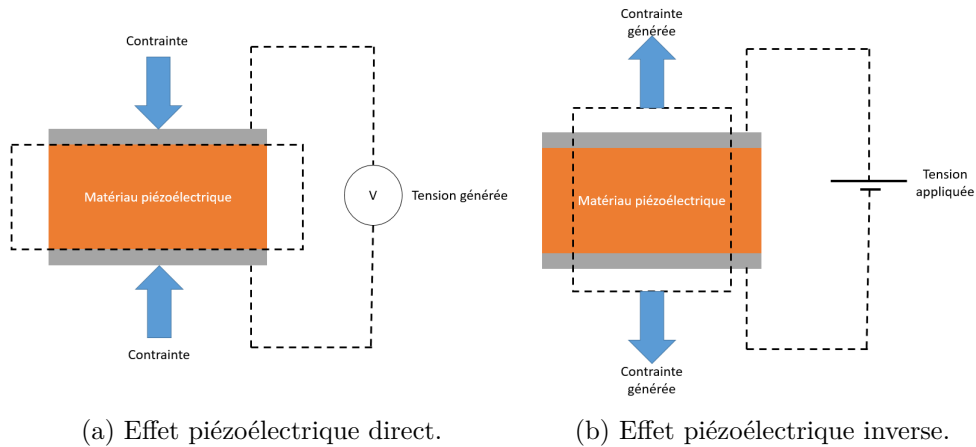


FIGURE 1.2 – Principe de la piézoélectricité.

Dans cette thèse, nous nous intéressons à l'effet piézoélectrique inverse pour l'utiliser comme mode d'actionnement. La déformation est conditionnée par la nature anisotrope des matériaux piézoélectriques. Ainsi, il existe plusieurs modes de déformations permettant de définir les propriétés des matériaux en fonction de la direction des déformations et du champ électrique appliqué, ce qui permet de normaliser ces propriétés. Avant de détailler ces modes de déformations, nous parlerons de propriétés cristallines et de l'approche thermodynamiques pour définir les équations piézoélectriques.

1.4.1 Propriétés cristallines

Lorsqu'on soumet un matériau piézoélectrique à une contrainte, sa maille va se déformer. Il y a alors formation d'un dipôle, résultat de la dissociation des barycentres des ions positifs et négatifs dans le matériau. Ceci se produit à condition que la structure cristalline soit non Centrosymétriques. Parmi les 32 classes cristallines qui existent, 21 sont non centrosymétriques. Parmi ces 21 classes non centrosymétriques, 20 sont piézoélectriques.

Certains matériaux piézoélectriques peuvent présenter une polarisation électrique même au repos, c'est-à-dire même lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée sur le matériau, c'est le cas des matériaux pyroélectriques. Parmi les 20 classes piézoélectriques, 10 seulement sont pyroélectriques. Ce phénomène traduit la propriété qu'ont ces matériaux à présenter une variation de polarisation avec la variation de la température. Cet effet ne nous intéresse pas dans cette étude, car nous voulons générer des déplacements électriquement.

Dans certains matériaux piézoélectriques et pyroélectriques, la polarisation peut être

inversée, ce qui revient à dire que les barycentres de charges positives et négatives peuvent être inversés. Dans ce cas, on parle de phénomène ferroélectrique.

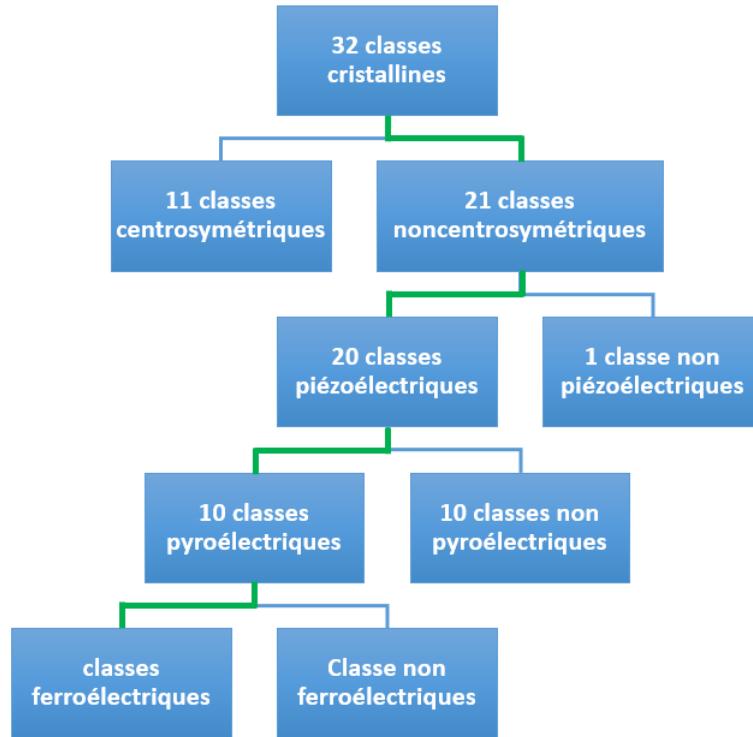


FIGURE 1.3 – Propriétés des classes cristallines.

La ligne verte de La figure 1.3 permet de montrer que si le matériau est ferroélectrique, alors il est pyroélectrique et donc piézoélectrique. Plus explicitement, un matériau ferroélectrique est forcément un matériau pyroélectrique et donc appartenant à la famille des matériaux piézoélectrique. Ce raisonnement nous a permis grâce aux mesures de capacités sur les structures MIM (Metal-Insulator-Metal) réalisées dans le Chapitre 2, de vérifier l'effet ferroélectrique du matériau et donc le valider comme piézoélectrique.

1.4.2 Approche thermodynamique

Les effets piézoélectriques direct et inverse sont liés aux propriétés énergétiques des matériaux. Afin de décrire le couplage électromécanique intervenant dans l'effet piézoélectrique, une approche thermodynamique est proposée [51, 52]. Cette approche thermodynamique permet la décomposition de l'énergie interne d'un système en différentes contributions. Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, ces contributions sont électriques, mécaniques et thermiques. Dans ce cas, l'énergie interne du système U représente une variable d'état décrivant tous les transferts d'énergies subis par le système. Ici les variables

considérées pour la contribution mécanique sont la déformation S et la contrainte T , pour la contribution électrique le champ électrique E et le déplacement électrique D , pour la contribution thermique la température θ et l'entropie σ . Ainsi, dans le cas d'une transformation quasi-statique, le premier principe de la thermodynamique se traduit par :

$$dU = \theta d\sigma + TdS + EdD \quad (1.1)$$

Dans ce formalisme, les grandeurs θ , T , E sont considérées comme constantes alors que les grandeurs σ , S , D sont considérées comme variables indépendantes. Or, il s'avère qu'en pratique, les variables les plus à même à être utilisés comme variables indépendantes sont θ , T et E . Dans ce cas, une transformation de Legendre s'impose [53]. On obtient alors la fonction d'état de l'enthalpie (énergie de Gibbs).

$$G = U - \theta\sigma - TS - E \quad (1.2)$$

Par dérivation des variables d'entropie libre, on obtient alors :

$$dG = -\sigma d\theta - SdT - DdE \quad (1.3)$$

A partir de l'équation (1.3), on peut écrire :

$$\sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{T,E} \quad (1.4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{E,\theta} \quad (1.5)$$

$$D = - \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_{\theta,T} \quad (1.6)$$

L'équilibre thermodynamique se caractérise alors par une valeur de température, de contrainte et de champ électrique. Les dérivées de σ , S , D en fonction de T , θ , E .

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta} \right)_{T,E} & \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial \sigma}{\partial E} \right)_{\theta,T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{T,E} & \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\theta,T} \\ \left(\frac{\partial D}{\partial \theta} \right)_{T,E} & \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_{E,\theta} & \left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_{\theta,T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

D'une manière plus simple, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} d\sigma \\ dS \\ dD \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\theta \\ dT \\ dE \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Avec :

- a** : Capacité calorifique.
- b** : effet piézocalorique.
- c** : effet électrocalorique.
- d** : dilatation thermique.
- e** : rigidité élastique.
- f** : effet piézoélectrique inverse.
- g** : effet pyroélectrique.
- h** : effet piézoélectrique direct.
- i** : permittivité diélectrique.

A partir de l'équation 1.7, nous pouvons dans un premier temps constater que chaque dérivée partielle permet de définir un effet physique. Ensuite, les termes diagonaux de la matrice dans l'équation 1.7 représentent des paramètres directs (capacité calorifique, rigidité élastique, permittivité diélectrique), c'est-à-dire que l'entrée et la sortie sont de même nature. En ce qui concerne les autres termes de la matrice de l'équation 1.7, on retrouve des termes complémentaires. Ainsi, l'effet piézocalorique et dilatation thermique sont complémentaires. L'effet électrocalorique est quant à lui complémentaire avec l'effet pyroélectrique. Enfin, l'effet piézoélectrique direct et inverse sont aussi complémentaires. Ce formalisme thermodynamique permet de donner une description de l'effet piézoélectrique direct et inverse [54, 55].

1.4.3 Formalisme Piézoélectrique

Cette approche mécanique de la piézoélectricité se base sur le standard ANSI/IEEE de 1987 [54] et sa révision de 1996 [55]. En pratique, les équations piézoélectriques ne prennent en compte que les effets mécaniques, électriques et leur couplage. Ainsi, on peut écrire les équations (1.9), (1.10), (1.11) et (1.12) qui suivent :

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \quad (1.9)$$

$$D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad (1.10)$$

$$T_{ij} = c_{ijkl}^E S_{kl} - e_{kij} E_k \quad (1.11)$$

$$D_i = e_{ikl} S_{kl} + \varepsilon_{ik}^S E_k \quad (1.12)$$

Les paramètres S_{ij} ici représentent les déformations, s_{ijkl}^E les modules d'élasticité du matériau, d_{kij} et e_{kij} les coefficients piézoélectriques, E_k le champ électrique, D_i le déplacement électrique, c_{ijkl} les coefficients de rigidité du matériau et ε_{ij} la permittivité diélectrique du matériau.

En ce qui concerne l'équation (1.9), nous pouvons voir que la déformation varie linéairement en fonction de la contrainte appliquée, ce qui traduit la loi de Hooke, mais dépend aussi linéairement du champ électrique appliqué, ce qui traduit l'effet piézoélectrique inverse. Dans l'équation (1.10), nous pouvons voir que le déplacement électrique varie de manière linéaire en fonction de la contrainte appliquée ce qui correspond à l'effet piézoélectrique inverse, mais dépend aussi linéairement du champ électrique appliqué. Les équations (1.11) et (1.12) correspondent quant à elles à un deuxième jeu de variables indépendante. Les exposant E, T, S des coefficients s_{ijkl} , ε_{ij} , c_{ijkl} veulent dire que ces paramètres sont donnés pour un champ, contrainte ou déformation constantes.

A partir de ces équations, une notation réduite a été introduite par les standards piézoélectriques [54, 55]. Ainsi, les équations (1.9), (1.10), (1.11) et (1.12) peuvent être réécrite comme suit :

$$S_p = s_{pq}^E T_q + d_{kp} E_k \quad (1.13)$$

$$D_i = d_{iq} T_q + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad (1.14)$$

$$T_p = c_{pq}^E S_q - e_{kp} E_k \quad (1.15)$$

$$D_i = e_{iq} S_q + \varepsilon_{ik}^S E_k \quad (1.16)$$

Avec pour règle de conversion le tableau 1.3 qui suit [54, 55] :

ij	kl
11	1
22	2
33	3
23 ou 32	4
31 ou 13	5
12 ou 21	6

TABLE 1.3 – Règle de réduction des indices pour les équations piézoélectriques.

Ce formalisme peut être simplifié dans le cas des couches minces, simplification que nous allons tout de suite voir dans la partie qui suit.

1.4.4 Cas particulier des couches minces

En général, un film piézoélectrique est déposé sur un substrat largement plus épais. Dans ce travail, comme nous le verrons par la suite, des substrats de silicium de 500 et 600 μm ont été utilisés. L'épaisseur des couches minces piézoélectriques (de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à quelques microns) est négligeable devant l'épaisseur du substrat. Ainsi, si le film mince piézoélectrique n'est pas libéré (comme dans le cas d'une membrane ou micro-poutre), alors le comportement de ce dernier n'est plus le même car il devient conditionné par le substrat. Dans ce cas, le substrat est pris en compte dans l'extraction des coefficients piézoélectriques et des coefficients dits effectifs sont alors introduits, $d_{33,f}$ [56] et $e_{31,f}$ [57]. Nous pouvons donc déduire que les déformations du film mince piézoélectrique dans le plan (axes 1 et 2) sont nulles ($S_1 = S_2 = 0$) et que le substrat n'impose aucune contrainte suivant l'axe 3 ($T_3 = 0$) (figure 1.4).

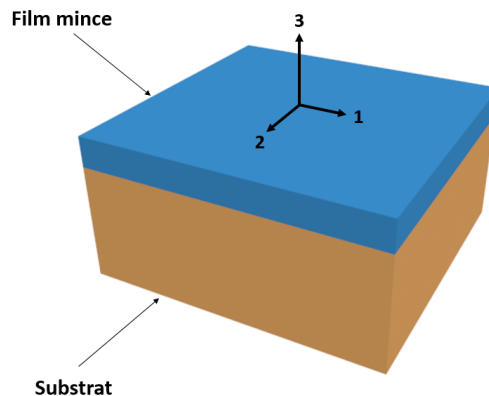


FIGURE 1.4 – Schéma représentatif d'un film mince piézoélectrique déposé sur un substrat épais.

En appliquant ces conditions aux équations piézoélectriques décrites précédemment tout en prenant en compte la symétrie des tenseurs de déformation $d_{31} = d_{32}$, on peut alors écrire :

$$S_1 = 0 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + d_{31} E_3 \quad (1.17)$$

$$S_2 = 0 = s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 + d_{31} E_3 \quad (1.18)$$

$$S_3 = s_{13}^E T_1 + s_{13}^E T_2 + d_{33} E_3 \quad (1.19)$$

En soustrayant l'équation (1.17) et (1.18), on obtient :

$$s_{11}^E T_1 - s_{12}^E T_1 + s_{12}^E T_2 - s_{11}^E T_2 = 0 \quad (1.20)$$

A partir de l'équation (1.20), on peut déduire que :

$$T_1 = T_2 \quad (1.21)$$

En additionnant maintenant l'équation (1.17) et (1.18), on obtient alors :

$$(s_{11}^E + s_{12}^E) T_1 = -d_{31} E_3 \quad (1.22)$$

Finalement, on remplace l'équation (1.22) dans (1.19), on obtient :

$$S_3 = (d_{33} - 2 \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E s_{12}^E} d_{31}) E_3 = d_{33,f} E_3 \quad (1.23)$$

Avec :

$$d_{33,f} = (d_{33} - 2 \frac{s_{13}^E}{s_{11}^E s_{12}^E} d_{31}) \quad (1.24)$$

En appliquant le même raisonnement au deuxième jeu de variables indépendantes, on peut alors écrire :

$$T_1 = T_2 = c_{13}^E S_3 - e_{31} E_3 \quad (1.25)$$

$$T_3 = 0 = c_{33}^E S_3 - e_{33} E_3 \quad (1.26)$$

A partir de l'équation (1.26), on peut déduire la déformation S_3 en fonction du champ électrique :

$$S_3 = \frac{e_{33}}{c_{33}^E} E_3 \quad (1.27)$$

En remplaçant l'équation (1.27) dans (1.25), on obtient :

$$T_1 = T_2 = \left(\frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} e_{33} - e_{31} \right) E_3 = -e_{31,f} E_3 \quad (1.28)$$

Avec :

$$e_{31,f} = \left(e_{31} - \frac{c_{13}^E}{c_{33}^E} e_{33} \right) \quad (1.29)$$

En pratique, la caractérisation des couches minces piézoélectriques permet l'extraction des coefficients effectifs seulement [58]. Les coefficients piézoélectriques effectifs $d_{33,f}$ et $e_{31,f}$ sont les coefficients de références pour l'évaluation des performances des films piézoélectriques.

Dans la partie qui suit, Nous allons présenter les matériaux piézoélectriques les plus pertinents ainsi que leurs performances. Ceci nous orientera vers le matériau adéquat à intégrer dans notre actionneur. Avant cela, nous allons présenter les différents modes de déformations que nous avons introduit précédemment.

1.5 Modes de déformations

Les matériaux piézoélectriques sont de nature anisotropiques. Lorsqu'un champ électrique est appliqué au matériau, ce dernier a tendance à privilégier une déformation suivant une direction bien donnée. Afin d'identifier ces directions, nous nous basons sur le système d'annotation et de symboles normalisés régissant les matériaux piézoélectriques.

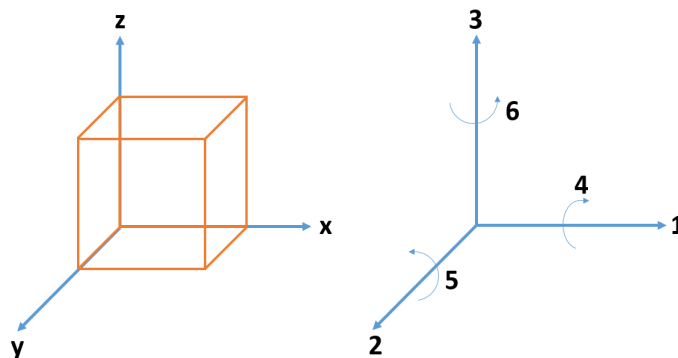


FIGURE 1.5 – Représentation des directions dans un matériau piézoélectrique.

Les indices 1, 2, 3 dans la figure 1.5 représentent respectivement les directions normales

au plans YOZ, XOZ, XOY. Les directions 4, 5, 6 représentent les directions tangentielles aux plans cités précédemment.

Par convention, la direction de polarisation est suivant la direction 3 ou (OZ). Ainsi, en en fonction de la direction du champ appliqué et de la polarisation du matériau, nous pouvons définir trois modes de déformations (figure 1.6). Dans chaque paramètre définissant une propriété du matériau piézoélectrique, nous pouvons trouver un indice à deux chiffres, le premier correspondant à la direction de polarisation alors que le deuxième correspond à la direction de déformation du matériau.

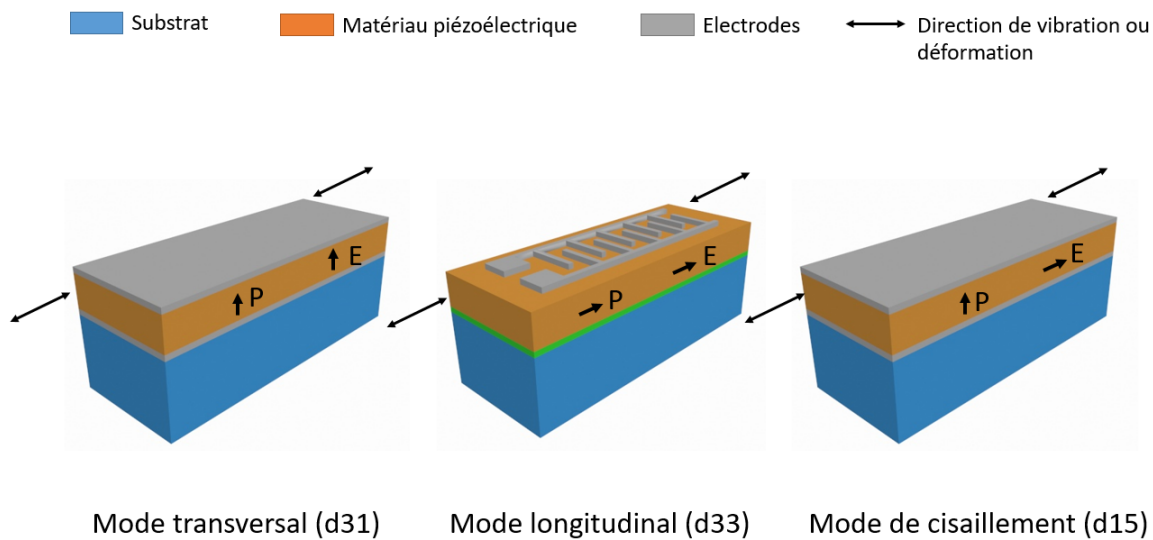


FIGURE 1.6 – Modes de déformations dans un matériau piézoélectrique [2, 3, 4].

- Le mode transversal ou mode d_{31} , correspond au cas où l'axe de polarisation est perpendiculaire à l'axe de déformation du matériau. Ce mode est le plus simple à réaliser, nécessitant une électrode inférieure et supérieure.
- Mode longitudinal ou mode d_{33} , correspond au cas où la direction du champ appliqué et la déformation sont dans le même sens. Ce type de mode requiert l'utilisation d'électrode IDE (interdigital electrodes) rendant sa fabrication complexe [2].
- Le mode de cisaillement ou mode d_{15} , correspond au cas où le champ appliqué est perpendiculaire à la polarisation du matériau, générant une déformation perpendiculaire au champ appliqué ou autour d'un axe. Le matériau subi un effet de torsion dans le sens de l'axe choisi. Ce mode est le plus complexe à réaliser. Cette complexité vient de la difficulté de polarisation des céramiques piézoélectriques dans la direction perpendiculaire à la direction du champ électrique [3].

Dans notre étude et comme nous le verrons par la suite, nous utiliserons une électrode inférieure et supérieure pour réaliser notre actionneur (mode d_{31}). L'électrode inférieure

jouera ainsi le rôle d'électrode (masse) mais aussi de couche sur laquelle viendra se cristalliser notre matériau piézoélectrique, simplifiant ainsi le procédé d'élaboration et réalisation des couches piézoélectriques et micro-actionneur.

1.6 Matériaux piézoélectriques

Plusieurs types de matériaux piézoélectriques peuvent intervenir dans la conception des MEMS. Ces matériaux appartiennent pour la plupart à la famille des Wurtzite ou Pérovskite. Trois matériaux sont particulièrement répandus dans la conception de MEMS, l'Oxyde de Zinc (ZnO) et le Nitrure d'aluminium l'AlN qui sont de structure Wurtzite et le Zirconate Titanate de Plomb (PZT) qui lui appartient à la famille des pérovskites.

1.6.1 Matériaux de type Wurtzite

Les matériaux présentant une structure Wurtzite les plus utilisés dans les MEMS sont l'Oxyde de Zinc (ZnO) et le Nitrure d'Aluminium (AlN). Ces matériaux ne sont pas ferroélectriques mais appartiennent à la famille des matériaux pyroélectrique.

1.6.1.1 Oxyde de Zinc (ZnO)

L'Oxyde de Zinc (ZnO) est le premier matériau à avoir été élaboré en couche mince dans les années 70 par pulvérisation à diode [59] et par pulvérisation à triode [60]. C'est un matériau semi-conducteur qui a pour énergie de gap $E_{gap} = 3.3 \text{ eV}$ à 300°K [61]. Les premiers dispositifs commerciaux ont été commercialisés en 1976 et sont des lignes à retard destinées à la télévision [62, 7]. Le ZnO est un matériau possédant une structure hexagonale appartenant au groupe ponctuel 6mm et cristallisant dans une structure Wurtzite (figure 1.7). Le ZnO possède une propriété bien particulière, car pour pouvoir présenter un effet piézoélectrique, son axe c doit impérativement être perpendiculaire au plan du substrat.

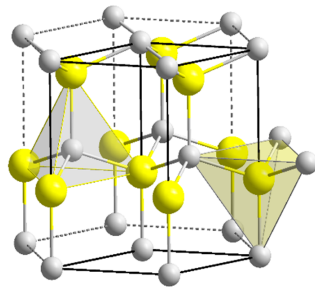


FIGURE 1.7 – Structure Wurtzite du ZnO [5].

Il existe plusieurs techniques de dépôts permettant de déposer le ZnO, comme les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) [63, 64], les dépôts par ablation laser (PLD) [65, 66], l'épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) [67] ou aussi par pulvérisation magnétron DC et RF [68, 69].

Le ZnO est très apprécié pour son fort couplage électromécanique ainsi que ses propriétés piézoélectriques qui restent assez élevés comparés aux autres matériaux non-ferroélectriques. Il présente un autre avantage et non des moindre, c'est un matériau facile à graver ce qui s'avère être un atout dans les procédés de micro-technologies. Actuellement, le ZnO fait l'objet de nombreuses recherches pour de nouvelles applications, on peut citer par exemple les capteurs de gaz [70, 71] et les résonateurs SAW (surface acoustics wave) pour plateforme CMOS [72].

1.6.1.2 Nitrure d'Aluminium (AlN)

Comme le ZnO, l'AlN a une structure hexagonale (groupe ponctuel 6mm) et comme le ZnO, l'axe C de l'AlN doit être perpendiculaire au substrat pour pouvoir présenter un effet piézoélectrique.

L'AlN est un matériau très résistant d'un point de vue chimique, ce qui peut s'avérer gênant dans les procédés de micro-technologies, mais aussi très résistant mécaniquement ce qui lui confère la capacité de travailler dans des environnements industriels. Contrairement au ZnO, l'AlN est matériau isolant ayant pour énergie de gap $E_{gap}=6$ eV [73].

L'AlN peut être déposé en utilisant plusieurs techniques telle que le dépôt par voie chimique en phase vapeur [74], la pulvérisation cathodique magnétron [75], les dépôts par ablation laser (PLD) [76, 77], MOCVD [78, 79].

L'AlN présente une bonne stabilité sur silicium contrairement au ZnO (Zn diffuse dans le silicium) et sa faible constante diélectrique ainsi que ses faibles pertes en font un candidat très prisé dans des applications ultrasonores à basse consommation d'énergie. Il présente aussi une vitesse acoustique très importante, la plus importante des matériaux piézoélectriques, mais ses propriétés piézoélectriques restent moindres comparés à celles du ZnO. L'AlN fait toujours l'objet d'un grand intérêt auprès des chercheurs, notamment dans les applications résonateurs SAW [80, 81, 82] et les résonateurs BAW (Bulk Acoustic Wave) [83].

1.6.2 Matériaux de type Pérovskite

Le PZT est jusqu'à aujourd'hui l'un des matériaux présentant une structure Pérovskite les plus utilisés pour l'actionnement des MEMS grâce à ses excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques. Le PZT a pour formule chimique $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

1)O₃, ou le 'x' ici représente le ratio entre le Zirconium et le Titane. Ce ratio est extrêmement important car il conditionne la phase dans laquelle se trouve le PZT et de ce fait conditionne aussi les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques [84].

Le PZT peut être déposé de plusieurs manières, les techniques les plus répandues sont le dépôt par ablation laser (PLD) [85, 86], dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [87], décomposition métal organique (MOD) [88], sérigraphie (screen printing) [89, 90], dépôt par voie sol-gel [91, 92], etc. . . La technique de dépôt par voie sol-gel reste la plus mature et la plus utilisées, car contrairement aux autres techniques de dépôts, elle ne nécessite pas d'équipement lourds et onéreux. Elle permet de contrôler la stœchiométrie de la couche en changeant simplement de solution. Néanmoins, cette technique nécessite un temps d'élaboration assez long

Le PZT fait toujours l'objet de nombreuses recherches pour différentes applications parmi lesquelles on trouve les hauts parleurs DLA (Digital Loudspeaker Array) [47], des applications haptiques [93], les switch RF [94], les micro-miroirs [95], micro-scanner optique (pour code bar ou vidéo projecteur) [96] et têtes d'impression pour imprimantes [97].

1.6.3 Matériaux émergents

Les excellentes propriétés du PZT établies dans sa phase morphotropique ont permis l'émergence ces dernières années de nouveaux matériaux exploitant la même structure pérovskite et ayant pour élément principal le plomb. Parmi ces matériaux on distingue les matériaux relaxeurs. Contrairement aux matériaux piézoélectriques, ces matériaux ne présentent pas de domaines ferroélectriques et l'effet piézoélectrique dans ce type de matériaux provient du phénomène d'électrostriction. L'électrostriction correspond à la déformation en fonction du carré du champ électrique (E^2) lorsque le matériau est soumis à un champ électrique. Le PMN-PT, le PZN-PT et PLZT sont des exemples de matériaux relaxeurs.

Le plomb reste un matériau toxique et le durcissement des réglementations internationales sur l'utilisation de ce composé poussent de plus en plus la recherche vers des matériaux sans plomb (lead-free materials). Malheureusement, en terme de propriétés piézoélectrique, ces matériaux sont encore moins performants comparés au PZT et autres matériaux à base de plomb. Des propriétés prometteuses ont néanmoins été rapportés en littérature par Wakasa et al. [98] et Karaki et al. [99] respectivement pour le (K,Na)NbO₃ et le BaTiO₃. Le Niobate de Lithium (LiNbO₃) est un autre exemple d'alternative au matériaux à base de plomb. On retrouve ce derniers dans beaucoup d'applications résonateur à onde de volume (BAW) [100, 101]. Il présente un excellent coefficient de couplage de l'ordre de 6 fois le coefficient de couplage de l'AlN [101]. Néanmoins, La difficulté avec

ce type de matériaux reste leur dépôt.

Le tableau 1.4 qui suit présente un récapitulatif des différentes propriétés des matériaux que nous venons de citer.

Matériaux	d_{31} (pm/V)	$d_{33,f}$ (pm/V)	$e_{31,f}$ (C/m ²)	e_{33} (C/m ²)	k_t (%)	ϵ_{33}	c_{33} (GPa)	Ref.
Quartz	$d_{11} =$ 2.31	-	$e_{11} =$ 0.171	-	-	-	$c_{11} =$ 86.74 $c_{33} =$ 107.2	[102]
AlN	-2.71	5.1	1.3	-	- 6.5	10.2	395	[103, 104, 105, 106]
ZnO	-5	5.9	-1	1.32	9	10.9	211	[105, 104, 107]
PZT en couches minces	-170	60-130	8-17	-	7-15	300- 1500	98	[84, 92, 104, 108, 6, 109, 110]
(K,Na)- NbO ₃	-53.3	-	2.4-5.5	-	-	-	-	[98, 111]
LiNbO ₃	-	7.1	-	-	43	-	-	[101, 112]
PMN-PT	-	30	-27	-	-	2500	-	[113, 114, 115]
PZT bulk (3203 Motorola)	-	564(*)	-26	19.3(*)	53.6	3332	141	[52, 84, 116]

TABLE 1.4 – Comparaison des propriétés de quelques matériaux piézoélectriques.
(*) coefficients piézoélectriques non effectifs.

Les excellentes propriétés piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques du PZT comparées à celle d'autres matériaux piézoélectriques cités précédemment, en font un excellent candidat pour des applications capteurs ou actionneurs. De ce fait, c'est donc le PZT qui a été choisi pour la réalisation de nos actionneurs à forte amplitude de déflexion.

1.7 Le zirconate titanate de plomb (PZT)

1.7.1 Types de PZT

Le PZT peut se présenter sous forme épaisse (bulk PZT ceramics) ou bien en film mince (thin film PZT).

1.7.1.1 Bulk PZT

Les céramiques PZT peuvent être divisées en deux catégories : les céramiques dites Soft (Soft ceramics) et les céramiques dites Hard (Hard ceramics). Ces deux catégories viennent du fait que ces céramiques sont très souvent utilisées avec des dopants. Ces dopants permettent aux céramiques PZT d'exacerber leurs propriétés suivant le type de dopant introduit [26, 27].

Ainsi, les céramiques PZT soft sont obtenues en utilisant des dopants donneurs qui permettent de créer des lacunes métalliques (cation). Ces lacunes permettent de faciliter le mouvement des parois de domaines et par conséquent les changements de polarisation dans le matériau.

Les céramiques PZT hard quant à eux sont obtenues en utilisant des dopants accepteurs qui créent des lacunes cette fois-ci d'oxygènes (anion). Ces lacunes engendrent une chute des coefficients piézoélectriques mais augmente leur résistance à un fort niveau d'excitation électrique et de stresses mécaniques.

Le tableau 1.5 qui suit présente une comparaison des propriétés des céramiques PZT soft et hard.

Propriétés	Céramique PZT Soft	Céramique PZT Hard
Coefficients piézoélectriques	Elevés	Faibles
Constantes diélectriques	Elevées	Faibles
Pertes diélectriques	Elevées	Faibles
Champ coercitif	Faible	Elevé
Résistance électrique	Elevées	Faible
Linéarité	Faible	Meilleure
Facteur de qualité	Faible	Elevé

TABLE 1.5 – Comparaison entre les céramiques PZT soft et hard [26, 27].

Les applications pour ces types de céramiques sont diverses. Pour les céramiques PZT soft, les applications visées sont des applications où la nécessité d'avoir une grande sensibilité et un haut coefficient de couplage est primordiale. Ainsi, nous pouvons citer l'exemple

d'actionneurs pour micro/nano-positionneurs, émetteurs ultrasoniques, capteurs de niveau, microphones, reconnaissance et monitoring d'objets, etc. . . [117].

En ce qui concerne les céramiques PZT hard, elles sont utilisées plus dans les applications de puissance. Parmi ces applications, nous pouvons citer les dispositifs de nettoyage par ultrasons, les sonras, soudage, collage et perçage par ultrasons, etc. . . [117].

1.7.1.2 PZT en couches minces (Thin film PZT)

Faible consommation d'énergie, réduction de la taille et du coût, compatibilité et intégration sur silicium plus poussées, telles sont les tendances actuelles des MEMS orientant l'industrie vers le développement d'actionneurs à base de films minces tel que le PZT. Par ailleurs, cela n'empêche pas les PZT bulk de continuer à exister et à prospérer pour des applications citées précédemment. Nous nous baserons dans notre travail de thèse sur le développement d'un film mince piézoélectrique afin de l'intégrer à notre micro-actionneur.

1.7.2 Structure du PZT

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le PZT appartient à la famille des pérovskites ayant pour structure de forme ABO_3 . Sa formule chimique est $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ou 'X' représente le ratio entre le Zirconium et le Titane.

$$x = \frac{Zr}{Zr + Ti} \quad (1.30)$$

Ainsi, la composition chimique du PZT peut être facilement variée en variant ce ratio. Le diagramme de phase du PZT permet de montrer les différentes phases pouvant se présenter dans le PZT en fonction de la composition de ce dernier (figure 1.8) [118, 119].

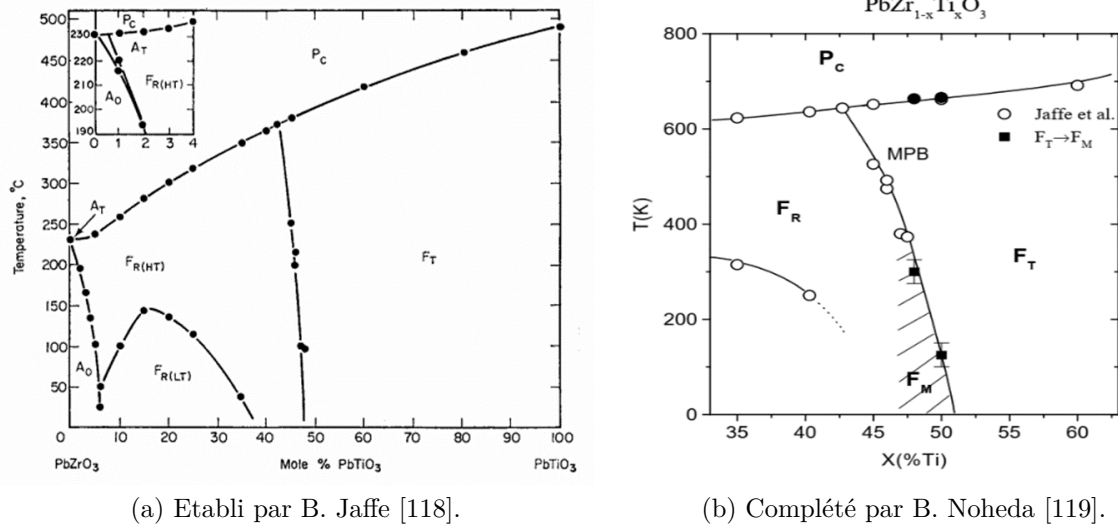


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase du PZT.

Nous pouvons constater dans la figure 1.8-(b) la présence d'une phase (partie hachurée) dite monoclinique au voisinage de la phase morphotropique. La présence de cette phase a été démontré par Noheda [119] et vient compléter le diagramme de phase établi par B. Jaffe [118]. Les phase A₀ et A_T (figure 1.6-(a)) correspondent quant à eux respectivement à une phase orthorhombique et quadratique antiferroélectriques [118].

Au-dessus d'une certaine température définie par la ligne de température de Curie (cette température change en fonction de la composition), le PZT est dans sa phase cubique ou paraélectrique. Dans cette phase, les barycentres de charges positives et négatives sont confondus. Dès lors que la température passe en dessous de la ligne de température de Curie, le PZT devient alors ferroélectrique et par conséquent piézoélectrique. Il peut être alors dans une phase quadratique, une phase rhomboédrique ou monoclinique (figure 1.6(b)). Dans ces phases, les barycentres de charges positives et négatives ne sont plus confondus, il y a dès lors apparition d'une polarisation interne. Cette polarisation peut être modifiée par application d'un champ externe. Un basculement de la polarisation par rapport au plan de symétrie horizontal peut être obtenu en appliquant un champ de direction opposée (figure 1.9).

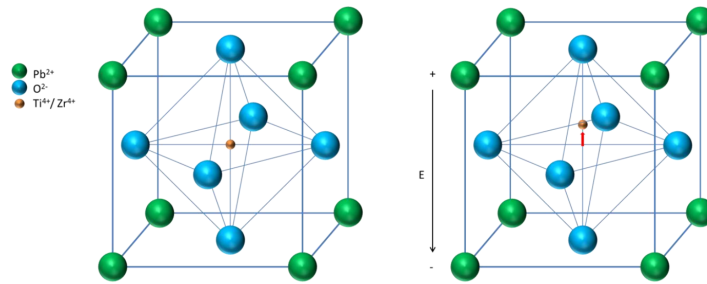


FIGURE 1.9 – Maille cubique élémentaire du PZT. Déplacement du Zr ou Ti après application d'un champ électrique [6].

Par ailleurs, nous noterons que les meilleurs coefficients piézoélectriques rapportés dans la littérature pour des couches minces ($e_{31,f} = -17,7 \text{ C/m}^2$ [92] et $d_{31} = -200 \text{ pm/V}$ [109]) ont été établie pour un PZT dans sa phase dite morphotropique. Cette phase correspond à un mélange entre la phase quadratique, monoclinique et rhomboédrique avec un ratio 52/48 [92] ou 53/47 [120]. La raison pour laquelle les coefficients piézoélectriques sont exacerbés dans cette phase vient du fait que le basculement du vecteur de polarisation est facilité par la présence d'un grand nombre de direction possibles pour ce dernier [121].

1.7.3 Propriété ferroélectrique du PZT

La notion de ferroélectricité implique la propriété d'un matériau, entre autre le PZT, de posséder une polarisation spontanée pouvant varier en fonction d'un champ électrique externe. Si ce dernier est suffisamment intense, le sens de l'axe polaire peut même être inversé. La courbe traçant la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est appelée cycle d'hystérésis (figure 1.10).

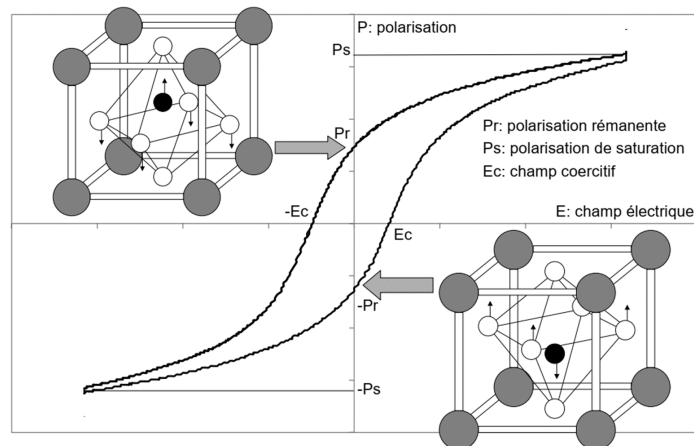


FIGURE 1.10 – Cycle d'hystérésis du PZT [7].

Le PZT se subdivise en domaines dont les dipôles sont orientés dans la même direction. Ces domaines sont séparés par des frontières appelées murs de domaines. Deux domaines adjacents arborent des orientations différentes déterminées par la symétrie cristalline. La forme, la taille et nombre de ces domaines diffère en fonction des contraintes mécaniques et électriques ainsi que les conditions de croissance du matériau. Lorsqu'aucun champ électrique externe n'est appliqué au matériau, les dipôles des différents domaines sont orientés de manière aléatoire et le matériau ne possède aucun moment dipolaire. En appliquant un champ électrique suffisamment intense (supérieure au champ coercitif), les dipôles se réorientent suivant le vecteur de polarisation. Plus le champ est intense et plus le nombre de dipôle réorientés suivant la direction de polarisation augmente, jusqu'à arriver à saturation (P_s : Polarisation à saturation) (figure 1.10). Après suppression du champ électrique, une polarisation dite rémanente (P_r) subsiste dans le matériau. La polarisation après l'élaboration de couches piézoélectriques reste une étape importante et primordiale. Le paragraphe qui suit permet d'expliquer cette étape.

1.7.3.1 Polarisation du PZT

Après élaboration des couches PZT, les dipôles élémentaires sont orientés aléatoirement dans le matériau. Le matériau ne présente donc aucune polarisation et donc pas d'effet piézoélectrique (figure 1.11). Lorsqu'un champ électrique suffisamment intense est appliqué, les dipôles élémentaires sont réorientés suivant la direction du champ. Lorsque ce dernier est supprimé, une polarisation rémanente subsiste.

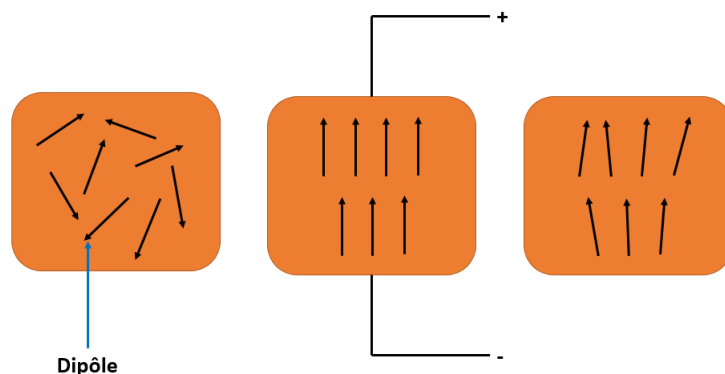


FIGURE 1.11 – Principe de polarisation du PZT.

Après avoir détaillé les propriétés des matériaux piézoélectrique, nous allons présenter un état de l'art des coefficients piézoélectriques et diélectriques calculés théoriquement.

1.7.4 Théorie des propriétés du PZT

Les travaux menés par Haun et Al. [8] ont permis de calculer les coefficients piézoélectriques. Comme nous le verrons par la suite, deux contributions interviennent dans l'effet piézoélectrique du PZT : la contribution intrinsèque et extrinsèque. Dans les calculs de Haun et Al., uniquement les coefficients liés à la contribution intrinsèque du PZT ont été considérés, c'est-à-dire les coefficients liés à la déformation du réseau cristallin sous l'effet d'une contrainte ou un champ. Néanmoins, La contribution extrinsèque liés au mouvement ou blocage des parois de domaine apporte une contribution considérable au coefficients piézoélectrique et doit être prise en considération comme nous le verrons par la suite. La figure 1.12 présente les coefficients piézoélectriques d_{ij} théoriques établies par Haun et al. [8] en fonction de la composition à 25 °C.

