

Université des sciences et technologies de Lille I

Ecole doctorale :

Sciences pour l'ingénieur

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 27 mars 2008

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université des sciences et technologies de Lille I
(*Spécialité Micro-ondes et Microtechnologies*)

Par

Romain HERDIER

Etude de films minces de matériaux à forte potentialité
de déformation destinés la réalisation d'actionneurs pour
le contrôle santé de structures.

Directeurs de Thèse : Denis Rèmiens, Professeur IEMN
Daniel Osmont, Ingénieur ONERA

Jury

Président :	Lebrun Laurent	Professeur	INSA, Lyon
Rapporteurs :	Ballandras Sylvain	Directeur de recherche CNRS	FEMTO, Besançon
	Lebrun Laurent	Professeur	INSA, Lyon
Examineur :	Bouregba Rachid	Maître de conférences, HDR	CRISMAT, Caen
	Jenkins David	Lecturer	CRIST, Plymouth (UK)
	Velu Gabriel	Maître de conférences	LEMCEL, Calais

A ma fille, Margaux
A ma femme Emilie
A mes Parents

Remerciements

Cette étude a été réalisée au sein de l'institut d'électronique de micro-électronique et de nanotechnologie de Villeneuve d'Ascq dirigée par le Professeur Alain Cappy et financée par l'Office Nationale d'Etude et de Recherche Aérospatiale.

Je remercie le Monsieur Alain Cappy de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de réaliser mes travaux de thèse au sein de son laboratoire.

Je remercie l'ONERA d'avoir financé mes travaux pendant trois ans ainsi que Mr Daniel Osmont mon responsable ONERA pour avoir soutenu ma candidature.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Denis Rèmes mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, de m'avoir convaincu d'effectuer une thèse. Ses conseils avisés, son attention et son soutien m'ont permis de mener à bien cette étude. Notre rencontre a eu, sans aucun doute, une influence majeure sur ma vie professionnelle.

Je remercie Messieurs Ballandras, Lebrun d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi que Messieurs Bouregba, Jenkins, Vélou d'avoir accepté d'en être les examinateurs.

Je remercie tout les membres extérieurs à l'équipe MIMM qui ont participé à la concrétisation de ce travail: Mr Pernot, Mr Tiercelin, Mr Bouregba, Mr Grebille, Mr Roussel, Mr Delmotte, Mr Pokorny.

Je remercie les membres de l'équipe MIMM avec qui j'ai travaillé au cours de ces 3 années et tout particulièrement Caroline Soyer pour m'avoir fait partager son expérience, pour ses nombreux avis et recommandations au combien intéressants, et mais également pour sa bonne humeur. Je remercie également Mr Dogheche pour m'avoir soutenu et épaulé durant les premières années au sein de l'équipe.

Enfin, je remercie mes collègues doctorants Mehdi et Mikael avec qui j'ai traversé les multiples difficultés que l'on rencontre au cours d'une thèse. Je leur souhaite mes meilleurs voeux de réussite aussi bien dans leur vie professionnelle que privée.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I) Les Micro-actionneurs et le contrôle santé de structure aéronautique.....	3
I.1) Introduction	5
I.2) Le contrôle santé de structure dans l'aéronautique.....	5
I.2.1) Le contrôle non destructif (CND).....	5
I.2.2) Le contrôle non destructif de matériaux composites	6
I.2.3) Les techniques de contrôle non destructif	7
I.2.4) Le contrôle de santé de structures dans l'aéronautique par pastilles piézoélectriques	7
I.2.5) Le contrôle santé du radôme.....	9
I.2.6) Actionneurs multicouches mis en œuvre à l'ONERA.....	10
I.2.7) Réalisation d'un actionneur bicouche.....	12
I.2.8) Résultats expérimentaux.....	18
I.2.8) Synthèse.....	18
I.3) Actionneurs et MEMS.....	19
I.3.1) Qu'est-ce qu'un MEMS.....	19
I.3.2) Les domaines d'applications des MEMS	20
I.3.3) Exemples de MEMS	21
I.3.4) Les types d'actionnement	23
I.4) Synthèse et objectifs de l'étude.....	27
Chapitre II) Croissances de matériaux électrostrictifs et piézoélectriques	33
II.1) Introduction.....	35
II.2) Réalisation des films minces de PZT	35
II.2.1) Présentation du PZT	36
II.2.2) La structure MIM	37
II.2.3) Le substrat	38
II.2.4) L'électrode inférieure	38
II.2.4.a) L'électrode inférieure de titane-platine	38

II.2.4.b) L'électrode inférieure de LNO	40
II.2.5) Le dépôt du PZT par pulvérisation cathodique RF magnétron	42
II.2.5.a) Pressage de cible et stoechiométrie	42
II.2.5.b) Les paramètres de dépôt	42
II.2.6) Recuit conventionnel et cristallisation	43
II.2.6.a) Sur électrode de platine	43
II.2.6.b) Sur électrode de LNO	44
II.2.7) L'électrode supérieure	46
II.2.8) Conclusion	47
II.3) Dépôts à chaud de films minces de PMNT	47
II.3.1) Présentation du PMNT	47
II.3.2) Le principe du dépôt à chaud	49
II.3.3) Les problèmes rencontrés	50
II.4) Dépôt de PMNT à froid sur STO	56
II.4.1) Le substrat	56
II.4.2) Electrode inférieure	56
II.4.3) Paramètres de dépôt	58
II.4.4) Etude du recuit	58
II.5) Conclusion	64
 Chapitre III) Banc de mesures piézoélectriques.....	 67
III.1) Introduction	69
III.2) Considérations générales sur la piézoélectricité.....	70
III.2.1) La piézoélectricité	70
III.2.2) Equations de la piézoélectricité	72
III.2.3) Etat de l'art de la mesure	72
III.2.3.a) Mesure de l'effet direct	73
III.2.3.b) Mesure de l'effet indirect	74
III.3) Mesure par interférométrie laser du coefficient d_{33}.....	77
III.3.1) Description du banc de mesure	79
III.3.1.a) Fonctionnement théorique de la mesure	79
III.3.1.b) L'OFV 512 de Polytec	80
III.3.1.c) mise en œuvre du banc de mesure.....	81