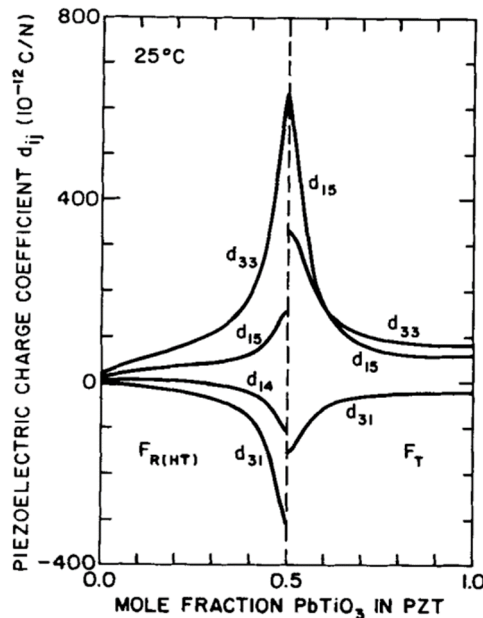
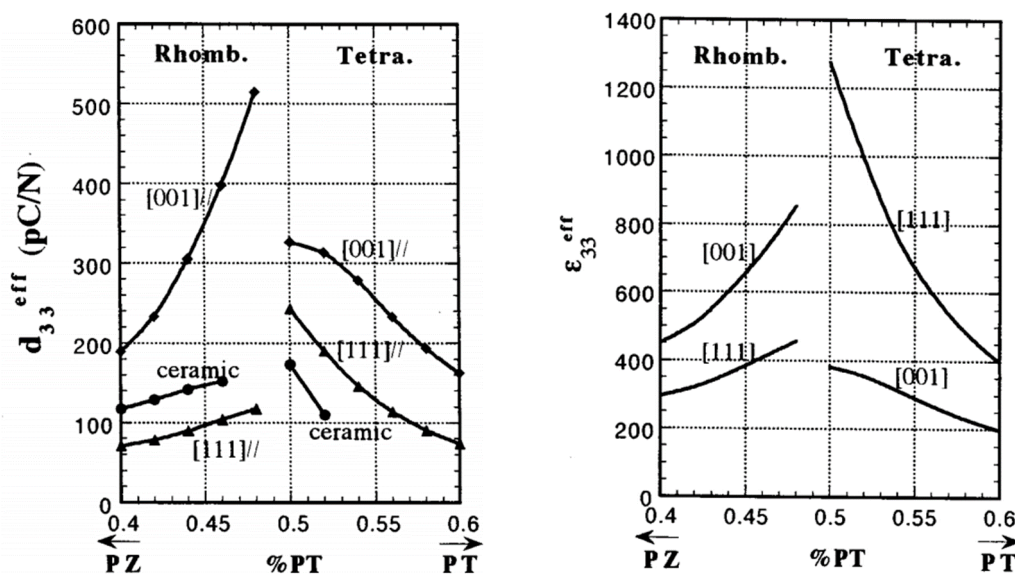


FIGURE 1.12 – Coefficients piézoélectriques théoriques en fonction de la composition du PZT établies par Haun et al. à 25 °C [8].

Sur la figure 1.12, nous pouvons constater dans un premier temps que les coefficients piézoélectriques sont maximales aux voisinage de la composition (50/50), représentant la frontière entre la phase rhomboédrique et quadratique du PZT. Deuxième constatation, les coefficients d_{31} et d_{33} sont plus élevés en allant vers une composition morphotropique en partant des compositions riches en Zr (maille rhomboédrique). Les travaux de Du et al. [122] vont dans le même sens que ceux de Haun et al. Par ailleurs, Du et al. montrent que les coefficients piézoélectriques pour une composition du PZT (60/40 - phase rhomboédrique) sont supérieures à ceux pour une composition du PZT (40/60 -

phase quadratique). Ainsi, le coefficient piézoélectrique d_{33} , le coefficient de couplage k_{33} et la constante diélectrique ϵ_{33} sont supérieures pour la phase rhomboédrique. D'autres calculs menés par Du et al. [9], cette fois-ci pour des compositions variant de (40/60) à (60/40), ont pu déterminer les coefficients piézoélectriques effectifs $d_{33,f}$ et coefficients diélectriques ϵ_{33} pour des orientations (100) et (111) du PZT. Ces résultats vont toujours dans le même sens et montrent que pour des compositions du PZT proches de la phase morphotropique, le d_{33} et ϵ_{33} sont les plus élevés (figure 1.13).



(a) Coefficients piézoélectrique $d_{33,f}$ pour différentes compositions et orientations.

(b) Constante diélectrique ϵ_{33} pour différentes compositions et orientations

FIGURE 1.13 – Coefficients piézoélectrique et diélectrique pour différentes compositions du PZT [9].

Nous pouvons aussi constater sur la figure 1.13 que l'orientation joue un rôle très important dans les propriétés du PZT. Ainsi, au voisinage de la phase morphotropique, les coefficients piézoélectriques effectifs d_{33} sont plus importants pour des orientations (100) du PZT, alors que les constantes diélectriques ϵ_{33} eux sont plus importants pour des orientations (111). Ces données seront confirmées en chapitre II lors de la mesure des variations de capacités sur des structures MIM (Metal-Insulator-Metal). Dans le même élan, Ouyang et al. [10] ont démontré la supériorité des coefficients piézoélectriques effectifs $e_{31,f}$ pour un PZT orienté (100) par rapport à l'orientation (111) (figure 1.14).

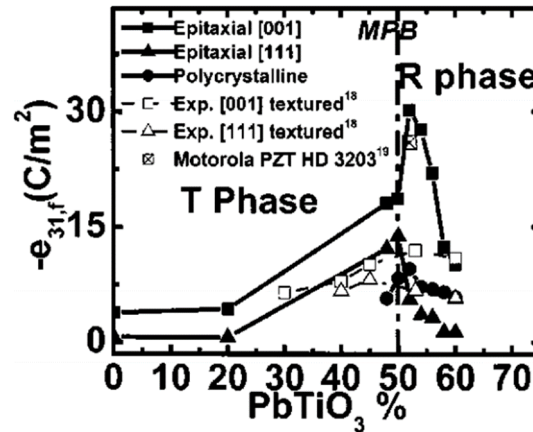


FIGURE 1.14 – Coefficients piézoélectriques effectifs $e_{31,f}$ pour différentes orientations du PZT [10].

La valeur maximale rapporté par Ouyang et al. pour le coefficient piézoélectrique $e_{31,f}$ est de -30.2 C/m^2 pour l'orientation (100) du PZT, alors qu'il est de seulement de -5.7 C/m^2 pour l'orientation (111) du PZT.

1.7.5 Directions de polarisations

Dans le PZT, l'orientation de l'axe de polarisation prend une place importante dans la description des phénomènes ferroélectriques et ferroélastiques du matériau, comme nous le verrons par la suite. Ainsi, on retrouve quatre configurations possibles correspondant aux orientations (100) et (111) du PZT pour chacune des mailles quadratique et rhomboédriques [11].

1.7.5.1 Maille quadratique

Dans une maille quadratique, la direction de polarisation peut prendre six directions correspondant aux directions équivalentes à la direction (100). La figure 1.15 qui suit montre les directions que peut prendre l'axe de polarisation en fonction des orientations (100) et (111) dans la maille quadratique [11].

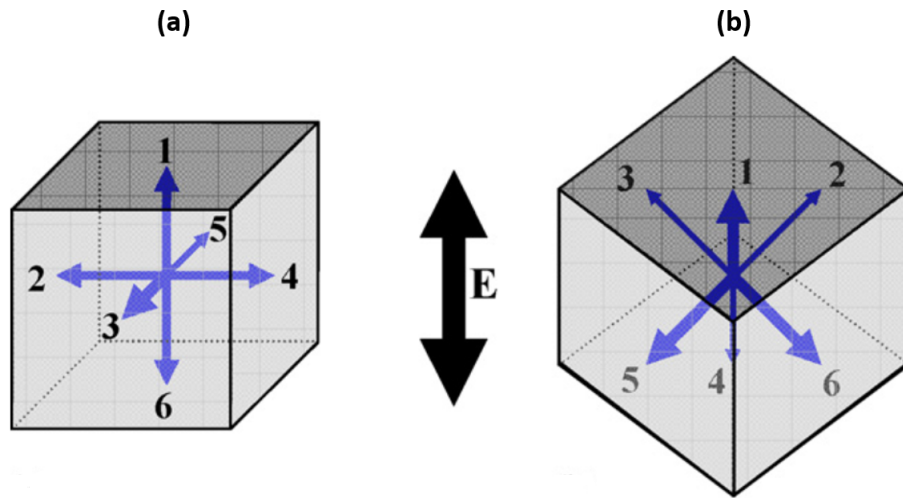


FIGURE 1.15 – directions de polarisation possibles dans un PZT en phase quadratique pour l'orientation (a) (100) et (b) (111) [11].

Dans le PZT orienté (100), la direction de polarisation 1 est parallèle à normal du film, alors que la direction 6 correspond à l'opposé de la direction 1, soit un basculement de 180° . Ces deux directions de polarisations sont perpendiculaires au plan du film. Le champ électrique est appliqué dans la direction normale au film. Quatre autres directions sont possibles (2,3,4,5) correspondant à un basculement de 90° . Dans ce cas, la polarisation est perpendiculaire à la direction du champ appliqué, nous parlons alors de domaine a et c.

Dans le PZT orienté (111), les directions de polarisation (1,2,3) sont équivalentes et forment un angle de 54.7° avec la direction du champ appliqué (champ normal au film) [11]. Les directions (4,5,6) correspondent aux directions opposées, c'est-à-dire un basculement de la polarisation de 180° .

1.7.5.2 Maille rhomboédrique

La figure 1.16 qui suit montre les directions que peut prendre l'axe de polarisation en fonction des orientations (100) et (111) dans la maille rhomboédrique [12].

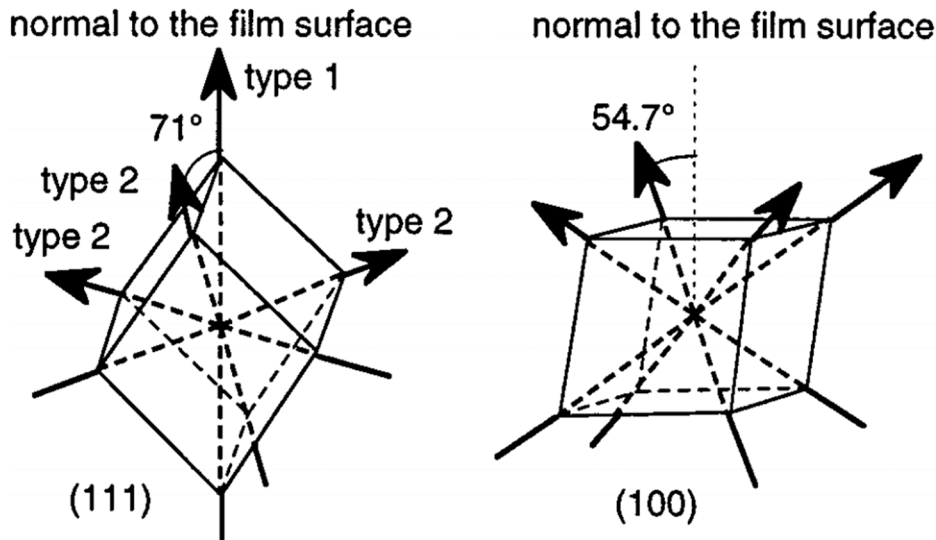


FIGURE 1.16 – Directions possibles de l'axe de polarisation pour une maille rhomboédrique du PZT pour l'orientation (111) et (100) [12].

Dans une maille rhomboédrique, la direction de polarisation peut prendre huit directions correspondant aux directions équivalentes à la direction (111). Selon Taylor et al., pour l'orientation (111) du PZT, deux types de polarisations sont possibles. Le premier type (type 1 sur la figure 1.16) correspond au cas où la polarisation est parallèle à la normale du film. Le deuxième type (type 2 sur la figure 1.16), la polarisation n'est plus parallèle à la normale du film mais forme un angle de 71° avec cette dernière.

Toujours selon Taylor et al., pour l'orientation (100), un seul type de polarisation existe vers les quatre sommets de la maille. Ces quatre directions forment toutes un angle de 54.7° avec la normale du film.

Dans le PZT, les basculements de domaines à l'origine de l'effet ferroélectrique sont des basculements à 180° . Les basculements à l'origine de l'effet ferroélastiques sont des basculements autres qu'à 180° . Ainsi, en ce qui concerne la maille quadratique, uniquement les basculements de domaine à 90° peuvent engendrer un effet ferroélastique. Alors que pour la maille rhomboédrique, les basculements de domaines responsables de l'effet ferroélastique sont des basculements à 71° et 109° . Par ailleurs, les basculements de domaines autres qu'à 180° contribuent aussi à l'effet ferroélectrique.

Lorsqu'une contrainte suffisamment importante est appliquée sur le matériau, il se produit un changement géométrique de la maille cristalline. Ceci force l'ion de Zr ou Ti à se déplacer suivant un angle de 90° causant ainsi un changement dans la direction de

polarisation qui devient perpendiculaire à la contrainte appliquée, cet effet est appelé effet ferroélastique [13].

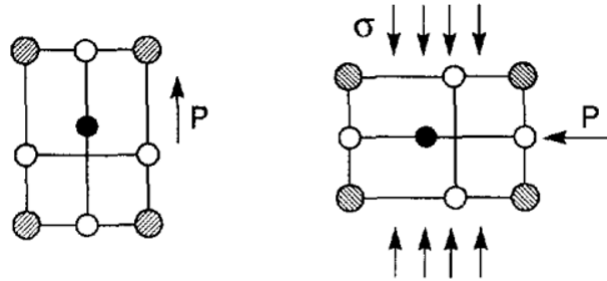


FIGURE 1.17 – L'effet ferroélastique [13].

1.7.6 Contribution intrinsèque et extrinsèque

Dans un matériau PZT idéal, l'effet piézoélectrique est assimilé à une déformation de la maille cristalline sous l'effet d'un champ électrique ou une contrainte. Cet effet est nommé contribution intrinsèque. Or, dans un matériau réel, un deuxième phénomène vient s'ajouter au premier. Les parois de domaine ne sont pas fixes, ils se déplacent. Leurs déplacements ainsi que leurs blocages liés à des défauts ou au caractère polycristallins dans les films minces est appelé contribution extrinsèque. Cette contribution participe de manière significative dans l'effet piézoélectrique. Plusieurs travaux ont permis de mettre en évidence l'impact de la contribution extrinsèque sur les propriétés piézoélectriques. Pour ce faire, des techniques permettant de figer les parois de domaines et donc supprimer la contribution extrinsèque pour ne garder que la contribution intrinsèque ont été utilisées [123, 124, 125, 126, 15]. Deux techniques en particulier ont fait leurs preuves, la première consiste à descendre à une température de 0 K alors que la deuxième consiste à augmenter la fréquence du signal d'excitation.

Dans la première méthode, Ang et al. [126] proposent de mesurer la constante diélectrique en figeant les parois de domaine, ceci en faisant baisser la température au voisinage du 0K. Ainsi, ils ont pu déterminer que la constante diélectrique presque à température ambiante (284K) était de 670 et baissait fortement avec la baisse de la température jusqu'à atteindre 250 à 12K. Ils ont aussi pu démontrer dans un second temps que pour un champ électrique supérieur à 400 KV/cm, la contribution extrinsèque disparaissait, ainsi la variation de la constante diélectrique devenait dépendante uniquement de la contribution intrinsèque. Enfin, Ang et al ont mesuré le pourcentage de la contribution extrinsèque en calculant le ratio $k = \varepsilon_{extrinsèque} / \varepsilon_{totale}$. Ainsi, à température ambiante et pour une composition du PZT (52/48), la contribution extrinsèque était de 62%.

Un autre exemple montrant l'impact des contributions intrinsèque et extrinsèque sur la valeur de la permittivité relative pour différentes températures et composition du PZT, est présenté dans la figure 1.18 qui suit [14].

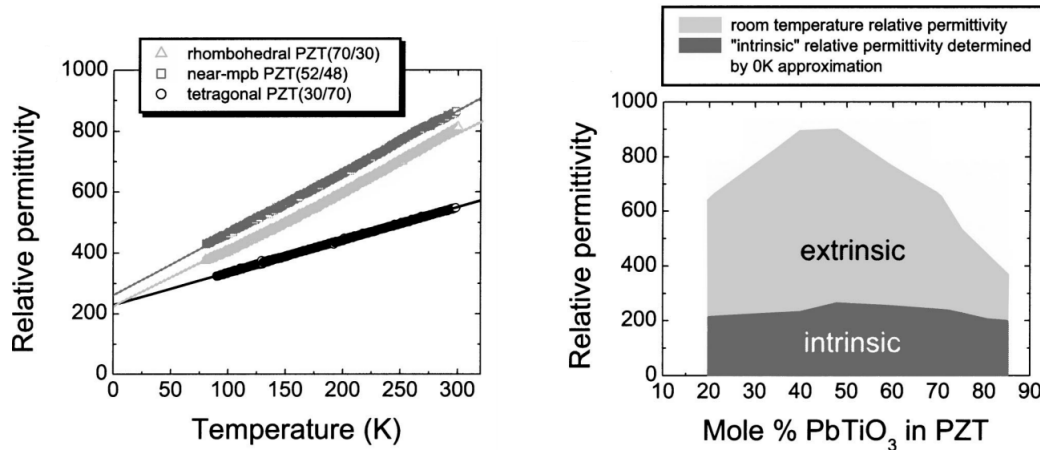


FIGURE 1.18 – Contribution intrinsèque et extrinsèque dans la permittivité relative [14].

La figure 1.18-(a) montre la supériorité de la valeur de la permittivité relative pour une composition du PZT dans sa phase morphotropique, ce qui conforte tous ce que nous avons dit dans ce chapitre, à savoir, le fait que le PZT présente les meilleures propriétés aux voisinage de cette phase.

Dans la figure 1.18-(b), nous pouvons voir la domination de la contribution extrinsèque sur la contribution intrinsèque à température ambiante. La contribution extrinsèque selon Kim et al. [14] atteint les 70 %, de la valeur totale de la permittivité.

La deuxième méthode, proposée par Defay et al. [15] consiste à augmenter la fréquence du signal d'excitation au-delà de 10 GHz, qui correspond à la fréquence à partir de laquelle on obtient une relaxation des parois domaines. Cela signifie que la contribution extrinsèque est bloquée et par conséquent, la constante diélectrique chute (figure 1.19).

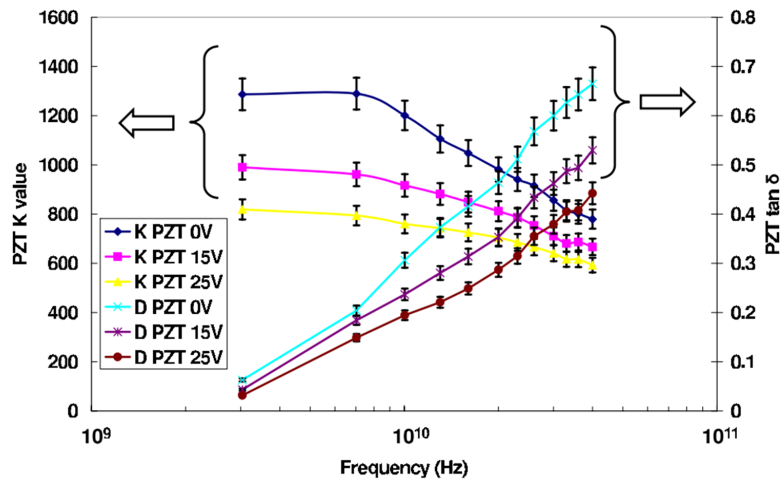


FIGURE 1.19 – Constantes et pertes diélectriques mesurées à partir d'une structure CPW (coplanar wave guide) à différentes fréquences [15].

La contribution extrinsèque a un impact considérable sur les propriétés du PZT. Comme nous l'avons évoqué précédemment, cette dernière est liée aux basculement des parois de domaines et elle est en grande partie causée par le basculement de domaine à 90° .

1.7.7 Basculement de domaines à 90°

Comme nous l'avons évoqué auparavant, deux principaux basculement de domaines sont possibles :

- Le basculement à 180° qui contribue à l'effet ferroélectrique.
- Le basculement à 90° , 71° et 109° qui contribuent à l'effet ferroélastique mais aussi ferroélectrique.

Le principal basculement de domaine autre qu'à 180° le plus étudié reste le basculement à 90° dans le PZT (100) dans sa phase quadratique. Dans ce cas de figure, on peut trouver deux types domaines [52, 16] :

- Domaine c correspondant à l'axe perpendiculaire au plan du film PZT.
- Domaine a correspondant au cas où l'axe c est dans le plan du film.

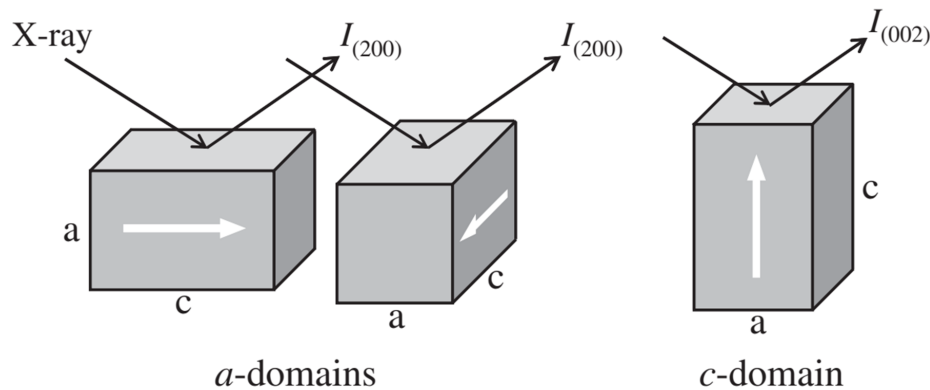


FIGURE 1.20 – Représentation des domaines a et c [16].

Ce basculement de domaines a vers c ou inversement joue un rôle important dans les coefficients piézoélectriques. Comme l'a démontré pratiquement le Rhun et al. [127], le coefficient piézoélectrique effectif $d_{33,f}$ augmente de 60 pm/V jusqu'à 125 pm/V. Ainsi, la valeur maximale de 125 pm/V obtenue est attribuée au mouvement local à 90° des domaines 'a' ferroélastiques. Pour Xu et al. [128], l'épaisseur ainsi que la taille des grains du matériau influe sur la contribution des domaines à 90°. Xu et al. ont ainsi pu montrer que la contribution des domaines à 90° augmentait avec l'épaisseur et n'était valable que pour des épaisseurs supérieures à 2 μm . Ainsi, pour des films minces ($< 2 \mu\text{m}$), la contribution extrinsèque ne concerne que les domaines à 180°.

1.8 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons commencé par présenter le marché des MEMS ainsi que les différentes applications utilisant ce type de composant. Nous avons ensuite introduit les différentes techniques d'actionnement, la comparaison entre ces techniques met en évidence la supériorité de l'actionnement piézoélectrique comparé aux autres techniques en terme de consommation énergétique et tensions d'actionnement par rapport aux déplacements relativement importants générés. Différents matériaux piézoélectriques ont été ensuite présentés et comparés. Il en ressort que le PZT est un matériau présente d'excellentes propriétés piézoélectriques, ce qui le rend le matériau le plus approprié pour nous qui cherchons à concevoir un micro-actionneur à forte amplitude de déflexion tout en minimisant la tension d'actionnement. La structure du PZT a ensuite été détaillée ainsi que ses propriétés et les phénomènes (ferroélectriques et ferroélastiques) intervenant dans la piézoélectricité ont été décrits. Maintenant que nous avons fait un choix sur la

technique d'actionnement et le matériau piézoélectrique adéquat, nous présenterons dans le Chapitre 2 qui suit, l'élaboration de de l'empilement piézoélectrique à base de couches minces piézoélectriques PZT.

Etude des couches minces piézoélectriques

Chapitre 2

Etude des couches minces piézoélectriques

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons le procédé de réalisation de l'empilement de l'actionneur piézoélectrique. Le matériau actif piézoélectrique choisi pour l'actionnement piézoélectrique est le PZT, ce dernier sera procédé par la technique de dépôt par voie sol-gel. Ce dépôt sera effectué sur plusieurs substrats susceptibles de cristalliser le PZT dans sa phase pérovskite. Dans cet empilement, le Platine (Pt), le Ruthénium (Ru) et le Molybdène (Mo) seront utilisés comme électrode inférieure afin de choisir la couche favorisant la meilleure cristallisation du PZT. Après cela, des optimisations sur la technique de dépôt par voie sol-gel du PZT seront introduites afin de cristalliser le PZT suivant une orientation préférentielle qui permettra de converger vers des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques optimale. Pour vérifier tout cela, plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Des mesures AFM (Atomique Force Microscopy) ont permis de mesurer la rugosité de l'électrode inférieure en platine. La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'identifier si le PZT a bien été cristallisé et suivant quelle orientation. En complément, des caractérisations par spectroscopie Raman ont été menées afin de vérifier la bonne structuration du PZT. Des images par microscope électronique à balayage (MEB) ont été prises afin de déterminer la taille des grains et la présence ou non de phase dite Pyrochlore. Après un bref descriptif de ces techniques, nous présenterons les résultats de caractérisations de l'empilement piézoélectrique à base PZT. Des dispositifs MIM (Metal-Insulator-Metal) ont été réalisés et caractérisés pour faire ressortir le caractère ferroélectrique du PZT dans cet empilement. En fin de chapitre, nous montrerons l'aptitude d'un empilement piézoélectrique à base de PZT à pouvoir donner des grandes

déflexions hors plan avec une application de lecture de code de Braille.

2.2 Choix de l'empilement sur lequel est déposé le PZT

La surface sur laquelle est déposé le PZT se compose d'une couche barrière de diffusion, une couche servant d'électrode inférieure et une couche dite d'accroche pour l'électrode inférieure. Ces trois exigences conditionneront la cristallisation du PZT et de ce fait les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques du PZT.

2.2.1 Couche barrière de diffusion

Lors du procédé sol-gel du PZT, un traitement thermique servant à cristalliser le PZT dans sa phase pérovskite est appliqué. Cette couche barrière de diffusion doit être résistante à une température élevée, ne doit pas diffuser et doit être inerte chimiquement. L'étape de cristallisation du PZT nécessite une montée importante en température (>500 °C). Lors de cette étape, le risque de voir une diffusion du plomb (PbO) constituant le PZT dans les couches sous-jacentes est grand. Pour limiter cette diffusion, une couche dite couche barrière de diffusion est nécessaire. Cette couche peut être en SiO₂ ou Si₃N₄. Néanmoins, le SiO₂ reste le plus utilisé car il peut être obtenu facilement par traitement thermique.

2.2.2 L'électrode inférieure

Le choix de cette couche reste crucial car c'est la couche sur laquelle viendra se déposer directement le PZT. A cet effet, l'électrode inférieure en Platine reste largement utilisée encore aujourd'hui [92, 47, 84, 129]. De plus la création d'une interface métal-ferroélectrique favorise la cristallisation du film mince PZT et ne dégrade pas ses propriétés. Un autre paramètre tout aussi important est la différence d'accord de maille entre l'électrode inférieure et le matériau piézoélectrique à cristalliser. Cette différence est d'environ 3% entre le platine et le PZT ce qui est acceptable pour une bonne cristallisation [130, 131]. Néanmoins, cela n'a pas empêché l'exploration d'autres matériaux pouvant jouer ce rôle. On peut par ailleurs citer le Ruthénium ou l'oxyde de Ruthénium (Ru ou RuO₂) [132, 133, 134, 135], l'oxyde d'Indium-étain (ITO) [136], l'Iridium (Ir) [137], le Nikelate de Lanthane LaNiO₃ [138] et le Strontium Ruthénate (SrRuO₃) [139].

La méthode avec laquelle est déposée cette couche, sa texturation, sa contrainte résiduelle et son traitement thermique conditionnent la manière dont cristallisera le PZT et suivant quelle orientation. Les travaux de M. Sreemany[140] ont permis de démontrer qu'une couche de Platine déposée entre 400 et 800 °C permet d'améliorer la texturation

du PZT. D'autres travaux ont aussi permis de montrer l'impact du dépôt de Platine à des températures supérieures à 400 °C ou d'effectuer un recuit après dépôt de ce dernier sur les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [141, 142, 143, 6, 144]. Dans cette étude, en plus du Platine, nous avons testé le dépôt du PZT par voie sol-gel sur le Silicium, le Ruthénium (Ru) et le Molybdène (Mo). La caractérisation par diffraction des rayons X (XRD) de ces différents types d'électrodes a permis de conforter le choix du Platine.

2.2.3 Couche d'accroche

Le Platine est connu pour sa mauvaise adhérence au SiO₂. Afin de remédier à ce problème, une couche dite d'accroche est utilisée. La couche en Titane reste la couche la plus utilisée comme couche d'accroche pour le Platine sur un substrat contenant une couche barrière de diffusion en SiO₂ [84, 143, 110, 145]. Dans le cas où le substrat présente une couche barrière de diffusion en Si₃N₄, la Tantale est privilégiée [57, 146, 147]. D'autres matériaux ont été aussi explorés pour jouer ce rôle, nous pouvons citer le Zirconium (Zr) et l'oxyde de Zirconium (ZrO₂) [146, 148, 149].

Une couche d'accroche en titane a tendance à diffuser à la surface du Platine, ainsi Sreenivas et Al [150] proposent d'utiliser une couche en oxyde de titane (TiO₂). Ainsi, en oxydant le titane, la couche d'accroche deviendra plus stable et la diffusion du titane sera limitée. Cette couche doit aussi être la plus faible possible et le ratio Pt/Ti doit être compris entre 0.02 et 0.17 comme l'ont montré les travaux d'Abe et Al. [151].

2.2.4 Cristallisation du PZT

Le passage à une couche piézoélectrique fonctionnelle nécessite un contrôle minutieux de l'étape de cristallisation. Plusieurs paramètres peuvent influencer la cristallisation du PZT notamment la méthode de dépôt et ses paramètres. Lorsque le PZT est déposé par pulvérisation cathodique, les facteurs importants sont l'évaporation du plomb et la température de chauffe du substrat. Dans ce cas, il est préférable de chauffer le substrat (Température à laquelle cristallise le PZT) au cours du dépôt plutôt qu'après dépôt pour la simple raison que le PZT déposé sur un substrat chauffé in-situ présente de meilleures propriétés que celui chauffé après dépôt [103]. Dans le cas du PZT déposé par voie sol-gel, les facteurs influençant la cristallisation du PZT deviennent la température de calcination, la température de cristallisation ainsi que le type de recuit RTA (Rapid Thermal Annealing) ou CTA (conventional Thermal Annealing), la présence d'un intermétallique, la présence ou non de phase intermédiaire (phase Pyrochlore). Par ailleurs, la cristallisation du PZT est liée au phénomène de nucléation qui comme défini par Kwok et Al. [152] ainsi que P. Muralt [103] consiste à avoir une énergie d'activation de nucléation supérieure

à l'énergie nécessaire pour continuer la croissance du film. Ainsi, le passage de la phase Pyrochlore à la phase pérovskite du PZT est clairement contrôlé par le phénomène de nucléation.

2.2.5 Procédé Sol-Gel du PZT

Dans le procédé sol-gel, le traitement thermique du PZT est crucial dans la détermination de l'orientation obtenue. Ceci peut être facilement constaté dans le Tableau 2.1 qui regroupe plusieurs travaux ayant démontré l'impact de la température de calcination, la température de cristallisation ainsi que le type de recuit utilisé sur l'orientation préférentielle du PZT. La calcination est une étape capitale dans le procédé Sol-Gel car elle permet d'éliminer les solvants et composés organiques encore présents et ainsi obtenir une couche amorphe avant l'étape de cristallisation.

Réf.	Température de calcination (°C)	Température de cristallisation (°C)	Type de recuit	Solution utilisée (ratio Zr/Ti)	Orientation
[153]	200 450	650	RTA	52/48	(111) (100)
[154]	200-400 470	700	RTA	52/48	(100) (111)
[155]	300	600 650	RTA Conventionnel	52/48	(111) (100)
[156]	330 350	650	RTA	52/48	(111) (100)
[157]	350-410 420-450	600	RTA	52/48	(111) (100)
[158]	300 400	700	Non spécifié	52/48	(111) (100)
[159]	330-400 450	650	RTA	52/48	(111) (100)
[160]	480 650	650	Conventionnel	-	(111) (100)
[11]	400	600 650	Conventionnel RTA	45/55	(100) (111)

TABLE 2.1 – Influence de la température de calcination et cristallisation sur l'orientation du PZT.

La tendance que l'on peut constater à partir du tableau 2.1 est qu'une température de calcination plus faible favorise l'orientation (111) alors qu'une température de calcination

plus élevée favorise l'orientation (100). Gong et Al. [153] ont montré qu'en utilisant une température de calcination de 200 °C, l'orientation obtenue du PZT est (111), alors qu'en utilisant une température de calcination de 450 °C, l'orientation obtenue du PZT est (100). De la même manière, Kobayashi et al. [154] ont montré qu'avec une température de calcination allant de 200 à 400 °C, l'orientation (100) était obtenue, alors que l'orientation (111) était obtenue pour une température de calcination de 470 °C. Les résultats obtenus par Kim et al. [156], Brooks et al. [157], Law et al. [158], Annappureddy et al. [159] et Aoki et al. [160] convergent vers le même constat. D'un autre côté, les résultats obtenus par Wang et al. [155] et Alkoy et al. [11] tendent à diminuer l'importance de la température de calcination tant qu'elle reste suffisante pour permettre la cristallisation du PZT. Par contre, le type de recuit RTA ou conventionnel semble jouer un rôle crucial dans ce cas. On peut ainsi constater que dans le cas d'un four RTA, le PZT a tendance à s'orienter suivant l'orientation (111). Alors qu'en utilisant un four conventionnel il aura tendance à s'orienter suivant l'orientation (100). Ce qui diffère entre les deux types de recuit, c'est la cinétique de cristallisation. Ces résultats convergent vers ceux obtenus par Mardare et Al. [149].

2.2.6 Compréhension du mécanisme de cristallisation du PZT

Selon Brooks [157], la cristallisation du PZT se produit suivant les étapes suivantes (figure 2.1) :

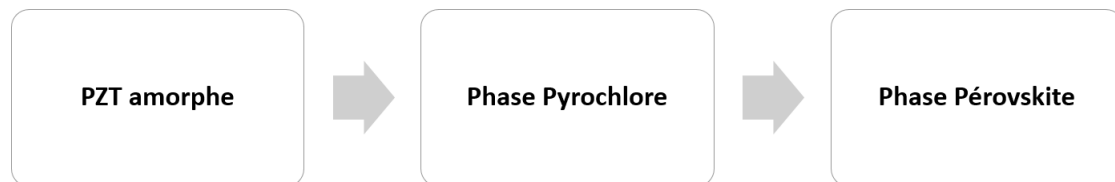


FIGURE 2.1 – Phases de cristallisation du PZT.

Ainsi, le processus de nucléation et de croissance des grains à partir de la phase amorphe affectera la cristallisation du PZT. Selon les travaux de Kalpat et al. [161], l'orientation (100) du PZT est la plus stable thermodynamiquement parlant car elle présente une énergie de surface plus faible. Alors que dans le cas de l'orientation (111), cette dernière présente une énergie d'interface plus faible. Plusieurs mécanismes reportés dans la littérature peuvent ainsi favoriser l'orientation (111) ou (100) [157, 162, 163, 164] :

- Le paramètre de maille du PZT qui est proche de celui du Pt
- La présence ou non d'un intermétallique (PbPt_x)
- Stabilité ou métastabilité de la phase Pyrochlore

Pour Brooks, l'état dans lequel se trouve de la phase de Pyrochlore (stable ou métastable) est le plus plausible. Ceci est lié directement à la température de calcination. Où, l'augmentation de la température de calcination implique l'augmentation de la stabilité de la phase Pyrochlore. Ainsi lorsque le recuit de calcination est réalisé à 350 °C, la phase Pyrochlore est métastable. Cette phase métastable présente la propriété de se transformer facilement en phase pérovskite, augmentant ainsi la cinétique de cristallisation. A partir de là, l'orientation (111) est obtenue. Par ailleurs, lorsque la calcination est réalisée à 420 °C, la phase Pyrochlore obtenue devient plus stable, ce qui a tendance à ralentir la transformation de la phase Pyrochlore à la phase pérovskite. La cinétique de cristallisation est ralentie, favorisant de ce fait l'orientation (100).

Chen et al. [164], Tang et al. [165] ainsi que Huang et al. [166] ont quant à eux rapporté l'existence d'un intermétallique (PbPt_x), ce qui fait que le PZT a tendance à s'orienter suivant l'orientation (111) grâce entre autre au renforcement de l'accord de maille entre le PZT et le platine.

Un autre paramètre pouvant influencer l'orientation du PZT, c'est la contrainte résiduelle du platine. Qin et al. [167] ont ainsi pu démontrer qu'en présence d'un platine présentant une contrainte en compression, l'orientation (100) était privilégiée alors qu'un platine présentant une contrainte en tension favorisait l'orientation (111) [167]. Les travaux de Yang et al. [168] vont dans le même sens que ces résultats. Ils ont constaté qu'en faisant un recuit du platine dans un four conventionnel ou dans un four RTA, influençait l'orientation du PZT. Ainsi, ils se sont aperçus que le PZT déposé sur un platine recuit à 500 °C dans un four RTA présentait une orientation (100) alors que le PZT déposé sur un platine recuit à 500 °C mais cette fois-ci dans un four conventionnel présentait une orientation (111). Yang et al. ont relevé que les deux platine (recuit RTA ou conventionnel) présentent une contrainte en tension, sauf que dans le cas du platine recuit par RTA, la contrainte en tension du platine était beaucoup plus importante [168]. Ils concluent ainsi qu'en présence d'une couche de platine avec une contrainte en tension importante, la différence d'accord de maille est trop importante entre le PZT et le Pt ce qui favorise l'orientation (100). Par contre, lorsque la couche de platine présente une contrainte résiduelle en tension faible, l'énergie d'interface diminue en raison de la faible différence de l'accord de maille entre le PZT et le platine, ce qui mène à l'orientation (111). Dans les travaux de M. Cuffe [6], c'est le même constat, le platine déposé par pulvérisation cathodique à température ambiante favorise l'orientation (100) du PZT, alors que le platine toujours déposé par pulvérisation cathodique et chauffé in-situ à 450 °C favorise l'orientation (111). M. Cuffe a par ailleurs constaté que la contrainte résiduelle du platine déposé varie de manière importante en fonction de la température à laquelle est déposé le platine. Ainsi, le platine déposé à température ambiante présentait une contrainte résiduelle en compression (-475 MPa) alors que le platine déposé à 450 °C présentait une

forte contrainte en tension (600 MPa). La cristallisation de notre couche PZT va dépendre de la cinétique de nucléation ainsi que de la stabilité thermodynamique de ces sites de nucléation. Plus la cinétique de cristallisation est favorisée lors de la nucléation à la surface du platine plus un état thermodynamiquement moins stable sera favorisé. Un état thermodynamiquement plus stable nécessitera moins de cinétique de nucléation.

La cinétique de cristallisation est favorisée lors de la nucléation à la surface du platine plus ça favorisera un état thermodynamiquement moins stable. Un état thermodynamiquement plus stable nécessitera moins de cinétique de nucléation. Une solution permettant de passer outre cette compétition entre la cinétique de cristallisation et la thermodynamique est l'utilisation d'une couche de germination (seed layer), favorisant ainsi la cristallisation du PZT suivant une orientation donnée.

2.2.7 Couche de germination

Dans certains cas, l'utilisation d'une couche dite de germination (seeding layer) permet de favoriser une orientation préférentielle du PZT. Cette couche vient se placer entre la couche de platine (électrode inférieure) et la couche de PZT. Plusieurs travaux ont permis de mettre en évidence l'apport de cette couche. Ainsi, dans les travaux d'Aoki et al. [160] l'utilisation d'une couche de germination en titane l'a mené à un PZT orienté (111). L'utilisation d'une couche d'oxyde de titane (TiO_2) mène au même résultat a ainsi démontré Muralt et al [129]. Bouregba et al. [169] ont quant à eux montré qu'en utilisant une couche de Titane comme couche de germination, l'orientation (111) était obtenue, alors qu'en utilisant une couche de TiO_x l'orientation (100) était privilégiée. Taylor et al. [12] ont quant à eux rajouté une fine couche de PbTiO_3 (10 nm) déposée sur une couche de TiO_2 , ce qui leur a permis d'aboutir à une orientation (100) du PZT, alors qu'en utilisant le TiO_2 seul, l'orientation (111) du PZT était obtenue. Muralt et al. [170] a étudié une combinaison le couple TiO_2 - PbO comme couche de germination, ceci l'a mené à constater qu'en présence d'un film de TiO_2 continu, l'orientation obtenue était (111). Dès que le flux de PbO pulvérisé augmentait, le film TiO_2 devenait discontinu, ce qui menait à l'orientation (100) du PZT. D'autres matériaux ont aussi été utilisé comme couche de germination, nous pouvons citer le titanate de plomb (PbTiO_3) [171] et le titanate de strontium (SrTiO_3 ou STO) [172].

Néanmoins, l'utilisation d'une couche de germination implique le rajout d'une étape technologique à un processus qui est déjà complexe, c'est pour cette raison qu'on se passera de cette couche dans notre étude.

2.3 Elaboration de l'empilement piézoélectrique à base de PZT

Au vu de ce que nous avons présenté jusqu'ici (chapitre I et première partie du chapitre II), deux orientations préférentielles du PZT sont particulièrement étudiées, l'orientation (100) et (111). Par ailleurs, en plus de la réalisation de l'empilement piézoélectrique, nous nous sommes fixé pour objectif de cristalliser le PZT selon ces deux orientations préférentielles visant de ce fait des applications ferroélectriques et piézoélectriques.

La fabrication de l'empilement est effectuée sur des substrats de 2 x 2 cm oxydés (SiO₂/Si/SiO₂) sur les deux faces. Ces substrats sont découpés à l'aide d'une scie DAD 3220 DISCO à découpe automatique et semi-automatique à partir de Wafer de 6". La première étape très importante consiste en un nettoyage minutieux des substrats. Après cela, nous procéderons au dépôt de la couche d'accroche et électrode inférieure (Ti/Pt). La troisième étape consistera à déposer le PZT par voie sol-gel sur ces substrats. Enfin, un dépôt d'électrode supérieure sera réalisé afin de mener des tests électriques sur nos couches minces PZT.

2.3.1 Préparation et nettoyage des substrats

Lors de la découpe des substrats à partir de Wafer de 6", ce dernier est protégé par de la résine. La première étape donc consiste à éliminer cette résine. La sensibilité du PZT lors de l'étape du spin à la moindre imperfection de surface impose un nettoyage minutieux. Le platine étant un matériau onéreux, nous avons opté dans un premier temps pour des tests sur des échantillons de silicium nus. Deux types de nettoyages ont été testés dans ce travail :

- Nettoyage dit classique (Acétone - Alcool IPA - Plasma O₂)
- Nettoyage à l'acide Piranha

2.3.1.1 Nettoyage classique

Ce type de nettoyage consiste en cinq étapes (figure 2.2). La première consiste à déposer le substrat dans un bécher contenant de l'acétone pendant deux minutes. Cette opération consiste à éliminer la résine qui a servi de protection lors du processus de découpe à la scie. Après cela, l'échantillon est placé dans un deuxième bécher contenant de l'acétone. Ce bécher est placé à l'intérieur d'un bain ultrason pendant deux minutes. L'échantillon est ensuite placé dans un troisième bécher contenant de l'acétone pendant deux minutes. L'avant dernière étape consiste quant à elle à mettre l'échantillon dans un bécher conte-

nant de l'alcool IPA pendant deux minutes. L'échantillon est ensuite sorti du béccher séché à l'air comprimé. Enfin, la dernière étape consiste à placer l'échantillon dans le délaqueur à plasma d'oxygène pendant deux minutes à 100W.

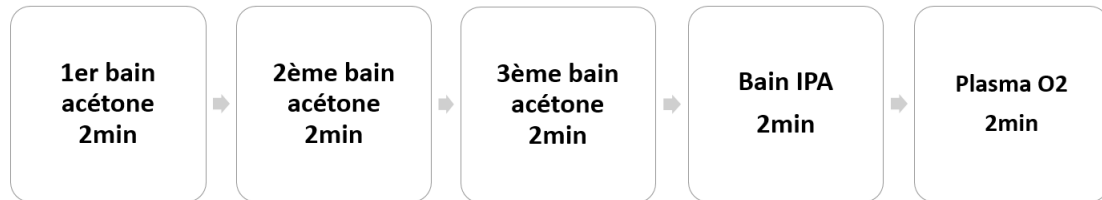


FIGURE 2.2 – Etapes du nettoyage classique.

Lors de l'utilisation de ce type de nettoyage, nous avons fait face à quelques problèmes. Ces problèmes apparaissent sous formes de craquelures et de comètes (figure 2.3).

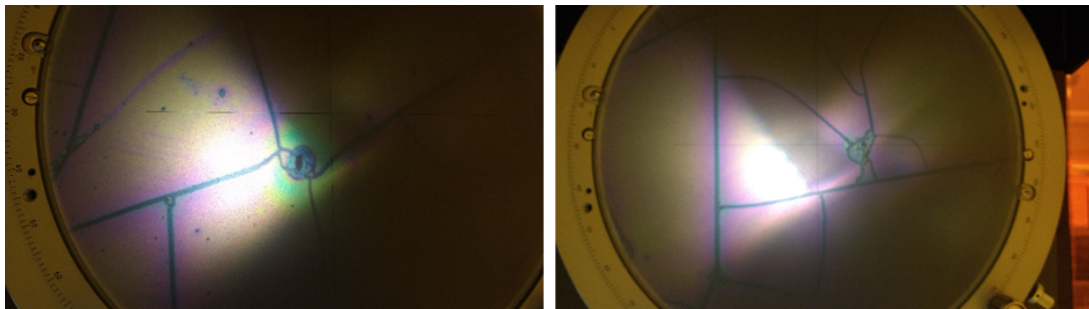


FIGURE 2.3 – Problème de craquelure en utilisant le nettoyage classique.