III.3.2) Calibration du banc, suppression du Substrate Bending.....	82
III.3.2.a) Influence de la taille du plot.....	82
III.3.2.b) Influence du collage	86
III.4) Méthode mesure de déflexion pour détermination du coefficient d_{31}	88
III.4.1) Présentation du modèle	88
III.4.2) Application pratique.....	90
III.4.3) Calibration de la mesure	92
III.4.3.a) Taille du cantilever et fréquence de résonance : confrontation modèle et mesure	92
III.4.3.b) Influence du pourcentage de recouvrement de l'électrode	94
III.4.4) Comparaison avec la méthode de la poutre encastrée libre	95
III.4.4.a) Rappel théorique	95
III.4.4.b) Confrontation des mesure du e_{31} par l'effet direct et indirect.....	96
III.5) Contributions piézoélectrique et électrostrictive.....	98
III.5.1) Théorie et équations	98
III.5.2) Méthode de mesure	98
III.6) Conclusion.....	99
 Chapitre IV) Qualification électrique et piézoélectrique, comparaison des matériaux	105
IV.1) Introduction	107
IV.2) Mesures électriques de films minces de PZT : étude comparative des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO	108
IV.2.1) Etude diélectrique	108
IV.2.2) Etude de la polarisation	110
IV.2.3) Mesures piézoélectriques.....	112
IV.2.3.a) Le coefficient piézoélectrique d_{33eff}	112
IV.2.3.b) Les coefficients piézoélectriques d_{31eff} et e_{31eff}	113
IV.2.4) Synthèse	115
IV.3) Mesures électriques comparatives des structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO.....	116
IV.3.1) Etude diélectrique	116
IV.3.2) Etude de la polarisation	117
IV.3.3) Mesures piézoélectriques.....	118

IV.3.3.a) Le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$	119
IV.3.3.b) Les coefficients piézoélectriques $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$	119
IV.3.4) Contributions électrostrictive et piézoélectrique	121
IV.3.5) Synthèse	123
IV.4) Mesures électriques comparatives des structures Si/SiO₂/LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO	123
IV.4.1) Etude diélectrique	124
IV.4.2) Etude de la polarisation	125
IV.4.3) Mesures piézoélectriques.....	126
IV.4.4) Synthèse	126
IV.5) Conclusion	127
 Chapitre V) Les matériaux magnétiques	 133
V.1) Introduction	135
V.2) Les alliages magnétiques à mémoire de forme	136
V.3) Le FePt	139
V.3.1) Présentation du matériau	139
V.3.2) La croissance de films minces de Fe ₃ Pt	141
V.3.2.a) Présentation du bâti de pulvérisation et de la méthode du gradient	141
V.3.2.b) Recherche du point de fonctionnement.....	143
V.3.2.c) Qualification.....	146
V.3.3) Synthèse	150
V.4) Le NiMnGa	150
V.4.1) Présentation du matériau et du type de dépôt	151
V.4.2) Introduction à la croissance de NiMnGa.....	152
V.4.2.a) Les paramètres de dépôt et de recuit	153
V.4.2.b) Premières mesures magnétiques	155
V.4.3) Synthèse	156
V.5) Conclusion.....	157
 Conclusion Générale	 163

ANNEXE A : Mesures électriques sur films de PMNT élaborés par croissance in-situ	167
A.1) Introduction	169
A.2) Mesure diélectrique.....	169
A.3) Mesures de polarisation.....	170
A.4) Mesures coefficient piézoélectrique d_{33eff}	170
A.5) Conclusion.....	171
 ANNEXE B : Programme d'automatisation du banc de mesure piézoélectrique.....	 173

Liste des figures

<i>Figure I-1 : CND par pastilles piézoélectriques en mode passif.....</i>	<i>8</i>
<i>Figure I-2 : CND par pastilles piézoélectriques en mode actif.....</i>	<i>9</i>
<i>Figure I-3 : Actionneur bicouche mis au point à l'ONERA</i>	<i>12</i>
<i>Figure I-4 : Etapes de réalisation d'un actionneur bicouche.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure I-5 : Comparaison des deux méthodes de réalisation des actionneurs bicouches : a) méthode utilisant les vias, b) méthode utilisant le dépôt localisé.</i>	<i>14</i>
<i>Figure I-6 : répartition des actionneurs sur un substrat silicium 4 pouces après process utilisant les dépôts localisés.....</i>	<i>15</i>
<i>Figure I-7 : Principe de fonctionnement de la mesure comparative.....</i>	<i>16</i>
<i>Figure I-8 : Tension moyenne sur la pastille réceptrice en fonction de la tension appliquée sur les émetteurs</i>	<i>16</i>
<i>Figure I-9 : Mesure comparative actionneur simple couche et bicouche</i>	<i>17</i>
<i>Figure I-10 : Vue MEB de la tranche d'un actionneur bicouche.</i>	<i>18</i>
<i>Figure I-11 : Accéléromètre biaxe à détection capacitive réalisé au LETI.....</i>	<i>21</i>
<i>Figure I-12 : Micro-pince pour applications biologiques réalisée à l'IEMN</i>	<i>22</i>
<i>Figure I-13 : Moteur électrostatique miniature réalisé au LAAS</i>	<i>23</i>