Sur la figure 2.3, nous pouvons facilement distinguer à l'œil nu la présence de craquelure et comètes (similitude faite à celle de l'espace) qui sont dues à des résidus organiques restés à la surface des substrats. Afin de régler ce problème, nous avons décidé de passer au nettoyage à l'acide Piranha.

2.3.1.2 Nettoyage à l'acide Piranha

Avant de procéder à ce nettoyage, nous effectuons d'abord un nettoyage pour éliminer la résine de protection. Ainsi, nous utilisons respectivement deux bains d'acétone de deux minutes chacun et un bain d'IPA de deux minutes. Ensuite, l'échantillon est rincé minutieusement et placé dans un grand béccher contenant de l'eau osmosée. Pour préparer la solution Piranha, nous versons dans un béccher en verre 10 ml d'eau à laquelle on vient rajouter 10 ml d'acide sulfurique 97% et 5 ml de peroxyde d'hydrogène. Il est important de respecter l'ordre avec lequel est préparée la solution, car c'est l'acide qui vient se rajouter à l'eau et non pas l'inverse (solution exothermique). L'échantillon est ensuite placé

dans la solution qui est ensuite chauffée progressivement jusqu'à ce qu'elle atteigne les 100°. Quand cette température est atteinte, le chronométrage de 30 minutes est lancé. Les 30 minutes écoulées, l'échantillon est rincé délicatement à l'eau osmosée et ensuite placé successivement dans deux grands béccher remplis d'eau osmosée pendant quelques minutes. Nous repassons enfin par un dernier bain d'IPA de deux minutes et on sèche à l'air comprimé. L'échantillon est enfin placé dans une plaque chauffante à 120 °C pendant cinq minutes pour éliminer tout résidu de solvant. Ce type de nettoyage s'est avéré très efficace et nous a permis d'outrepasser les problèmes rencontrés avec le nettoyage classique. Ce type de nettoyage sera donc utilisé pour tout au long de ce travail. Nous pouvons maintenant procéder au dépôt de l'empilement piézoélectrique, à commencer par l'électrode inférieure.

2.3.2 Dépôt de l'électrode inférieure

Pour l'électrode inférieure, nous avons décidé de faire des tests de dépôt du PZT par voie sol-gel sur différents substrats. Les substrats en question sont le Molybdène (Mo), le Ruthénium (Ru) et le platine (Pt). Dans le cas du platine, Les deux couches de Ti (couche d'accroche) et de Pt (électrode inférieure) dans notre cas sont déposées via la méthode d'évaporation par faisceau d'électrons e-beam en utilisant un évaporateur e-beam de type PLASSYS MEB 300 sans rupture du vide entre les deux dépôts. Pour le molybdène et le ruthénium, le dépôt est effectué en utilisant la technique de dépôt par pulvérisation cathodique en utilisant respectivement les équipements PLASSYS MP 300 et PLASSYS MEPS 300.

2.3.2.1 Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam)

Cette technique de dépôt s'effectue dans une enceinte sous-vide maintenue à une pression d'environ 10⁻⁶ mbar. Le principe ici est de faire évaporer un matériau contenu dans un creuset en focalisant un faisceau d'électrons généré par un filament sur ce dernier. Ce faisceau d'électrons est focalisé sur la cible (matériau à déposer) à l'aide de l'action conjuguée d'une différence de potentiel et d'un champs magnétique généré par le filament. Lorsque ce faisceau frappe la cible, son énergie cinétique se transforme en énergie thermique faisant grimper sa température. La température de fusion atteinte, le matériau commence à s'évaporer et viens se déposer sur le substrat. L'épaisseur de la couche déposée sur le substrat est contrôlée à l'aide d'une balance à quartz. La figure 2.4 montre un schéma représentant un bâti d'évaporation par faisceau d'électrons e-beam.

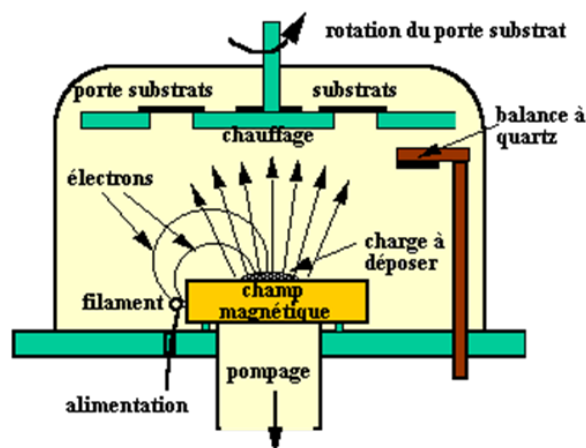


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de la technique de dépôt par évaporation par faisceau d'électrons e-beam [17].

Lors de cette réalisation, nous ne disposons pas d'un four à oxydation O₂ pour former du TiO₂ afin de stabiliser la couche d'accroche en titane comme suggéré par Sreenivas et al. [150]. Pour cela, nous nous sommes contentés d'une couche d'accroche en titane. Les paramètres de dépôt des couches sont présentés dans le tableau 2.2.

Matériau	épaisseur (nm)	Pression (mbar)	Vitesse (nm/s)
Ti	10	1.6e-7	0.12
Pt	100	3e-7	0.10

TABLE 2.2 – Paramètres de dépôt du Ti et Pt via évaporation e-beam.

La qualité de cette électrode conditionnera l'orientation du PZT déposé par la suite. En plus des conditions de dépôt, un traitement thermique sera effectué, agissant ainsi sur la structure de cette couche comme démontré par Cueff [6]. Pour cette raison, deux types de substrats seront utilisés tout au long de nos tests. Le premier contenant une couche de Pt déposée à température ambiante sans traitement thermique. Le deuxième contenant une couche de Pt contenant du Pt déposé à température ambiante et recuit à 450 °C.

2.3.2.2 Recuit du Pt

Le platine est recuit à 450 °C sous air pendant 60 min en utilisant un four conventionnel de type MTI VBF-1200X-H8. La rampe de température utilisée à cet effet est présentée dans la figure 2.5.

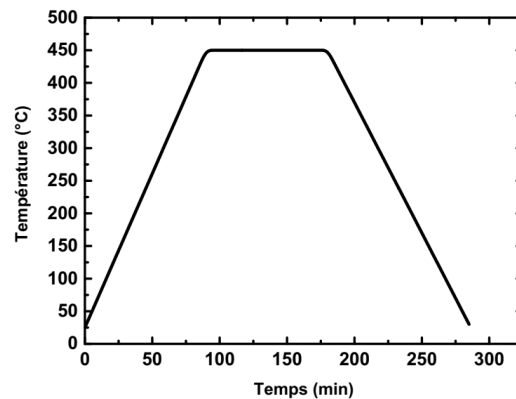


FIGURE 2.5 – Rampe de température utilisée pour le recuit du platine.

Le four a été ainsi programmé pour atteindre les 450 °C après 90 minutes (temps de montée). Il restera à cette température pendant 60 minutes, après quoi il entamera sa descente en température. Les deux types de substrats (platine recuit et non recuit) étant prêts, nous pouvons passer à l'étape de dépôt par voie sol-gel du PZT.

2.3.2.3 Principe de dépôt par pulvérisation cathodique

Cette technique consiste à exciter les ions d'argon contenu dans l'enceinte à l'aide d'une source haute tension. Ces ions excités vont venir frapper et arracher de la matière à une cible de dépôt. La matière arrachée viendra ensuite se déposer sur la surface du substrat. Le dépôt se fait dans une enceinte sous vide avec une pression d'environ 10^{-2} mbar.

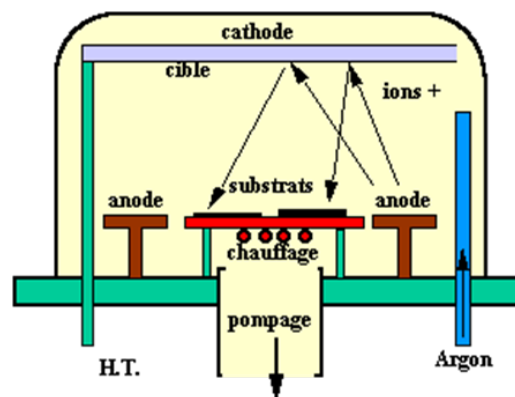


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de la technique de dépôt par pulvérisation cathodique [17]

Le molybdène ainsi que le ruthénium ont été déposés sur des substrats de silicium oxydés sans utilisation de couche d'accroche (Mo/SiO₂/Si/SiO₂ et Ru/SiO₂/Si/SiO₂).

Les paramètres de dépôts sont présentés dans le tableau 2.3 qui suit.

Matériau	Pression (mbar)	Argon (sccm)	Puissance (W)	Temps de dépôt
Ru	10-2	6.3 sccm	100	1 min et 30 s
Mo	10-2	-	150	2 min et 30 s

TABLE 2.3 – Paramètres de dépôt du molybdène et ruthénium par pulvérisation cathodique DC

Nous noterons que l'épaisseur des couches déposées pour les deux matériaux est de 100 nm. Le PZT est ensuite déposé sur ces substrats qui sont passés aux diffractions des rayons X (DRX) afin de les comparer aux résultats DRX des autres substrats.

2.3.3 Dépôt du PZT par voie sol-gel

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, cette technique de dépôt du PZT reste la plus mature et permet d'aboutir aux meilleurs coefficients piézoélectriques. Cette technique de dépôt se divise en quatre étapes :

- Dépôt par tournette de la solution PZT
- Recuit de séchage pour évaporer les solvants
- Recuit de calcination pour casser les chaînes carbonées et obtenir un PZT amorphe
- Recuit de cristallisation pour passer d'une couche amorphe à une couche présentant une structure pérovskite.

La solution PZT utilisée dans notre cas est une solution commerciale de chez Mitsubishi Material Corporation (MMC®) qui a pour composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ contenant 10% d'excès de plomb. Cette composition a pour but de placer le PZT dans sa phase morphotropique permettant d'accéder aux meilleurs propriétés piézoélectriques et ferroélectriques (diagramme de phase dans chapitre I).

Dans cette étude, le PZT est déposé par spin-coating à 2500 tours par minutes (rotations per minutes RPM) pendant 45 secondes. Le substrat est ensuite directement placé sur une première plaque chauffante à 130 °C pendant cinq minutes (étape de séchage). Après, le substrat est transféré sur une deuxième plaque chauffante à 350 °C pendant cinq minutes (étape de calcination). Ces étapes sont répétées trois fois avant de passer à l'étape de cristallisation sous air à 650 °C pendant 30 minutes. La figure 2.7 présente les étapes de dépôts par voie sol-gel.

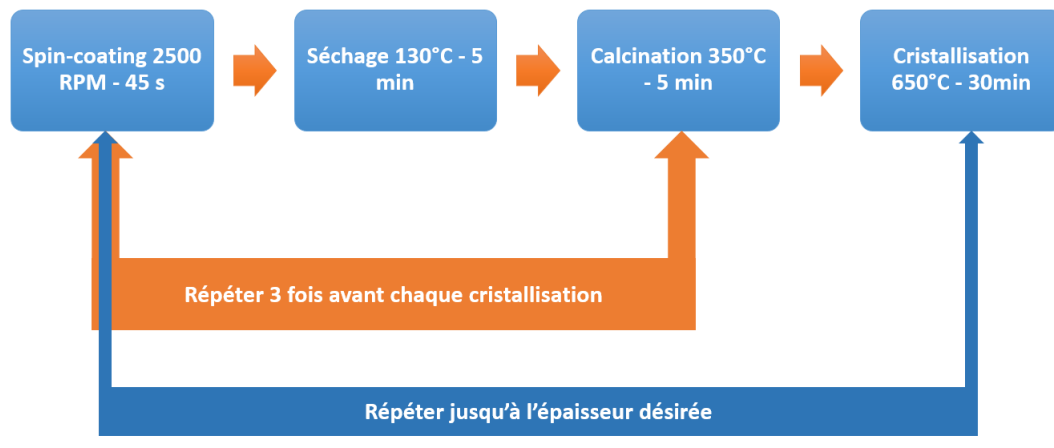


FIGURE 2.7 – étapes de dépôt par voie sol-gel.

Le four utilisé pour le recuit de cristallisation est un four à recuit conventionnel (une montée en température d'environ 1 °C/s) de type MTI VBF-1200X-H8.

2.3.3.1 Spin-coating ou centrifugation

Cette étape est effectuée en utilisant une seringue à laquelle on vient rajouter un filtre à particule de 0.2 µm. Ceci permet de filtrer la solution pouvant contenir des impuretés. Quelques gouttes sont ensuite déposées au centre des substrats contenant une couche d'accroche et une électrode inférieure (Pt/Ti/SiO₂/Si/SiO₂) dans le cas du Platine recuit et non recuit. La tournette est configurée pour tourner à 2500 RPM avec une accélération de 500 RPM/s. Le but ici, c'est détaier uniformément la couche de PZT sur tous le substrat. La toxicité de la solution sol-gel PZT impose de faire le dépôt sous hôte aspirante.

2.3.3.2 Séchage et calcination

L'étape de séchage est effectuée sur une plaque chauffante à 130 °C pendant cinq minutes pour évaporer les solvants, alors que l'étape de calcination est quant à elle effectuée à 350 °C pendant cinq minutes pour obtenir une couche PZT amorphe. Le risque de voir s'évaporer des contenus toxiques tels que le PbO durant cette étape est très grand. Donc comme pour l'étape du spin-coating, il est nécessaire que les plaques chauffantes soient sous hôtes aspirantes.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étape de calcination joue un rôle très important dans la manière dont cristallise le PZT. Le problème avec cette étape, c'est que si une quantité importante de PbO s'évapore, l'apparition de lacune de plomb sera indéniable, dégradant les propriétés du film mince PZT voir stoppant sa cristallisation. La détermination de la température optimale de calcination est donc primordiale. Cette dernière est

obtenue en utilisant une analyse thermogravimétrique. Lors de cette étude, nous ne disposions pas de moyens permettant d'effectuer une analyse thermogravimétrique (TGA). Donc, nous nous sommes basés sur l'étude thermogravimétrique réalisée par M. Cueff [6] (figure 2.8) qui utilise la même composition chimique que nous et provenant du même fournisseur (MMC®).

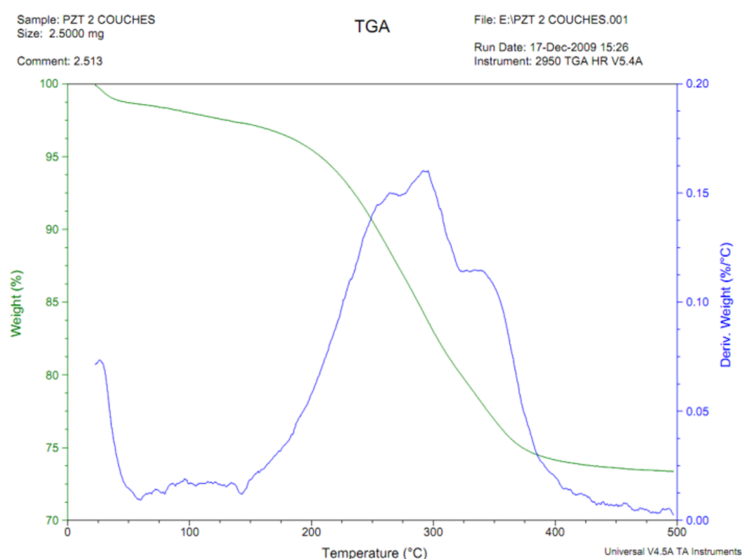


FIGURE 2.8 – Etude thermogravimétrique TGA menée au CEA-LETI par M. Cueff [6].

Le but de cette analyse TGA est de mesurer la variation de la masse de la couche en fonction de la température. Afin d'affiner l'analyse, M. Cueff a choisi d'utiliser la dérivée de la masse de la couche. Ainsi, il s'est aperçu qu'une perte importante de masse se produisait à 300 °C. Le but étant de bien éliminer tous les résidus de chaînes carbonées lors de cette étape, il a conclu qu'il fallait utiliser une température de 350 °C. C'est donc à 350 °C que seront effectuées nos étapes de calcination.

2.3.3.3 Cristallisation

Beaucoup de chercheurs aujourd'hui utilisent des recuits de type RTA sous flux d'oxygène pour la cristallisation du PZT. Ce type de traitement thermique permet de diminuer significativement le temps d'élaboration des couches minces PZT et d'obtenir des couches avec des orientations préférentielles. L'apport d'oxygène permet de pallier l'évaporation de ce dernier et de diminuer les lacunes d'oxygènes présentes dans la couche mince PZT. Ne disposant pas d'un four à recuit rapide RTA, nous nous sommes tournés vers l'utilisation d'un four conventionnel (MTI VBF-1200X-H8, montée en température d'environ 1 °C/s).

L'apport de flux d'oxygène dans ce type de four augmente significativement la pression à l'intérieur du four risquant de l'endommager. Nous avons pour cela effectuée un recuit de cristallisation sous air.

2.4 Caractérisation de l'empilement réalisé

Avant de voir les résultats de caractérisations des couches minces PZT, nous allons présenter brièvement les techniques de caractérisations utilisées et leurs principes de fonctionnement.

2.4.1 Techniques de caractérisations

2.4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX ou XRD en Anglais)

La technique de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'identifier les différentes orientations cristallographiques pouvant être présentes dans un matériau cristallin. En plus de l'identification des orientations cristallographiques, cette technique permet aussi d'identifier la composition et même la mesure de contrainte du matériau ou l'échantillon à analyser. La figure 2.9 qui suit montre les principaux plans cristallins pouvant se manifester dans le PZT (Très souvent comme orientations préférentielles).

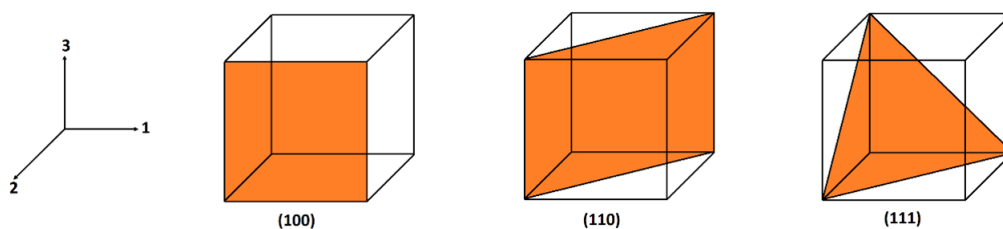


FIGURE 2.9 – Représentation de quelques plans cristallins du PZT (Orientations préférentielles du PZT).

Dans la figure 2.9, l'axe 1 et 2 représentent le plan d'une maille Pérovskite cubique, alors que l'axe 3 lui représente l'axe c du PZT en phase quadratique. Cette technique a pour principe d'envoyer un faisceau de rayons X monochromatique ayant pour longueur d'onde $\lambda=1.54\text{\AA}$ (correspondant à la raie $K\alpha$ du cuivre) sur l'échantillon à analyser, la présence d'une structure cristalline dans le matériau provoque une diffraction des rayons X. La mesure de cette diffraction nous donne les orientations présentes sur l'échantillon

ainsi que sa composition. Les positions des pics de diffractions sont obtenues à partir de la loi de Bragg (Equation 1) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Où 'd' représente la distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallins), ' θ ' l'angle entre l'axe d'incidence des rayons X et la surface de l'échantillon, 'n' l'indice de réfraction, ' λ : longueur d'onde des rayons X. Pour relever les pics de diffractions (orientations) présents dans l'échantillon, nous utilisons la mesure ($\theta, 2\theta$). La figure 2.10 qui suit montre le schéma de principe de cette technique.

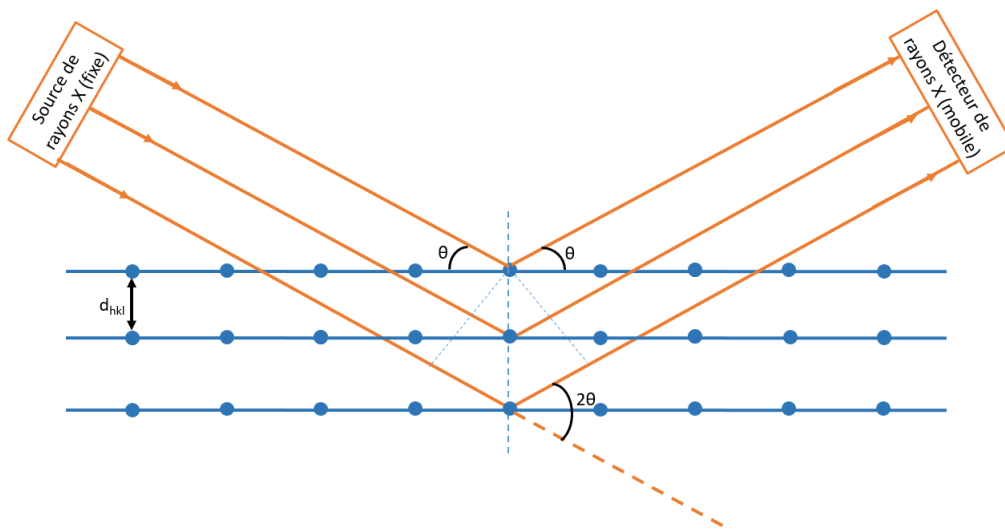


FIGURE 2.10 – Schéma de principe de la diffraction par rayons X (DRX).

Dans une configuration ($\theta, 2\theta$), la source de rayons X est fixe, l'échantillon tourne avec un angle de rotation θ , tandis que le détecteur des rayons X lui tourne avec un angle de rotation 2θ . A partir des résultats DRX obtenus, nous pouvons calculer le pourcentage de grains qui sont orientés suivant les plans cristallins $[hkl]$. Ce pourcentage est important, car elle permet de déterminer la qualité de texturation d'un matériau. Dans notre cas nous cherchons à obtenir une orientation préférentielle du PZT. Donc, il est donc important de calculer ce pourcentage afin de déterminer la qualité de texturation de nos couches PZT. Ce pourcentage est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$P(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\sum_1^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (2.2)$$

Ou : I représente le pic de diffraction mesuré et I_0 représente le pic de diffraction de référence. Pour calculer ce pourcentage, nous nous baserons sur trois orientations récurrente dans notre PZT qui sont : (100), (110) et (111). Afin d'identifier les pics de référence et leur position, nous nous baserons les fiches JCPDS 01-70-4060 correspondant à la phase quadratique du PZT [173, 131]. Dans toutes les caractérisations par diffraction des rayons X qui vont suivre, nous avons utilisé le même équipement, à savoir un diffractogramme « **Bruker D8 Advance** » dont dispose l'institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges au niveau du Centre Européen de la Céramique.

2.4.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive permettant de donner des informations sur la structure moléculaire et la composition chimique d'un matériau. Cette technique de caractérisation consiste à exciter l'échantillon ou le matériau à caractériser à l'aide d'une source lumineuse monochromatique de type laser, la radiation réémise par l'échantillon est collectée et analysée par un détecteur adéquat.

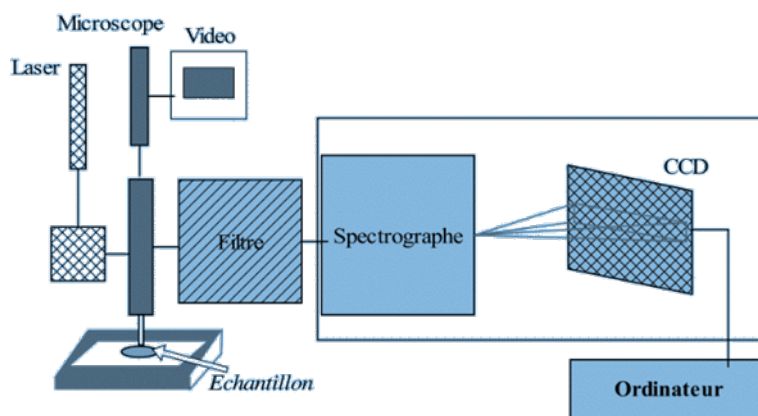


FIGURE 2.11 – Schéma de principe d'un spectromètre Raman [18]

Cette radiation se compose de deux types de signaux. Le premier qui est majoritaire correspond à ce qu'on appelle 'diffusion de Rayleigh', qui correspond aux radiations réémises sans pertes d'énergie et donc sans changement de longueur d'onde. Le deuxième quant à lui dans un nombre très limité correspondent à ce qu'on appelle radiations 'stokes' et 'anti stokes' qui font référence à l'interaction entre les radiations incidentes et la matière, cette dernière ainsi absorbe (stokes) ou cède (anti-stokes) de l'énergie aux radiations incidentes.

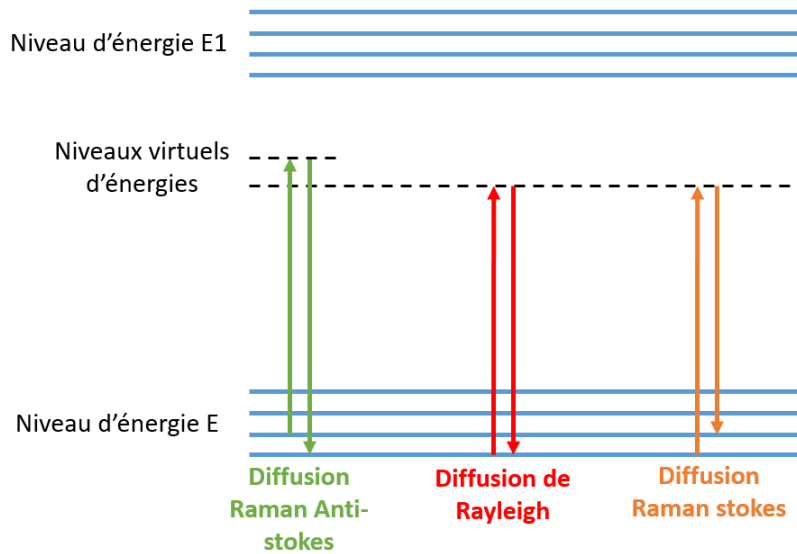


FIGURE 2.12 – Evolution de l'énergie de vibration d'un atome excité par un laser.

Plusieurs types de sources laser peuvent servir à exciter l'échantillon. Nous pouvons citer par exemple le laser Argon 488 nm [174], Laser Argon 514 nm [175], le laser Hélium-Néon (He/Ne, 633 nm) [176, 177], le laser Néodyme/YAG (Nd-YAG, 532 nm) , le laser Krypton 647.1 nm [178], etc. . .

Ne disposons que d'une seule source de laser à XLIM, à savoir le laser He/Ne (633 nm), c'est cette source qui sera ainsi utilisée par la suite.

Toutes les caractérisations par spectroscopie Raman dans cette étude ont été menées en utilisant le spectromètre « Horiba LabRAM HR Evolution » dont dispose l'institut de recherche XLIM.

2.4.1.3 Principe de l'AFM (microscope à force atomique)

Le microscope à force atomique (AFM) est un outil de caractérisation permettant d'établir une image topographique de la surface de l'échantillon à analyser. Cette image topographique est obtenue grâce à l'interaction entre la pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon.

Les principaux composants de l'AFM sont présentés en figure 2.13 qui suit.

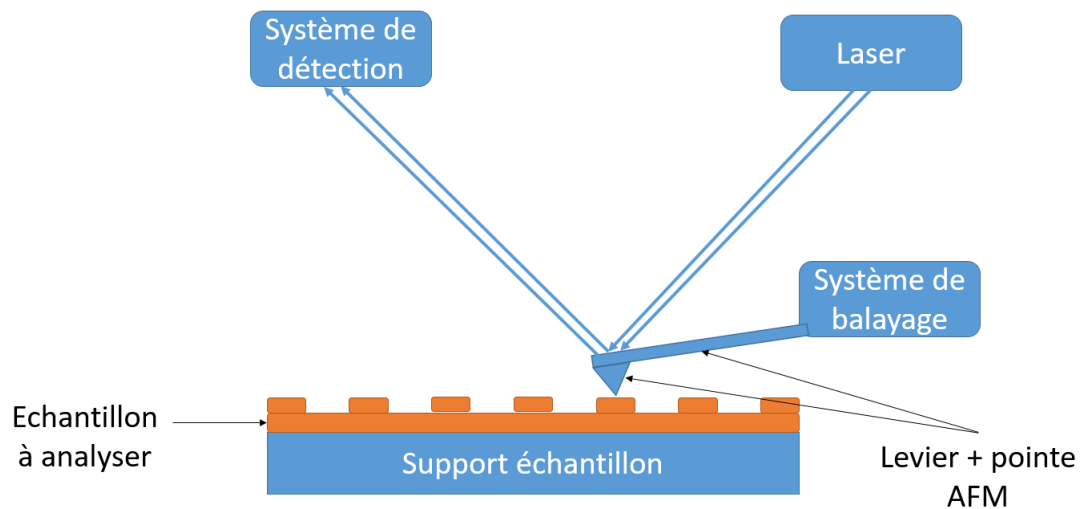


FIGURE 2.13 – Schéma simplifié de l'AFM.

L'AFM ainsi se compose de :

- Un support pour l'échantillon.
- Un levier dont l'extrémité contient une pointe permettant la mesure. Ils sont généralement à base de silicium [19].
- Un système laser qui permet d'envoyer un rayon laser sur l'extrémité du levier, ce laser est renvoyé vers un système de détection (photo-détecteur) permettant de mesurer la déviation du levier lors de la mesure.
- Un système de balayage permettant de faire déplacer le levier dans les directions x et y . Il permet aussi entre autre de régler la position du levier selon l'axe z .

Cette technique de caractérisation a fait l'objet de nombreuses recherches aboutissant à trois principaux modes de mesures : mode contact (static mode), mode dynamique (tapping mode) et mode sans contact (non-contact mode).

Mode contact

Dans le mode contact, la pointe AFM est en contact avec la surface de l'échantillon à analyser. La topographie de la surface est ainsi établie en mesurant les déflexions statiques de la pointe AFM. Ce mode est particulièrement influencé par les forces de répulsions et de frictions générées entre la pointe de l'AFM et la surface de l'échantillon. La figure 2.14 qui suit montre une représentation de l'AFM en mode contact.

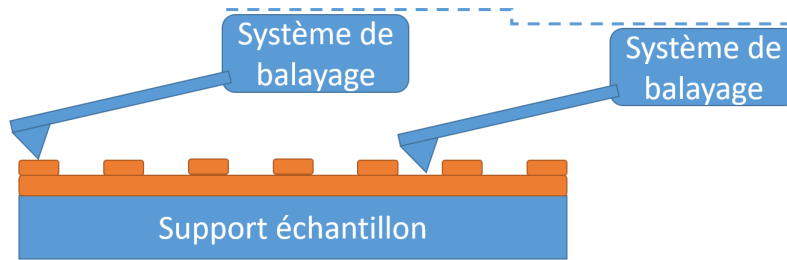


FIGURE 2.14 – Mesure AFM en mode contact [19].

En pratique, une boucle de rétroaction est utilisée pour garder une position constante de la pointe AFM.

Mode dynamique (tapping mode)

Dans ce mode, la mesure AFM consiste à faire vibrer la pointe AFM à une certaine fréquence (fréquence de résonance) avec une amplitude donnée. L'interaction entre la pointe AFM et la surface fait varier l'amplitude d'oscillation de la pointe AFM. Cette variation est mesurée par l'appareil et permet ainsi d'obtenir une topographie de la surface de l'échantillon.

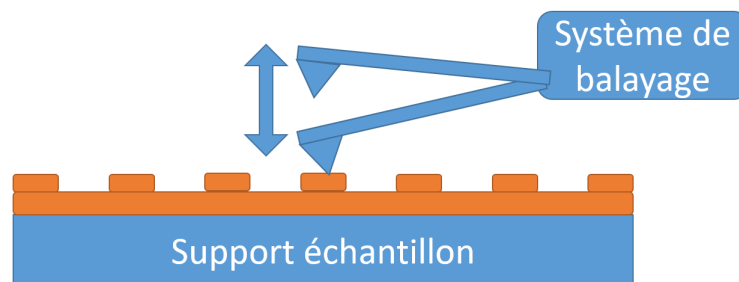


FIGURE 2.15 – Mode dynamique (tapping mode) de l'AFM [19].

Grâce à cette technique, les forces de frictions entre la pointe AFM et l'échantillon sont minimisées et par conséquent, l'usure de la pointe AFM aussi.

Mode sans contact (non-contact mode)

Dans ce mode, la pointe AFM n'est pas en contact avec l'échantillon. Cette dernière est mise en oscillation à une fréquence proche ou égale fréquence de résonance tout en ayant une distance fixe avec l'échantillon. La déviation de la pointe est ainsi due aux forces d'attractions exercées par l'échantillon sur la pointe AFM.

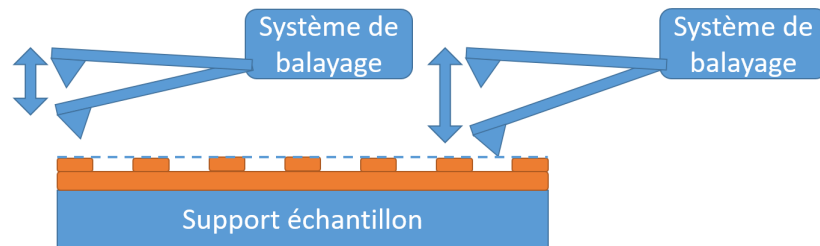


FIGURE 2.16 – Mode sans contact de l'AFM [19].

Dans notre cas, la caractérisation par AFM nous permettra de mesurer la rugosité de surface de l'électrode inférieure en Platine, sans et avec recuit à 450 °C. Ceci nous permettra de déterminer l'influence du recuit sur la qualité de surface du Platine et donc sur le PZT. Dans cette étude, nous avons utilisé un équipement AFM « CSI Nano-Observer » de chez Scientec.

2.4.1.4 Principe du MEB (microscope électronique à balayage)

Le microscope électronique à balayage est un outil de caractérisation permettant de déterminer la topographie de surface et la morphologie de l'échantillon à analyser. Un MEB nécessite un fin faisceau d'électron généré par un canon d'électrons, focalisé sur l'échantillon à analyser à l'aide de lentilles électromagnétiques. Lorsque ce faisceau frappe l'échantillon, des électrons secondaires de faible énergie sont générés et détectés par un détecteur. En balayant le faisceau d'électrons, on peut reconstituer l'image de la surface analysée. Par ailleurs, cette interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon ne génère pas que des électrons secondaires, d'autres signaux sont ainsi produits comme le montre la figure 2.17.

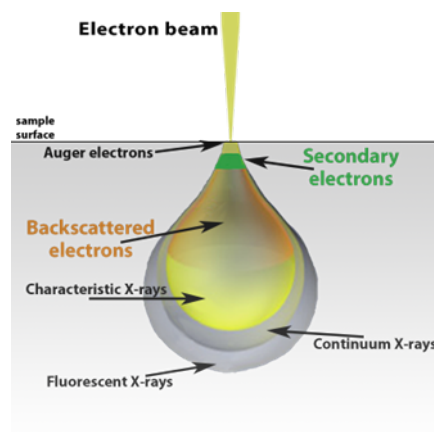


FIGURE 2.17 – Signaux générés par l'interaction faisceau d'électrons-échantillon [20].

Ainsi, nous pouvons constater qu'en plus des électrons secondaires, des électrons rétro-diffusés (Backscattered electrons BSE), des électrons d'Auger, des rayons X, etc... sont générés et peuvent être détectés par un ou plusieurs détecteurs. La détection des électrons secondaire et rétrodiffusés est les plus utilisés pour la reconstitution des images de surface de l'échantillon. Le MEB est un équipement complexe dont les différents étages le constituant sont présentés en figure 2.18.

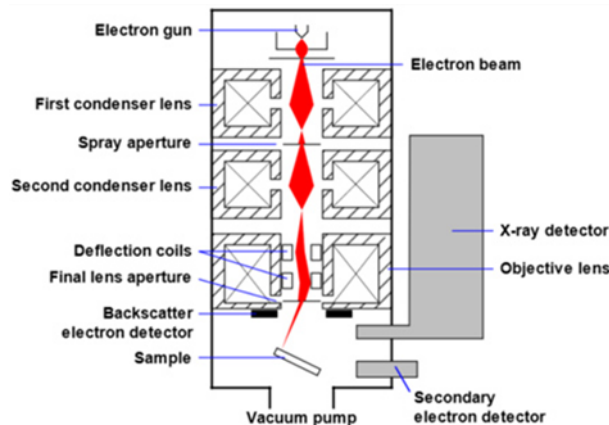


FIGURE 2.18 – Schéma du microscope électronique à balayage MEB [20].

Le MEB se compose de [179] :

- Canon à électron.
- Lentilles de condensations.
- Support échantillon.
- Détecteurs.
- Ordinateur et logiciel pour l'affichage et le traitement de données.
- L'équipement MEB nécessite un environnement de travail particulier impliquant :
Un système d'alimentation, un système de pompage pour la génération du vide, un système de refroidissement, un sol anti-vibration, chambre isolée de tout champ magnétique ou électrique.

En général, l'équipement MEB contient au moins un détecteur, le plus souvent un détecteur d'électrons secondaires permettant de visualiser la topographie et la morphologie de surface de l'échantillon à analyser. L'équipement MEB que nous avons utilisé tout au long de notre étude est un FEI MEB QUANTA 450.

2.4.2 Caractérisation de la couche Pt/Ti par AFM

Avant d'entamer les étapes de dépôt du PZT, nous avons voulu voir l'influence du recuit thermique réalisé sur la structure et l'état de surface de l'électrode en platine. A

cet effet, nous avons décidé de passer les échantillons réalisés à l'AFM. La figure 2.19 qui suit montre les images AFM obtenues à partir des échantillons de Pt/Ti sans traitement thermique et Pt/Ti ayant été recuit à 450 °C.

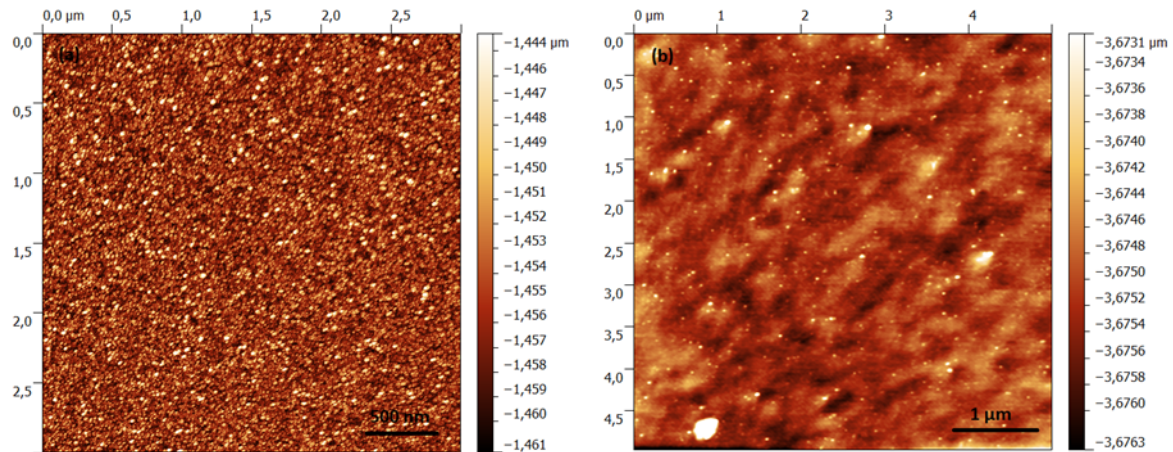


FIGURE 2.19 – Images AFM réalisées sur des couches de Pt/Ti (a) sans recuit (b) recuit à 450°C.

A partir des images AFM obtenues, nous avons pu déterminer la rugosité moyenne (RMS) des surfaces des deux échantillons. Pour le Platine non recuit la rugosité RMS est de 2.4 nm alors que pour le platine recuit à 450 °C la rugosité RMS est 2.7 nm. Ainsi, on constate que la RMS augmente un peu avec l'augmentation de la température. On peut aussi constater visuellement une augmentation de la taille des grains, ce qui aura un impact direct sur la cristallisation, l'orientation et la taille des grains de notre couche piézoélectrique PZT comme nous le verrons par la suite.

2.4.3 Caractérisation de la couche PZT

2.4.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette partie, les orientations obtenues du PZT déposé sur une couche de Si, Mo, Ru, Pt/Ti sans traitement thermique et une couche Pt/Ti recuite à 450 °C sont présentées. Ces orientations sont obtenues pour une couche de PZT d'environ 130 nm (3 dépôts avant cristallisation).

DRX du PZT sur Silicium

La figure 2.20 qui suit montre le diffractogramme du PZT déposé sur une couche de silicium. Pour une meilleure clarté du diffractogramme obtenu, l'intensité des pics de

diffraction est exprimée en échelle logarithmique.

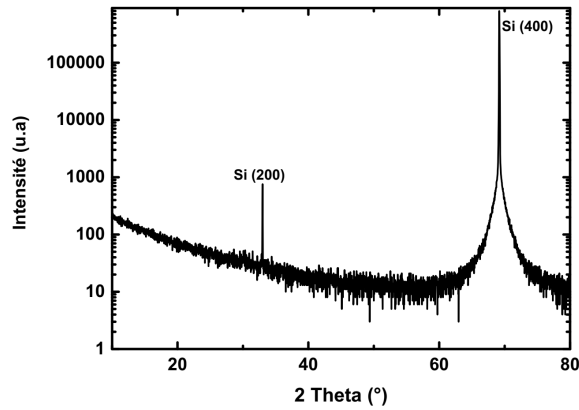


FIGURE 2.20 – Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur silicium.

Le diffractogramme obtenu montre une absence de pics faisant part d'une cristallisation du PZT. Seuls les pics (200) et (400) correspondant aux pics de silicium sont présents. Ce résultat montre l'incapacité du PZT à cristalliser directement sur un substrat de silicium.

DRX du PZT sur Molybdène

La figure 2.21 qui suit montre le diffractogramme du PZT déposé sur une couche de molybdène.

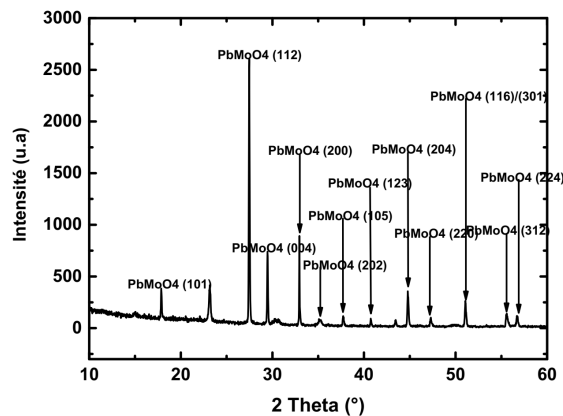


FIGURE 2.21 – Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur molybdène.

Le diffractogramme du PZT déposé sur molybdène fait état de l'absence de pics correspondant au Molybdène et PZT. Ceci est dû au fait à la réaction générée entre les deux

matériaux aboutissant à la formation d'un matériau dit 'Wulfenite' ayant pour formulation chimique 'PbMoO₄'. Ce résultat montre que le molybdène n'est pas le substrat adéquat pour la cristallisation du PZT.

DRX du PZT sur Ruthénium

La figure 2.22 qui suit montre le diffractogramme du PZT déposé sur une couche de molybdène.

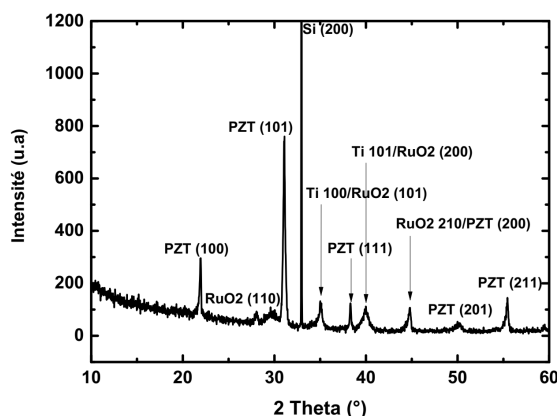


FIGURE 2.22 – Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur Ruthénium.

Le diffractogramme du PZT déposé sur le ruthénium montre un caractère polycristallins. L'apparition de pic de RuO₂ indiquent que le ruthénium s'est oxydé avant ou pendant le dépôt du PZT. Par ailleurs, nous pouvons constater la faible intensité des pics (100) et (111) et que c'est le pic (101) du PZT qui présente un avantage en terme d'intensité comparé aux autres pics. Il nous reste en dernier lieu le test sur une couche de Pt/Ti pour essayer d'aboutir aux orientations visée dès le début de ce travail, à savoir l'orientation (100) et (111).