Figure II-1: Maille pérovskite cubique ABO_3	36
Figure II-2 : a) Diagramme de phase du PZT et b) évolution des propriétés diélectrique et piézoélectrique du PZT.	36
Figure II-3 : Schéma de la structure MIM	37
Figure II-4 : Diagramme de diffraction X d'une électrode inférieure de Ti/Pt recuit à 650°C	40
Figure II-5 : Diagrammes de diffraction de rayons X d'électrodes de LNO déposées	41
Figure II-6 : Diagramme de diffraction X d'une couche mince de PZT (épaisseur 1µm) déposé sur TiPt et recuite à 650°C.	43
Figure II-7 : Diagramme de diffraction X de film mince de PZT de 1µm déposé sur LNO pour différente température de recuit.	44
Figure II-8 : Diagramme de diffraction X de films minces de PZT déposé sur LNO ayant subi un recuit conventionnel de 600°C de différentes durées.....	45
Figure II-9 : Etapes du procédé d'obtention des électrodes supérieures.	46
Figure II-10 : Evolution de la permittivité diélectrique à différentes températures en fonction de la fréquence pour céramique massive de PMN	48
Figure II-11 : Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence des céramiques de concentration en PT différentes.	48
Figure II-12 : Vue en Coupe de l'enceinte du bâti de dépôt par pulvérisation cathodique ADDAX.....	50
Figure II-13 : Courbes de dilatation relative pour 2 compositions de PMNT	51
Figure II-14 : Diagramme de diffraction X de film minces de PMNT déposé à chaud à une température de 540°C sur une électrode de Ti/Pt.	52
Figure II-15 : Diagramme de diffraction X d'un film de PMNT 70/30 déposé à chaud sur Pt/TiO _x /SiO ₂ /Si ..	53
Figure II-16 : Photo prise par microscopie optique (a) et par MEB (b) d'un film mince de PMNT déposé à chaud.	55
Figure II-17 : Diagramme de rayon X d'une électrode inférieure de LNO déposé par pulvérisation cathodique sur substrat de STO.	57
Figure II-18 : Diagramme de diffraction X de film mince de PMNT de 1µm déposé sur LNO/STO pour différentes températures de recuit.....	59
Figure II-19 : Diagramme de diffraction X de films minces de PMNT déposé sur LNO/STO ayant subi un recuit conventionnel de 700°C de différentes durées.	60
Figure II-20 : Diagramme de diffraction X d'un film mince de PMNT 70/30 déposé sur LNO/STO, ayant subi un recuit conventionnel de 700°C pendant 30min.	60
Figure II-21 : Mesure de figure de pole dans le plan (200) sur film mince de PMNT déposé sur LNO/STO..	62
Figure II-22 : Mesure de figure de pole dans le plan (200) sur film mince de PMNT déposé sur LNO/STO..	63

Figure III-1 : Schématisation des effets piézoélectriques.....	70
Figure III-2 : Relations entre classes cristallines et propriétés.....	71
Figure III-3: Schéma d'un cristal constitué des molécules $A^3(B^+)_3$	71
Figure III-4 : Montage de la poutre encastré libre.....	73
Figure III-5 : Mesure piézoélectrique utilisant un AFM.....	74
Figure III-6 : Illustration du mouvement piézoélectrique et du coefficient d_{33}	77
Figure III-7 : Contribution du substrat.....	78
Figure III-8 : Configuration de mesure pour un interféromètre double faisceau [18].....	78
Figure III-9 : Interféromètre de Mach-Zender.....	80
Figure III-10 : Organigramme du banc de mesure	82
Figure III-11 : Diagramme de fréquence sur PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, plot $500\mu\text{m}$ libre	83
Figure III-12 : Diagramme de fréquence sur PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, plot $500\mu\text{m}$ libre et $150\mu\text{m}$ libre.....	84
Figure III-13 : Profil de plot de $500\mu\text{m}$ et $150\mu\text{m}$ libre.....	84
Figure III-14 : Influence de la taille du plot sur les amplitudes de vibration mesurée	85
Figure III-15: Diagramme de fréquence sur PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, électrode $500\mu\text{m}$ libre, $150\mu\text{m}$ libre et $150\mu\text{m}$ collé.....	86
Figure III-16 : Hystérésis de d_{33} d'une couche mince de PZT ($e=1\mu\text{m}$) électrode de diamètre $150\mu\text{m}$, comparaison échantillon collé et libre.....	87
Figure III-17 : Comparaison de mesure par interféromètre simple faisceau et double faisceau.....	88
Figure III-18 : Spectre en fréquence de cantilevers de différentes longueurs.....	93
Figure III-19 : Comparaison modèle et mesure expérimentale	94
Figure III-20: Influence de la pourcentage de recouvrement du PZT par l'électrode supérieure sur les valeurs de $d_{31\text{sat,eff}}$	95
Figure III-21 : Mesure du e_{31} par 2 méthodes différentes	97

Figure IV-1 : Evolution de la permittivité relative de films minces de Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	109
Figure IV-2 : Evolution polarisation des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	111
Figure IV-3 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33eff} des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	112
Figure IV-4 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{31eff} des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 1 μ m.....	114
Figure IV-5 : Evolution du coefficient piézoélectrique e_{31eff} des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 1 μ m.....	115
Figure IV-6 : Evolution de la permittivité relative des structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	117
Figure IV-7 : Evolution de la polarisation des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	118
Figure IV-8 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33eff} des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.	119
Figure IV-9 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{31eff} des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 1 μ m.....	120
Figure IV-10 : Evolution du coefficient piézoélectrique e_{31eff} des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 1 μ m.....	121
Figure IV-11 : Contributions piézoélectrique et électrostrictive pour un film de PZT.....	121
Figure IV-12 : Contributions piézoélectrique et électrostrictive pour un film de PMNT.....	122
Figure IV-13 : Evolution de la permittivité relative des structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	124
Figure IV-14 : Evolution de la polarisation des structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	125
Figure IV-15 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33eff} des LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.....	126
Figure IV-16 : évolution du coefficient d_{33eff} en fonction de l'épaisseur pour quatre structures différentes .	128

Figure V-1 : Transformation de phase d'un alliage à mémoire de forme sous contrainte nulle.....	136
Figure V-2 : Illustration schématisée du passage en phase martensite de cristaux de haute symétrie et de la conséquence sur la structure.	137
Figure V-3 : Moment magnétique sans champ magnétique externe (a) et redistribution des domaines après application d'un champ H (b).....	138
Figure V-4: Maille cubique faces centrées du FePt.....	140
Figure V-5 : Diagramme de phase du FePt	140
Figure V-6 : Magnétostriction mesuré sur un échantillon de Fe ₃ Pt massif	141
Figure V-7: Principe du dépôt d'un gradient de composition	142
Figure V-8 : Diagramme de diffraction X de film mince de FePt après dépôt d'un gradient de composition	144
Figure V-9 : Analyse EDS des 10 films se FePt déposés par la méthode du gradient.....	145
Figure V-10 : Mesure de diffraction de rayon X d'un film de Fe ₃ Pt amorphe et recuit à 550°C	146
Figure V-11 : Principe de la mesure magnéto-optique.....	147
Figure V-12 : Cycle d'hystérésis de magnétisation mesuré sur un film mince de Fe ₃ Pt de 600nm, recuit à 750C°.	147
Figure V-13 : Cycle d'hystérésis de la magnétisation mesuré par VSM sur Un film mince de Fe ₃ Pt avant et après recuit à 750°C.	148
Figure V-14 : Magnétisation mesurée par VSM sur un film mince de Fe ₃ Pt recuit à 750°C en fonction de la température.....	149
Figure V-15 : Maille du NiMnGa en phase austénite cubique L1 ₂	151
Figure V-16 : Influence de la puissance de dépôt sur la composition des films minces de NiMnGa.	153
Figure V-17 : Diagramme de diffraction X d'un film de NiMnGa avant et après recuit.	154
Figure V-18 : Cycle d'hystérésis de magnétisation mesure par VSM d'un film mince de NiMnGa.....	155
Figure V-19 : Magnétisation d'un film de NiMnGa en fonction de la température.....	156
Figure A-1 : Evolution de la permittivité relative d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.....	169
Figure A-2 : Evolution de la polarisation d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.....	170
Figure A-3 : Evolution du coefficient piézoélectrique d _{33eff} d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.....	171
Figure B-1 : Face avant.....	175
Figure B-2 : Programme Labview, page 1	176
Figure B-3 : Programme Labview, page 2	177
Figure B-4 : Programme Labview, page 3	178
Figure B-5 : Programme Labview, page 4	179
Figure B-6 : Programme Labview, page 5	180
Figure B-7 : Programme Labview, page 6	181

<i>Figure B-8 : Programme Labview, page 7</i>	<i>182</i>
<i>Figure B-9 : Programme Labview, page 8</i>	<i>183</i>
<i>Figure B-10 : Programme Labview, page 9</i>	<i>184</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau II-1 : Caractéristiques des substrats de silicium</i>	<i>38</i>
<i>Tableau II-2 : Conditions de dépôt et de recuit de la métallisation inférieure.....</i>	<i>39</i>
<i>Tableau II-3: Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude des dépôts en température de LNO</i>	<i>41</i>
<i>Tableau II-4 : Conditions de dépôt des films de PZT.....</i>	<i>42</i>
<i>Tableau II-5 : Conditions de dépôt et de recuit des films de PZT</i>	<i>43</i>
<i>Tableau II-6 : Condition de dépôt optimale pour la croissance de PMNT in situ</i>	<i>54</i>
<i>Tableau II-7 : Analyse EDS d'un film de PMNT cristallisé in situ dans les conditions de dépôt précisées tableau II.5</i>	<i>54</i>
<i>Tableau II-8: Caractéristiques des substrats de STO.....</i>	<i>56</i>
<i>Tableau II-9 : Conditions de dépôt des films de PMNT.....</i>	<i>58</i>
<i>Tableau III-1 : Récapitulatif des mesures de coefficients piézoélectriques [16].....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III-2 : Récapitulatif des différents clivages de la poutre de silicium.....</i>	<i>92</i>
<i>Tableau III-3 : Evaluation du coefficient e_{31eff} par interférométrie optique et par la méthode de la poutre encastrée.</i>	<i>97</i>
<i>Tableau IV-1 : Propriétés électriques du PZT et du PMNT sous forme massive</i>	<i>107</i>
<i>Tableau IV-2 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures P(E) effectuées sur les structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO</i>	<i>111</i>
<i>Tableau IV-3 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO.....</i>	<i>115</i>
<i>Tableau IV-4 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures P(E) effectuées sur les structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO</i>	<i>118</i>
<i>Tableau IV-5 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO.....</i>	<i>123</i>
<i>Tableau IV-6 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures P(E) effectuées sur les structures</i>	<i>125</i>
<i>Tableau IV-7 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau V-1 : Comparaison des propriétés mécaniques d'un piézoélectrique, d'un magnétostrictif et d'un alliage magnétique à mémoire de forme pour des matériaux massifs.....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau V-2 : Paramètres de dépôt du Fe_3Pt.....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau V-3 : Influence du recuit sur la composition des films.....</i>	<i>153</i>

Introduction générale

Le domaine de l'aéronautique utilise couramment le contrôle non destructif comme moyen de surveillance in situ des structures avioniques. Ce procédé consiste à évaluer l'intégrité d'une structure au moyen de méthodes physiques (ultrason, radiographie...). Parmi les techniques les plus utilisées, prédominent les méthodes acoustiques et plus particulièrement, la propagation d'ondes guidées à l'aide d'une excitation mécanique par pastilles piézo-électriques. Elles permettent de détecter et de localiser des défauts (ruptures locales, décollements,...) sur le support analysé.