DRX du PZT sur Pt/Ti

Comme indiqué précédemment, le PZT est déposé sur deux substrats, le premier contenant une couche de Pt/Ti non recuite et le deuxième une couche de Pt/Ti recuite à 450 °C pendant 60 minutes sous air. Le résultat du diffractogramme des deux échantillons est présenté en figure 2.23.

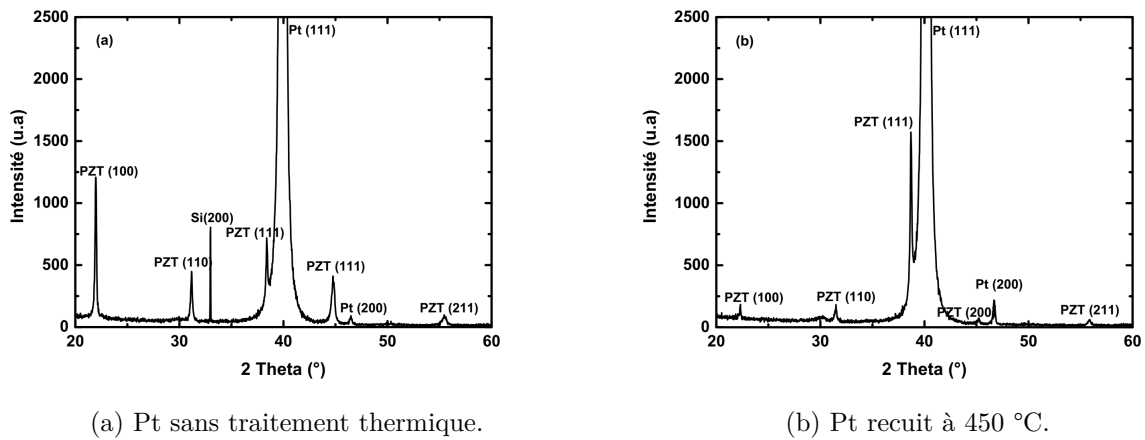


FIGURE 2.23 – Résultat DRX du dépôt PZT par voie sol-gel sur Platine.

Les diffractogrammes obtenus pour un PZT déposé sur une couche de Pt/Ti sont les meilleurs jusqu'ici, plus particulièrement dans le cas de la couche Pt/Ti recuite à 450 °C. Nous pouvons constater que dans le cas où le PZT est déposé sur une couche de Pt/Ti n'ayant pas subi de traitement thermique (figure 2.23-(a)), l'orientation est aléatoire avec un léger avantage en terme d'intensité à l'orientation (100), nous l'appellerons par la suite échantillon PZT (100). Dans le cas du PZT ayant été déposé sur une couche de Pt/Ti recuite à 450 °C (figure 2.23-(b)), le PZT présente une orientation préférentielle suivant l'orientation (111), nous appellerons cet échantillon PZT (111). A partir des fiches JCPDS 01-70-4060 correspondant à la phase quadratique du PZT [131, 173], nous avons pu calculer le pourcentage des orientations les plus récurrentes sur nos diffractogrammes en utilisant l'équation (2.2) citée précédemment. Le résultat est présenté dans la figure 2.24.

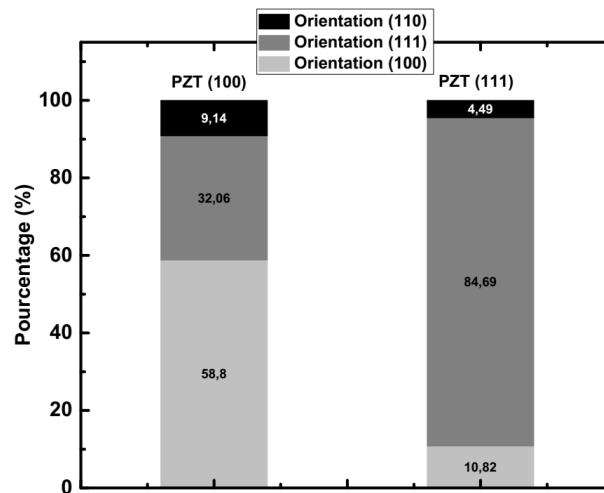


FIGURE 2.24 – Pourcentage des orientations (100), (110) et (111) pour le PZT (100) et PZT (111).

Dans la figure 2.24, nous avons calculé les pourcentages des orientations (100), (110) et (111) pour le PZT (100) et le PZT (111). Dans le cas du PZT (100), 58.8% des grains sont orientés à suivant la direction (100), 32.06% sont orientés suivant la direction (111) et 9.14% sont orientés suivant la direction (110). L'apparition de l'orientation (111) dans ce cas avec un pourcentage élevé est probablement due à la diffusion du titane à la surface du platine. En ce qui concerne le PZT (111), les grains sont majoritairement orientés suivant la direction (111) avec un pourcentage de 84.69%, l'orientation (100) est présente à 10.82% alors que l'orientation (110) représente quant à elle 4.49%.

Afin d'optimiser la texturation du PZT dans les deux cas (PZT (100) et PZT (111)), nous avons travaillé sur l'optimisation du procédé sol-gel. Cette optimisation concerne les deux étapes de séchage et de calcination.

Optimisation du procédé sol-gel

Dans cette optimisation, les étapes du procédé sol-gel représentées en figure 2.7 sont reprises. La différence ici va concerner le traitement thermique du PZT dans les étapes de séchage et de calcination. L'étape de spin-coating et de cristallisation sont maintenues telle que présentées dans la figure 2.7.

Après l'étape du spin-coating du PZT, le substrat est placé dans une première plaque chauffante (étape de séchage) cette fois-ci à 70 °C, à partir de là, la température de la plaque chauffante est montée progressivement jusqu'à atteindre 130 °C, cette température atteinte, on attend cinq minutes avant d'enlever le substrat. Une fois les cinq minutes

écoulées, le substrat est placé immédiatement dans une deuxième plaque chauffante (étape de calcination) ayant pour température 200 °C, à partir de là, la température est montée progressivement jusqu'à atteindre les 350 °C, le substrat est laissé pendant cinq minutes avant d'être enlevé. Le substrat est laissé ensuite refroidir pendant cinq minutes. Ces étapes sont répétées 3 fois avant de procéder à une cristallisation. Les résultats de DRX obtenus sont représentés en figure 2.25.

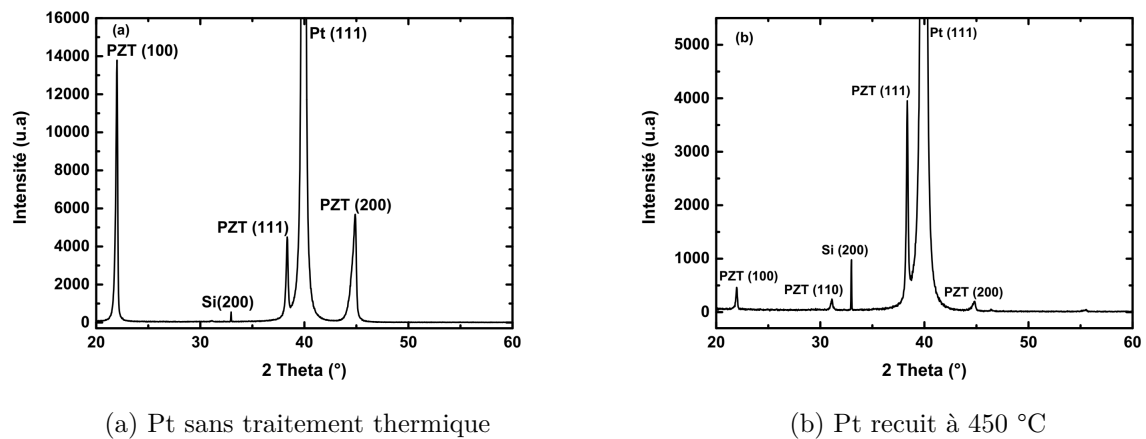


FIGURE 2.25 – Diffractogrammes après optimisation du traitement thermique du PZT pour (a) Pt/Ti sans traitement thermique (b) Pt/Ti recuit à 450°C.

Nous pouvons clairement constater l'amélioration apportée par ce nouveau traitement thermique sur les diffractogrammes de la figure 2.23 par rapport à ceux de la figure 2.25. Dans la figure 2.25-(a), le PZT présente une orientation préférentielle suivant la direction cristallographique (100) avec l'apparition comme dans les diffractogrammes de la figure II.13-(a) de l'orientation (111). Comme dans le cas du PZT sans optimisation thermique, cette orientation est probablement le résultat de diffusion de titane à la surface du platine. Dans la figure 2.25-(b), le PZT est orienté préférentiellement suivant la direction cristallographique (111). Toujours en utilisant les fiches JCPDS 01-70-4060 correspondant à la phase quadratique du PZT [131, 173], le pourcentage des orientations de nos diffractogrammes a été calculé. Le résultat est présenté dans la figure 2.26.

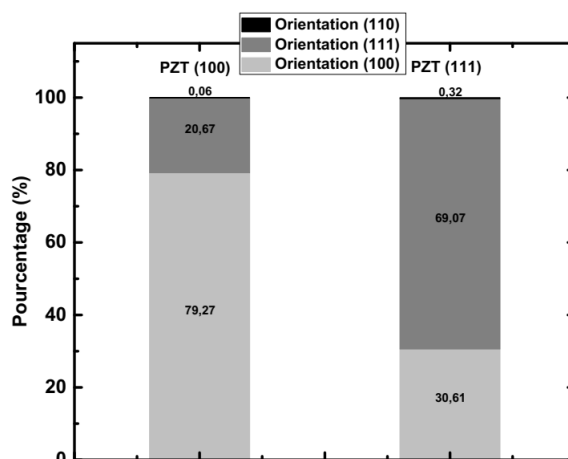


FIGURE 2.26 – Pourcentage des orientations (100), (110) et (111) pour le PZT (100) et PZT (111) en utilisant le procédé thermique optimisé.

Sur les deux PZT (100) et (111), on peut constater que l'orientation (110) a pratiquement disparue. Dans le cas du PZT (100), 79.27% des grains sont orientés suivant l'orientation (100) alors que 20.67% sont orientés suivant la direction cristallographique (111). Pour le PZT (111), le pourcentage de l'orientation préférentielle (111) a légèrement chuté par rapport à celui de la figure 2.24 mais reste élevé avec 69.07%. Le pourcentage de grains orientés (100) quant à lui est de 30.61%.

Nous noterons par ailleurs que dans toutes nos caractérisations DRX du PZT sur des couches Pt/Ti, nous n'avons jamais décelé la présence de phase Pyrochlore pouvant se manifester aux angles $2\theta=29.5^\circ$ et $2\theta=34^\circ$ [180] ni de craquelure des films minces PZT.

Nous noterons par ailleurs que les étapes d'élaboration de couches minces PZT basée sur le procédé de traitement thermique optimisé sont parfaitement reproductibles et ont été reprises pour toutes les prochaines caractérisations.

Afin de consolider ces résultats DRX obtenus, nous avons décidé de passer ces échantillons à la spectroscopie Raman.

2.4.3.2 Spectroscopie Raman

Le Raman reste un moyen très efficace permettant d'extraire des informations sur la composition et la structure d'un matériau en analysant ses modes de vibrations. Dans sa phase paraélectrique ($T > T_{curie}$), le PZT est cubique. Cette phase permet 12 modes optiques ($3 T_{1u} + T_{2u}$) qui ne sont pas actifs en Raman. Dans sa phase ferroélectrique ($T < T_c$) avec une symétrie quadratique, les modes F_{1u} se transforment en modes A_{1+E} , alors que les modes T_{2u} se transforment en modes B_{1+E} (Silent mode). Ces modes se

divisent eux même en modes longitudinaux (LO) et en modes transverses (TO). L'assignement des pics Raman obtenus est fait en accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature [174, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190]. Pour rappel, l'équipement utilisé pour mener ces caractérisations est un spectromètre Jobin Yvan LabRam HR Evolution à microscope inversé disponible à XLIM. L'excitation des échantillons de PZT est effectuée à l'aide d'un laser de type HeNe avec une longueur d'onde de 633 nm (on peut trouver des équipements avec plusieurs types de lasers). Avant de commencer les tests, l'équipement de spectroscopie Raman est calibré à l'aide d'un échantillon de silicium étalon. Cet échantillon de silicium sous spectroscopie Raman présente un pic à 520 cm^{-1} (figure 2.27).

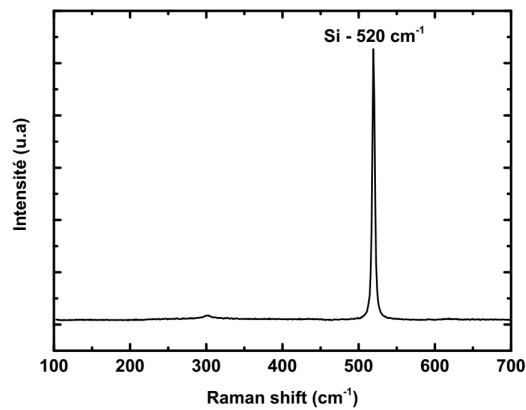


FIGURE 2.27 – Spectre Raman du silicium.

En ce qui concerne Les spectres Raman obtenus pour les deux PZT (100) et (111), ils sont présentés sur la figure 2.28 qui suit.

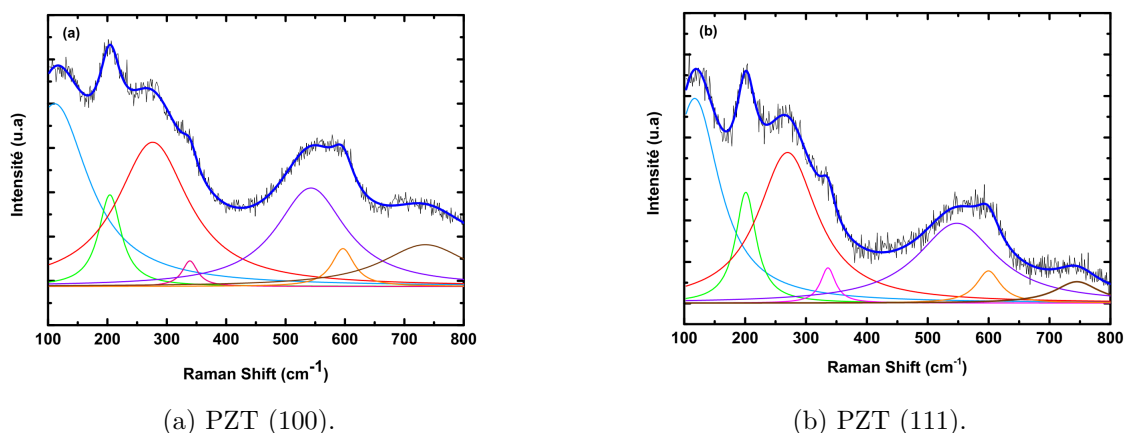


FIGURE 2.28 – Spectre Raman obtenu du PZT.

Les deux Spectres Raman représentant le PZT (100) et PZT (111) se présente sous une forme particulière représentant le spectre d'un PZT dans sa phase morphotropique qui est un mélange de la phase quadratique et de la phase morphotropique [190]. Afin d'extraire les modes de vibration à partir de ces spectres Raman, nous utilisons le logiciel OriginLab®. La méthode utilisée ici consiste à appliquer une fonction Lorentzienne sur nos spectres Raman pour d'essayer d'épouser la forme de la courbe expérimentale obtenue et ainsi extraire les pics de décalage Raman (Raman shift). En utilisant cette approche, nous sommes parvenus à identifier 8 modes de vibrations pour chacune des orientations du PZT. Ces 8 modes de vibrations sont présentés dans le tableau 2.4.

Mode Raman	Raman shift (cm-1) pour le PZT (100)	Raman shift (cm-1) pour le PZT (111)
E(LO1)	111.19	117.15
E(TO2)	204.12	201.20
B1+E (Silent mode)	276.21	269.76
A1(TO2)	338.85	336.05
E(TO3)	542.66	547.72
A1(TO3)	596.56	599.64
E(LO3)+A1(LO3)	735.36	744.99

TABLE 2.4 – Modes de vibrations Raman identifiés pour le PZT (100) et PZT (111).

L'identification de ces modes de vibrations vient conforter les résultats DRX obtenus précédemment et permet de montrer la bonne structuration de nos couches minces PZT. Nous pouvons constater de légères différences dans la position des pics entre le PZT (100) et PZT (111). Plusieurs facteurs peuvent intervenir dans ce cas, comme les conditions de

mesures, la contrainte des films PZT, ... Les différences structurales entre le PZT (100) et (111) sont probablement aussi l'une des causes de cette différence de mesure.

Afin d'appuyer les résultats Raman et DRX obtenus, nous avons passé ces échantillons au microscope électronique à balayage (MEB) afin de vérifier la taille des grains, la densité du matériau et la présence ou non de zones non cristallisées.

2.4.3.3 Caractérisation par MEB du PZT

Après avoir été passé aux DRX et Raman, les échantillons PZT (100) et PZT (111) sont passés au microscope électronique à balayage (MEB). Le but ici est d'avoir une vue de la surface du PZT, ce qui nous permettra d'avoir une idée sur la taille des grains et de vérifier éventuellement la présence ou non de phase Pyrochlore que nous ne sommes pas parvenus à détecter aux DRX. La figure 2.29 qui suit montre les images MEB obtenues pour le PZT (100) et PZT (111) après l'optimisation du traitement thermique du PZT.

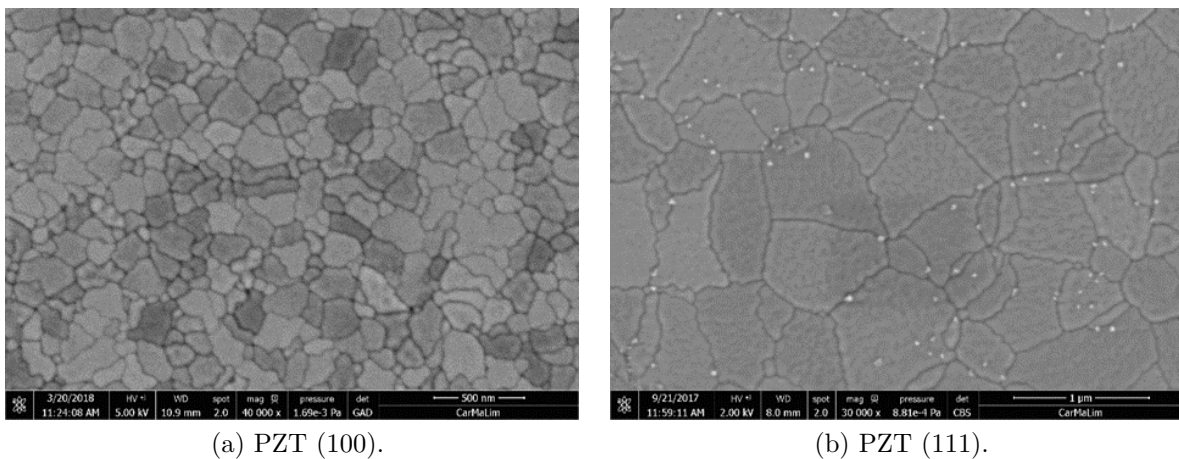


FIGURE 2.29 – Images MEB du PZT (100) et PZT (111).

Ces images MEB montrent que le PZT est bien cristallisé et ne présente ni craquelures ni phase Pyrochlore sur toute sa surface. Les grains du PZT (100) font en moyenne 300 nm alors que pour le PZT (111) les grains font en moyenne un peu moins d'1 μm. Ces résultats vont à l'encontre des résultats obtenus par Brooks et al. [157] et par M. Cueff [6] qui stipulent que la taille de grains pour l'orientation (111) est plus petite que pour l'orientation (100). Nous noterons par ailleurs que dans ces travaux, un recuit par four RTA sous flux d'oxygène ainsi qu'un dépôt de couches Pt/Ti par pulvérisation cathodique ont été utilisés. Pour cela, nous pouvons expliquer cette augmentation de taille de grains de la phase (111) par le fait que les sites de nucléation ont le temps de se stabiliser thermodynamiquement et former un grain plus grand. Cela portera préjudice pour une

utilisation capteur sachant que les mesures de permittivités sur des MIMs orienté (111) sont beaucoup plus faibles par rapport à littérature. Pour vérifier cette supposition, il est nécessaire de faire une étude sur la cinétique de cristallisation par analyse différentielle thermique (Differential Scanning Calorimetry DSC) et ATG (Thermogravimetric Analysis).

Dans ce qui suit, pour la réalisation de membranes, nous privilégions l'orientation (100). Sachant que nos résultats sur ce type de d'orientation sont comparables par rapport à littérature. Ceci, conforte notre procédé développé par un traitement thermique conventionnel avec la possibilité d'avoir propriétés piézoélectriques comparables.

2.5 Gravure du PZT

Il existe plusieurs techniques permettant de graver le PZT. A XLIM, nous disposons de deux techniques permettant de graver ce dernier, la gravure sèche par RIE ou gravure humide par BOE/HCL. Ces deux techniques de gravure ont déjà été rapportées dans littérature. La gravure sèche par RIE en utilisant un gaz SF₆ (hexafluorure de soufre) a été rapportée par Bale et Palmer [191], Zakar [192]. La gravure humide en utilisant une combinaison d'acide sulfurique HF et acide chlorhydrique HCL a été rapportée par Zhu et al. [193]. Les tests avec la RIE n'ayant pas été concluant à cause de la nécessité d'augmenter la puissance RF au-delà de 100W (ce qui présente un risque potentiel pour la machine RIE), nous avons décidé d'opter pour une gravure chimique dans laquelle nous utiliserons les solutions acides BOE (Buffered HF) et HCL. La réalisation de motifs en PZT en utilisant un masque de photolithographie nous permettra de mesurer les épaisseurs du PZT déposé.

2.5.1 Etapes de gravure chimique du PZT

Pour graver le PZT, nous utilisons un masque comportant des motifs en forme de lignes avec différentes largeurs. Pour protéger le PZT (parties du PZT qu'on souhaite garder), une couche de résine positive 1813 de chez Shipley a été utilisée. Les tests de gravure et de mesure d'épaisseur du PZT ont été effectués sur les deux échantillons PZT (100) et PZT (111) aboutissant à peu près au même résultat en terme de temps de gravure.

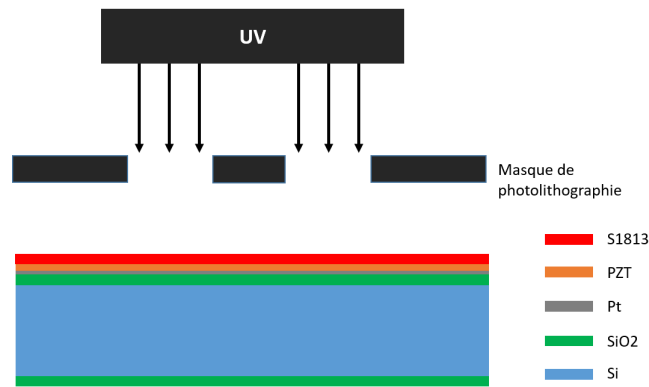


FIGURE 2.30 – Empilement utilisé pour la gravure du PZT.

La gravure par voie chimique du PZT se fait en deux étapes :

- La première étape consiste à plonger l'échantillon avec l'empilement réalisé (PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si/SiO₂) dans une solution acide BOE à température ambiante jusqu'à obtenir une couche blanche et trouble (temps mesuré environ 2 minutes).
- Après avoir sorti l'échantillon du BOE, il faut rincer à l'eau osmosée pour éviter le mélange entre acide. La solution HCl est d'abord chauffée sur une plaque chauffante à 45°, ensuite l'échantillon est plongé à l'intérieur de la solution jusqu'à ce qu'apparaisse une couche brillante et claire correspondant au Platine (environ 30 s). Pour mesurer l'épaisseur du PZT obtenu, nous avons utilisé un profilomètre mécanique de type Mitutoyo SJ-400.

La figure 2.31 montre l'échantillon obtenu après gravure et sur l'appareil de mesure.

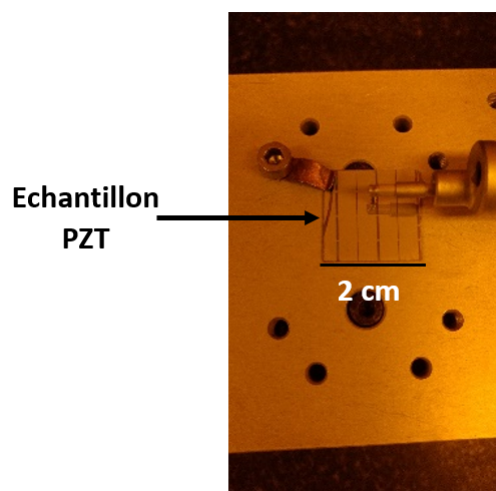


FIGURE 2.31 – Echantillon PZT sur le banc de mesure de marches après gravure.

La figure 2.31 montre l'échantillon PZT après gravure. Les lignes qu'on peut apercevoir ici sont en PZT, toute la partie restante est en platine. Ainsi, nous avons mesuré une épaisseur entre 120 nm et 130 nm, ce qui correspond à une épaisseur d'environ 40 nm à 45 nm à chaque dépôt de couche de PZT.

Toutes les caractérisations menées jusqu'ici tendent à montrer que le PZT est bien structuré et cristallisé suivant les deux orientations préférentielles (100) et (111). Néanmoins, aucun test électrique permettant de montrer que notre matériau PZT présente bien un effet ferroélectrique et par conséquent piézoélectrique n'a été mené jusqu'ici. Pour cela, nous avons décidé de réaliser des structures MIM (Metal-Insulator-Metal) sur lesquelles nous ferons des mesures de variation de capacité. Si ces structures présentent bien une variation de capacité en fonction de la variation de fréquence et tension de polarisation, alors nous pourrions conclure que nos films minces PZT présentent bien un caractère ferroélectrique.

2.6 Réalisation de structures MIM (Metal-Insulator-Metal)

Ces structures MIM ont pour vocation de démontrer le caractère ferroélectrique et donc piézoélectrique de notre PZT. Ces structures ont été réalisées pour les deux orientations du PZT (100) et (111) obtenues par traitement thermique optimisé. Une électrode supérieure en Pt/Ti de 100/10 nm est ensuite déposée en utilisant les mêmes paramètres de dépôt présentés en tableau 2.2. Cette dernière est structurée par procédé lift-off en utilisant une résine négative AZ5214 pour obtenir des structures MIM. La figure 2.32 qui suit montre l'empilement obtenu.

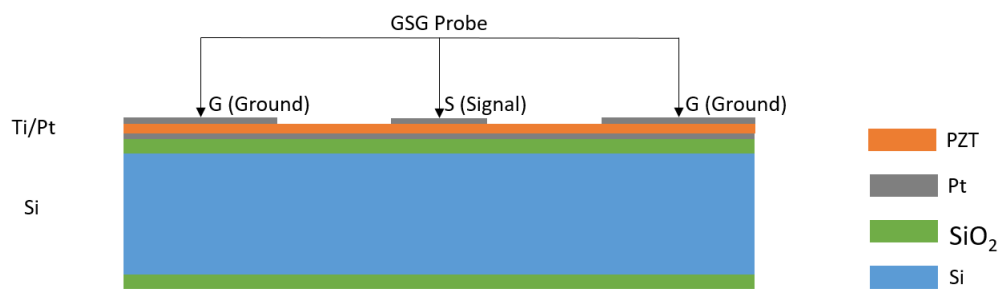


FIGURE 2.32 – Structure MIM réalisée.

Dans cette étude, cinq structures MIM de forme carré ont été réalisées ayant chacune pour dimensions 30 μm , 40 μm , 50 μm , 60 μm et 70 μm de côté. Nous avons ainsi pu mesurer la variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation (DC) et la

fréquence grâce à l'utilisation d'un Té de polar, ce dernier permet de coupler le signal RF à la tension de polarisation. Afin de s'affranchir de l'étape de gravure du PZT pour la prise de contact de l'électrode inférieure, l'électrode supérieure sera structurée de manière à ce que la masse soit prise de cette dernière, comme montré dans la figure 2.32 (Ground). Au final, on obtient deux capacités, la première est très grande (Ground) alors que la deuxième est petite (Signal). La capacité équivalente correspond est ainsi proche de la petite capacité. La mesure de l'impédance de la structure MIM se fait à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel Rohde & Schwarz ZVA67-4 Ports et un générateur de tension continue. Une plage fréquentielle variant de 50 MHz à 10 GHz avec un pas de 20 MHz est appliquée à la structure en utilisant une sonde Ground-Signal-Ground (GSG) avec un pitch de 125 μm . La tension continue appliquée quant à elle varie entre 0 et 10 V avec un pas de 2V tout en maintenant le signal RF afin de surveiller la variation de la capacité à partir du paramètre $S(1,1)$ mesuré.

$$S_{11} = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \quad (2.3)$$

Où Z_0 représente l'impédance caractéristique ($Z_0 = 50\Omega$) et Z est l'impédance d'entrée. La permittivité relative est par la suite extraite à partir des mesures de capacité en utilisant la relation :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r S}{d} \quad (2.4)$$

Où S représente la surface de la capacité, d représente l'épaisseur du film piézoélectrique, C représente la capacité mesurée, ε_r représente la permittivité relative et ε_0 est la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12}$ F/m). Avant de montrer les résultats obtenus, nous allons présenter brièvement la technique de structuration par lift-off de l'électrode supérieure en platine.

2.6.1 Structuration de l'électrode supérieure en platine par lift-off

Le lift-off est une technique très utilisée en micro-technologie, cette dernière s'avère très utile lorsqu'on veut structurer des matériaux difficiles à graver, dans notre cas le Platine. Ce dernier reste l'un des matériaux les plus inerte chimiquement, ce qui lui confère une résistance à tout type de produit chimique. Seule la gravure par bombardement ionique (Ion Beam Etching), équipement dont nous ne disposons pas ou à l'eau régale (Aqua Regia) peut venir à bout d'une couche de platine. Le problème avec l'eau régale, c'est que c'est une solution acide très corrosive et réactive qui risque d'endommager l'empilement réalisé préalablement au dépôt de l'électrode supérieure en platine. Pour toutes ces raisons nous

avons décidé d'opter pour une solution simple et qui marche très bien, la structuration par lift-off. Le principe du procédé lift-off est détaillé dans la figure 2.33 qui suit.

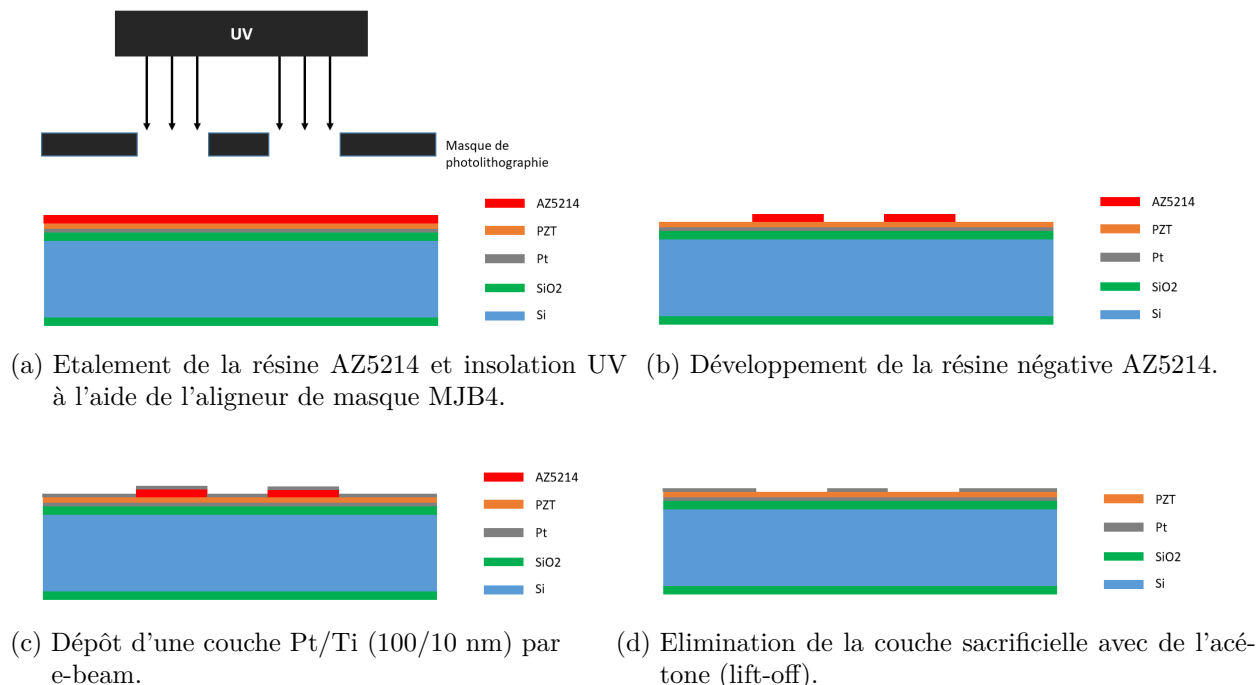


FIGURE 2.33 – Description des étapes de structuration de l'électrode supérieure en platine par lift-off.

Après le dépôt de la couche Pt/Ti et du PZT, une couche de résine négative AZ5214 de chez Clariant est étalée à l'aide d'une tournette. Cette résine est ensuite insolée en utilisant un masque de photolithographie, la partie insolée de cette résine est celle qui reste alors que la partie non insolée part dans le développeur (inverse des résines positives). Le développeur utilisé est un développeur MF26 utilisé tel quel c'est-à-dire sans dilution. Après développement, l'échantillon est directement placé dans l'e-beam afin de procéder au dépôt de la couche de Pt/Ti. Enfin, l'échantillon est placé dans un bûcher contenant de l'acétone et y est laissé pendant quelques heures pour éliminer la résine (lift-off). La figure II.28 qui suit montre le résultat obtenu après lift-off d'une structure MIM de 70 μm .

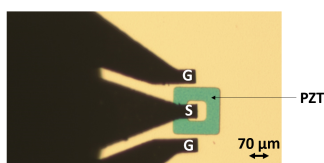


FIGURE 2.34 – Structure MIM de 70 μm de côté obtenue après lift-off de l'électrode supérieure en platine sous pointes RF.

2.6.2 Mesures sur les structures MIM

Dans cette partie, des mesures de capacités sur les structures MIM ont été menées. Ensuite, la permittivité relative a été extraite à partir de ces mesures de capacités. Les mesures de capacités effectuées sur les structures MIM de 30, 40, 50, 60 et 70 μm sont présentées en figure 2.35.

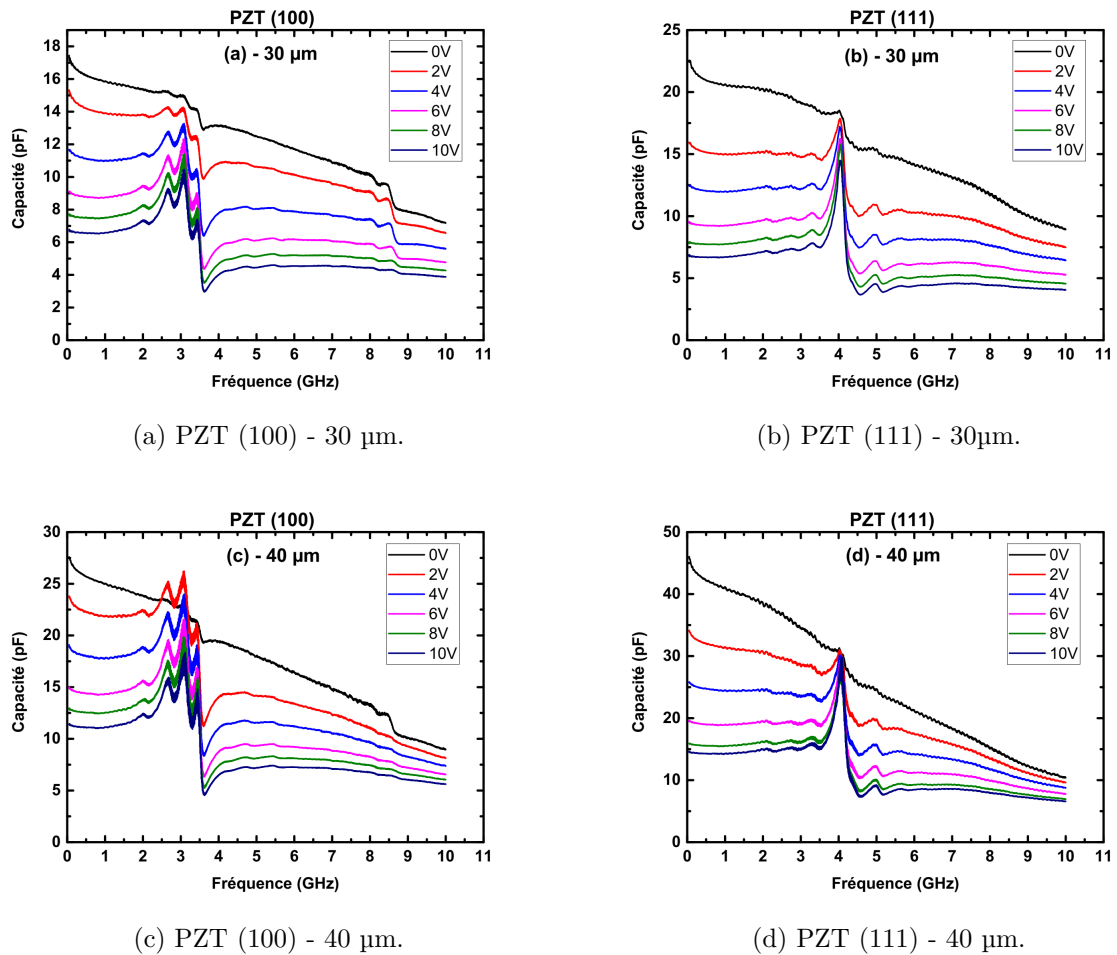
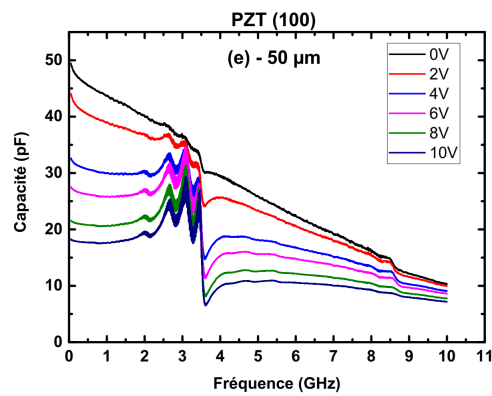
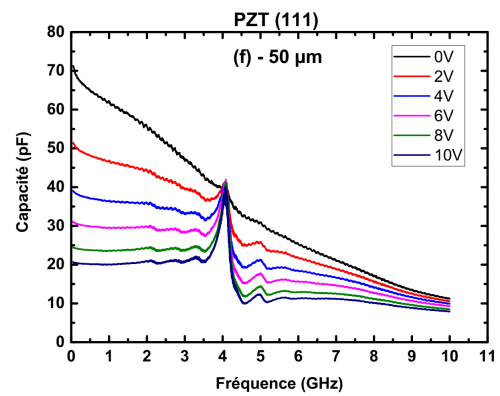


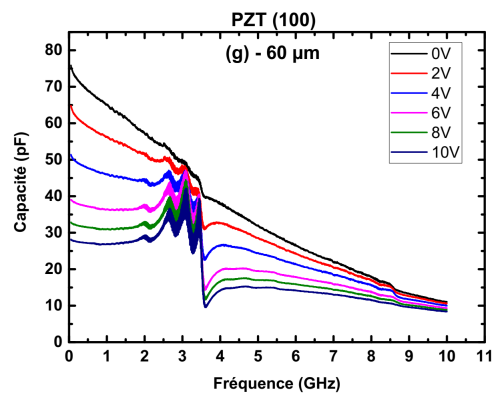
FIGURE 2.35 – Variation de la capacité en fonction des dimensions des structures MIM et l'orientation du PZT (Partie I de la figure).



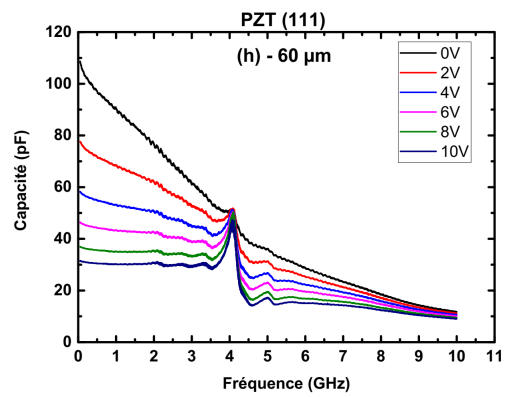
(e) PZT (100) - 50 μm .



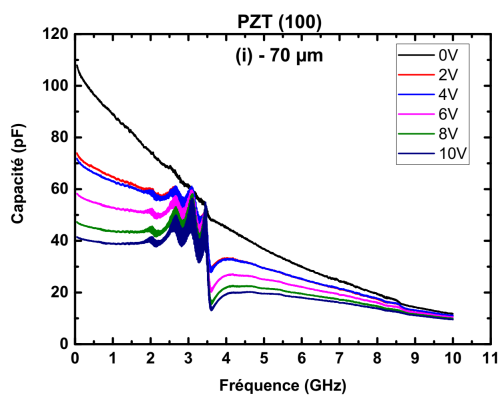
(f) PZT (111) - 50 μm .



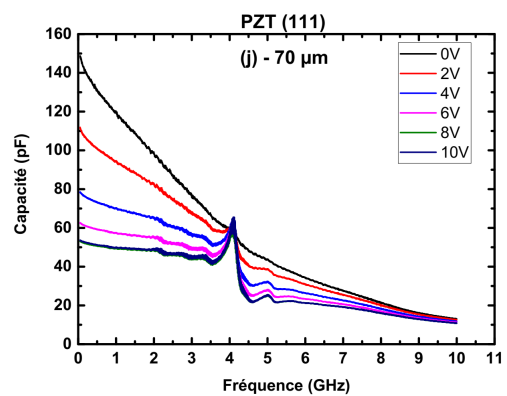
(g) PZT (100) - 60 μm .



(h) PZT (111) - 60 μm .



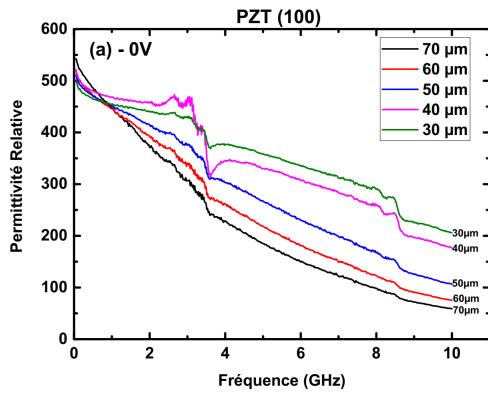
(i) PZT (100) - 70 μm .



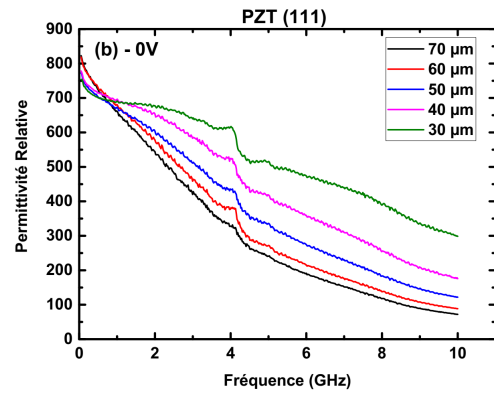
(j) PZT (111) - 70 μm .

FIGURE 2.35 – Variation de la capacité en fonction des dimensions des structures MIM et l'orientation du PZT (Partie II de la figure).