Le contrôle de santé de structures et le contrôle de leurs vibrations, utilisant ce type de méthode, nécessitent des actionneurs ayant une rigidité et une capacité de déformation suffisante. Ces actionneurs sont réalisés à l'aide de matériaux actifs qui convertissent l'énergie électrique, magnétique et les flux de chaleur en énergie mécanique.

L'ONERA (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales) réalise des études sur le contrôle de santé de structures de radôme d'avion dont la structure étudiée est un matériau composite sandwich. Celui ci est constitué de peaux rigides et d'une mousse uréthane. Cette mousse a l'inconvénient d'amortir les ondes guidées. Pour rendre réalisable une détection des défauts via une méthode acoustique, il est donc nécessaire d'augmenter la densité de puissance disponible au niveau des actionneurs. Pour résoudre cette problématique, plusieurs études ont été menées et ont abouti à la conclusion qu'en remplaçant les actionneurs standards de type pastilles piézoélectriques par des actionneurs multicouches constitués d'un empilement de films minces de matériaux « intelligents », il était possible d'obtenir un gain conséquent de puissance. L'évolution d'actionneurs massifs de type pastilles céramiques vers des actionneurs multicouches d'épaisseur micrométrique utilise alors des techniques de réalisation propres à la microélectronique. Notre travail s'est donc inscrit dans la continuité de ces études, en évoluant entre une application de type macrométrique et des process de réalisations microtechnologiques.

La viabilité des actionneurs multicouches ayant été démontrée précédemment, nous avons tenté d'accroître davantage leur puissance en améliorant l'élaboration des matériaux intelligents utilisés pour leur réalisation. Deux matériaux ont été plus particulièrement étudiés lors des travaux antérieurs : le $(\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3)$ ou PZT et le $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ou PMNT respectivement matériaux piézoélectriques et électrostrictifs.

Notre objectif a été, dans un premier temps, d'optimiser l'élaboration de ces deux matériaux sous forme de films microniques puis, dans un second temps, de comparer leurs propriétés électriques et notamment piézoélectriques. Enfin, l'émergence d'un nouveau type de matériau aux propriétés des plus intéressantes, nous a conduit à mener une étude sur son élaboration et sur ses potentialités. La dernière partie de ce travail traite donc de la croissance sous forme de films minces de cet alliage magnétique à mémoire de forme.

Notre document est donc organisé en cinq chapitres :

Le chapitre I présente et définit le contrôle de santé de structure ainsi que les solutions apportées par l'ONERA à l'analyse de radôme grâce à l'utilisation de microactionneurs. Nous poursuivrons alors ce chapitre par un état de l'art des MEMS ainsi que par une description de leurs différents moyens d'actionnement. Dans ce chapitre est également abordé le design de la structure test pour actionneurs multicouches.

Le chapitre II traite lui de l'élaboration sous forme de films minces du matériau piézoélectrique PZT et de l'électrostrictif PMNT et plus particulièrement de l'optimisation de la croissance de ces films dans le but d'accroître leurs propriétés.

Le chapitre III décrit le banc de mesure par interférométrie optique mis en place au cours de cette étude, pour la détermination de coefficients piézoélectriques de films minces nécessaire à la réalisation des actionneurs.

Le chapitre IV présente ensuite les résultats des mesures électriques et piézoélectriques effectuées sur les films minces de PZT et de PMNT et permet ainsi d'évaluer le gain de performance apporté par les optimisations de la croissance de ces couches mais également de déterminer lequel de ces deux matériaux est le plus adapté à la réalisation des actionneurs multicouches.

Enfin le chapitre V décrit et traite de la croissance d'alliages magnétiques à mémoire de forme et de leur utilisation potentielle dans notre application.

Chapitre I)

Les micro-actionneurs et le contrôle santé de structure

Table des matières

I.1)	Introduction	5
I.2)	Le contrôle santé de structure dans l'aéronautique.....	5
I.2.1)	Le contrôle non destructif (CND)	5
I.2.2)	Le contrôle non destructif de matériau composite	6
I.2.3)	Les techniques de contrôle non destructif	7
I.2.4)	Le contrôle santé de structure dans l'aéronautique par pastille piézo électrique7	
I.2.5)	Le contrôle santé du radôme	9
I.2.6)	Actionneurs multicouches mis en oeuvre à l'ONERA [12].....	10
I.2.7)	Réalisation d'un actionneur Bicouche.....	12
I.2.8)	Résultats expérimentaux	15
I.2.9)	Synthèse	18
I.3)	Actionneurs et MEMS	19
I.3.1)	Qu'est ce qu'un MEMS.....	19
I.3.2)	Les domaines d'applications des MEMS	20
I.3.3)	Exemples de MEMS.....	21
I.3.4)	Les types d'actionnement.....	23
I.4)	Synthèse et objectif de l'étude.....	27

I.1) Introduction

Nous introduirons ce chapitre par une description de ce qu'est le contrôle santé de structure dans l'aéronautique. Nous expliciterons comment la technique mise en oeuvre à l'ONERA, pour résoudre le problème du contrôle non destructif de radome d'avion, utilise des micro-actionneurs multicouches. Nous poursuivrons alors ce chapitre par un état de l'art des MEMS ainsi que par une description de leurs différents moyens d'actionnement. Nous proposerons alors des manières d'augmenter la puissance de ces actionneurs en optimisant notamment les matériaux constitutifs des couches minces actives. Nous donnerons alors le plan de l'étude qui fait l'objet du reste du document.

I.2) Le contrôle santé de structure dans l'aéronautique

I.2.1) Le contrôle non destructif (CND)

Le contrôle non destructif consiste à évaluer par une méthode physique (ultrason, radiographie...) l'intégrité d'une structure à l'intérieur de laquelle peuvent apparaître d'éventuels défauts lors de l'élaboration, de la transformation et du traitement thermique des matériaux ou lors du cycle de vie de la structure. La plupart des méthodes de CND nécessitent une bonne connaissance de la physique du matériau et de son endommagement pour détecter et caractériser les défauts ; c'est-à-dire évaluer leurs emplacements, leurs dimensions et leurs densités. Ceci dans le but d'être en mesure d'estimer leur dangerosité et donc de déterminer s'il y a lieu ou non d'intervenir sur l'objet ou sur le procédé de fabrication (rejet de la pièce dans un contexte de production industrielle, nécessité de mettre en oeuvre une maintenance dans le cas de structure en service, etc.). L'objectif à terme étant d'éviter autant que faire se peut les pertes de matériaux et le recours à des réparations souvent onéreuses, l'idée d'intégrer des méthodes de CND dès les phases de conception et de fabrication des structures est désormais bien répandue. De nos jours, le CND des matériaux trouve son utilité dans un large domaine d'application comme les produits de fabrication industrielle (métallurgie, verre), les infrastructures de transport ou d'habitats, les matériaux aéronautiques, etc... [1].

1.2.2) Le contrôle non destructif de matériau composite

Notre application visant à réaliser un contrôle santé non destructif de structure aéronautique et notamment de radôme d'avion, nous nous focaliserons donc sur le contrôle des matériaux composites qui sont les matériaux les plus utilisés en aéronautique.

Un matériau composite dérive de l'association hétérogène d'au moins deux matériaux aux propriétés distinctes. De cette association résulte un nouveau matériau qui pourra combiner par exemple la plasticité d'une matrice polymère et la haute résistance de fibres de renforts. La matrice a pour but d'assurer la cohésion globale du matériau, de maintenir la géométrie des renforts souhaitée par le constructeur et surtout de transmettre aux renforts les contraintes imposées à la structure.

Il existe une gigantesque variété de matériaux composites. L'usage de ces matériaux se multiplie dans le domaine des transports et notamment dans l'aéronautique, du fait de leur supériorité mécanique sur les matériaux traditionnels comme les métaux et alliages, de leur légèreté, de leur facilité de mise en forme, et de leur insensibilité à la corrosion et à de nombreux produits chimiques (peintures, solvants, l'huile, graisses).

Durant leur utilisation, les matériaux composites aéronautiques subissent des agressions à l'origine d'une large variété d'endommagements, qui peuvent être classés en deux catégories principales :

- *des défauts micros structuraux* répartis de façon homogène, qui peuvent être dus à l'exposition à l'humidité (vieillessement hygrothermique) ou à des cycles de température (fatigue thermique). Il peut s'agir de micro fissuration matriciel, de ruptures de fibres, de décohésions à l'interface entre fibres et matrices.
- *des défauts macroscopiques* localisés dus à la fatigue mécanique, à des impacts balistiques (le choc en vol avec des micros météorites, des oiseaux...) ou à des impacts basse vitesse (chutes d'objets lors de maintenance).

Ces événements entraînent des ruptures de fibres, des ruptures de la matrice et, dans le cas des matériaux stratifiés, des délaminages aux interfaces entre plis. Même de faible étendue, ces dommages peuvent servir de précurseur à un endommagement qui va croître avec la répétition des sollicitations imposées à la structure en service, et éventuellement conduire à sa ruine totale. Il est donc indispensable de recourir au contrôle non destructif systématique des matériaux composites depuis leur polymérisation jusqu'à la fin de leur cycle de vie.

I.2.3) Les techniques de contrôle non destructif

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation non destructive des matériaux [2,3,4,5,6], et il serait hasardeux de tenter d'en dresser une liste exhaustive. Parmi les méthodes classiques de CND, on peut citer le simple contrôle visuel, qui est souvent le premier maillon de la chaîne de détection d'imperfections ou de défaut en production industrielle ou en maintenance de structures. Viennent ensuite les techniques classiques de radiographie X. et γ , le ressuage, la magnétoscopie, les ultrasons (en transmission, en réflexion, en double transmission), les courants de Foucault, l'émission acoustique, la thermographie, l'interférométrie holographique, la tomographie, la rétro diffusion Compton, etc.. Toutes ces méthodes ont pour but le contrôle des matériaux par la mesure de leur épaisseur, par la détection de défaut de surface, de défaut interne (inclusions, porosité, fissures, décohésions, délaminations, etc.). Nous nous intéresserons plus particulièrement à la méthode de contrôle par pastille piézoélectrique.