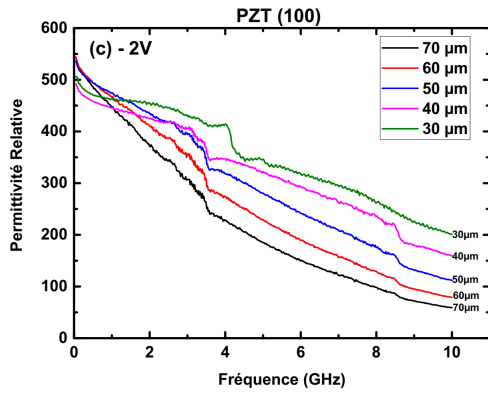
Sur la figure 2.35, nous pouvons constater que la capacité augmente avec l'augmentation des dimensions des structures MIM. Ainsi, à 50 MHz et 0 V, elle varie de 110pF (MIM 70 μm) à 17 pF (30 μm) pour l'orientation (100) du PZT alors qu'elle varie de 150 pF (MIM 70 μm) à 23 p F (30 μm) pour l'orientation (111) du PZT. Avec l'augmentation de la fréquence et la tension de polarisation, cette capacité diminue. Par ailleurs, la capacité reste plus importante pour l'orientation (111) que pour l'orientation (100), ce qui confirme le fait que l'orientation (111) est plus adaptée à des applications ferroélectriques alors que l'orientation (100) est plus adaptée pour des applications actionneurs [84]. Une résonance a pu aussi être observée pour les deux orientations ; 2.65 GHz, 3.1 GHz and 3.5 GHz pour l'orientation (100) et 4.1 GHz pour l'orientation (111). Ceci indique que nous sommes en présence d'un phénomène piézoélectrique ou un phénomène d'électrostriction [194]. Le PZT peut présenter un phénomène d'électrostriction, mais nous avons plus tendance à dire que nous sommes en présence d'un effet piézoélectrique vu que le matériau en question est piézoélectrique. A partir des mesures de capacités, nous avons extrait la permittivité relative en utilisant l'équation (2.4). Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.36.



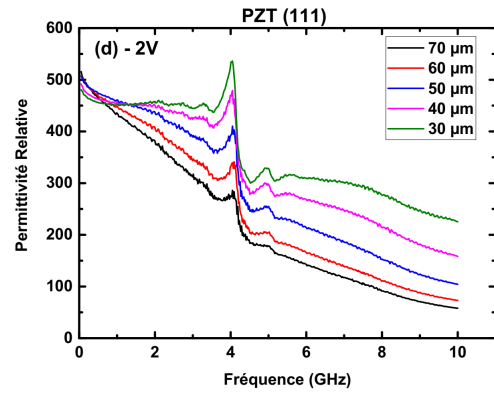
(a) PZT (100) - 0V.



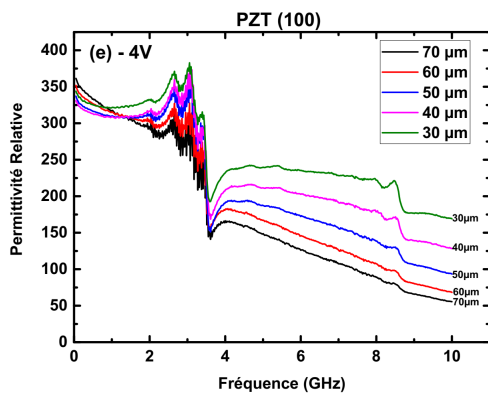
(b) PZT (111) - 0V.



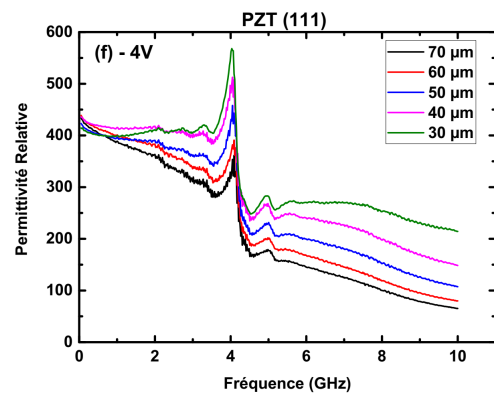
(c) PZT (100) - 2V.



(d) PZT (111) - 2V.

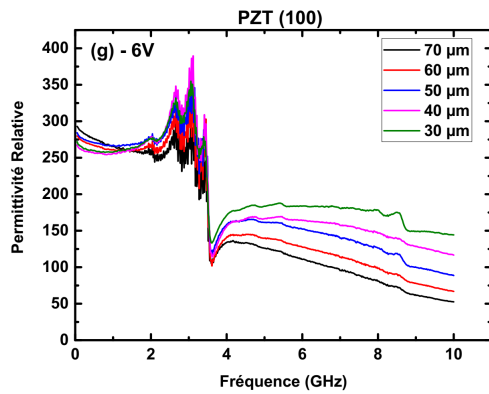


(e) PZT (100) - 4V.

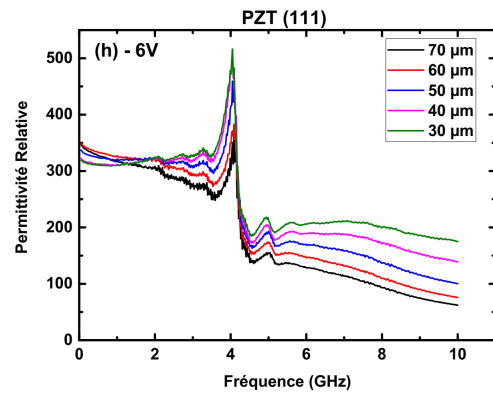


(f) PZT (111) - 4V.

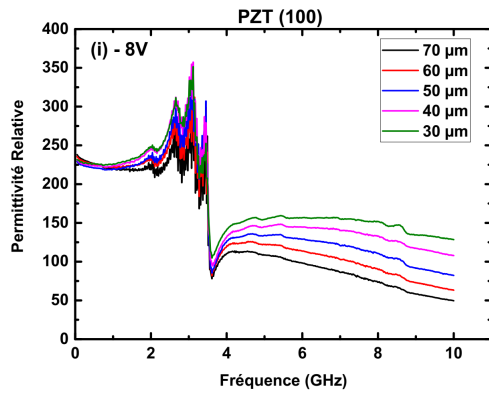
FIGURE 2.36 – La permittivité relative extraite pour différentes dimensions des structures MIM, tensions et orientations du PZT (Partie I de la figure).



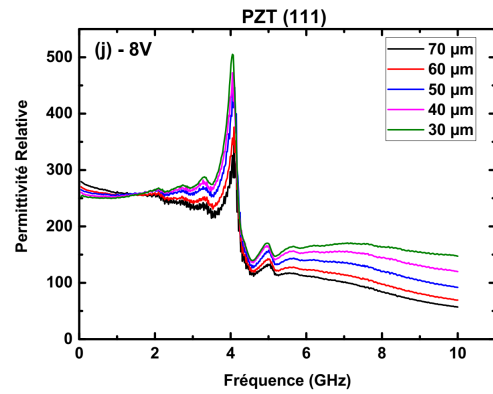
(g) PZT (100) - 6V.



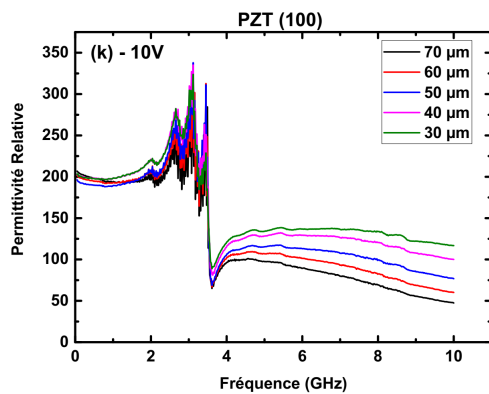
(h) PZT (111) - 6V.



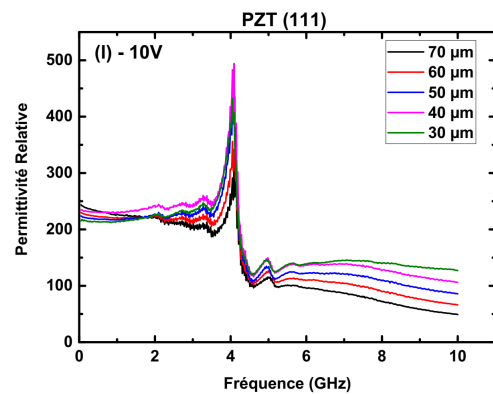
(i) PZT (100) - 8V.



(j) PZT (111) - 8V.



(k) PZT (100) - 10V.



(l) PZT (111) - 10V.

FIGURE 2.36 – La permittivité relative extraite pour différentes dimensions des structures MIM, tensions et orientations du PZT (Partie II de la figure).

En théorie, la permittivité relative reste la même quel que soit les dimensions des structures MIM. Dans la figure 2.36, la permittivité relative extraite en se basant sur un modèle plaques parallèles est la même peu importe la dimension de la structure MIM mais uniquement pour les basses fréquences. Dès que la fréquence commence à augmenter, nous pouvons constater une variation dans les valeurs de la permittivité à cause notamment du phénomène de résonances et d'autres phénomènes (capacité de bord, effet inductive des pointes, etc. . .). Ces phénomènes peuvent être pris en compte en introduisant un modèle électromagnétique avancé qui dans notre cas présente peu d'intérêt, vu que l'objectif de ces mesures est de vérifier l'effet ferroélectrique de nos films PZT. A basses fréquences, le PZT (100) montre une variation de la permittivité relative de 550 à 200 respectivement de 0 à 10 V. Alors que pour le PZT (111), la permittivité relative varie de 800 à 250 respectivement de 0 à 10 V. Ceci conforte le fait que l'orientation (111) est plus adéquate pour des applications ferroélectriques. En partant du principe que nous pouvons réaliser des couches minces piézoélectriques à base de PZT. Dans ce qui suit, nous modéliserons ces couches dans un empilement à actionner sous logiciel Comsol Multiphysics.

2.7 Modélisation des membranes piézoélectriques

Le but de notre travail est la réalisation de membranes piézoélectriques millimétriques présentant des déflexions importantes. Afin de modéliser et optimiser le design de notre structure, nous nous sommes inspiré de l'application Braille. Le braille est un code permettant l'accès à l'information pour des personnes non ou mal voyante et ce grâce à l'utilisation d'une matrice (Matrice de braille), en général de six points dont les différentes combinaisons permettent de définir un chiffre, un code ou un caractère spécial (figure 2.37).

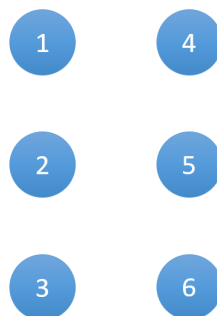


FIGURE 2.37 – Matrice de Braille.

Les dimensions des points d'une matrice, leurs espacement vertical et horizontal, l'espacement

Le ciment entre deux matrices adjacentes est régi par des standards [195]. Afin de toucher un maximum de standard en ce qui concerne le choix des dimensions, nous avons choisi les dimensions les plus récurrentes. Ces dernières sont présentées en figure 2.38.

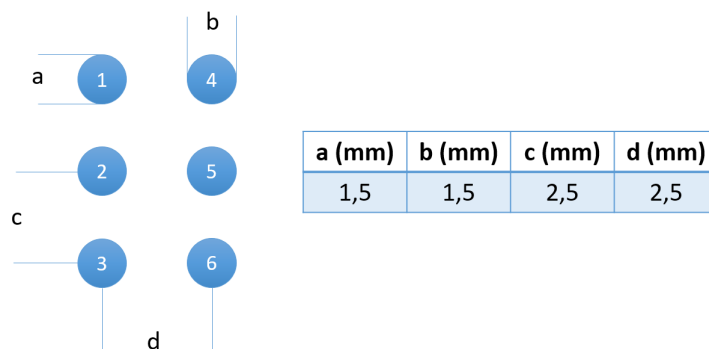


FIGURE 2.38 – Dimensions liées à la matrice de Braille.

Ces dimensions ont été considérées tout au long de nos modélisations sous le logiciel Comsol Multiphysics. Pour simplifier cette modélisation, un seul point de la matrice sera modélisé.

2.7.1 Design et modélisations des membranes piézoélectriques

Afin de modéliser nos membranes piézoélectriques et déterminer leurs déformations, nous avons utilisé le logiciel Comsol Multiphysics. Le but de ces modélisations est de définir le design adéquat permettant de générer les plus déformations les plus importantes. A cet effet, un modèle 3D/Mécanique des solides/Dispositifs piézoélectriques a été considéré en s'appuyant sur une étude stationnaire. Nous avons ainsi imaginé un design avec un cercle avec 1.5 mm de diamètre est supporté par des bras d'ancrage faisant 500 μm de longueur et L_0 de largeur (figure 2.39).

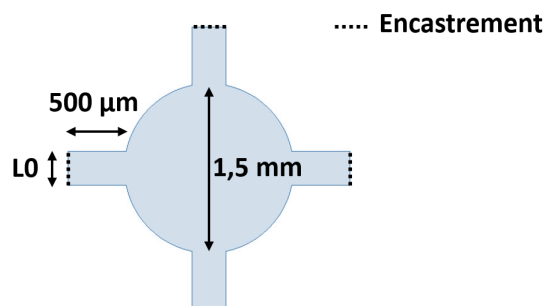


FIGURE 2.39 – Design et dimensions des membranes.

Afin d'optimiser le design, nous avons réalisé des simulations pour différentes valeurs de L_0 (entre 100 et 500 μm), pour différents nombres de bras, pour différents coefficients piézoélectriques. Les membranes sont encastrées au niveau des extrémités des bras d'ancrage (figure 2.39). L'empilement considéré pour nos modélisations est présenté en figure 2.40.



FIGURE 2.40 – Empilement considéré pour les simulations sous Comsol Multiphysics.

Les épaisseurs des différents matériaux utilisées dans ces modélisations sont présentées dans le tableau 2.5 qui suit.

Matériau	Epaisseur (μm)
Si	4
SiO ₂	2
Pt (Electrode inférieure)	0.1
PZT	0.36
Pt (Electrode supérieure)	0.1

TABLE 2.5 – Epaisseurs utilisées dans les modélisations sous Comsol Multiphysics.

Il nous reste maintenant à définir les différentes propriétés mécaniques et piézoélectriques de notre empilement.

2.7.2 Propriétés des matériaux constituant l'empilement piézoélectrique

Dans toutes nos modélisations, nous avons considéré que tous les matériaux sont de nature isotrope. Leurs propriétés mécaniques sont présentées dans le tableau 2.6.

Matériau	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Si	160	0.3
SiO ₂	70	0.17
Pt	168	0.38
PZT [196]	82.1	0.39

TABLE 2.6 – Propriétés mécaniques des matériaux utilisés dans l'empilement piézoélectrique.

En ce qui concerne le PZT, les mesures de Casset et al. [196] en utilisant une technique acoustique picoseconde ont réussi à extraire le Module de Young et coefficients de Poisson du PZT (tableau 2.6). Ces valeurs, nous ont permis de déterminer la matrice de souplesse et de l'introduire dans Comsol Multiphysics. En plus de la matrice de souplesse, la matrice piézoélectrique d et la permittivité relative sont définies, ceci implique l'utilisation dans Comsol Multiphysics de la relation déformation-charge.

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = \frac{1}{E} \quad (2.5)$$

$$S_{12} = S_{13} = S_{23} = -\frac{\nu}{E} \quad (2.6)$$

$$S_{44} = S_{55} = S_{66} = \frac{1 + \nu}{E} \quad (2.7)$$

Ainsi, à partir des données du tableau 2.6, la matrice de souplesse peut s'écrire :

$$S^E(1/Pa) = \begin{pmatrix} 1.21e-11 & -4.75-12 & -4.75-12 & 0 & 0 & 0 \\ -4.75-12 & 1.21e-11 & -4.75-12 & 0 & 0 & 0 \\ -4.75-12 & -4.75-12 & 1.21e-11 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.69e-11 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.69e-11 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.69e-11 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

En ce qui concerne la matrice piézoélectrique d , elle est définie comme suit :

$$d(pm/V) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} a été considéré à partir des travaux de Cuffe et al. [6], sa valeur est de -150 pm/V. Les effets de cisaillements sont négligés ce qui permet d'écrire que $d_{24}=d_{15}=0$. Le coefficient d_{33} quant à lui est fixé à 300 pm/V et peut être négligé dans ces modulation comme l'a démontré M. Cuffe [6]. La matrice piézoélectrique d s'écrit alors :

$$d(pm/V) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -150 & -150 & 300 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

La permittivité relative considéré dans notre cas (matériaux isotrope) est 1500 ($\epsilon_{11} = \epsilon_{33} = \epsilon$). Les résultats de modélisation obtenus en utilisant ces paramètres sont présentés dans la partie qui suit.

2.7.3 Résultats de modélisation et discussions

Dans un premier temps, la déformation générée en fonction du nombre de bras d'ancrage a été simulée, afin de déterminer le nombre et les dimensions des bras d'ancrage optimales. Les résultats obtenus sont présentés en figure 2.41.

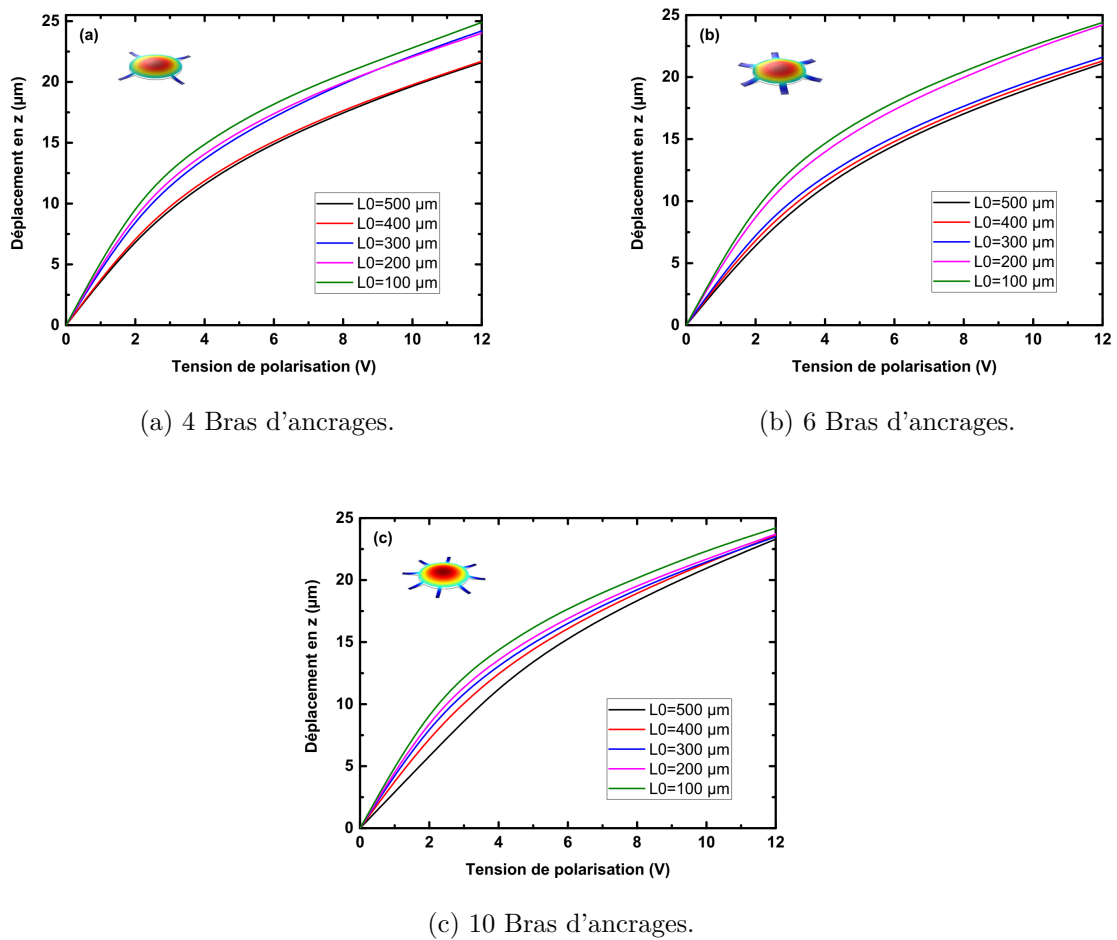


FIGURE 2.41 – Déplacement hors plan de la membrane pour différentes dimensions et nombre des bras d'ancrages.

Les déformations les plus importantes sont générées dans le cas où la membrane possède 4 bras d'ancrages avec des dimensions de 500x100 μm . Pour une tension de polarisation de 12 V, la déformation maximale est de 25 μm pour 4 bras d'ancrages avec des dimensions

de $500 \times 100 \mu\text{m}$, $24.3 \mu\text{m}$ pour 6 bras d'ancrages avec des dimensions de $500 \times 100 \mu\text{m}$ et 24.1 pour 8 bras d'ancrages avec des dimensions de $500 \times 100 \mu\text{m}$.

Ce résultat nous a permis de choisir le design avec 4 bras d'ancrages avec $500 \times 100 \mu\text{m}$ de dimensions. Dans ces modélisations, la prise en compte de la non-linéarité géométrique dans les modélisations est indispensable, comme le suggère Comsol Multiphysics [197].

La prise en compte de ce paramètre en modélisation implique que les déformations en présence dépassent la moitié de l'épaisseur de la membrane en mode non-linéaire [197]. Après avoir choisi le design de nos membranes, nous avons décidé de modéliser ces dernières avec différents coefficients d_{31} , afin de voir l'influence de ce paramètre sur la déflexion des membranes. C'est l'unique paramètre modifié par rapport à ce qui a été présenté précédemment. Le résultat est présenté en figure 2.42.

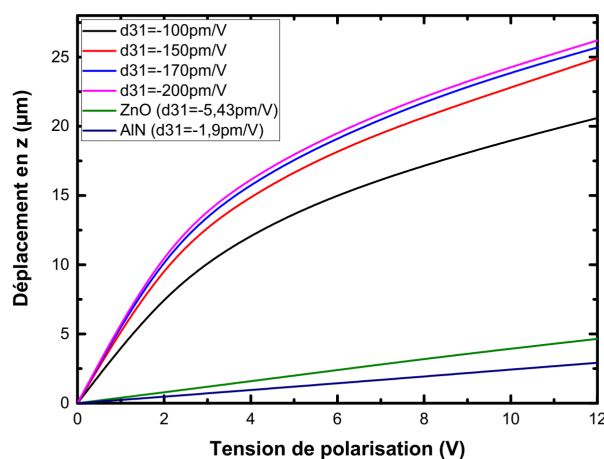


FIGURE 2.42 – Comparaison entre différents coefficients d_{31} du PZT, AlN et ZnO.

Les coefficients d_{31} du ZnO et AlN ont été pris à partir de la bibliothèque de matériaux de Comsol Multiphysics. Nous pouvons constater dans ce cas que plus le coefficient piézoélectrique augmente, plus la déflexion des membranes augmente, d'où la nécessité d'élaborer un matériau piézoélectrique présentant un coefficient d_{31} élevé. Nous pouvons constater que pour une valeur de d_{31} pour le PZT de -100 pm/V la déflexion est plus faible d'environ 25% par rapport à une valeur double de d_{31} . Cette différence est faible et devient plus forte si on change de matériau où la déflexion devient faible car la dépendance d_{31} n'est pas linéaire. Où, nous pouvons aussi constater la supériorité du PZT matériaux piézoélectriques sur les matériaux ZnO et AlN qui présentent des coefficients piézoélectriques faibles comparés au PZT. Ces résultats confortent le choix du matériau PZT pour une utilisation d'actionnement à forte amplitude. Ces modélisations ont permis de situer les propriétés du matériau PZT qui peuvent être utilisés lors des modélisations.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'empilement de l'actionneur piézoélectrique. Nous avons ainsi démontré que le Platine était le matériau adéquat qui favorise la cristallisation du PZT. La qualité du Platine déposé et son traitement thermique conditionnent l'orientation préférentielle du PZT. Avec un procédé sol-gel tout en optimisant le traitement thermique du PZT, nous avons réussi à obtenir deux orientations préférentielles pour le PZT. L'orientation (100) est ainsi obtenue en déposant le PZT sur une couche de Platine n'ayant pas subi de traitement thermique. L'orientation (111) est quant à elle obtenue en déposant le PZT sur une couche de Platine recuite à 450 °C pendant 60 minutes sous air. Les échantillons de Platine ont été étudiés par l'AFM pour faire des mesures de rugosité et voir l'influence du recuit sur l'état de surface du Platine. Les orientations préférentielles de nos films minces PZT ont été validés en passant les échantillons aux diffraction des rayons X (DRX). Des caractérisations par spectroscopie Raman et par microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de conforter les résultats DRX. La fabrication de structures MIM a permis de faire des mesures d'impédances et donc des mesures de variations de capacités en fonction de la fréquence et la tension de polarisation. La permittivité relative a été ensuite extraite de ces résultats. A partir de ces résultats, nous avons réussi non seulement à démontrer le caractère ferroélectrique de nos couches minces PZT, mais aussi à démontrer que l'orientation (111) était meilleure en termes de propriétés ferroélectriques, ce qui est en parfait accord avec la littérature. Dans ce chapitre, nous avons démontré sous le logiciel Comsol Multiphysics que c'est possible d'obtenir des déflexions de grandes amplitudes permettant de viser des applications comme le Braille. Dans ce travail, nous avons optimisé des designs qui permettent donner plus de déflexion. Il est à noter que le design dépend des conditions de réalisation et le choix de la libération de la membrane à actionner. Pour cela, cette étude de modélisations a permis de valider en premier le choix du matériau piézoélectrique le PZT ainsi que ces caractéristiques nécessaires pour une comparaison modèle-expérience. En second lieu, nous prévoyons de proposer d'autres designs millimétriques prenant en compte le choix de l'empilement.

Aussi grâce à l'élaboration de nos couches minces PZT développées en XLIM, nous allons maintenant passer à la réalisation du micro-actionneur. Pour cela, nous opterons pour un PZT présentant une orientation préférentielle (100).

Réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT

Chapitre 3

Réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la réalisation de membranes suspendues à base de PZT réalisé par le procédé Sol-gel décrit dans le chapitre 2. Dans le cadre de cette thèse, nous visons des actionneurs de largeurs millimétriques à forte déflexion. Pour cela, nous avons fait le choix de libérer ces membranes par une gravure profonde en face arrière. Nous décrirons l'étude des mécanismes de gravure où nous allons coupler gravure humide et gravure sèche RIE (Reactive Ion Etching) pour déboucher sur la membrane. Ce choix est justifié par le fait que nous ne disposons pas de procédé de gravure profonde type DRIE (Deep Reactive Ion Etching) lors de la réalisation de notre dispositif. Ainsi, l'objectif de la première partie sera la mise au point d'un procédé de gravure optimisé sur substrat silicium face arrière pour s'arrêter à une épaisseur d'environ 20 μm de silicium. La seconde partie de cette étude concernera la fabrication de l'empilement face avant tout en décrivant l'optimisation des designs des membranes fabriquées. La troisième partie concernera la variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation à basses fréquences. La dernière partie de ce chapitre sera consacré au test de fonctionnement des membranes piézoélectriques par des mesures de fréquence de résonance par démodulation FM. Ces résultats vont nous permettre de faire ressortir les valeurs de déflexions grâce aux fréquences de résonances des membranes mesurées en utilisant la modélisation par éléments finis sous Comsol Multiphysics.

3.2 Procédé de réalisation des membranes piézoélectriques

La stratégie adoptée pour la réalisation des membranes piézoélectriques est de libérer une membrane piézoélectrique en utilisant une gravure profonde face arrière. Cette étape de gravure se divise en deux parties. La première, consiste à entamer une gravure humide face arrière au TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium) sur un substrat SOI (Silicon-On-Insulator) oxydé des deux faces (oxyde thermique d'une épaisseur de 1 μm). Dans cette étape, nous avons gravé environ 500 μm de silicium (substrats faisant 520 μm environ) pour essayer de garder environ 20 μm du silicium Bulk, ces 20 μm nous permettrons de réaliser l'empilement face avant sans risquer de casser les membranes. Après cela, nous avons procédé sur ces substrats gravés sur la face arrière à la réalisation de l'empilement piézoélectrique sur la face avant (Pt/Ti/PZT/Pt/Ti). La seconde partie de gravure concerne la gravure sèche RIE qui nous permet de libérer les membranes. Avant d'entrer dans les détails de réalisation, nous allons décrire un état de l'art sur la gravure.

3.2.1 Etat de l'art de la Gravure Profonde du Silicium

Le silicium (Si) est le matériau le plus utilisé pour la fabrication de MEMS. Il a pour particularité d'avoir des techniques de micro usinages viables permettant d'obtenir des gravures isotropiques et anisotropiques selon le besoin tout en ayant un large panel de matériaux compatibles pouvant servir de masque de gravure. Malgré les avancées majeures dans les techniques de micro usinage en surface, le micro usinage en volume reste toujours très utilisé particulièrement poussé par de nouvelles avancées dans les techniques de gravures telles que la gravure sèche par plasma ou RIE (Reactive Ion Etching). Dans notre cas, nous nous intéressons à la gravure profonde du Si permettant de libérer nos membranes piézoélectriques.

Les techniques de gravure du Si se divisent en deux catégories :

- Gravure humide.
- Gravure sèche.

3.2.1.1 Gravure humide

La gravure humide utilise des solutions chimiques acides ou basiques pour graver le silicium. Pour y parvenir, un masque dur présentant une sélectivité élevée avec le silicium doit être utilisé afin de protéger les zones qu'on ne souhaite pas graver.

Dans les zones ne présentant pas de masque de gravure, une réaction chimique entre la solution de gravure et le silicium se produit gravant ainsi le silicium avec une vitesse qui

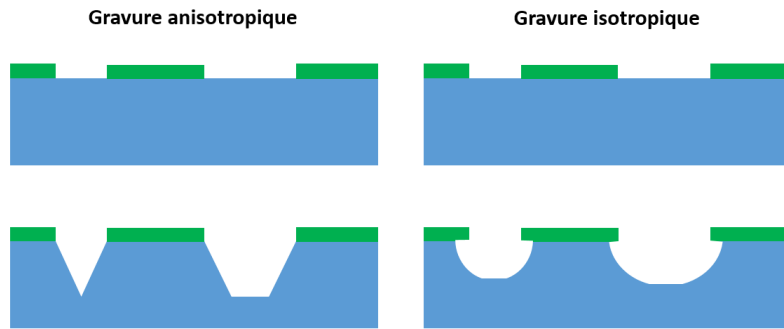


FIGURE 3.1 – Représentation de la forme de gravure Anisotropique (Gauche) et isotropique (droite).

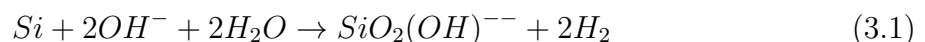
dépend de la solution de gravure utilisée et de sa concentration. Suivant le type de solution chimique utilisée, cette gravure humide peut se présenter sous une forme isotropique ou anisotropique (figure 3.1).

Gravure isotropique

Par définition, une gravure isotropique est une gravure où le silicium est gravé à la même vitesse quel que soit la direction cristallographique. Ce type de profil est obtenu en général en utilisant une solution acide telle que le 'HNA' (HF/Nitric/Acetic acid) composé d'acide fluorhydrique (HF), acide nitrique (HNO₃) et acide acétique (CH₃COOH).

Gravure anisotropique

Ce type de gravure présente la particularité d'avoir une vitesse de gravure du silicium qui dépend fortement de la direction cristallographique. Par exemple, lorsque le substrat utilisé pour la gravure est un substrat de Silicium (100), un angle de 54,7° se forme entre le plan cristallin (100) et (111), donnant ainsi un profil de côté d'une forme en 'V' ou pyramidale en trois dimensions à la gravure finale (figure 3.1). Ceci vient du fait que la vitesse de gravure suivant la direction cristallographique (111) est très lente par rapport à la direction cristallographique (100). Ce type de profil est obtenu en utilisant des solutions basiques telles que le KOH (Hydroxyde de potassium), EDP (éthylène diamine et pyrocatechol) et le TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium). La réaction chimique entre le silicium et ce type de solution de manière générale est exprimée dans l'équation suivante [198] :



De cette équation, on peut déduire que les atomes de silicium sont oxydés via OH- et enlevés du substrat, ce qui implique que la concentration de la solution de gravure a un effet non négligeable sur la vitesse de gravure.

3.2.1.2 Gravure sèche

Dans le cas de la gravure sèche, la solution chimique liquide est troquée contre un plasma gazeux ou ions injectés dans chambre à basse pression. Ainsi, la gravure prend forme soit de manière chimique, soit de manière physique soit par la combinaison des deux [199]. Le profil de gravure obtenu ici peut être soit isotropique ou anisotropique, ceci dépend essentiellement du type de gravure utilisé et les composés chimiques utilisés à cet effet [199, 200]. Aussi d'après les travaux de Williams et al. [201], la vitesse de gravure peut être contrôlée en modifiant la pression et le composé chimique utilisé pour la gravure. Dans la gravure sèche, nous pouvons distinguer deux types de gravures : des gravures à faible épaisseur RIE et profonde DRIE. Le procédé DRIE aurait été une solution particulièrement intéressante dans notre cas pour libérer nos membranes en face arrière. Néanmoins, ne disposant pas d'équipement pour réaliser ce type de gravure, nous avons opté pour un couplage entre gravure humide et sèche. Le tableau 3.1 qui suit montre un récapitulatif des techniques de gravures sèches et humides citées dans les travaux de Kovacs et al. [28].

	HNA	Alcaline-OH	EDP	TMAH	XeF2	Plasma SF6	DRIE
Type de gravure	Humide	Humide	Humide	Humide	Sèche	Sèche	Sèche
Anisotropique	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Variable	Oui
Disponibilité	Large	Large	Modérée	Modérée	Limitée	Large	Limitée
Vitesse de gravure	1 à 3 $\mu\text{m}/\text{min}$	1 à 2 $\mu\text{m}/\text{min}$	0.02 à 1 $\mu\text{m}/\text{min}$	≈ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$	1 à 3 $\mu\text{m}/\text{min}$	≈ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$	>1 $\mu\text{m}/\text{min}$
Rugosité Si	Faible	Faible	Faible	Variable	Elevée	Variable	Faible
Vitesse de gravure Si ₃ N ₄	Faible	Faible	Faible	1 à 10 nm/min	-	Faible	Faible
Vitesse de gravure SiO ₂	1 à 30 nm/min	1 à 10 nm/min	1 à 80 nm/min	≈ 1 nm/min	Faible	Faible	Faible
Compatibilité CMOS	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Coût	Faible	Faible	Modéré	Modéré	Modéré	Elevé	Elevé

TABLE 3.1 – Comparaison entre les différentes techniques de gravures [28].

A partir du tableau 3.1, nous pouvons déjà constater que la gravure humide comparée à la gravure sèche présente l'avantage d'avoir une sélectivité élevée avec une vitesse de gravure relativement plus élevée avec un avantage de taille par rapport à la gravure sèche qui est le coût. Dans le cas de la gravure humide, le TMAH en tant que gravure anisotropique se démarque par une multitude d'avantages, notamment une grande sélectivité aux oxydes (SiO_2 et Si_3N_4), une compatibilité avec les circuits intégrés (ne présente pas de résidus alcalins), une bonne sélectivité avec certains métaux tels que le chrome et l'aluminium [202], et ne comporte pas de substance toxique contrairement à l'EDP. Ainsi, notre choix s'est tourné vers ce type de solution de gravure pour l'élaboration de nos membranes piézoélectriques. L'inconvénient majeur de la gravure profonde du silicium par voie chimique reste que les solutions utilisées à cet effet sont de nature hasardeuse et leurs manipulations requiert une attention particulière.

3.2.2 Gravure profonde face arrière par TMAH

Avant de procéder à la gravure profonde du silicium, quelques choix sur le procédé technologique s'imposent à nous. Jusqu'ici, le PZT était déposé pleine plaque sur des substrats de Si oxydés. Or, le PZT résiste très mal au TMAH et la couche d'accroche en Titane utilisée dans l'empilement piézoélectrique est attaquée et finit par se détacher, entraînant avec elle tous l'empilement [203]. Afin d'éviter ce problème, nous avons opté pour la gravure profonde du silicium en premier avant de procéder au dépôt l'empilement piézoélectrique. Pour l'élaboration de ces membranes, des substrats SOI (6") sont utilisés. Ces derniers ont pour épaisseurs :

- Si (100) (Bulk) : $500 \pm 25 \mu\text{m}$.
- SiO_2 (box) : $2 \mu\text{m}$.
- Si (Device layer) : $2 \mu\text{m}$.

Ces substrats SOI comprennent une couche de SiO_2 de $1 \mu\text{m}$ sur les deux faces. La figure 3.2 qui suit montre les étapes de réalisation de membranes en Si suspendues.

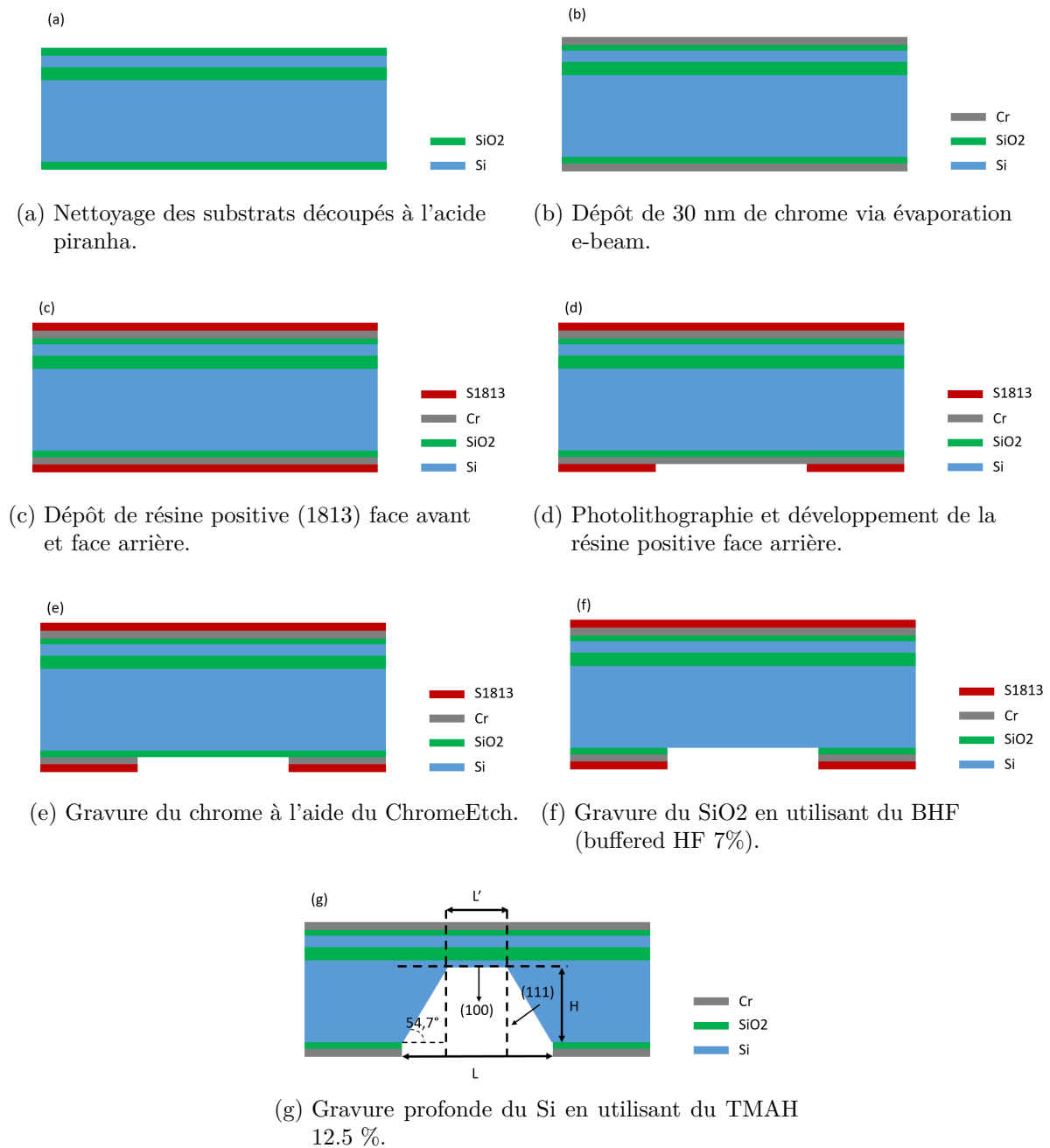


FIGURE 3.2 – Etapes de réalisation de membranes suspendues en silicium.

Avant de procéder à la gravure, les substrats de 6" sont découpés en petits substrats de 2 x 2 cm. Ces derniers sont nettoyés à l'acide piranha (Chapitre 2) pour éliminer toutes les impuretés présentes sur leur surface. Après, une couche de chrome de 30 nm servant de masque dur pour la gravure du silicium est déposée par évaporation e-beam sur les deux faces des substrats. Les paramètres de dépôts sont présentés dans le tableau 3.2.

Pression (mbar)	Puissance (W)	Vitesse de dépôt (nm/s)	Tension (KV)
1.4 e-7	0.19	0.17	9.3

TABLE 3.2 – Paramètres de dépôt de la couche de chrome via e-beam.

Malgré la présence d'oxyde qui peut être utilisé comme masque dur, l'utilisation d'une couche de chrome est justifiée par une meilleure protection des couches sous-jacentes lors de la gravure. L'épaisseur de chrome déposée de 30 nm est suffisante pour tenir près 10 heures dans la solution TMAH. Une résine positive photosensible S1813 est ensuite déposée et développée pour créer les motifs d'ouvertures souhaités. Une solution commerciale de ChromeEtch est ensuite utilisée pour graver les 30 nm de chrome (30 secondes environ). Les échantillons sont ensuite placés dans un récipient en téflon contenant une solution BOE (Buffred HF 7%) pendant 30 minutes afin de graver la couche d'oxyde SiO₂. Ensuite, ils sont soigneusement rincés et la résine est enlevée. Dans un bécher, une solution TMAH 25 % est ensuite diluée pour obtenir une solution 12.5% qui sera chauffée à 85 °C. Lorsque cette température est atteinte, les échantillons sont placés dans le bécher pendant 10 heures environ. Lorsque la gravure est terminée, les substrats sont soigneusement rincés, la couche de chrome est enlevée et les substrats nettoyés et séchés (Acétone + IPA). La vitesse de gravure du silicium mesurée est d'environ 0.8 µm/min.

Le silicium est un matériau possédant une structure cristalline dite 'diamant'. Ses atomes forment des cubes dont les faces présentent un atome en plus au centre.

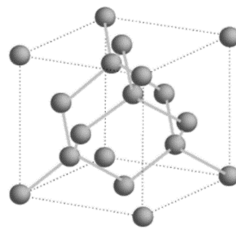


FIGURE 3.3 – Structure cristalline 'diamant' du silicium.

Nous savons que la direction cristallographique du silicium détermine la vitesse de gravure, ceci s'explique par le fait que chaque direction cristallographique dans le silicium présente une densité d'atomes différentes. Ainsi, des mesures ont permis de montrer que

la vitesse de gravure du Si dans la direction (100) était environ 100 fois plus rapide que celle suivant la direction (111) [204]. Comme le montre la figure 3.2, les membranes sont obtenues en gravant le silicium (bulk) en face arrière. La gravure est stoppée avant d'arriver à la couche d'oxyde enterré SiO₂, on laisse ainsi une couche environ 20 µm sur le silicium (bulk), ce qui nous permettra de réaliser l'empilement face avant sans risquer de casser les membranes. Lorsque l'empilement est réalisé, l'épaisseur restante du silicium (bulk) ou du moins une partie sera gravée par RIE pour libérer les membranes piézoélectriques.

En résumé, la gravure humide et son profil vont dépendre de l'orientation cristalline du Silicium. Ce point est très important car le profil de gravure se répercute directement sur la forme finale de la membrane après gravure. Dans certains cas, des motifs de compensations sont nécessaires pour ajuster les formes désirées.

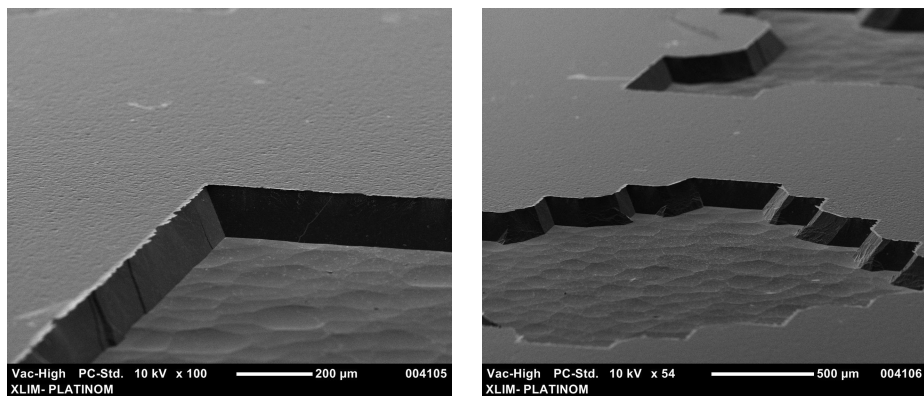
3.2.2.1 Profil de gravure

Ici, nous avons utilisé un substrat SOI à base de silicium orienté (100). Afin de connaître la dimension du masque à réaliser c-à-d. l'ouverture du masque correspondant à 'L' (figure 3.2-(g)), on utilise l'équation suivante :

$$L = \frac{2H}{\text{tg}(54.7)} + L' \quad (3.2)$$

Avec : H la profondeur à graver, L' la dimension de la membrane souhaitée et L l'ouverture du masque nécessaire pour obtenir une membrane de dimension 'L'.