I.2.4) Le contrôle santé de structure dans l'aéronautique par pastille piézo électrique

Les structures aéronautiques sont majoritairement constituées d'enveloppes permettant d'exploiter le guidage des ondes mécaniques et l'interaction de celles-ci avec des éventuels défauts. Les ondes acoustiques guidées peuvent être générées par des actionneurs collés inclus dans la structure. Parmi les actionneurs possibles, les pastilles piézoélectriques sont les plus faciles à mettre en œuvre. Un système de contrôle santé de structure est alors constitué par un réseau de pastilles piézoélectriques réparties sur ou dans la structure.

Cette technique mettant en jeu des ondes ultrasonores présente de nombreux atouts comme par exemple, un faible coût, la facilité de mise en œuvre et la possibilité de réaliser plusieurs fonctions avec les mêmes éléments : suivi de vieillissement, détection de défauts, amortissement de vibrations.

Pour effectuer un suivi des propriétés viscoélastiques du matériau constituant la structure, on utilise des ondes de volume en relativement haute fréquence, dont la vitesse et l'atténuation sont reliées par un modèle théorique aux propriétés recherchées. Ce suivi peut être réalisé depuis l'élaboration de la structure jusqu'à la fin de son cycle d'utilisation. Cette approche est particulièrement adaptée au suivi du vieillissement des composites.

Pour ce qui concerne la détection d'endommagements à grande distance, on utilise les mêmes éléments piézoélectriques, excités en basse fréquence sur leurs modes de vibrations radiales. Des ondes de Lamb capables de se propager à grande distance sans atténuation

notable sont alors produites. Un indicateur jouant le rôle de sonnette d'alarme à l'apparition d'un défaut est défini et sa grande sensibilité mise en évidence [7,8,9].

Les pastilles piézo-électriques implantées sur une structure doivent cependant respecter quelques règles :

- la tension d'alimentation doit être limitée de façon à éviter l'apparition de claquage diélectrique pouvant endommager la structure,
- il doit y avoir isolation électrique entre les pastilles piézo-électriques et la structure haute,
- les pastilles piézo-électriques ne doivent pas induire de modifications dans le comportement mécanique de la structure, et donc avoir une masse et une rigidité faible,
- les pastilles piézo-électriques ne doivent pas être sources de décohésions si elles sont insérées dans la structure,
- les pastilles et leur implantation doivent avoir la durée de vie de la structure.

Une caractéristique importante du contrôle santé par pastille piézoélectrique est qu'il est possible d'adopter deux modes différents suivant le but recherché :

- un mode passif (figure I.1) où les pastilles servent de capteurs détectant les signaux acoustiques se propageant,
- un mode actif (figure I.2) où une pastille est émettrice et les autres réceptrices, le signal initial étant alors connu puisque généré artificiellement.