La figure 3.4 montre un exemple de gravure de silicium obtenu en utilisant une solution TMAH 12.5%.



(a) Forme carrée du masque (angles concaves seulement).

(b) Forme en losange du masque (angles concaves et convexes).

FIGURE 3.4 – Images MEB de Gravures de silicium au TMAH 12.5% réalisées à XLIM.

La forme de l'ouverture du masque de gravure a toute son importance lors de la gravure, car comme nous le montre la figure 3.4-(a), un motif (ouverture) de forme carrée aboutie à une membrane de forme carrée. Un motif de forme particulière n'aboutit pas systématiquement à une membrane de la même forme (figure 3.4-(b)), cela dépendra essentiellement du type d'angles (concaves ou convexes) et de la forme de gravure (en profondeur ou en relief) comme nous le verrons par la suite. Ainsi, il est nécessaire d'introduire la notion de motifs de compensations en fonctions de la forme de gravure ainsi que du type d'angle en présence.

3.2.2.2 Motifs de compensations

Il existe deux formes de gravure possibles : soit le masque de gravure crée une ouverture dans la profondeur comme nous le verrons tout au long de cette étude, soit le masque de gravure crée des structures en relief. La figure 3.5 donne un exemple pour ces deux cas.

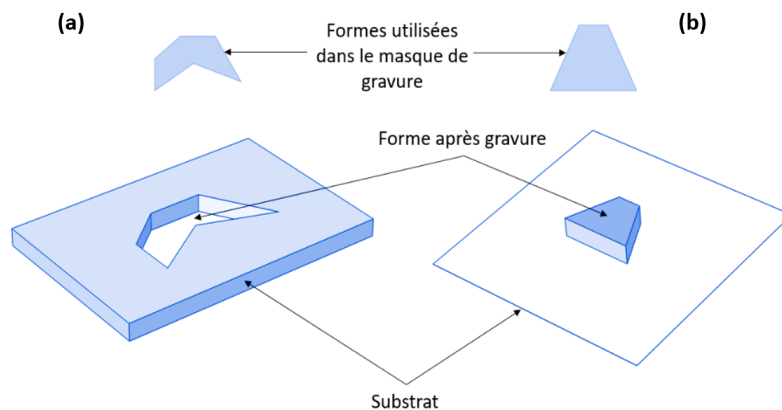


FIGURE 3.5 – Formes de gravures et types d'angles. (a) Gravure en profondeur. (b) Gravure en relief.

Dans la figure 3.5-(a), la forme utilisée dans le masque de gravure représente l'ouverture (partie à graver) à faire sur le substrat de silicium, dans ce cas on parle de gravure en profondeur, c'est par ailleurs ce type de forme de gravure qui sera considéré dans notre étude pour obtenir des membranes suspendues. Dans la figure 3.5-(b), la forme utilisée dans le masque représente la partie protégée du substrat, ceci implique que le silicium sera gravé partout sur cette zone. Dans ce cas, on obtient une forme finale en relief.

En ce qui concerne les angles concaves et convexes, le premier motif de la figure 3.5-(a) présente cinq angles concaves et un angle convexe alors que le masque de la figure 3.5-(b) présente quant à lui quatre angles convexes et aucun angle concaves. Ainsi, les angles concaves dans une gravure en profondeur représentent les angles à l'intérieur du masque alors que les angles convexes sont les angles à l'extérieur du masque. Dans les gravures

en relief, c'est l'inverse. Les angles convexes se trouvent à l'intérieur du masque alors que les angles concaves sont à l'extérieur. La figure 3.6 résume ce que l'on vient de dire.

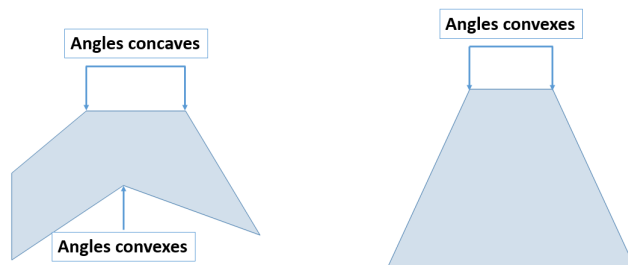


FIGURE 3.6 – Définition des angles concaves et convexes.

Les angles convexes ont la particularité de s'arrondir ou littéralement disparaître (comme nous le verrons dans notre cas) en fonction du temps de gravure, aboutissant à une structure différente de celle souhaitée. La cause de ceci est le phénomène d'« undercutting » introduit par la gravure humide anisotrope. Ce phénomène est le résultat de la présence de plans cristallins au niveau des angles convexes dont la gravure est rapide. En conclusion, Lors d'une gravure humide, son profil dépendra des orientations cristallines du silicium et la cinétique de gravure en fonction des motifs à réaliser. Par exemple, Fan et al. [205] ainsi que Pal et al. [206] ont démontré respectivement que les orientations (411) et (110) interviennent lors d'une gravure anisotrope du silicium (orientations à vitesse de gravure rapide). Donc, la maîtrise du phénomène d'« undercutting » est crucial. Pour cela, l'introduction de motifs dits de compensations permet de s'affranchir de ces problèmes et d'obtenir les structures souhaitées [207, 208, 209, 210]. La figure 3.7 qui suit montre un exemple de motifs de compensations introduits au niveau des angles convexes.

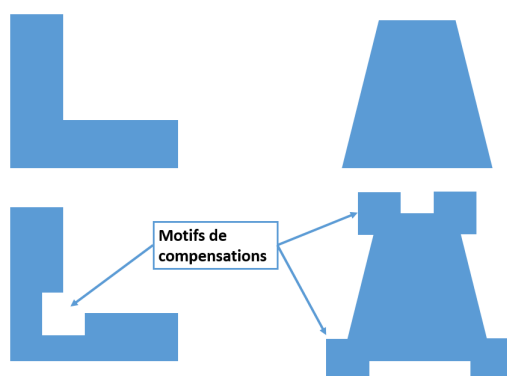


FIGURE 3.7 – Exemple de motifs de compensation. (a) Pour une gravure en profondeur. (b) Pour une gravure en relief.

La figure 3.8 montre l'image MEB d'un test réalisé à partir d'un masque de gravure en utilisant du TMAH 12,5%.

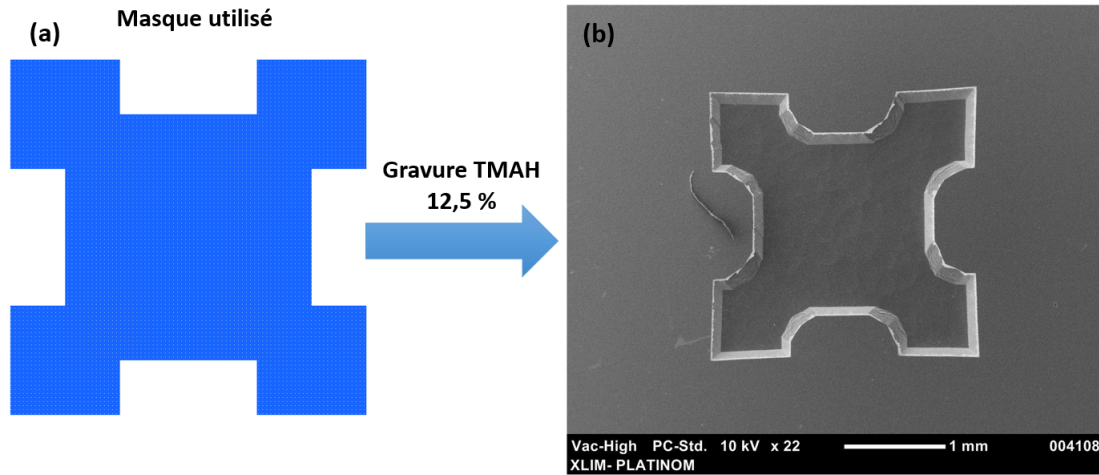


FIGURE 3.8 – Test de gravure sur Si (100) au TMAH 12,5 % avec une forme comportant des angles concaves et convexes sans motifs de compensation (a) Masque utilisé. (b) Image MEB après 4h de gravure.

La partie en bleu sur le masque de gravure représente l'ouverture effectuée sur le Si (100) (partie à graver), alors que toutes les autres parties représentent la partie masqué (dans notre cas un masque en chrome). Le résultat obtenu après 4 h de gravure est vérifié avec un MEB (figure 3.8-(b)). Ainsi, on peut constater à partir du résultat obtenu que les angles concaves restent droits alors que les angles convexes quant à eux se sont arrondis du fait du phénomène d'« undercutting », ce qui induit l'apparition de plans cristallins à vitesse de gravure rapide lors de la gravure au TMAH.

3.2.3 Fabrication des membranes en silicium

A la fin du Chapitre 2, des modélisations sous le logiciel Comsol Multiphysics nous ont permis d'aboutir à un design permettant de générer de fortes déflexions. Dans ces modélisations, nous avons considérés que nos membranes étaient ancrées au niveau des bras d'ancrage et nous avons supposé que toutes les autres parties étaient libres de tout mouvement. Néanmoins, ce design s'est avéré compliqué à réaliser car nécessitant un équipement de gravure DRIE dont nous ne disposons pas. Aussi, une compensation des contraintes résiduelles est nécessaire afin d'aboutir à des membranes libérées planes. Le design des membranes piézoélectriques à base de PZT choisi initialement a donc subi quelques modifications pour être adapté à la technologie de fabrication présenté dans ce

chapitre. Le nouveau design est présenté en figure 3.9.

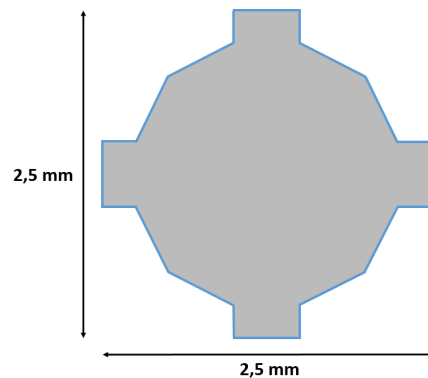


FIGURE 3.9 – Design choisi pour la réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT.

Les membranes font 2.5 x 2.5 mm et présentent un encastrement suivant leurs contours (en bleu figure 3.9). La forme des membranes présentée en figure 3.9 comporte 12 angles concaves et 8 angles convexes. Sur le design des masques, il est impératif de rajouter des motifs de compensations sur ces 8 angles convexes. Ainsi, plusieurs tests expérimentaux ont été menés afin d'identifier le dessin optimal des masques avec les motifs de compensations. Le masque retenu est présenté en figure 3.10.

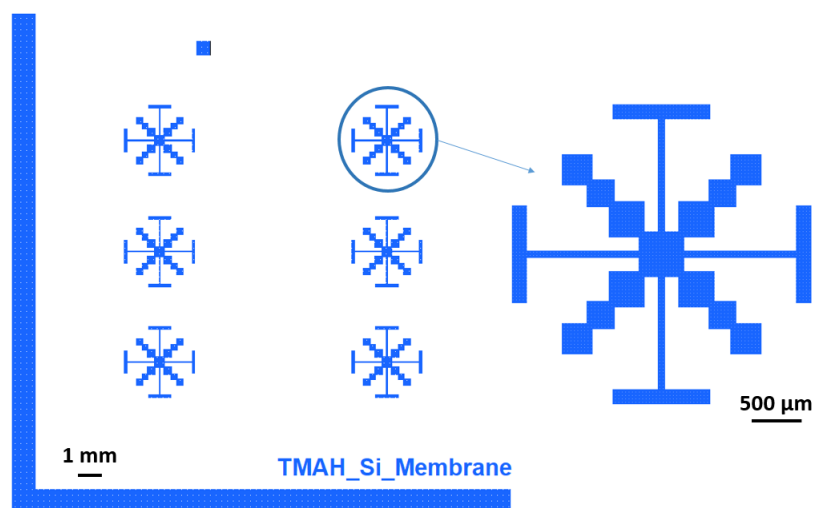


FIGURE 3.10 – Masque de gravure utilisé pour la fabrication de membranes suspendues en silicium.

Ces masques de gravures ont été réalisés à l'aide du logiciel Keysight Advanced Design System® et ont été fabriqués en utilisant la salle de développement des masques

disponible à XLIM. Par ailleurs, ces masques sont fabriqués de telle sorte que chaque substrat contienne 6 membranes (figure 3.10) et deux bandes rectangulaires (horizontale et verticale) ont été introduite explicitement dans le masque nous permettant d'aligner le substrat avec le masque pour la gravure profonde du silicium.

Le procédé de réalisation de membranes présenté précédemment (figure 3.2) est repris (gravure face arrière) et une solution de gravure TMAH 12,5 % a été utilisée à cet effet. Afin de vérifier la profondeur de gravure, nous avons utilisé un profilomètre mécanique Bruker® DektatXT. La figure 3.11 montre le profil et la profondeur de gravure obtenus après 9h30 de gravure.

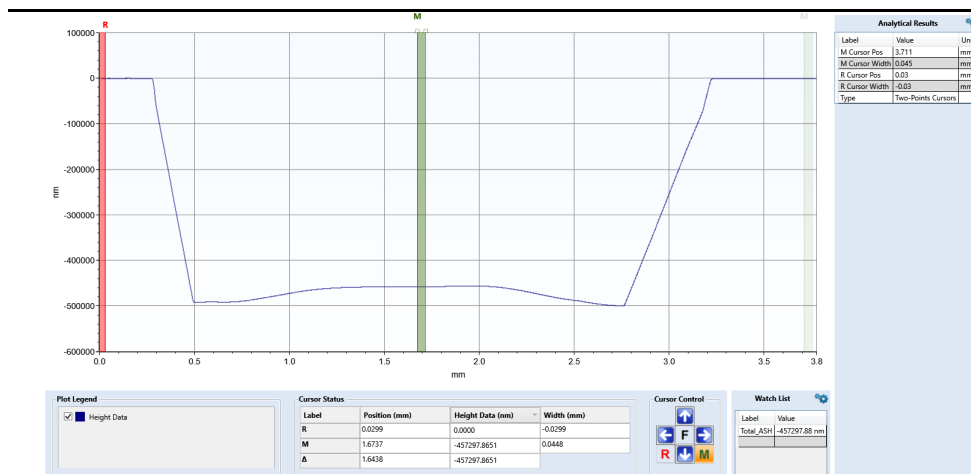


FIGURE 3.11 – Profil et profondeur de gravure obtenus sous profilomètre mécanique.

La profondeur de gravure mesurée est d'environ 500 µm, ce qui nous donne une épaisseur restante d'environ 20 µm (mesure des substrats environ 520 µm). En enlevant les oxydes et la couche de silicium (5 µm), la couche restante à graver par RIE après le dépôt du PZT et des électrodes inférieure et supérieure est d'environ 15 µm. Néanmoins, sur la figure 3.11 nous pouvons constater que nos membranes se courbent pour une gravure de 500 µm, cette courbure est dû à la contrainte résiduelle du SiO₂. Cette courbure commence à apparaitre à partir d'une gravure de 490 µm de profondeur, car jusqu'à une profondeur de 480 µm, aucune courbure n'a été décelée comme le montre la figure 3.12.

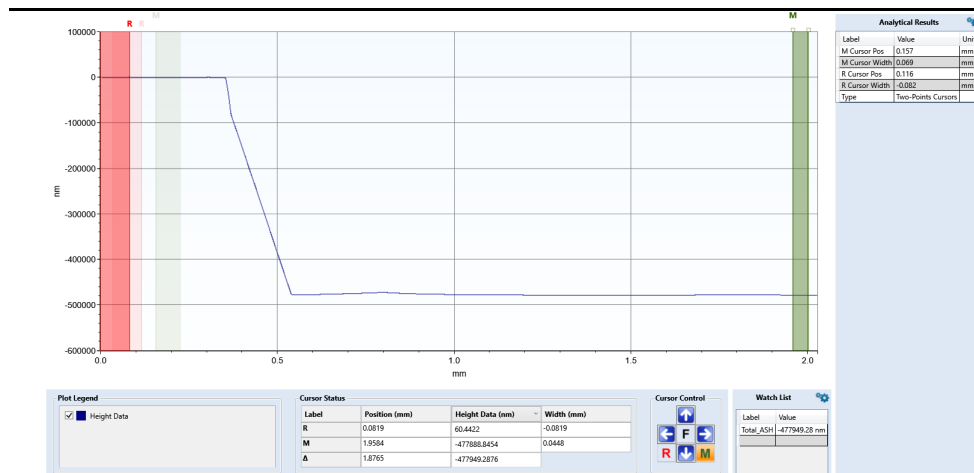


FIGURE 3.12 – Profil et profondeur après gravure de 480 µm de Si ne montrant aucune courbure de membranes.

Les images obtenues par MEB permettent de montrer les formes des membranes obtenues pour différents temps de gravures (figure 3.13).

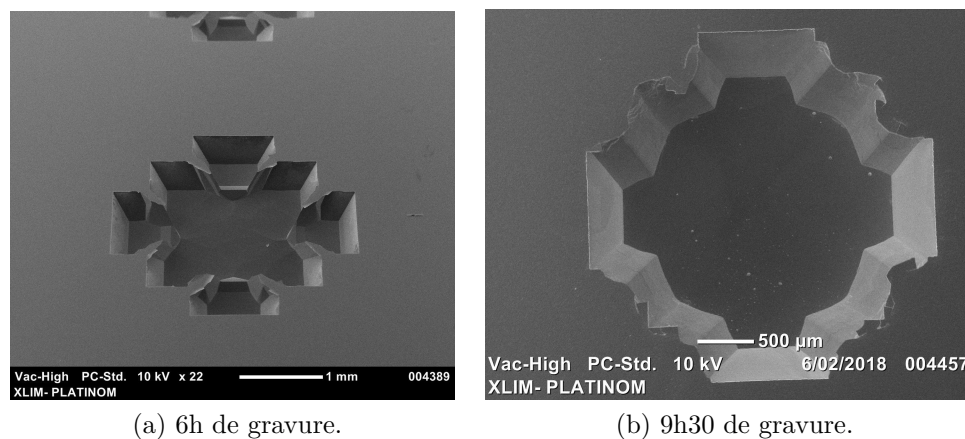


FIGURE 3.13 – Images MEB côté face arrière des membranes.

Après 6h de gravure, la profondeur de gravure mesurée est de 380 µm environ. On peut constater que les motifs de compensation introduits dans le masque de gravure (figure 3.10) ont permis de protéger les angles convexe de notre design contre le phénomène d'« undercutting » et sont toujours présents dans une moindre mesure après 6h de gravure. Ces motifs de compensation ont complètement disparu après 9h30 de gravure comme le montre la figure 3.13-(b) aboutissant à la forme de la membrane souhaitée.

Après la fin de la gravure profonde du silicium, les substrats sont plongés dans un b cher contenant du ChromeEtch pendant environ 30 secondes afin d'enlever la couche de Cr de 30 nm qui nous a servi de masque de gravure face arrière et de protection pour la face avant. Ils sont ensuite nettoyés avec deux bains d'acétones et un bain d'Alcool IPA pendant deux minutes chacun, avant d'être séchés et passé au Plasma O2 pendant deux minutes à 50 W.

3.2.4 Fabrication de l'empilement face avant

Après avoir effectué la gravure profonde du silicium, où nous avons réussi à obtenir la forme des membranes souhaitée en face arrière, nous allons maintenant procéder à l'élaboration de l'empilement face avant. La difficulté ici vient de l'alignement du masque de photolithographie face avant de la première couche de l'empilement ( lectrode inférieure Pt/Ti) avec les membranes face arrière en utilisant l'aligneur de masque Suss Microtech  MJB4. Pour ce type d'alignement, l'aligneur de masque MJB4 est équipé d'un système de lampes infrarouge. Cette lumière infrarouge est positionnée au niveau des membranes, ce qui permet à cette dernière de passer au niveau des membranes (zone peu épaisse), mais d'être bloquée sur les zones non grav es (zone épaisse qui correspond à l'épaisseur du substrat). A partir de là, les membranes peuvent être alignées avec le masque en face avant. La figure 3.14 montre un schéma descriptif du principe d'alignement cité ici.

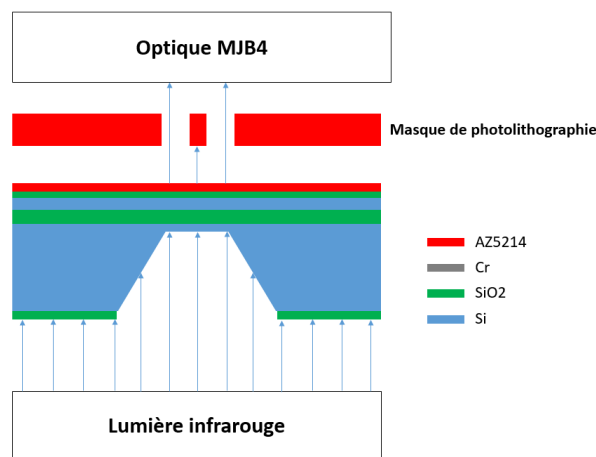


FIGURE 3.14 – Principe de l'alignement des membranes face arrière avec le masque face avant.

Les étapes de réalisation de l'empilement face avant sont présentées en figure 3.15 qui suit.

3 Réalisation de membranes piézoélectriques à base de PZT

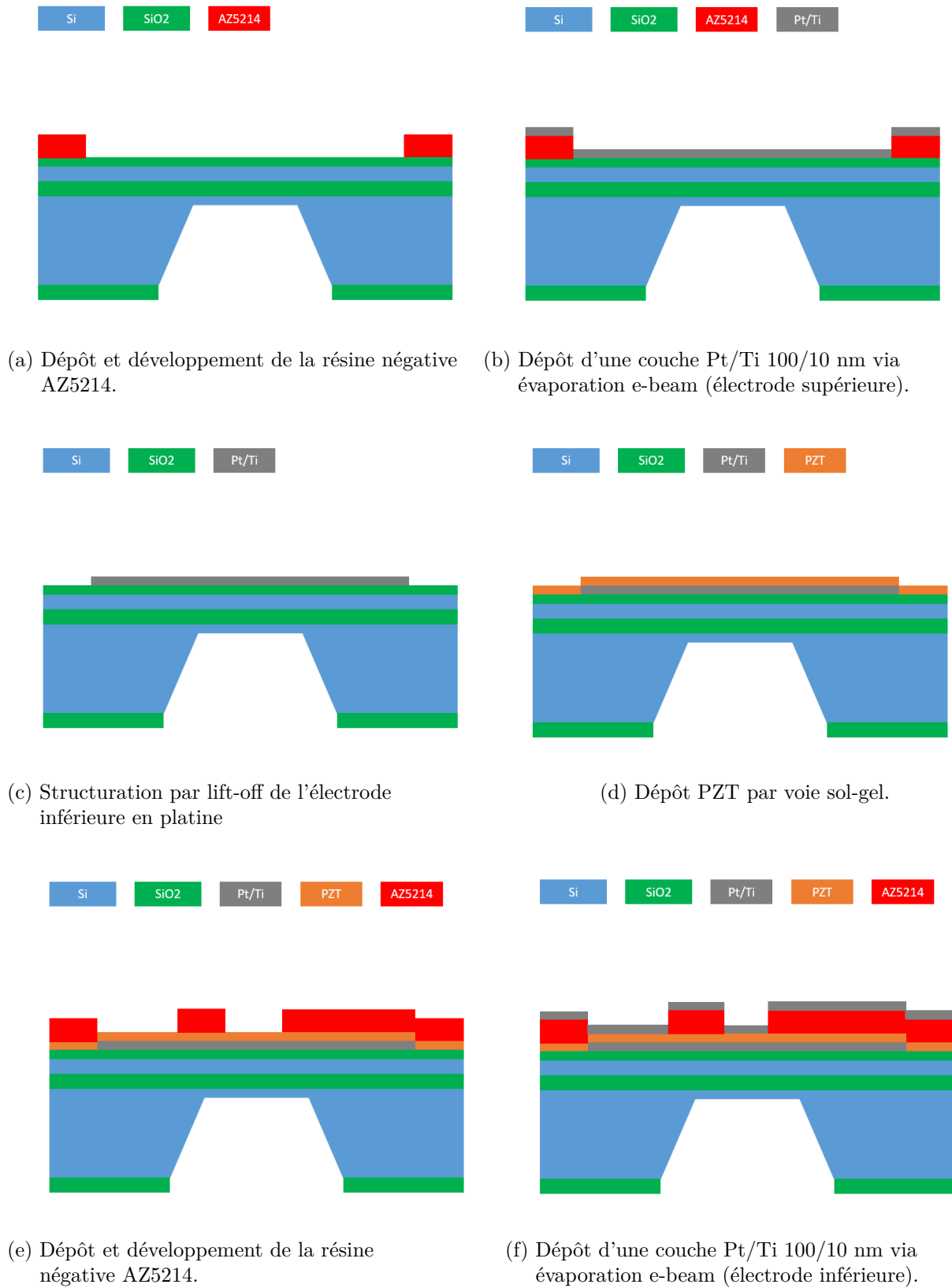
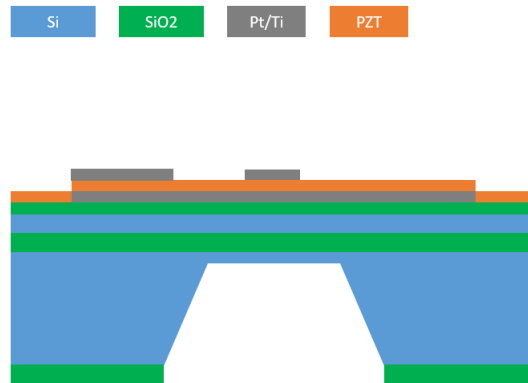


FIGURE 3.15 – Etapes de réalisation de l'empilement face avant (Partie I).



(g) Structuration par lift-off de l'électrode supérieure en platine.

FIGURE 3.15 – Etapes de réalisation de l'empilement face avant (Partie II).

Ainsi, la première étape consiste à déposer une résine négative AZ5214 à 4000 RPM, le substrat est mis ensuite sur une plaque chauffante à 105 °C pendant une minute. Les membranes face arrière sont ensuite alignées avec le masque en face avant et la résine est insolée pendant 3.5 secondes. Le substrat est remis sur une autre plaque chauffante à 120 °C pendant une minute avant de repasser sur l'aligneur de masque MJB pour une insolation totale (sans masque) du substrat pendant 20 secondes. La résine est développée à l'aide d'un développeur MF 26 sans dilution pendant 30 à 40 secondes, le développement est ensuite vérifié à l'aide d'un microscope optique. Cette étape terminée, les substrats sont ensuite placés dans l'e-beam pour le dépôt de l'électrode inférieure. Pour rappel, les paramètres de dépôt de la couche Pt/Ti ont été introduits en Chapitre 2 (tableau 2.2). Le dépôt de l'électrode inférieure effectué, les substrats sont placés dans un béccher contenant de l'acétone pour enlever la résine (lift-off Chapitre 2)). Six couches de PZT (6 dépôts, deux cristallisations) ont été déposées en reprenant les conditions de dépôts optimisées en Chapitre 2 (traitement thermique optimisé), l'épaisseur mesurée est d'environ 250 nm. Afin de vérifier l'orientation du PZT, un échantillon témoin est placé avec les nos substrats sur lequel on fera les mesures DRX (membranes fragiles). Le résultat obtenu des diffractogrammes est présenté en figure 3.16. Précisons par ailleurs que ces diffractogrammes ont été obtenus après avoir résolu quelques problèmes liés au dépôt de l'électrode inférieure en platine comme nous le verrons par la suite.

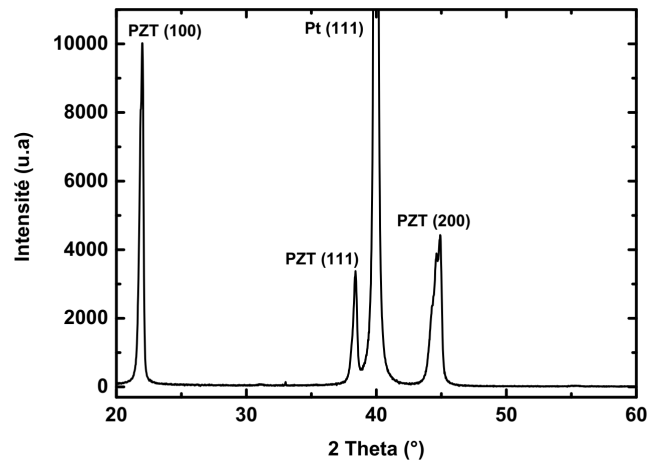


FIGURE 3.16 – Résultat DRX sur une couche PZT de 250 nm.

Le PZT présente donc bien une orientation préférentielle (100). Pour rappel, c'est cette orientation qu'on cherche à obtenir ici, vu que c'est cette orientation qui permet d'obtenir les meilleurs coefficients piézoélectriques pour les application actionneur (voir Chapitre 2) [84]. Enfin, la dernière étape consiste à déposer l'électrode supérieure en platine, cette dernière comme dans le cas de l'électrode inférieure est structurée par lift-off.

Afin d'outrepasser l'étape de gravure du PZT pour la prise de contact de l'électrode inférieure, nous avons procédé de la même manière que celle proposée dans le Chapitre 2 pour les mesures de capacités sur les structures MIM, à savoir que l'électrode supérieure est structurée de telle sorte à ce que le contact de la masse soit pris directement de cette dernière (voir figure 3.15-(g)).

Le design des masques de l'électrode supérieure et inférieure est présenté sur la figure 3.17.

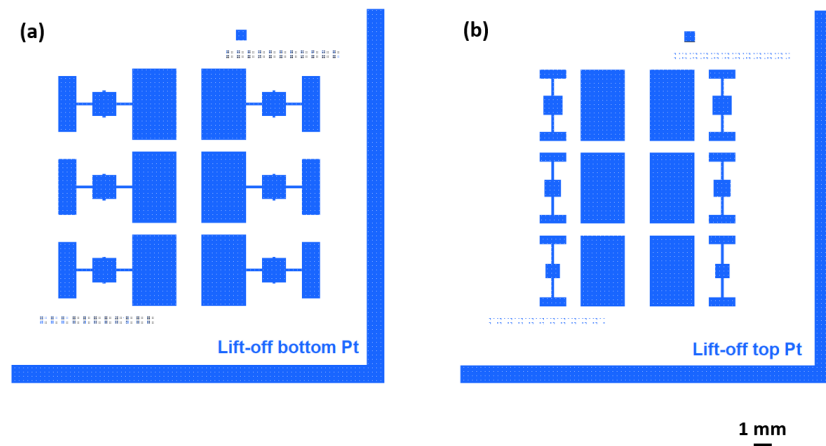


FIGURE 3.17 – Design des masques sous Keysight ADS. (a) Electrode inférieure. (b) Electrode supérieure

Les dimensions des électrodes supérieures n'ont pas été choisies par hasard, elles ont été simulées à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics®. Ainsi, la déformation en fonction du pourcentage de couverture de nos membranes par l'électrode supérieure a été tracé et le résultat est présenté en figure 3.18.

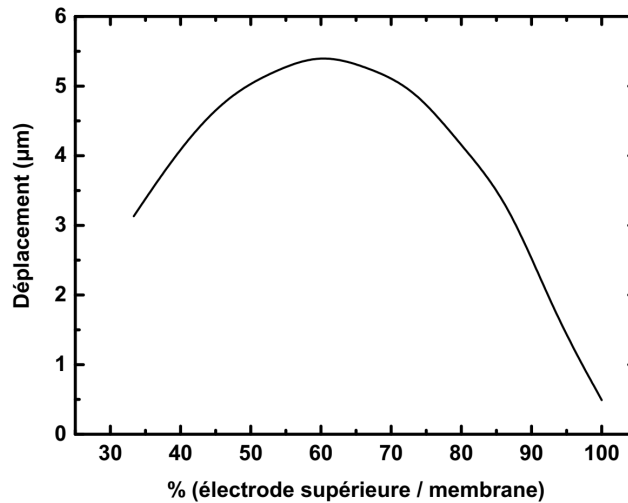


FIGURE 3.18 – Déformation en fonction du pourcentage de couverture membrane/électrode supérieure.

Nous pouvons constater ici que la déformation maximale de la membrane est obtenue pour une électrode supérieure représentant 60 % de la surface totale des membranes.

A partir de ces résultats, nous avons établi trois dimensions pour l'électrode supérieure

représentant respectivement 50 %, 60 % et 70 % de la surface totale de la membrane. Nous obtenons ainsi pour chaque substrat deux membranes avec chacune de ces trois dimensions.

3.2.4.1 Identification des paramètres influant sur l'empilement piézoélectrique

Lors de nos dépôts des électrodes en platine, nous avons constaté l'apparition de points noirs à la surface du platine. Ce problème est d'autant plus gênant dans le cas de l'électrode inférieure car si cette dernière présente des défauts à sa surface, l'empilement derrière sera forcément affecté comme le montre la figure 3.19.

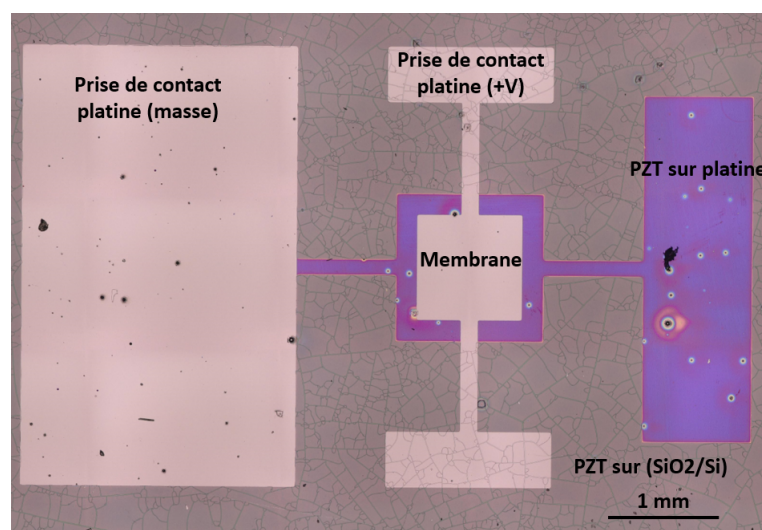


FIGURE 3.19 – Membrane piézoélectrique présentant des points noirs sur le platine.

Sur la figure 3.19, nous pouvons apercevoir ces points noirs sur la structure finale des membranes. Ici, nous avons constaté que ces points noirs étaient apparus initialement au niveau de l'électrode inférieure, affectant par conséquent tous l'empilement piézoélectrique qui vient derrière. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 2, le PZT déposé par voie sol-gel est très sensible à l'état de surface, ainsi la moindre imperfection ou défaut au niveau de la surface du platine affectera de manière systématique la qualité de la couche PZT. C'est ce qui s'est passé dans ce cas (PZT sur platine en violet). Le problème lié à ces points noirs est probablement dû à une contrainte importante dans le platine. Pour confirmer cette hypothèse, des tests ont été menés en utilisant un dépôt de platine via e-beam en deux temps. Nous nous sommes aperçus que le fait de déposer la couche de platine de 100 nm en deux temps sans casser le vide permettait d'obtenir un platine de meilleure qualité de surface. Le dépôt se fait de la manière suivante : la couche d'accroche de 10 nm de titane est d'abord déposée. Ensuite, on procède au dépôt d'une couche de

platine de 50 nm après quoi on laisse la cible (creuset) de dépôt refroidir environ 10 à 15 minutes. La cible de dépôt refroidie, on procède au dépôt de la deuxième couche de 50 nm.

Un autre problème que nous pouvons constater sur la figure 3.19 est que le PZT déposé sur une couche SiO₂/Si à tendance à présenter des craquelures. Ceci entraîne des problèmes de discontinuité sur l'électrode supérieure qui vient se déposer par-dessus du PZT.

Afin de vérifier le bon fonctionnement de nos membranes, nous avons décidé de faire des tests électriques simples (mesure de résistance) avant d'entamer des tests plus poussés. Ainsi, nous cherchons à voir s'il y a une discontinuité des électrodes supérieures ou bien si ces dernières sont tous simplement en court-circuit contact avec l'électrode inférieure au niveau des passages de marches. Cette mesure est faite en utilisant un multimètre sur lequel on vient brancher deux pointes, ces pointes sont placées ensuite sur le substrat et réglées à l'aide de micro-positionneurs. Les mesures de résistances sont effectuées entre le point A et C (pour vérifier le passage de marche) et entre le point A et B (pour vérifier que l'électrode supérieure n'est pas court-circuitée) que nous pouvons voir sur la figure 3.20.

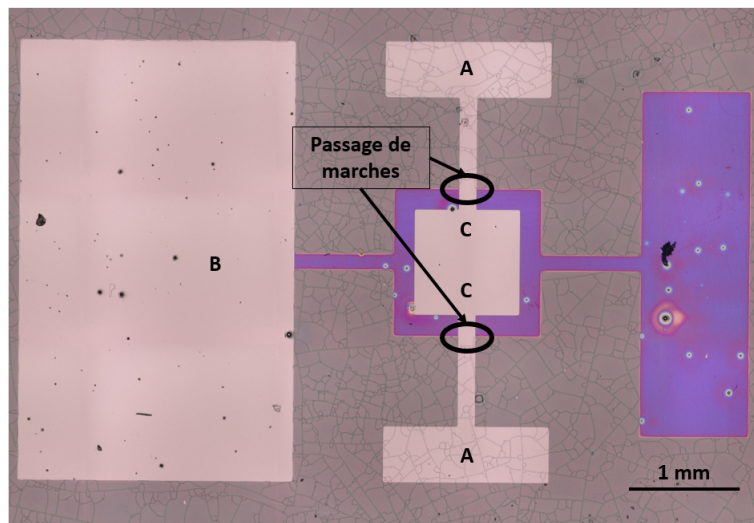


FIGURE 3.20 – Points de mesures de résistances sur les substrats.

Les mesures sur deux substrats (12 membranes piézoélectriques) ont toutes montrés la présence d'une résistance allant de 20 Ω à 120 Ω dans tous les cas de mesures (entre point A et B et entre points A et C). Ceci prouve que non seulement le passage de marche n'est pas bon mais aussi que l'électrode supérieure est court-circuitée avec l'électrode inférieure.

Afin de vérifier cela, nous avons décidé de passer les échantillons au MEB (figure 3.21).

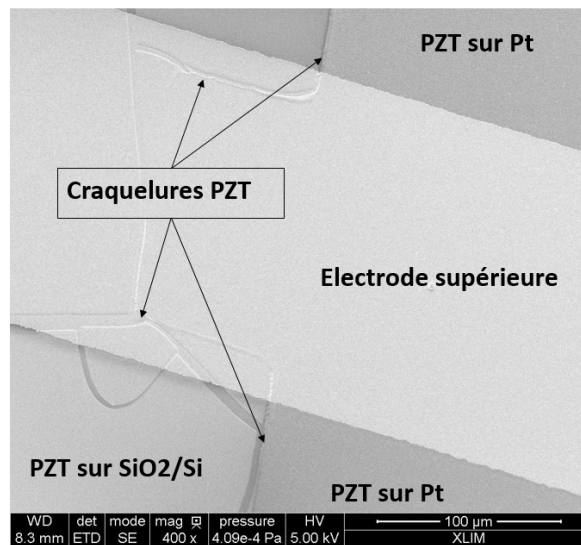


FIGURE 3.21 – image MEB de l'électrode supérieure en platine

L'image MEB sur la figure 3.21 montre la présence de craquelures sous l'électrode supérieure. Les craquelures se prolongeant le long de l'électrode inférieure (la frontière entre l'électrode inférieure et le SiO₂/Si) et le PZT ne recouvrant pas bien l'électrode inférieure sont probablement les sources de court-circuit rencontrés.

Pour corriger ce problème, nous avons dû repenser le design de notre masque. Afin de s'affranchir des problèmes de passage de marche, nous avons décidé modifier la structure de l'électrode inférieure afin que cette dernière recouvre entièrement la membrane.

3.2.4.2 Optimisation de l'empilement piézoélectrique

Nous proposons ici un nouveau design de l'empilement piézoélectrique afin d'éliminer les problèmes rencontrés précédemment. Les changements apportés concernent les designs des électrodes inférieure et supérieure. Les nouveaux masques sont présentés en figure 3.22.

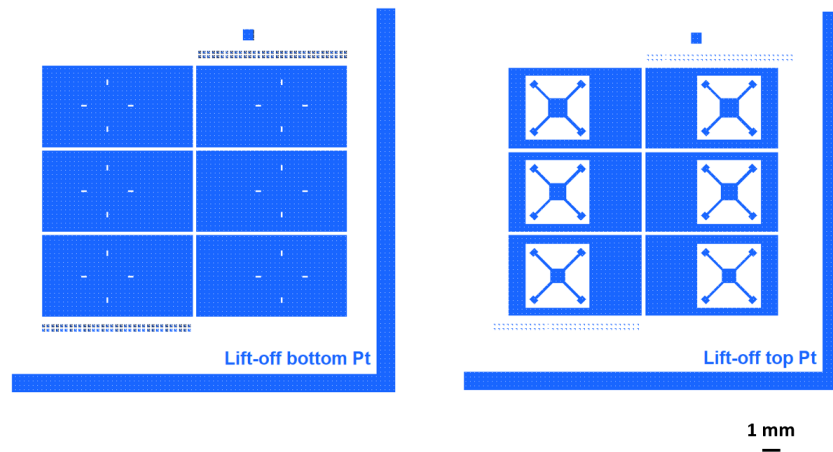


FIGURE 3.22 – Nouveau design des électrodes sous Keysight ADS. (a) Electrode inférieure. (b) Electrode supérieure.

Le nouveau design des électrodes inférieures comme nous l'avons dit auparavant présentent la particularité de recouvrir toute la surface des membranes tout en restant isolées les unes des autres. Les quatre encoches présentes sur la surface de chaque électrode inférieure ont été pensées pour nous permettre de nous aligner sur les membranes face-arrière. Les électrodes supérieures ont été ainsi repensées aussi en conséquence tout en s'affranchissant comme pour le premier masque (figure 3.17) de l'étape de gravure du PZT pour la prise de contact de l'électrode inférieure. Pour le '+' de l'alimentation nous avons déportés quatre plots sur lesquels viendront se poser nos pointes, pour ce qui est de la masse le contact est pris directement du grand rectangle entourant nos membranes. Les membranes obtenues sont représentées en figure 3.23.

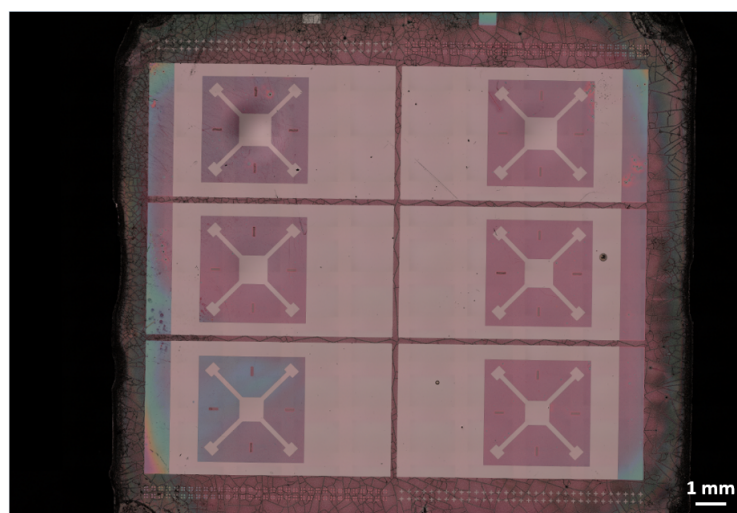


FIGURE 3.23 – Membranes piézoélectriques obtenues à partir des nouveaux masques.

Première constatation, absence de points noirs sur la surface du platine et ceci grâce à la solution présentée dans la partie précédente (dépôt en deux temps du platine). Un zoom sur une des membranes permet de mieux voir la différence entre le résultat sur les précédentes membranes et les nouvelles en terme de qualité de surface du platine (voir figure 3.24).

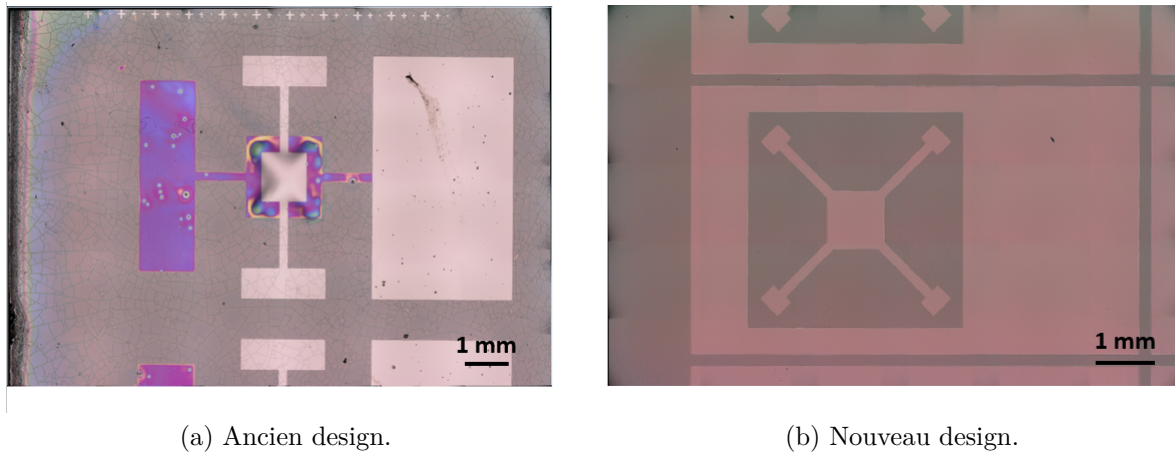


FIGURE 3.24 – Différence entre le premier design et le design amélioré.

Les mêmes tests de résistance que pour le premier design, en utilisant un multimètre branché à des pointes qui sont posées sur le substrats ont été menés sur les nouveaux designs. Nous avons pu ainsi constater que le multimètre était toujours en ‘OL : overload’ (grandes résistances) pour chacune des six membranes, ce qui signifie l’électrode supérieure est parfaitement isolée de l’électrode inférieure par le biais du PZT (absence de passage de marche comme dans le premier design).

3.3 Caractérisation électrique des membranes piézoélectrique réalisées

Avant d’effectuer les tests de mesures de fréquences de résonance par démodulation FM, nous avons procédé à des mesures de capacités en basses fréquence afin de vérifier si les membranes présentent bien un effet ferroélectrique. Pour cela, nous avons polarisé nos membranes avec un signal basse fréquence (fréquence 100 Hz et tension crête à crête 100 mV) avec une tension continue allant de 0 à 10 V en utilisant un banc de caractérisation d’impédance sous pointes. Nous avons par la suite entamé les mesures de fréquences de résonance par démodulation FM sur les membranes piézoélectriques. Ces

mesures effectuées, nous avons passé les échantillons à la gravure RIE pour la libération des membranes. La fréquence de résonance est ensuite remesurée et la variation de cette fréquence par rapport à celle avant gravure RIE nous permettra de dire que nos membranes présentent bien un caractère piézoélectrique. Ces résultats seront validés en procédant à des simulations sous Comsol Multiphysics®, ce qui nous permettra d'appuyer ces résultats expérimentaux et de faire ressortir les valeurs de déflexions que nous n'avons pas pu définir expérimentalement.

3.3.1 Variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation à basses fréquences

Le but de cette mesure est de vérifier le fonctionnement ferroélectrique de nos membranes piézoélectriques avant la mesure de fréquence de résonance par démodulation FM. Cette mesure est faite à l'aide d'un banc de caractérisation d'impédance sous pointes. Ce test a été effectué sur les membranes avec les différentes dimensions des électrodes supérieures (50%, 60% et 70% de la surface des membranes). Le résultat est présenté en figure 3.25 qui suit.

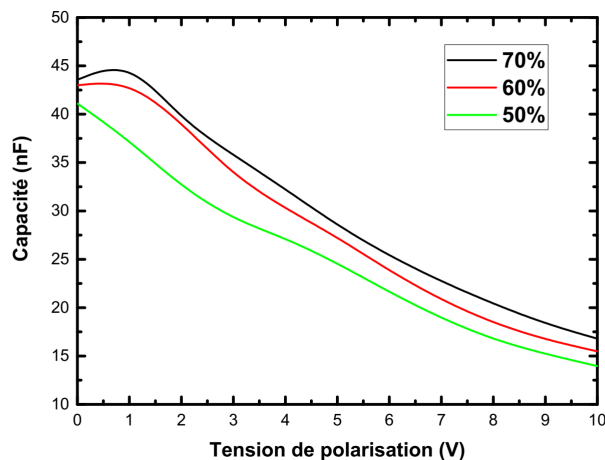


FIGURE 3.25 – Mesure de capacité en basses fréquence sur les membranes piézoélectriques pour différentes surfaces de l'électrode supérieure en platine.

Ce résultat montre la variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation. Pour les trois membranes mesurées, la capacité varie entre 43-45 nF à 0V jusqu'à 13-17 nF à 10 V. Ces mesures prouvent que les membranes piézoélectriques présentent bien un caractère ferroélectrique et que les mesures de fréquences de résonance par démodulation FM peuvent être entamées.

3.3.2 Fonctionnement des membranes piézoélectriques

Le meilleur moyen de caractériser nos membranes aurait été d'utiliser un interféromètre permettant de quantifier la déformation générée par la polarisation de nos membranes piézoélectriques. Ne disposant pas d'un tel équipement pour faire ces mesures, nous nous sommes tourné vers une autre solution consistant à mesurer la fréquence de résonance des membranes piézoélectriques par une technique de démodulation FM.

3.3.3 Mesure de fréquence de résonance par démodulation FM

La mesure de fréquence de résonance par démodulation FM est effectuée en appliquant l'entrée du composant un signal sinusoïdal basse fréquence modulé en fréquence autour de la fréquence recherchée. Ce signal est généré par un générateur basse fréquence (GBF) et modulé par un signal de référence provenant d'un amplificateur 'Lock-in' dont le but sera de détecter la faible réponse de nos membranes piézoélectriques. Ce signal excite le composant qui va entrer en vibration et on récupère en sortie un signal démodulé par le battement mécanique de la membrane piézoélectrique. Ce signal est par la suite amplifié et démodulé par l'amplificateur 'lock-in' par rapport à la fréquence modulante utilisée comme signal de référence [21]. A la fréquence de résonance, le signal démodulé présente un maximum d'amplitude et un déphasage, liés à une variation maximale de position au centre des membranes piézoélectriques que l'amplificateur 'lock-in' arrive à extraire du bruit de mesure. La figure 3.26 montre le principe de fonctionnement de ce montage. La mesure faite ici a été réalisé en choisissant une constante de temps de 100 ms avec une fréquence de modulation de 25 KHz pour la configuration du 'lock-in-.

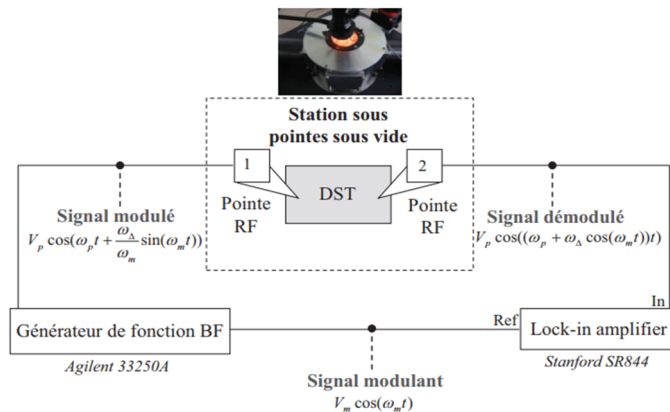


FIGURE 3.26 – Principe de fonctionnement du montage de mesure de fréquence de résonance par démodulation FM établi par A. Verger [21].

L'équipement utilisé pour faire cette mesure est un amplificateur 'Lock-In' Stanford

SR844, un générateur basse fréquence (GBF) Agilent 33220A, une interface GPIB-USB Agilent 82357B et le logiciel LabView permettant de commander le GBF.

Dans notre cas, à la différence du montage présenté en figure 3.26, les mesures sont effectuées sous air (pas d'enceinte sous vide). Le but ici est d'effectuer une mesure de la fréquence de résonance des membranes piézoélectriques, repasser en salle blanche pour la gravure RIE du Si Bulk restant (gravure progressive), revenir mesurer la nouvelle fréquence de résonance après gravure. Si cette dernière est différente de la première, alors on peut déduire que nos membranes piézoélectriques fonctionnent et la preuve que notre matériau PZT est bien piézoélectrique est ainsi établie.

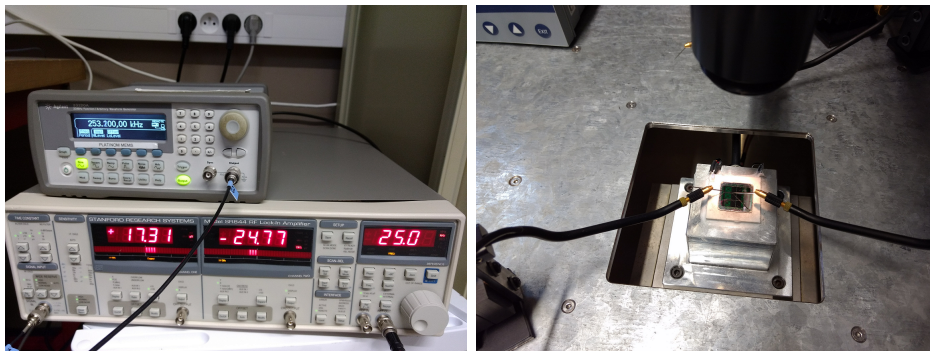


FIGURE 3.27 – Montage réalisé pour la mesure des fréquences de résonances des membranes piézoélectriques.

Le résultat de mesure de la fréquence de résonance pour les membranes piézoélectriques comportant une électrode supérieure recouvrant 70 % de la surface des membranes est présenté en figure 3.28 qui suit.

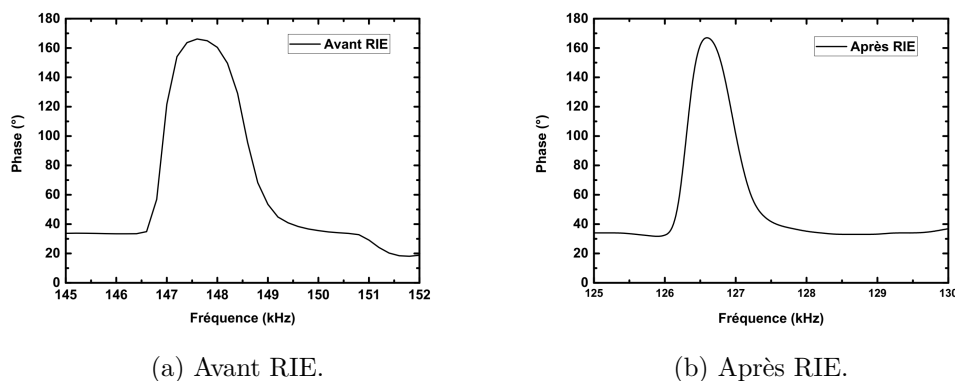


FIGURE 3.28 – Mesure de la fréquence de résonance par démodulation FM avant et après gravure RIE.

Le résultat présenté en figure 3.28 montre que la fréquence de résonance des membranes piézoélectriques correspondant à une électrode faisant 70% de la surface des membranes avant gravure RIE était de 148 kHz environ. Cette dernière chute à 127 kHz une des lorsque les membranes sont passées à la gravure RIE. Ce changement de fréquence de résonance est dû au changement d'épaisseur induit par la gravure RIE, qui fait passer le silicium Bulk restant de 15 μm à 11 μm après une gravure de 5 minutes (voir partie gravure RIE). Ces résultats ont été validés par simulation sous Comsol Multiphysics comme nous le verrons par la suite, mais avant nous allons introduire une brève présentation sur la gravure RIE et les paramètres utilisés à cet effet.

3.3.3.1 Gravure RIE

La gravure RIE dans notre étude est utilisée en complément de la gravure chimique profonde au TMAH du silicium. Cette gravure est effectuée en utilisant un bâti de gravure RIE « PLASSYS MG 200 ». Pour optimiser les paramètres de gravure, nous avons mené des tests sur des substrats SOI de 2 x 2 cm désoxydés. La gravure est effectuée sur la couche de silicium (device layer) de 2 μm , ce qui nous permet de mesurer le temps nécessaire pour arriver à la couche d'oxyde enterré (burried oxide). Les paramètres de dépôt retenus sont présentés dans le tableau 3.3 qui suit.

Puissance (W)	SF6 (sccm)	Temps de gravure
50	20	2 min et 30 s

TABLE 3.3 – Paramètre de gravure RIE du silicium.

Ainsi, avec ces conditions de gravure, 2 minutes et 30 secondes sont nécessaire pour venir à bout d'une couche de silicium de 2 μm .

3.3.3.2 Modélisation des fréquences propres sous Comsol Multiphysics

Chaque structure quel que soit sa forme présentant une masse et une élasticité possède indéniablement des fréquence propres de vibrations [22]. L'extraction de ces fréquences propre dans notre cas se fait par le biais du logiciel Comsol Multiphysics, Théoriquement, le comportement de nos membranes piézoélectriques peut être assimilé à une plaque circulaire encastrée sur tous son contour et plate comme l'a montré R. D. Blevins dans son livre (tableau 11-1, cas 03) [22]. Ainsi les fréquences de chaque mode de vibration peuvent être calculées en utilisant la relation :

$$f_{ij} = \frac{\lambda_{ij}}{2\pi a^2} \left(\frac{Eh^3}{12\gamma(1-\nu^2)} \right) \quad (3.3)$$

La fréquence pour chaque mode de vibration fait intervenir les paramètres :

- a : rayon de la plaque
- E : module de Young
- h : l'épaisseur de la plaque
- ν : coefficient de Poisson
- γ : masse surfacique
- λ_{ij} : paramètre fréquentiel dont les valeurs sont définies dans le cas d'une plaque circulaire encastrée et plane dans le tableau 11-1 du livre de R. D. Blevins [22].

Les coefficients i et j permettent d'identifier le mode et la déformée de la plaque, ou i représente le nombre de diamètres nodaux alors que le j représente le nombre de cercles nodaux. Un exemple mieux cerner cette notion de diamètre et cercles nodaux est présenté en figure 3.29 qui suit.

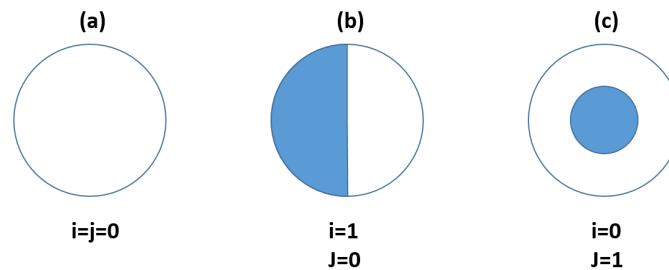


FIGURE 3.29 – Identification des modes de vibrations grâce aux coefficients i et j avec (a) $\lambda_{00}=10.22$. (a) $\lambda_{10}=21.26$. (a) $\lambda_{01}=39.77$. [22, 23].

Pour illustrer l'impact de la forme de la plaque sur les modes de vibrations, Fantuzzi et al. [24] ont utilisé une technique dite GDQFEM pour Generalized Differential Quadrature Finite Element Method pour identifier les modes de vibrations pour plusieurs formes. Un exemple permettant de montrer la différence entre les trois premiers modes de vibrations d'une forme circulaire et carrée est présenté en figure 3.30.

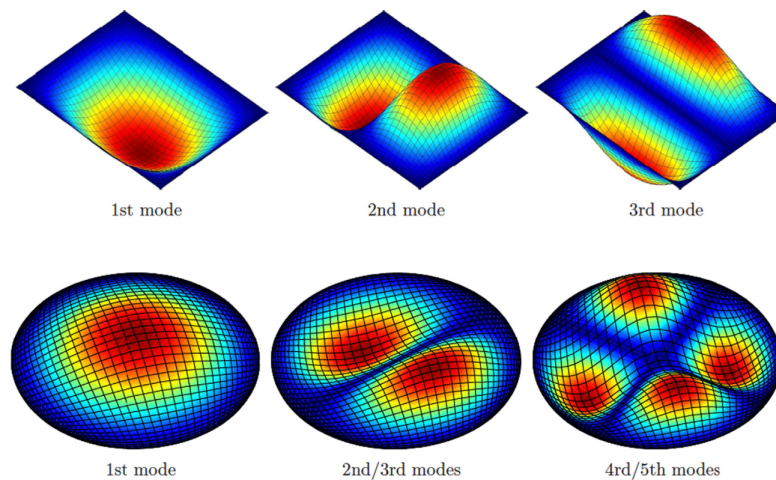


FIGURE 3.30 – Modes de vibrations dans le cas d’une forme carrée ou circulaire de la plaque [24].

Dans notre cas, afin de valider les résultats expérimentaux des mesures de fréquence de résonances, nous avons entrepris des modélisations sous Comsol Multiphysics. Ces modélisations sont effectuées en utilisant un modèles 3D/MEMS/dispositifs piézoélectriques avec une étude en fréquence propre. Le design est présenté en figure 3.31 qui suit.

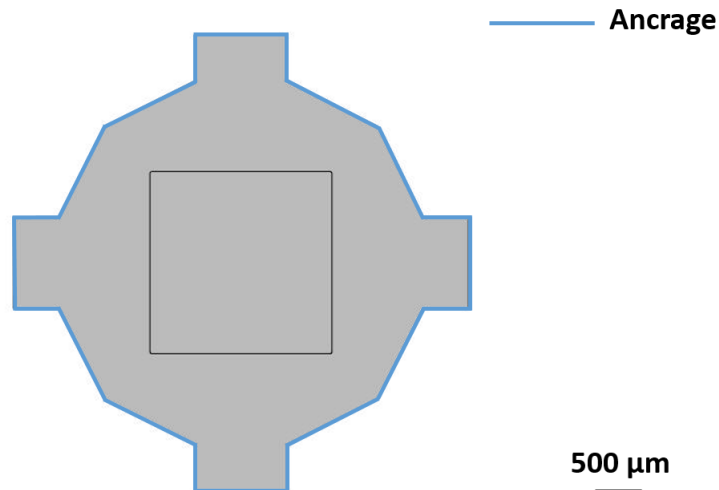


FIGURE 3.31 – Design utilisé dans les modélisations sous Comsol Multiphysics.

Comme nous l’avions évoqué précédemment, ce design a été repensé en fonction des contraintes technologiques liées à la réalisation de nos membranes piézoélectriques. Contrairement au design proposé dans le Chapitre 2, l’ancrage des membranes est sur toute la structure (en bleu sur la figure 3.31). L’empilement utilisé en simulation est présenté dans la figure 3.32.

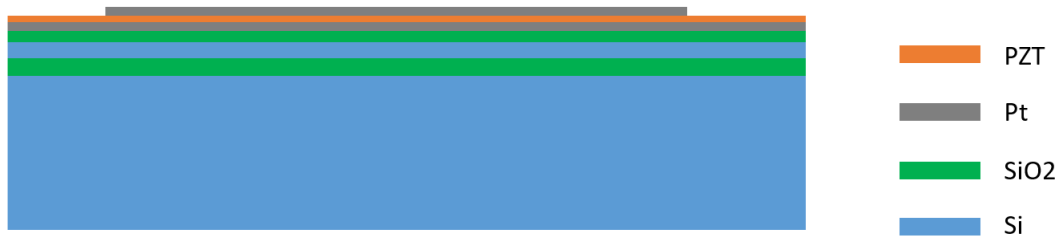


FIGURE 3.32 – Empilement utilisé dans les modélisations sous Comsol Multiphysics.

En ce qui concerne les épaisseurs des matériaux utilisés, elles sont présentées dans le tableau 3.4 qui suit et les propriétés des différents matériaux présentés dans la partie modélisation du Chapitre 2 ont été reprises.

Matériau	Avant gravure RIE	Après gravure RIE
Silicium (bulk)	16 μm	12.5 μm
SiO ₂ (oxyde enterré)	2 μm	2 μm
Silicium (device layer)	2 μm	2 μm
SiO ₂	1 μm	1 μm
Platine (électrode supérieure et inférieure)	100 nm	100 nm
PZT	240 nm	240 nm

TABLE 3.4 – Epaisseurs utilisées dans les modélisation Comsol Multiphysics.

A partir de ce design, nous sommes parvenus à extraire 6 modes de résonance propres aux membranes dans le cas des épaisseurs de silicium Bulk avant et après gravure RIE. Les modes de vibrations extraits en simulations sont présentés dans le tableau 3.5 qui suit.

Mode de vibration	Avant gravure RIE	Après gravure RIE
1	71.046 kHz	60.168 kHz
2	147.56 kHz (1)	125.08 kHz (1)
3	147.56 kHz (2)	125.08 kHz (2)
4	235.13 kHz	199.65 kHz
5	247.93 kHz	210.23 kHz
6	275.06 kHz	233.5 kHz

TABLE 3.5 – Modes de vibrations identifiés à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics.

Dans notre cas, nous sommes parvenus à extraire un seul mode de vibration expérimentalement qui correspond au mode 2 et 3 extrait en simulations. Ces modes de vibrations

sont présentés en figure 3.33.

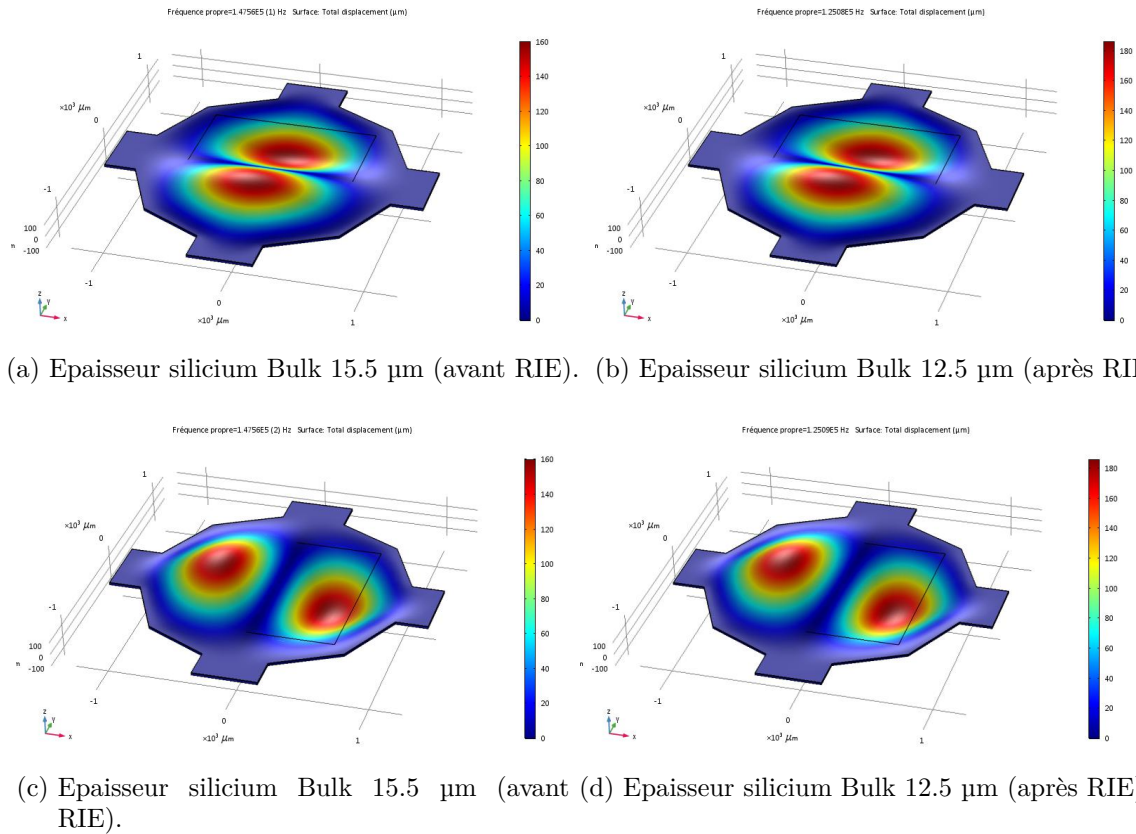


FIGURE 3.33 – Modes de résonances obtenus sous Comsol Multiphysics.

Ces résultats confortent les résultats expérimentaux obtenus pour les différentes épaisseurs des membranes correspondant aux épaisseurs du silicium Bulk avant et après RIE. On constate par ailleurs que la déformation maximale générée avant la gravure RIE est de 160 μm alors qu'après gravure RIE elle est de 185 μm . En se plaçant sur étude des fréquences propres d'une membrane typique de celle étudié en Chapitre 2, nous pouvons atteindre des déflexions de l'ordre du millimètre, deux ordres de grandeur supérieures par rapport à la déflexion statique (25 μm pour les designs étudiés). Néanmoins, le mode de résonance des fréquences propres reste le seul mode de que nous sommes parvenue à identifier expérimentalement. Une optimisation des conditions de mesures et de calibrations expérimentale pourrait éventuellement permettre d'extraire plus de modes de résonances pratiquement. Par ailleurs, ce résultat nous permet de dire que nos membranes présentent bien un effet piézoélectrique et permettent de générer d'importantes déformations en mode dynamique.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des membranes piézoélectriques à base de PZT. Nous avons tout d'abord commencé par explorer les différentes techniques de gravure du silicium. Pour la réalisation de nos membranes, nous avons opté pour un couplage entre une gravure humide profonde au TMAH et une gravure sèche RIE pour la libération des membranes en face arrière. Le profil de gravure obtenue par la gravure au TMAH dépend du design souhaité (angles concaves et convexes). Dans cette étude, la présence d'angles convexes dans nos designs a nécessité l'introduction de motifs de compensation qui permettent de compenser le phénomène d'undercutting apparaissant lors de la gravure au TMAH. L'empilement face avant a été ensuite réalisé en face avant en alignant les membranes en silicium avec le masque de photolithographie face avant. Le design des membranes a été ensuite optimisé à partir des premiers designs de membranes. Les membranes piézoélectriques ont été caractérisées électriquement en utilisant un impédance-mètre (basses fréquences). Ceci nous a permis de vérifier la variation de la capacité en fonction de la fréquence et de la tension de polarisation et donc de vérifier le caractère ferroélectrique de nos membranes. Des mesures de fréquence de résonances par démodulation FM en utilisant un amplificateur 'Lock-In'. A partir de ces fréquences de résonance et en utilisant Comsol Multiphysics®, nous avons pu extraire la déformation générée par nos membranes piézoélectriques, ce qui nous a permis de quantifier cette dernière et donc de prouver le caractère actionneur piézoélectrique à large déflexion de nos membranes piézoélectriques.

Conclusions et perspectives

Porté par un intérêt et une curiosité accrue envers les MEMS et leurs applications, ce travail de thèse avait pour but de développer un micro-actionneur piézoélectrique à base de PZT permettant de générer d'importantes déflexions. Dans le chapitre I, Le marché des MEMS a été dans un premier temps présenté. Nous avons ensuite passé en revue les différentes techniques d'actionnement et nous avons conclu que l'actionnement piézoélectrique était le plus à même de nous faire atteindre nos objectifs. Le choix du matériau PZT pour l'actionnement de notre micro-actionneur n'est pas systématique, ce dernier a été confronté aux autres matériaux piézoélectriques tels que le ZnO, AlN et d'autres matériaux émergeant. Le PZT reste un matériau de choix pour l'actionnement nécessitant de grandes déflexions avec une faible tension d'actionnement. Ceci est rendu possible grâce à ses excellents coefficients piézoélectriques. La structure et les propriétés du PZT ont ensuite été présentés.

Dans ce travail, l'objectif était l'élaboration et la caractérisation de nos couches minces piézoélectriques à base de PZT. Nous avons dans un premier temps commencé par définir l'empilement en choisissant chaque matériau composant ce dernier. Ainsi, le PZT est déposée sur un substrat de silicium comportant une couche barrière de diffusion (SiO₂), une couche d'accroche (Ti) et l'électrode inférieure (Pt). Les tests menés sur plusieurs types de matériaux (Pt, Ru, Mo, Si) ont permis de démontrer que le Pt était le matériau adéquat pour la cristallisation du PZT. Le Molybdène et le Ruthénium ont été déposés par pulvérisation cathodique. La technique de dépôt évaporation par faisceau d'électron (e-beam) a été utilisée pour le dépôt du titane et platine. Deux types de substrats de platine ont été utilisés pour le dépôt du PZT, le premier n'ayant subi aucun traitement thermique post-dépôt, le deuxième a été recuit à 450 °C pendant 60 minutes sous air. La qualité du Pt a été vérifiée en passant les échantillons à l'AFM. Une différence de rugosité (RMS) a été constatée passant de 2.4 nm à 2.7 nm respectivement pour le Pt non recuit et le Pt recuit, ainsi qu'une variation de la taille moyenne des grains a été constatée. Le procédé de dépôt du PZT par voie sol-gel a été ensuite présenté. Nous avons ainsi pu constater en utilisant la caractérisation par diffraction des rayons X (XRD) que la tendance pour le PZT était l'orientation (100) pour le Pt non recuit alors qu'elle était de (111) pour

le Pt recuit à 450 °C, même si les diffractogrammes ne montrait pas une orientation préférentielle notable, essentiellement pour l'orientation (100). Nous avons par la suite apporté une optimisation au procédé sol-gel qui concerne le traitement thermique dans l'étape de séchage et de calcination. Cette optimisation consistant à réaliser une montée progressive de la température nous a permis d'aboutir à un PZT orienté préférentiellement (100) pour le platine non recuit et (111) pour le platine recuit à 450 °C. En complément de ces résultats, des caractérisations par spectroscopie Raman ont été menées. Nous avons pu ainsi extraire les modes de vibrations correspondant à la phase morphotropique du PZT, ce qui permet de montrer que notre PZT est bien structuré. La vérification de la taille des grains et de la densité des films a été vérifiée au microscope électronique à balayage (MEB). La taille moyenne des grains mesurée pour l'orientation (100) est de 300 nm alors qu'elle est d'environ 1 µm pour l'orientation (111). La taille des grains pour l'orientation (100) est comparable à la littérature alors que pour l'orientation (111) ils sont plus grand. L'explication la plus plausible est que la taille de grains supérieure dans l'orientation (111) est due au fait que les sites de nucléation ont le temps de stabiliser thermodynamiquement du fait de l'utilisation de four conventionnel. Le caractère ferroélectrique de nos couches minces PZT a été vérifié en réalisant des structures MIM. En utilisant un analyseur de réseau vectoriel, nous avons pu montrer la variation de la capacité en fonction la fréquence et de la tension de polarisation. A partir de ces valeurs de capacités, nous avons pu extraire la permittivité relative qui varient respectivement de 600 à 200 pour l'orientation (100) et de 800 à 250 pour l'orientation (111) et ce en haute fréquences. Des modélisations par le logiciel Comsol Multiphysics ont été réalisées. Pour cela, un design se basant sur une application de code de Braille a été proposé. Ce design est constitué d'un cercle de 1.5 mm supporté par des bras d'ancrage faisant 500 x L0 (largeur variable) dont les dimensions et le nombre ont été optimisés. Ce design a permis de démontrer qu'une déflexion d'environ 25 µm pouvait être générée en mode statique en utilisant un cercle comportant quatre bras d'ancrage de 500 x 100 µm. L'influence du coefficient piézoélectrique d_{31} a été modélisée aussi aboutissant à une variation de 25 % de la déflexion pour une variation de la valeur du d_{31} de -100 à -200 pm/V.

D'un point vue réalisation technologique, nous avons développé un nouveau procédé de réalisation des membranes piézoélectriques au laboratoire XLIM. OÙ, en l'absence d'équipement de gravure DRIE, une combinaison gravure humide au TMAH et gravure sèche RIE ont été combiné pour libérer l'empilement de l'actionneur piézoélectrique. Nous avons ainsi commencé par une gravure profonde du silicium au TMAH 12.5 % en face arrière. Cette gravure est effectuée avant la réalisation de l'empilement piézoélectrique sur la face avant. Le silicium est gravé jusqu'à atteindre environ 500 µm. Ainsi, nous avons démontré qu'une couche d'environ 20 µm est nécessaire afin de procéder au dépôt de l'empilement face avant sans la cassure des membranes. Deux designs pour les masques

de l'empilement face avant ont été réalisés. Sur le premier design, des discontinuités de l'électrode supérieure ainsi que des court-circuit entre l'électrode supérieure et inférieure (passage de marche) ont été relevés. Des problèmes de points noirs sur le platine ont été rencontrés. Cette défaillance a été évitée par un dépôt en deux temps de la couche de 100 nm de platine. Le deuxième design a permis de pallier les problèmes de court-circuit du premier design. Dans ce design, trois dimensions de l'électrode supérieure représentant respectivement 50, 60 et 70 % de la surface des membranes ont été fabriquées. Des mesures de capacité basses fréquence ont été ensuite effectués et ont permis de vérifier la variation de la capacité en fonction de la tension de polarisation à basses fréquences. Ensuite, des mesures de fréquence de résonance en utilisant un montage à base d'amplificateur 'Lock-in' ont été menées. Les premières mesures, c'est-à-dire avant la gravure RIE, ont permis de montrer une fréquence de résonance des membranes à 148 kHz. Après gravure RIE, cette fréquence a varié et est passée à 127 kHz. Ceci prouve que les membranes fonctionnent parfaitement et par conséquent que ces dernières présentent bien un effet piézoélectrique. Enfin des modélisations visant à valider ces résultats expérimentaux ont été menées. Ceci a permis de montrer que ces fréquences étaient relativement comparables à celles extraites pratiquement avec des déflexions pouvant atteindre des centaines de microns en mode fréquence propre. Alors que le mode de test de déflexion en statique donne des déformations de quelques dizaines de micros comme cela est démontré en modélisation sous Comsol Multiphysics.

En perspective, l'élaboration de couches piézoélectriques à base de PZT présentée dans ce travail peut être améliorée. Cette amélioration passe par une meilleure maîtrise des contraintes, principalement des couches sous-jacentes comme le platine et ce en introduisant des techniques de maîtrise de contraintes. Le traitement thermique du PZT peut lui aussi être optimisé en introduisant des caractérisations par DSC et ATG. D'un point de vue technologique, nous avons pu atteindre des caractéristiques du matériau piézoélectrique en s'affranchissant d'un traitement thermique RTA et de gravure profonde DRIE. Sachant que l'utilisation d'une DRIE permettra de proposer des designs avec des encastres réduits et optimisés permettant de générer de plus en plus de déflexions.

En terme d'intégration applicative, ce projet a permis de développer un procédé générique qui peut être assemblé pour une application de lecture de code de Braille, ou de générer de grande pressions pour des micro-pompes micro-fluidiques par exemple pour l'injection rapide de médicaments avec des faibles tensions d'actionnement.

Une autre perspective en vue, le développement de micro-actionneurs à base d'autres matériaux piézoélectriques émergent. Cette perspective est accentuée par le durcissement des réglementations internationales sur l'utilisation de plomb avec la directive européenne RoHS. Dans ce cadre, des collaborations avec des chimistes pour la synthèse de solutions piézoélectriques à partir de précurseurs sont à envisager. Actuellement, plusieurs spécia-

listes dans le domaine développent des couches minces à base de matériaux comme le KNbO_3 et BaTiO_3 .

Bibliographie

- [1] “illus_mems_market_yole_june2016.jpg (Image JPEG, 3482 × 2250 pixels) - Redimensionnée (29%).”
- [2] S.-B. Kim, H. Park, S.-H. Kim, H. C. Wickle, J.-H. Park, and D.-J. Kim, “Comparison of MEMS PZT Cantilevers Based on d_{31} and d_{33} Modes for Vibration Energy Harvesting,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 22, pp. 26–33, Feb. 2013.
- [3] M. H. Malakooti and H. A. Sodano, “Piezoelectric energy harvesting through shear mode operation,” *Smart Materials and Structures*, vol. 24, p. 055005, May 2015.
- [4] A. Arevalo and I. G. Foulds, “Parametric Study of Polyimide – Lead Zirconate Titanate Thin Film Cantilevers for Transducer Applications,” pp. 1–5, 2013.
- [5] “Oxyde de zinc.” <https://fr.wikipedia.org/wiki/Oxydedezinc>, July 2018.
- [6] M. Cuff, *Micro-actionneurs piézoélectriques*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011.
- [7] E. Defaÿ, *Élaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ sur silicium pour applications aux microsystèmes*. PhD thesis, 1999.
- [8] M. J. Haun, E. Furman, S. J. Jang, and L. E. Cross, “Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid solution system, part V : Theoretical calculations,” *Ferroelectrics*, vol. 99, pp. 63–86, Nov. 1989.
- [9] X.-h. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, “Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconate titanate near the morphotropic phase boundary,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 2421–2423, May 1998.
- [10] J. Ouyang, R. Ramesh, and A. L. Roytburd, “Intrinsic effective piezoelectric coefficient $e_{31,f}$ for ferroelectric thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 152901, Apr. 2005.
- [11] E. M. Alkoy, S. Alkoy, and T. Shiosaki, “The effect of crystallographic orientation and solution aging on the electrical properties of sol–gel derived Pb(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O₃ thin films,” *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1455–1462, Dec. 2007.

- [12] D. V. Taylor and D. Damjanovic, “Piezoelectric properties of rhombohedral Pb(Zr, Ti)O₃ thin films with (100), (111), and “random” crystallographic orientation,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1615–1617, Mar. 2000.
- [13] S. Hwang, C. Lynch, and R. McMeeking, “Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model,” *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, pp. 2073–2084, May 1995.
- [14] D.-J. Kim, J.-P. Maria, A. I. Kingon, and S. K. Streiffer, “Evaluation of intrinsic and extrinsic contributions to the piezoelectric properties of pb(zr1-xtix)o3 thin films as a function of composition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 5568–5575, May 2003.
- [15] E. Defaÿ, T. Lacrevez, T. T. Vo, V. Sbrugnera, C. Bermond, M. Aïd, and B. Fléchet, “Ferroelectric properties of Pb(Zr,Ti)O₃ thin films until 40 GHz,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 052901, Feb. 2009.
- [16] T. Miyoshi, M. Nakajima, and H. Funakubo, “Effects of Substrate Clamping on Electrical Properties of Polycrystalline Piezoelectric Films,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 09KD09, Sept. 2009.
- [17] U. de Renne1, “Les dépôts pvd et e-beam.” [https ://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm](https://microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap8c.htm).
- [18] P. Colombar, “Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman,” *Actualite Chimique*, no. 2, pp. 12–17, 2003.
- [19] M. Hrouzek, *Modélisation, estimation et contrôle de Microscope à Force Atomique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2007.
- [20] Nanoscience-Instruments, “Scanning Electron Microscopy.” [https ://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/](https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/).
- [21] A. VERGER, *Micro-commutateurs MEMS RF miniatures pour les applications de reconfiguration ultra-rapide*. PhD thesis, Université de Limoges, 2011.
- [22] R. D. Blevins, *Formulas for Natural Frequency and Mode Shape*. R.E. Krieger, 1979.
- [23] D. Rémy, *Modélisations multiphysiques, réalisation et expérimentations d’un haut-parleur digital matriciel piézoélectrique MEMS*. PhD thesis, Université de Lyon, 2014.
- [24] N. Fantuzzi, F. Tornabene, and E. Viola, “Generalized Differential Quadrature Finite Element Method for vibration analysis of arbitrarily shaped membranes,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 79, pp. 216–251, Feb. 2014.
- [25] G. M. Rebeiz, *RF MEMS : theory, design, and technology*. Hoboken, NJ : J. Wiley, 2003.

-
- [26] noliac.com, “Hard doped and soft doped piezoceramic material.” <http://www.noliac.com/tutorials/piezo-basics/hard-doped-and-soft-doped-piezoceramic-material/>.
- [27] americanpiezo.com, “Soft Vs. Hard Ceramics - Piezo Theory | APC International.” <https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/ceramics.html>.
- [28] G. T. A. Kovacs, N. I. Maluf, and K. E. Petersen, “Bulk Micromachining of Silicon,” *PROCEEDINGS OF THE IEEE*, vol. 86, no. 8, p. 16, 1998.
- [29] P. Gargini, “ITRS Past, Present and Future,” p. 96, 2015.
- [30] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom,” *Engineering and science*, vol. 23, no. 5, pp. 22–36, 1960.
- [31] K. E. Petersen, “Silicon Torsional Scanning Mirror,” *IBM Journal of Research and Development*, vol. 24, pp. 631–637, Sept. 1980.
- [32] F. Hu, J. Yao, C. Qiu, and H. Ren, “A MEMS micromirror driven by electrostatic force,” *Journal of Electrostatics*, vol. 68, pp. 237–242, June 2010.
- [33] Y. Feng and N. S. Barker, “Electrostatic RF MEMS switch working on 500–750 GHz,” in *2016 IEEE 17th Annual Wireless and Microwave Technology Conference (WAMICON)*, (Clearwater, FL), pp. 1–5, IEEE, Apr. 2016.
- [34] J. Muldavin and G. Rebeiz, “All-metal high-isolation series and series/shunt MEMS switches,” *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 11, pp. 373–375, Sept. 2001.
- [35] A. M. (Prochaska), Y. Nemirovsky, and U. Dinnar, “A membrane micropump electrostatically actuated across the working fluid,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 15, pp. 2309–2316, Dec. 2005.
- [36] L. Kuhn, E. Bassous, and R. Lane, “Silicon charge electrode array for ink jet printing,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 25, pp. 1257–1260, Oct. 1978.
- [37] J. Choi, Y.-J. Kim, S. U. Son, Y. Kim, V. D. Nguyen, S. Lee, D. Byun, and H. S. Ko, “Electrostatic Induced Inkjet Printing System for Micro Patterning and Drop-On-Demand Jetting Characteristics,” vol. 3, p. 4, 2008.
- [38] R. Legtenberg, A. W. Groeneveld, and M. Elwenspoek, “Comb-drive actuators for large displacements,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, pp. 320–329, Sept. 1996.
- [39] J. Grade, H. Jerman, and T. Kenny, “Design of large deflection electrostatic actuators,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, pp. 335–343, June 2003.
- [40] M. Hoffmann, D. Nüsse, and E. Voges, “Electrostatic parallel-plate actuators with large deflections for use in optical moving-fibre switches,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 11, pp. 323–328, July 2001.

- [41] M. Ataka, A. Omodaka, N. Takeshima, and H. Fujita, “Fabrication and operation of polyimide bimorph actuators for a ciliary motion system,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 2, pp. 146–150, Dec. 1993.
- [42] P. Blondy, D. Mercier, D. Cros, P. Guillon, P. Rey, P. Charvet, B. Diem, C. Zanchi, L. Lapierre, J. Sombrin, and J. Quoirin, “Packaged Millimeter Wave Thermal MEMS Switches,” in *31st European Microwave Conference, 2001*, (London, England), pp. 1–4, IEEE, Oct. 2001.
- [43] H. Steiner, F. Keplinger, J. Schalko, W. Hortschitz, and M. Stifter, “Highly Efficient Passive Thermal Micro-Actuator,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 24, pp. 1981–1988, Dec. 2015.
- [44] J. Getpreecharsawas, I. Puchades, B. Hournbuckle, L. Fuller, R. Pearson, and S. Lyshewski, “An Electromagnetic MEMS Actuator for Micropumps,” in *Proceedings of the 2nd International Conference on Perspective Technologies and Methods in MEMS Design*, (Lviv, Ukraine), pp. 11–14, IEEE, May 2006.
- [45] A. A. Fomani, S. Fouladi, and R. R. Mansour, “Magnetically-actuated dielectric cantilever RF MEMS switches,” in *2010 IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, pp. 296–299, May 2010.
- [46] Y. Zhu, W. Liu, K. Jia, W. Liao, and H. Xie, “A piezoelectric unimorph actuator based tip-tilt-piston micromirror with high fill factor and small tilt and lateral shift,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 167, pp. 495–501, June 2011.
- [47] F. Casset, B. Laroche, S. Bouchet, B. Desloges, Q. Leclere, R. Morisson, Y. Bohard, J. Goglio, and S. Fanget, “PZT Actuated MEMS Membrane Characterization and Post Simulation for Digital Loudspeaker Array Application,” *Procedia Engineering*, vol. 168, pp. 1509–1512, 2016.
- [48] S. Fanget, F. Casset, R. Dejaeger, F. Maire, B. Desloges, J. Deutzer, R. Morisson, Y. Bohard, B. Laroche, J. Escato, and Q. Leclere, “Low Voltage MEMS Digital Loudspeaker Array Based on Thin-film PZT Actuators,” *Physics Procedia*, vol. 70, pp. 983–986, 2015.
- [49] A. Pouydebasque, C. Bridoux, F. Jacquet, S. Moreau, E. Sage, D. Saint-Patrice, C. Bouvier, C. Kopp, G. Marchand, S. Bolis, N. Sillon, and E. Vigier-Blanc, “Vari-focal liquid lenses with integrated actuator, high focusing power and low operating voltage fabricated on 200mm wafers,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 172, pp. 280–286, Dec. 2011.
- [50] P. Curie and J. Curie, “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées,” *Bulletin de Minéralogie*, pp. 90–93, 1880.

-
- [51] D. Damjanovic, "Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics," *Reports on Progress in Physics*, vol. 61, pp. 1267–1324, Sept. 1998.
- [52] E. Defay, *Integration of Ferroelectric and Piezoelectric Thin Films : Concepts and Applications for Microsystems*. John Wiley & Sons, Mar. 2013.
- [53] "Transformation de Legendre," Jan. 2018. Page Version ID : 144564663.
- [54] A. H. A. W. D. Berlincourt, "An American National Standard IEEE Standard on Piezoelectricity," *ANSI/IEEE Std 176-1987*, pp. 1–74, 1988.
- [55] "Publication and Proposed Revision of ANSI/IEEE Standard 176-1987 "ANSI/IEEE Standard on Piezoelectricity"," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 43, p. 717, Sept. 1996.
- [56] K. Lefki and G. J. M. Dormans, "Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 1764–1767, Aug. 1994.
- [57] P. Muralt, A. Kholkin, M. Kohli, and T. Maeder, "Piezoelectric actuation of PZT thin-film diaphragms at static and resonant conditions," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 53, pp. 398–404, May 1996.
- [58] K. Prume, P. Muralt, F. Calame, T. Schmitz-Kempen, and S. Tiedke, "Piezoelectric thin films : evaluation of electrical and electromechanical characteristics for MEMS devices," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 54, pp. 8–14, Jan. 2007.
- [59] N. Chubachi, M. Minakata, and Y. Kikuchi, "Physical Structure of DC Diode Sputtered ZnO Films and its Influence on the Effective Electromechanical Coupling Factors," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 13, p. 737, Jan. 1974.
- [60] G. D. Hillman and H. J. J. Seguin, "Influence of nucleating surface on sputtered ZnO thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 5053–5055, Nov. 1973.
- [61] V. Srikant and D. R. Clarke, "On the optical band gap of zinc oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 5447–5451, May 1998.
- [62] S. Fujishima, H. Ishiyama, A. Inoue, and H. Ieki, "Surface Acoustic Wave VIP Filters for TV Using ZnO Sputtered Film," in *30th Annual Symposium on Frequency Control*, pp. 119–122, June 1976.
- [63] A. J. Petrella, H. Deng, N. K. Roberts, and R. N. Lamb, "Single-Source Chemical Vapor Deposition Growth of ZnO Thin Films Using $Zn_4O(CO_2NEt_2)_6$," *Chemistry of Materials*, vol. 14, pp. 4339–4342, Oct. 2002.
- [64] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, "Structural, optical, and surface acoustic wave properties of epitaxial zno

- films grown on (0112) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, pp. 2595–2602, Mar. 1999.
- [65] O. Mortada, *Conception et réalisation de micro-résonateurs piezoélectriques sur substrat de silicium sur isolant*. PhD thesis, 2016.
- [66] R. Serhane, H. Khales, W. Aouimeur, S. Abdelli-Messaci, S. Lafane, A. Hassen Bey, and T. Boutkedjirt, “PLD elaboration of piezoelectric ZnO thin film for 540 MHz Al/ZnO/Pt bulk acoustic wave resonator,” in *2013 Joint IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectric and Workshop on Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM)*, (Prague 4, Czech Republic), pp. 275–278, IEEE, July 2013.
- [67] O. T. O. N. K. H. W. S. A. Y. H. H. T. Takaaki, “Growth condition dependence of morphology and electric properties of zno films on sapphire substrates prepared by molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 1961–1965, Feb. 2003.
- [68] A. Barker, S. Crowther, and D. Rees, “Room-temperature r.f. magnetron sputtered ZnO for electromechanical devices,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 58, pp. 229–235, Mar. 1997.
- [69] Y. S. Lin, K. C. Hsu, and Y. M. Huang, “Surface roughness of sputtered ZnO films,” *Physica Scripta*, vol. T126, pp. 68–71, Sept. 2006.
- [70] L. Zhu and W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor : A review,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 267, pp. 242–261, Nov. 2017.
- [71] V. Galstyan, E. Comini, C. Baratto, G. Faglia, and G. Sberveglieri, “Nanostructured ZnO chemical gas sensors,” *Ceramics International*, vol. 41, pp. 14239–14244, Dec. 2015.
- [72] A. A. M. Ralib, O. Mortada, J. C. Orlianges, A. Crunteanu, M. Chatras, and A. N. Nordin, “Enhanced piezoelectric properties of aluminium doped zinc oxide thin film for surface acoustic wave resonators on a CMOS platform,” *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 9132–9138, June 2017.
- [73] Qixin Guo and Akira Yoshida, “Temperature Dependence of Band Gap Change in InN and AlN,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 5R, p. 2453, 1994.
- [74] O. Ambacher, “Growth and applications of Group III-nitrides,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 31, pp. 2653–2710, Oct. 1998.
- [75] C. Duquenne, M. A. Djouadi, P. Y. Tessier, P. Y. Jouan, M. P. Besland, C. Brylinski, R. Aubry, and S. Delage, “Epitaxial growth of aluminum nitride on AlGaN by reactive sputtering at low temperature,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 052905, Aug. 2008.

- [76] H.-H. Wang, "PROPERTIES AND PREPARATION OF AlN THIN FILMS BY REACTIVE LASER ABLATION WITH NITROGEN DISCHARGE," *Modern Physics Letters B*, vol. 14, pp. 523–530, June 2000.
- [77] C. Cibert, M. Chatras, C. Champeaux, D. Cros, and A. Catherinot, "Pulsed laser deposition of aluminum nitride thin films for FBAR applications," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 8151–8154, July 2007.
- [78] G. Carlotti, G. Gubbiotti, F. Hickernell, H. Liaw, and G. Socino, "Comparative study of the elastic properties of polycrystalline aluminum nitride films on silicon by Brillouin light scattering," *Thin Solid Films*, vol. 310, pp. 34–38, Nov. 1997.
- [79] G. Eichhorn and U. Rensch, "MOCVD of AlN on Silicon," *physica status solidi (a)*, vol. 69, pp. K3–K6, Jan. 1982.
- [80] P. Dutheil, J.-C. Orlianges, A. Crunteanu, A. Catherinot, and C. Champeaux, "AlN, ZnO thin films and AlN/ZnO or ZnO/AlN multilayer structures deposited by PLD for surface acoustic wave applications : Deposited AlN, ZnO thin films and AlN/ZnO or ZnO/AlN multilayer structures," *physica status solidi (a)*, vol. 212, pp. 817–825, Apr. 2015.
- [81] L. Shu, B. Peng, C. Li, D. Gong, Z. Yang, X. Liu, and W. Zhang, "The Characterization of Surface Acoustic Wave Devices Based on AlN-Metal Structures," *Sensors*, vol. 16, p. 526, Apr. 2016.
- [82] U. C. Kaletta, P. V. Santos, D. Wolansky, A. Scheit, M. Fraschke, C. Wipf, P. Zaumseil, and C. Wenger, "Monolithic integrated SAW filter based on AlN for high-frequency applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 28, p. 065013, June 2013.
- [83] M. Schneider, M. DeMiguel-Ramos, A. J. Flewitt, E. Iborra, and U. Schmid, "Scandium Aluminium Nitride-Based Film Bulk Acoustic Resonators," *Proceedings*, vol. 1, p. 305, Aug. 2017.
- [84] N. Ledermann, P. Muralt, J. Baborowski, S. Gentil, K. Mukati, M. Cantoni, A. Seifert, and N. Setter, "1 0 0-textured, piezoelectric pb(zrx, ti1-x)o3 thin films for mems : integration, deposition and properties," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 105, pp. 162–170, July 2003.
- [85] A. Schatz, D. Pantel, and T. Hanemann, "Pulsed laser deposition of piezoelectric lead zirconate titanate thin films maintaining a post-CMOS compatible thermal budget," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 114502, Sept. 2017.
- [86] P. Verardi, M. Dinescu, and F. Craciun, "Pulsed laser deposition and characterization of PZT thin films," *Applied Surface Science*, vol. 154-155, pp. 514–518, Feb. 2000.

- [87] W. G. Lee and Y. J. Kwon, "Preparation of ferroelectric PZT thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition using metalorganic precursors," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 14, pp. 89–93, Jan. 2008.
- [88] Y.-N. Lai, C.-H. Lin, H.-F. Cheng, and I.-N. Lin, "Properties of thick PZT films prepared by modified metal organic decomposition process," *Ferroelectrics*, vol. 260, pp. 243–248, Jan. 2001.
- [89] R. Lakhmi, H. Debeda, I. Dufour, C. Lucat, and M. Maglione, "Study of Screen-Printed PZT Cantilevers Both Self-Actuated and Self-Read-Out," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 11, pp. 311–320, Mar. 2014.
- [90] R. A. Dorey, R. W. Whatmore, S. P. Beeby, R. N. Torah, and N. M. White, "Screen Printed PZT Composite Thick Films," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 63, pp. 89–92, Jan. 2004.
- [91] K. G. Brooks, R. D. Klissurska, P. Moeckli, and N. Setter, "Influence of texture on the switching behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.70}\text{Ti}_{0.30})\text{O}_3$ sol-gel derived thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 12, pp. 531–540, Feb. 1997.
- [92] F. Calame and P. Muralt, "Growth and properties of gradient free sol-gel lead zirconate titanate thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 062907, Feb. 2007.
- [93] F. Casset, J. S. Danel, C. Chappaz, Y. Civet, M. Amberg, M. Gorisse, C. Dieppedale, G. Le Rhun, S. Basrour, P. Renaux, and others, "Low voltage actuated plate for haptic applications with PZT thin-film," in *2013 Transducers & Eurosenors XXVII : The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS & EUROSENSORS XXVII)*, pp. 2733–2736, IEEE, 2013.
- [94] M. Cuffe, E. Defay, P. Rey, G. Le Rhun, F. Perruchot, C. Ferrandon, D. Mercier, F. Domingue, A. Suhm, M. Aid, L. Liu, S. Pacheco, and M. Miller, "A fully packaged piezoelectric switch with lowvoltage actuation and electrostatic hold," in *2010 IEEE 23rd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, (Wanchai, Hong Kong), pp. 212–215, IEEE, Jan. 2010.
- [95] 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, pp. 483–489, Sept. 2005.
- [96] T. Kobayashi, R. Maeda, T. Itoh, and R. Sawada, "Smart optical microscanner with piezoelectric resonator, sensor, and tuner using $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin film," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 183514, Apr. 2007.
- [97] T. Takahashi, M. Okumura, and S. E. Corporation, "Novel Micro Piezo Technology for Ink jet Printhead," p. 5, 2007.

-
- [98] Y. Wakasa, I. Kanno, R. Yokokawa, H. Kotera, K. Shibata, and T. Mishima, "Piezoelectric properties of microfabricated (K,Na)NbO₃ thin films," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 171, pp. 223–227, Nov. 2011.
- [99] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, and M. Adachi, "Lead-Free Piezoelectric Ceramics with Large Dielectric and Piezoelectric Constants Manufactured from BaTiO₃ Nano-Powder," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, pp. L97–L98, Jan. 2007.
- [100] M. Zhang, C. Wang, R. Cheng, A. Shams-Ansari, and M. Lončar, "Monolithic ultrahigh-Q lithium niobate microring resonator," *Optica*, vol. 4, p. 1536, Dec. 2017.
- [101] M. Pijolat, S. Loubriat, D. Mercier, A. Reinhardt, E. Defay, C. Deguet, M. Aid, S. Queste, and S. Ballandras, "LiNbO₃ Film Bulk Acoustic Resonator," in *2010 IEEE International Frequency Control Symposium*, (Newport Beach, CA, USA), pp. 661–664, IEEE, June 2010.
- [102] R. Bechmann, "Elastic and Piezoelectric Constants of Alpha-Quartz," *Physical Review*, vol. 110, pp. 1060–1061, June 1958.
- [103] P. Muralt, "Recent Progress in Materials Issues for Piezoelectric MEMS," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, pp. 1385–1396, May 2008.
- [104] S. Tadigadapa, "Piezoelectric microelectromechanical systems — challenges and opportunities," *Procedia Engineering*, vol. 5, pp. 468–471, 2010.
- [105] P. Muralt, J. Antifakos, M. Cantoni, R. Lanz, and F. Martin, "Is there a better material for thin film BAW applications than AlN ?," *IEEE Ultrasonics Symposium*, p. 6, 2005.
- [106] M. A. Fraga, H. Furlan, R. S. Pessoa, and M. Massi, "Wide bandgap semiconductor thin films for piezoelectric and piezoresistive MEMS sensors applied at high temperatures : an overview," *Microsystem Technologies*, vol. 20, pp. 9–21, Jan. 2014.
- [107] A. Olzick, *Deposition, Characterization, and Fabrication of a Zinc Oxide Piezoelectric Thin Film Microspeaker Using DC Reactive Sputtering*. PhD thesis, 2012.
- [108] S. Trolier-Mckinsty and P. Muralt, "Thin Film Piezoelectrics for MEMS," *Journal of Electroceramics*, vol. 12, no. 1-2, pp. 7–17, 2004.
- [109] J. Abergel, *Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l'actionnement microsysteme*. PhD thesis, 2014.
- [110] J. Abergel, M. Allain, H. Michaud, M. Cuffe, T. Ricart, C. Dieppedale, G. Le Rhun, D. Faralli, S. Fanget, and E. Defay, "Optimized gradient-free PZT thin films for micro-actuators," pp. 972–974, IEEE, Oct. 2012.

- [111] K. Shibata, F. Oka, A. Ohishi, T. Mishima, and I. Kanno, "Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO₃ Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *Applied Physics Express*, vol. 1, p. 011501, Jan. 2008.
- [112] V. Edon, D. R emiens, and S. Saada, "Structural, electrical and piezoelectric properties of LiNbO₃ thin films for surface acoustic wave resonators applications," *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 1455–1460, Dec. 2009.
- [113] J. Wang, K. Wong, H. Chan, and C. Choy, "Composition control and electrical properties of PMN-PT thin films around the morphotropic boundary," *Applied Physics A*, vol. 79, pp. 551–556, Aug. 2004.
- [114] S. H. Baek, J. Park, D. M. Kim, V. A. Aksyuk, R. R. Das, S. D. Bu, D. A. Felker, J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. S. N. Bharadwaja, N. Bassiri-Gharb, Y. B. Chen, H. P. Sun, C. M. Folkman, H. W. Jang, D. J. Kreft, S. K. Streiffer, R. Ramesh, X. Q. Pan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, M. S. Rzchowski, R. H. Blick, and C. B. Eom, "Giant Piezoelectricity on Si for Hyperactive MEMS," *Science*, vol. 334, pp. 958–961, Nov. 2011.
- [115] V. Nagarajan, C. S. Ganpule, B. Nagaraj, S. Aggarwal, S. P. Alpay, A. L. Roytburd, E. D. Williams, and R. Ramesh, "Effect of mechanical constraint on the dielectric and piezoelectric behavior of epitaxial Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(90%)–PbTiO₃(10%) relaxor thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 4183–4185, Dec. 1999.
- [116] S. Sherrit, H. D. Wiederick, and B. K. Mukhejee, "A complete characterization of the piezoelectric, dielectric, and elastic properties of Motorola PZT 3203 HD including losses and dispersion," p. 12.
- [117] P. C. GmbH, "Piezoceramic Materials." <https://www.piceramic.com/en/products/piezoceramic-materials/>.
- [118] B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*. No. 3 in Non-metallic solids, London : Acad. Press, 1971. OCLC : 279107.
- [119] B. Noheda, J. Gonzalo, L. Cross, R. Guo, S.-e. Park, D. Cox, and G. Shirane, "A tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite : The structure of PBZr_{0.5}Ti_{0.48}O₃," *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 13, pp. 8687–8695, 2000.
- [120] F. Casset, M. Cuffe, A. Suhm, G. Le Rhun, J. Abergel, M. Allain, C. Dieppedale, T. Ricart, S. Fanget, and P. Renaux, "PZT piezoelectric coefficient extraction by PZT-actuated micro-beam characterization and modeling," in *Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems (EuroSimE), 2012 13th International Conference on*, pp. 1–4, IEEE, 2012.

-
- [121] D. Damjanovic, "A morphotropic phase boundary system based on polarization rotation and polarization extension," *Applied Physics Letters*, vol. 97, p. 062906, Aug. 2010.
- [122] X.-h. Du, U. Belegundu, and K. Uchino, "Crystal Orientation Dependence of Piezoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate : Theoretical Expectation for Thin Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, pp. 5580–5587, Sept. 1997.
- [123] U. Böttger and G. Arlt, "Dielectric microwave dispersion in PZT ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 127, pp. 95–100, Mar. 1992.
- [124] O. Kersten and G. Schmidt, "Dielectric dispersion in PZT ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 67, pp. 191–197, Mar. 1986.
- [125] X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross, and W. A. Schulze, "Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300 K," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 968–972, Apr. 1983.
- [126] C. Ang and Z. Yu, "Dielectric behavior of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ thin films : Intrinsic and extrinsic dielectric responses," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 3821–3823, Oct. 2004.
- [127] G. Le Rhun, I. Vrejoiu, and M. Alexe, "Piezoelectric response hysteresis in the presence of ferroelastic 90° domain walls," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 012908, Jan. 2007.
- [128] F. Xu, S. Trolier-McKinstry, W. Ren, B. Xu, Z.-L. Xie, and K. J. Hemker, "Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, pp. 1336–1348, Jan. 2001.
- [129] P. Muralt, T. Maeder, L. Sagalowicz, S. Hiboux, S. Scalese, D. Naumovic, R. G. Agostino, N. Xanthopoulos, H. J. Mathieu, L. Patthey, and E. L. Bullock, "Texture control of PbTiO_3 and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ thin films with TiO_2 seeding," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 3835–3841, Apr. 1998.
- [130] JCPDS-File, "Jcpdz platinum file 01-087-0646," 1997.
- [131] JCPDS-File, "Jcpds $\text{pb}(\text{zr}_{0.52}\text{ti}_{0.48})\text{o}_3$ file 01-070-4060_01-070-4059," 2000.
- [132] K. Shinozaki, A. Iwasaki, N. Wakiya, and N. Mizutani, "Control of Crystal Orientations and Its Electrical Properties of PZT/Ru and PZT/RuO₂ Thin Films by MOCVD," in *MRS Proceedings*, vol. 768, pp. G3–8, Cambridge Univ Press, 2003.
- [133] G. J. Norga, S. Jin, and L. Fe, "Growth of (111) -oriented $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ layers on nanocrystalline RuO₂ electrodes using the sol-gel technique," *Growth (Lakeland)*, no. 111, 2001.

- [134] J. H. Yi, R. Seveno, and H. W. Gundel, "Sol-gel derived PZT/RuO₂ multilayer films on stainless steel substrates," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 23, pp. 199–214, July 1999.
- [135] H. Al-Shareef, K. Bellur, O. Auciello, and A. Kingon, "Phase evolution and annealing effects on the electrical properties of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films with RuO₂ electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 256, pp. 73–79, Feb. 1995.
- [136] K. Sreenivas, M. Sayer, T. Laursen, J. L. Whitton, R. Pascual, D. J. Johnson, D. T. Amm, G. I. Sproule, D. F. Mitchell, M. J. Graham, S. C. Gujrathi, and K. Oxorn, "Characterization of Lead Zirconate Titanate (PZT) - Indium Tin Oxide (ITO) Thin Film Interface," *MRS Proceedings*, vol. 200, Jan. 1990.
- [137] H. Fujisawa, K. Kita, M. Shimizu, and H. Niu, "Low-Temperature Fabrication of Ir/Pb(Zr,Ti)O₃/Ir Capacitors Solely by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 5551–5553, Sept. 2001.
- [138] Qifa Zhou, J. Cannata, R. Meyer, D. Van Tol, S. Tadigadapa, W. Hughes, K. Shung, and S. Trolier-McKinstry, "Fabrication and characterization of micromachined high-frequency tonpizl transducers derived by PZT thick films," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 52, pp. 350–357, Mar. 2005.
- [139] J. H. Kim, Y. Kim, A. T. Chien, and F. F. Lange, "Epitaxial growth of PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films on SrRuO₃/SrTiO₃ substrates using chemical solution deposition : Microstructural and ferroelectric properties," *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 1739–1744, June 2001.
- [140] M. Sreemany and S. Sen, "Effect of substrate temperature and annealing temperature on the structural, electrical and microstructural properties of thin Pt films by rf magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 2739–2746, Dec. 2006.
- [141] G. R. Fox and K. Suu, *High temperature deposition of Pt/TiOx for bottom electrodes*. Google Patents, Jan. 2004.
- [142] B. Vilquin, G. Le Rhun, R. Bouregba, G. Poullain, and H. Murray, "Effect of in situ Pt bottom electrode deposition and of Pt top electrode preparation on PZT thin films properties," *Applied Surface Science*, vol. 195, pp. 63–73, July 2002.
- [143] M. Cuffe, M. Allain, J. Abergel, G. Le Rhun, M. Aid, E. Defay, and D. Faralli, "Influence of the crystallographic orientation of Pb(Zr,Ti)O₃ films on the transverse piezoelectric coefficient d₃₁," pp. 1948–1951, IEEE, Oct. 2011.
- [144] N. Sama, *Etude des effets d'interface sur les propriétés en basse fréquence des couches minces ferroélectriques de Pb (Zr, Ti) O₃*. PhD thesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2010.

-
- [145] F. Casset, H. Michaud, T. Ricart, G. Le Rhun, M. Cueff, J. Abergel, P. Ancey, D. Faralli, A. Devos, S. Fanget, and E. Defaÿ, "Optimization of Electrodes Design for PZT Thin-Film Actuated Membranes," *Procedia Engineering*, vol. 47, pp. 108–111, 2012.
- [146] T. Maeder, L. Sagalowicz, and P. Muralt, *Stabilized Platinum Electrodes for Ferroelectric Film Deposition Using Ti, Ta and Zr Adhesion Layers*, vol. 37. Apr. 1998.
- [147] P. Muralt, M. Kohli, T. Maeder, A. Kholkin, K. Brooks, N. Setter, and R. Luthier, "Fabrication and characterization of PZT thin-film vibrators for micromotors," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 48, pp. 157–165, May 1995.
- [148] Y. Jeon, D. G. Kim, K. No, S.-J. Kim, and J. Chung, "Residual Stress Analysis of Pt Bottom Electrodes on $ZrO_2/SiO_2/Si$ and SiO_2/Si Substrates for $Pb(ZrTi)O_3$ Thick Films," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 39, pp. 2705–2709, May 2000.
- [149] C. Mardare, E. Joanni, A. Mardare, J. Fernandes, C. d. Sá, and P. Tavares, "Effects of adhesion layer (Ti or Zr) and Pt deposition temperature on the properties of PZT thin films deposited by RF magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 243, pp. 113–124, Apr. 2005.
- [150] K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish, and R. G. Elliman, "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, pp. 232–239, Jan. 1994.
- [151] Kazuhide Abe and Hiroshi Tomita and Hiroshi Toyoda and Motomasa Imai and Yukari Yokote, "PZT Thin Film Preparation on Pt-Ti Electrode by RF Sputtering," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 30, no. 9S, p. 2152, 1991.
- [152] C. K. Kwok and S. B. Desu, "Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process," *Journal of Materials Research*, vol. 8, pp. 339–344, Feb. 1993.
- [153] W. Gong, J. F. Li, X. Chu, and L. Li, "Effect of pyrolysis temperature on preferential orientation and electrical properties of sol-gel derived lead zirconate titanate films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 10-11, pp. 2977–2982, 2004.
- [154] T. Kobayashi, M. Ichiki, J. Tsaour, and R. Maeda, "Effect of multi-coating process on the orientation and microstructure of lead zirconate titanate (PZT) thin films derived by chemical solution deposition," *Thin Solid Films*, vol. 489, pp. 74–78, Oct. 2005.

- [155] Q. M. Wang, Y. Ding, Q. Chen, M. Zhao, and J. Cheng, "Crystalline orientation dependence of nanomechanical properties of Pb (Zr 0.52 Ti 0.48)O₃ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 16, pp. 1–3, 2005.
- [156] C. J. Kim, D. S. Yoon, J. S. Lee, C. G. Choi, W. J. Lee, and K. No, "Electrical characteristics of (100), (111), and randomly aligned lead zirconate titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 11, pp. 7478–7482, 1994.
- [157] K. G. Brooks, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursill, and N. Setter, "Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates," *J. Mater. Res.*, vol. 9, no. 10, pp. 2540–2553, 1994.
- [158] C. W. Law, K. Y. Tong, J. H. Li, and K. Li, "Effect of pyrolysis temperature on the characteristics of PZT films deposited by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, p. 5, 1998.
- [159] V. Annapureddy, J.-J. Choi, J.-W. Kim, B.-D. Hahn, C.-W. Ahn, and J. Ryu, "Dependence of the ferroelectric properties of modified spin-coating-derived PZT thick films on the crystalline orientation," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 68, pp. 1390–1394, June 2016.
- [160] Katsuhiko Aoki and Yukio Fukuda and Ken Numata and Akitoshi Nishimura, "Dielectric Properties of (111) and (100) Lead-Zirconate-Titanate Films Prepared by Sol-Gel Technique," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. 9S, p. 5155, 1994.
- [161] S. Kalpat and K. Uchino, "Highly oriented lead zirconium titanate thin films : Growth, control of texture, and its effect on dielectric properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 90, pp. 2703–2710, Sept. 2001.
- [162] S.-i. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Araki, M. Saitoh, and S. Ogasahara, "Synthesis of Highly Oriented Lead Zirconate-Lead Titanate Film Using Metallo-organics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 75, pp. 2785–2789, Oct. 1992.
- [163] G. A. C. M. Spierings, J. B. A. V. Zon, P. K. Larsen, and M. Klee, "Influence of platinum-based electrodes on the microstructure of sol-gel and MOD prepared lead zirconate titanate films," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 3, pp. 283–292, Oct. 1993.
- [164] S.-Y. Chen and I.-W. Chen, "Temperature-Time Texture Transition of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ Thin Films : I, Role of Pb-rich Intermediate Phases," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 2332–2336, Sept. 1994.
- [165] X. Tang, L. Jiang, and A. Ding, "The effect of thickness on the dielectric properties of highly (111) oriented Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ thin films prepared by a simple sol-gel route," *Microelectronic Engineering*, vol. 65, pp. 387–393, May 2003.

- [166] Z. Huang, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, "The role of an intermetallic phase on the crystallization of lead zirconate titanate in sol-gel process," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 17, pp. 1157–1159, 1998.
- [167] H. X. Qin, J. S. Zhu, Z. Q. Jin, and Y. Wang, "PZT thin films with preferred-orientation induced by external stress," *Thin Solid Films*, vol. 379, no. 1-2, pp. 72–75, 2000.
- [168] F. Yang and W. Fei, "Texture Evolution of Sol-Gel-Derived Pb(Zr,Ti)O₃ Film on Platinum Bottom Electrode with Different Annealing Process," *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 37, pp. 1760–1765, Oct. 2008.
- [169] R. Bouregba, G. Poullain, B. Vilquin, and H. Murray, "Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding," *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 1381–1390, July 2000.
- [170] P. Muralt, "Texture control and seeded nucleation of nanosize structures of ferroelectric thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 051605, Sept. 2006.
- [171] C. Zhu, Y. Chentao, W. Sheng, and Y. Bangchao, "The effects of the PbO content and seeding layers upon the microstructure and orientation of sol-gel derived PZT films," *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 17, pp. 51–55, Jan. 2006.
- [172] D. Ambika, V. Kumar, H. Imai, and I. Kanno, "Sol-gel deposition and piezoelectric properties of {110}-oriented Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films," *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 031909, Jan. 2010.
- [173] J. Frantti, J. Lappalainen, S. Eriksson, V. Lantto, S. Nishio, M. Kakihana, S. Ivanov, and H. Rundlöf, "Neutron diffraction studies of pb(zrxTi1-x)o₃ ceramics," vol. 39, no. 9, p. 8, 2000.
- [174] M.-K. Zhu, P.-X. Lu, Y.-D. Hou, X.-M. Song, H. Wang, and H. Yan, "Analysis of phase coexistence in fe₂o₃-doped 0.2pzn–0.8pzt ferroelectric ceramics by raman scattering spectra," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, pp. 3739–3744, Dec. 2006.
- [175] E. Buixaderas, M. Berta, L. Kozielski, and I. Gregora, "Raman spectroscopy of pb(zr1-xtix)o₃ graded ceramics around the morphotropic phase boundary," *Phase Transitions*, vol. 84, pp. 528–541, May 2011.
- [176] Q. Zhang, J. Zhai, L. Kong, and X. Yao, "Investigation of ferroelectric phase transition for barium strontium titanate ceramics by *in situ* Raman scattering," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, p. 124112, Dec. 2012.

- [177] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, and J. L. Sauvajol, "Use of resonance Raman spectroscopy to study the phase diagram of $\text{Pb Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$," *Physical Review B*, vol. 73, no. 22, p. 224118, 2006.
- [178] J. Haines, J. Rouquette, V. Bornand, M. Pintard, P. Papet, and F. A. Gorelli, "Raman scattering studies at high pressure and low temperature : technique and application to the piezoelectric material $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, pp. 519–523, July 2003.
- [179] Carleton-College, "Scanning Electron Microscopy (SEM)."
<https://serc.carleton.edu/>.
- [180] C. K. Kwok and S. B. Desu, "Pyrochlore to perovskite phase transformation in sol-gel derived lead-zirconate-titanate thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 12, pp. 1430–1432, 1992.
- [181] G. Burns and B. A. Scott, "Raman scattering in the ferroelectric system $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$," *Solid State Communications*, vol. 9, no. 11, pp. 813–817, 1971.
- [182] A. G. Souza Filho, K. C. V. Lima, A. P. Ayala, I. Guedes, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, E. B. Araújo, and J. A. Eiras, "Raman scattering study of the $\text{pb}(\text{zr}_{1-x}\text{ti}_x)\text{o}_3$ system : Rhombohedral-monoclinic-tetragonal phase transitions," *Physical Review B*, vol. 66, Oct. 2002.
- [183] J. D. Freire and R. S. Katiyar, "Lattice dynamics of crystals with tetragonal BaTiO_3 structure," *Physical Review B*, vol. 37, no. 4, p. 2074, 1988.
- [184] F. Benabdallah, *Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1-x)\text{BaTiO}_3\cdot 8\text{ZrO}_3\cdot 2\text{O}_3\cdot x\text{BaO}\cdot 7\text{CaO}\cdot 3\text{TiO}_3$ /Corrélations structures et propriétés*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [185] S. S. Nonnenmann, E. M. Gallo, M. T. Coster, G. R. Soja, C. L. Johnson, R. S. Joseph, and J. E. Spanier, "Piezoresponse through a ferroelectric nanotube wall," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 232903, Dec. 2009.
- [186] X. Meng, Z. Huang, H. Ye, J. Cheng, P. Yang, and J. Chu, "Optical Properties of Sol-Gel Derived PbTiO_3 and $\text{PbZr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Ferroelectric Thin Films," *MRS Online Proceedings Library Archive*, vol. 541, 1998.
- [187] D. S. Fu, H. Iwazaki, H. Suzuki, and K. Ishikawa, "Phonon mode behaviours of PbTiO_3 thin films deposited on Pt/Si substrates," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 12, no. 4, p. 399, 2000.
- [188] M. Deluca, H. Fukumura, N. Tonari, C. Capiani, N. Hasuike, K. Kisoda, C. Galassi, and H. Harima, "Raman spectroscopic study of phase transitions in undoped mor-

- photropic $\text{pb}(\text{zr}_{1-x}\text{tix})\text{o}_3$,” *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, pp. 488–495, Mar. 2011.
- [189] H. Zhang, A. Uusimäki, S. Leppävuori, and P. Karjalainen, “Phase transition revealed by Raman spectroscopy in screen-printed lead zirconate titanate thick films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 4294–4300, Oct. 1994.
- [190] M. D. Goncalves, F. L. Souza, E. Longo, E. R. Leite, and E. R. Camargo, “Dielectric characterization of microwave sintered lead zirconate titanate ceramics,” *Ceramics International*, vol. 42, pp. 14423–14430, Oct. 2016.
- [191] M. Bale and R. E. Palmer, “Deep plasma etching of piezoelectric PZT with SF_6 ,” *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 19, no. 6, p. 2020, 2001.
- [192] E. Zakar, “Surface Analysis of Reactive Ion Etched PZT Thin Films in SF_6 Plasma,” tech. rep., ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD SENSORS AND ELECTRON DEVICES DIRECTORATE, 2007.
- [193] Y. Zhu, W. Liu, K. Jia, W. Liao, and H. Xie, “2.3 PZT Sol-Gel Process-Berkley,” *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 167, pp. 495–501, June 2011.
- [194] J. Abergel, *Matériaux piézoélectriques à forte déformation pour l’actionnement microsystème*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [195] PharmaBraille, “Marburg Medium Braille Font Standard – PharmaBraille.” <https://www.pharmabraille.com/pharmaceutical-braille/marburg-medium-font-standard/>.
- [196] F. Casset, A. Devos, S. Sadtler, A. Le Louarn, P. Emery, G. Le Rhun, P. Ancey, S. Fanget, and E. Defay, “Young modulus and Poisson ratio of PZT thin film by Picosecond Ultrasonics,” *IEEE Int. Ultrason. Symp. IUS*, pp. 2180–2183, 2012.
- [197] Comsol-Multiphysics, “What Is Geometric Nonlinearity?” <https://www.comsol.com/blogs/what-is-geometric-nonlinearity/>.
- [198] H. Seidel, “Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 11, p. 15, 1990.
- [199] M. J. Madou, *Fundamentals of Microfabrication : The Science of Miniaturization, Second Edition*. CRC Press, Mar. 2002.
- [200] H. Jansen, M. d. Boer, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek, “The black silicon method : a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 5, pp. 115–120, June 1995.
- [201] K. Williams and R. Muller, “Etch rates for micromachining processing,” *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 5, pp. 256–269, Dec. 1996.

- [202] F.-S. Lee, C.-H. Chen, C.-C. Liao, and J.-L. Lin, "MICRO-CHANNEL FABRICATIONS WITH TMAH ANISOTROPIC WET-ETCHING," *16TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRANSPORT PHENOMENA*, 2005.
- [203] S. P. Beeby, A. Blackburn, and N. M. White, "Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9, no. 3, p. 218, 1999.
- [204] M. Shikida, K. Tokoro, D. Uchikawa, and K. Sato, "Surface morphology of anisotropically etched single-crystal silicon," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 10, pp. 522–527, Dec. 2000.
- [205] W. Fan and D. Zhang, "A simple approach to convex corner compensation in anisotropic KOH etching on a (1 0 0) silicon wafer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, pp. 1951–1957, Oct. 2006.
- [206] P. Pal and S. S. Singh, "A simple and robust model to explain convex corner undercutting in wet bulk micromachining," *Micro and Nano Systems Letters*, vol. 1, no. 1, p. 1, 2013.
- [207] P. Pal, K. Sato, M. Gosálvez, and M. Shikida, "An improved anisotropic wet etching process for the fabrication of silicon mems structures using a single etching mask," in *2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, (Tucson, AZ, USA), pp. 327–330, IEEE, Jan. 2008.
- [208] P. Pal, K. Sato, M. Shikida, and M. A. Gosálvez, "Study of corner compensating structures and fabrication of various shapes of MEMS structures in pure and surfactant added TMAH," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 154, pp. 192–203, Sept. 2009.
- [209] B. Radjenović, M. Radmilović-Radjenović, and M. Mitrić, "Level Set Approach to Anisotropic Wet Etching of Silicon," *Sensors*, vol. 10, pp. 4950–4967, May 2010.
- [210] R. Mukhiya, A. Bagolini, B. Margesin, M. Zen, and S. Kal, "lang1 0 Orang bar corner compensation for CMOS compatible anisotropic TMAH etching," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 16, pp. 2458–2462, Nov. 2006.

Annexes

1 Articles dans une revue internationale à comité de lecture

- M. E. A. Brix Nigassa, S. Soulimane, J. C. Orlianges, C. Guines, S. Rougier, M. Fabert, Y. Launey, N. Parou, P. Blondy, A. Pothier, « Characterizations of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin film processed for sensor and actuator applications », *Material Research Express MRX*, vol. 05, n° 09, p. 096417, 2018.

2 Articles dans une conférence international à comité de lecture

- S. Soulimane, M. E. A. Brix Nigassa, B. Bouazza, Henri Camon, « Microactuator modeling to develop a new template for the Braille reading », 15th international Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems EuroSimE 2014 , p. 609-611, 2014, Ghent, Belgique.
- S. Soulimane, M. E. A. Brix Nigassa, B. Bouazza, « Modélisation temporelle des tumeurs par la méthode des éléments finis », 2nd Biomedical Engineering international Conference BIOMEIC'14, Tlemcen, Algérie.
- N. Labdelli, M. E. A. Brix Nigassa, A. Slami, S. Soulimane, « New design of micropump used in Smart bandaid microsystem », 8th International Conference on Modelling, Identification and Control (ICMIC), p. 731-735, 2016, Algiers, Algeria.

3 Articles dans une conférence national à comité de lecture

- M. E. A. Brix Nigassa, S. Soulimane, « Conception et réalisation d'un microactionneur à forte amplitude de déflexion : Application au code de Braille », 6ème Journée Doctorale en Génie Biologique et Médical JD-GBM'16, 2016, Tlemcen, Algérie. 2

Résumé : L'objectif de cette thèse est de concevoir et réaliser un microsystème à forte amplitude de déflexion. Grâce à cette étude, nous pouvons viser des applications biomédicales comme la lecture de braille et les micro-pompes pour l'injection des médicaments. Le point commun entre ces applications, c'est la largeur millimétrique des dispositifs visant à générer de fortes amplitudes de déflexions. Pour atteindre ces grandes déflexions, nous nous sommes tournés vers l'actionnement piézoélectrique. Parmi les différents matériaux piézoélectriques existant, notre choix s'est tourné vers le Zirconate Titanate de Plomb (PZT) car ce matériau présente les meilleurs coefficients piézoélectriques ainsi que d'excellentes propriétés diélectriques, ce qui fait de lui un matériau de choix pour l'actionnement des MEMS. Ainsi la première étape de ce travail a été de développer le matériau piézo-électrique PZT, ce dernier est déposé par voie sol-gel pour aboutir à deux orientations spécifiques PZT (100) et PZT (111). Où, l'orientation (100) est favorable pour des applications actionneurs (coefficients piézoélectriques élevés), alors que l'orientation (111) est favorable pour des applications ferroélectriques (propriétés ferroélectriques excellentes). Dans ce travail, nous avons réussi à développer un procédé sol-gel sur substrat de silicium permettant d'aboutir à ces deux orientations. Des caractérisations par diffraction des rayons X (XRD) sont menées pour identifier l'orientation du PZT. Des caractérisations par spectroscopie Raman viennent compléter ces résultats XRD et donner plus d'information sur l'aspect structural et la composition en identifiant les modes de vibrations spécifiques au PZT. Des structures MIM (Metal-Insulator-Metal) sont réalisées nous permettant de faire tests ferroélectriques sur notre matériau PZT. Ces mesures nous ont permis d'extraire les valeurs de la capacité et de la permittivité à partir de la mesure d'impédance par un analyseur de réseau vectoriel. Ces réalisations et caractérisations ont permis de vérifier le caractère ferroélectrique de notre matériau piézoélectrique PZT. Grâce à ces résultats, nous avons entamé la réalisation des membranes piézoélectriques à base de PZT avec des designs optimisés sous Comsol Multiphysics®. Les membranes ont été testées et leur fonctionnement a été mis en évidence par la mesure de fréquence de résonance via une technique de démodulation FM en utilisant un montage à base d'amplificateur lock-in avec des déflexions notables de l'ordre d'une centaine de micron.

Mots clés : PZT, micro-actionneur, orientation, membrane, caractérisation, gravure silicium, Comsol Multiphysics.

Abstract : The aim of this thesis is to design and realize a microsystem with a high amplitude of deflection. Through this study, we are targeting biomedical applications such as braille reading and micro-pumps for drug delivery. These applications have in common their millimeter dimensions designed to generate high deflections. To achieve these large deflections, we use piezoelectric actuation. We select Lead Zirconate Titanate (PZT) among other piezoelectric materials, because of its high piezoelectric coefficients and excellent dielectric properties, which make this material a strong choice for MEMS actuation. First, the sol-gel PZT process is developed. Thereby, two specific orientations PZT (100) and PZT (111) are obtained. The orientation (100) which is recommended for actuator applications (highest piezoelectric coefficients), while the orientation (111) is recommended for ferroelectric applications (best ferroelectric properties). In this study, we have succeeded in developing a sol-gel process on a silicon substrate that allow to achieve these two orientations. X-ray diffraction (XRD) characterizations are conducted to identify the orientation of the PZT. Raman spectroscopy characterizations complement these XRD results and give more information on the structural aspect and the composition by identifying the PZT specific vibration modes. MIM (Metal-Insulator-Metal) structures are realized allowing us to verify the ferroelectric effect on our PZT material. These measurements Allowed us to extract the capacitance and permittivity values from the impedance measurement by a vector spectrum analyzer. Thanks to these results, we started the realization of piezoelectric membranes based on PZT with designs optimized under Comsol Multiphysics®. The membranes have been tested and their working has been demonstrated by frequency demodulation FM method using lock-in amplifier assembly with notable deflections of a hundred microns.

Keywords: PZT, actuator, Characterization, orientation, membrane, Silicon etch, Comsol Multiphysics.

ملخص : الهدف من هذه الأطروحة هو تصميم وتحقيق نظام ميكروسيستم (MEMS) مع اتساع كبير للانحراف. من خلال هذه الدراسة، يمكننا استهداف التطبيقات الطبية الحيوية مثل قراءة برايل للكفوفين والمضخات الدقيقة لحقن الأدوية. النقطة المشتركة بين هذه التطبيقات هي البعد المليميترى للأجهزة المصممة لتوليد سعة كبيرة من الانحرافات. لتحقيق هذه الانحرافات الكبيرة، تحولنا إلى تشغيل كهربيضغطي كهربي إجهادي. من بين المواد الكهربيضغطية، تحولت خياراتنا إلى زركونيت تيتانات الرصاص (PZT) لأنها مادة كهربيضغطية تتميز بأفضل خصائص كهربيضغطية وخصائص عازلة ممتازة، مما يجعلها مادة مفضلة لتشغيل نظمات الميكروسيستم. وهكذا، كانت الخطوة الأولى من هذا العمل هي تطوير المادة الكهربيضغطية PZT، حيث يتم ترسيب هذا الأخير بواسطة sol-gel لتحقيق اتجاهين محددين PZT(100) و PZT(111) حيث يكون الاتجاه (100) مناسباً لتطبيقات كهربيضغطية (معاملات كهربيضغطية عالية)، بينما يكون التوجيه (111) مناسباً للتطبيقات الفيروكهربيائية (الخصائص الفيروكهربيائية الممتازة). وبالتالي، فقد نجحنا في تطوير عملية sol-gel على ركيزة السيليكون التي تجعل من الممكن تحقيق هذين الاتجاهين. يتم إجراء حيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد اتجاه PZT. تكمل توصيفات رامان الطيفية هذه نتائج (XRD) وتعطي مزيداً من المعلومات حول الجانب الهيكلي والتركيبي من خلال تحديد أوضاع الاهتزاز الخاصة ب PZT. تتحقق هياكل MIM (معدن-عازل-معدن) مما يسمح لنا بإجراء اختبارات حول الخصائص الفيروكهربيائية على مواد PZT الخاصة بنا. مكننا هذه القياسات من استخلاص قيم السماحية من قياس المعاوقة الكهربيائية بواسطة محلل طيف متجه (VNA). جعلت هذه الإنجازات والتوصيفات من الممكن التحقق من الطابع الفيروكهربيائي لموادنا الكهربيضغطية PZT. وبفضل ذلك، بدأنا في تحقيق أغشية كهربيضغطية على أساس PZT مع تصاميم محسنة باستعمال برنامج Comsol Multiphysics®. تم اختبار الأغشية وتم إثبات تشغيلها من خلال قياس تردد الرنين عبر تقنية إزالة تشكيل FIM باستخدام إعداد يعتمد على مضخم الصوت مع وجود انحراف ملحوظ عن ترتيب مائة ميكرون.

الكلمات الرئيسية : PZT، مشغل دقيق، اتجاه، غشاء، توصيف، نقش سيليكون، Comsol Multiphysics®