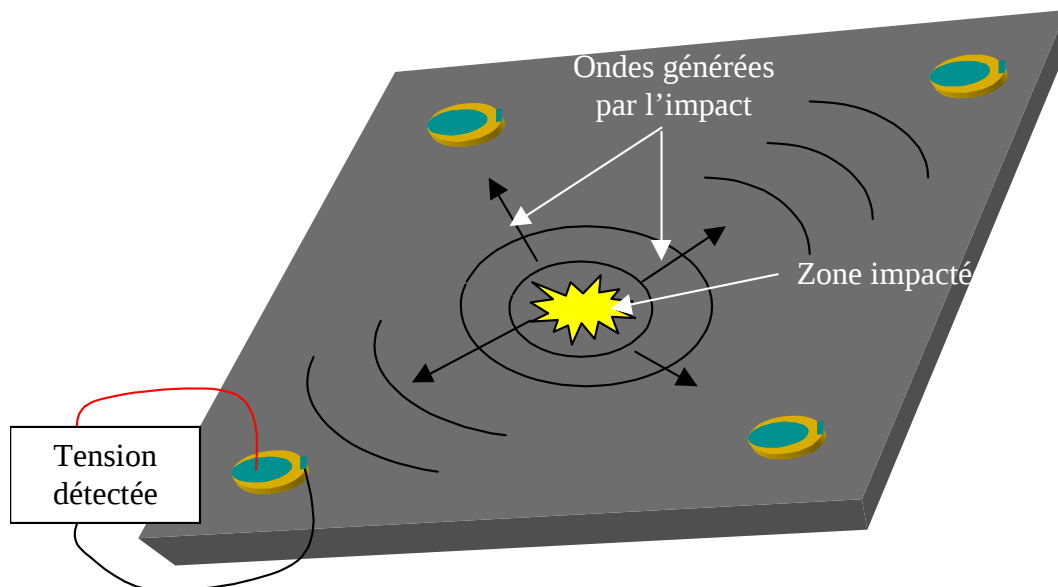


Figure I-1 : CND par pastilles piézoélectriques en mode passif

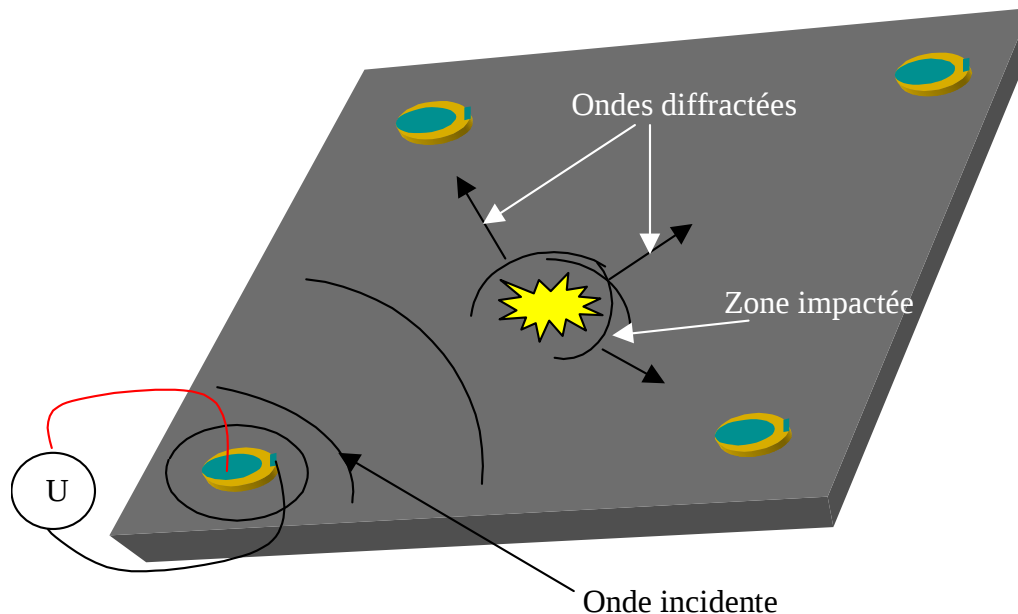


Figure I-2 : CND par pastilles piézoélectriques en mode actif

Le mode passif nécessite d'être à l'écoute permanente de la structure. La complexité des signaux reçus est importante. En effet les vibrations de la structure et toutes sortes de bruits sont détectées. Cependant, sur les plaques carbone époxyde, il a été déterminé que l'écoute acoustique permet de discriminer le seuil d'énergie au-delà duquel l'impact est endommageant [10]. L'impact endommageant correspondant à des ruptures de fibres dans les composites, il y a une contribution nette de ses ruptures au signal acoustique de l'impact. Cette contribution est la signature d'un impact endommageant.

Le mode actif peut être mis en oeuvre sur commande et il est donc inactif la majorité du temps. Ceci est un avantage du point de vue de la consommation d'énergie du système. Comme on génère un signal continu, on peut espérer plus facilement remonter aux informations pertinentes que sont la position et la taille du défaut présent.

I.2.5) Le contrôle santé du radôme

Dans ce paragraphe nous allons aborder le problème particulier du contrôle santé d'un radôme d'avion. Un radôme d'avion est constitué schématiquement d'une mousse uréthane prise en sandwich entre deux peaux (une fine et une épaisse) en verre époxyde. Ce matériau

est optimisé pour donner au radôme une forme bombée aérodynamique tout en assurant la rigidité mécanique de cette pièce. C'est une pièce clef car elle assure la protection des systèmes de détection radar et l'intégrité du nez de l'avion. Les matériaux de ce composite sont choisis de façon à assurer une fenêtre électromagnétique large pour une bonne propagation des signaux radar, infrarouge... Il n'est donc pas possible d'intégrer un réseau de pastilles piézo-électriques sur la surface du radôme. Il faut absolument placer les éléments piézo-électriques à la base du cône.

Comme nous l'avons déjà souligné, le contrôle santé par actionneurs piézoélectriques met en oeuvre la propagation d'ondes guidées dans la structure. Dans le cas du composite sandwich de radôme, la présence de la mousse intermédiaire engendre une forte atténuation des ondes acoustiques se propageant [11]. Cette atténuation est de l'ordre de 1dB/ longueur d'onde.

Dans le cas du contrôle passif, il existe alors une limite basse d'énergie de l'impact en dessous de laquelle, les ondes ne sont pas propagées jusqu'au capteur de la base du radôme. Cette limite peut être telle qu'on ne détecte pas les impacts endommageants de basse énergie. Or comme les endommagements se traduisent par le délaminage de la mousse, la structure peut être rapidement dégradée suite à des impacts de basse énergie non détectée. Le contrôle passif semble donc contre-indiqué dans cette application.

L'atténuation de 1dB/cm se traduit par une annulation quasi totale du signal engendré par une pastille piézoélectrique alimentée sous 100 V après une propagation sur 20 cm. Mais le radôme d'un avion militaire mesure environ 1 m de hauteur. Dans le cas du contrôle santé actif, la puissance de l'actionneur sera trop faible. Il faut générer une onde acoustique se propageant jusqu'au sommet et revenant (mode écho) sur une distance totale de 2 m au maximum. Ainsi, il faut disposer environ d'actionneurs piézo-électriques 10 fois plus puissants que les pastilles employées actuellement. Dans cette optique, l'ONERA, au cours d'une précédente thèse, a mis au point un système d'actionneurs multicouches permettant d'augmenter l'action mécanique de ces actionneurs. Ceci est l'objet du prochain paragraphe.

1.2.6) Actionneurs multicouches mis en oeuvre à l'ONERA [12]

Il a été démontré lors d'une précédente étude menée par E. Fribourg-Blanc que :

« L'action d'une pastille électrique collée sur une structure rigide peut être assimilée à un champ de forces radiales appliqué à la périphérie de cette pastille. Une telle force est proportionnelle à un coefficient piézo-électrique effectif qui dépend des propriétés du matériau

et à la tension aux bornes du condensateur piézo-électrique. Elle est notamment indépendante de l'épaisseur de l'élément piézo-électrique. »

Les vecteurs permettant d'augmenter la puissance des actionneurs sont alors la tension appliquée, la taille de l'actionneur, le type de matériau mais également la possibilité d'employer des pastilles d'épaisseur quelconque.

La tension ainsi que le diamètre étant fixés pour l'application visée (respectivement 100V et 5mm), il a alors été envisagé de diviser l'épaisseur d'une pastille classique (100 μ m d'épaisseur) par deux. En appliquant la même tension sur ces deux pastilles que sur la pastille initiale, chaque pastille génère la même force radiale que la pastille initiale. La puissance de l'actionneur est alors doublée. Ce raisonnement s'applique pour un nombre quelconque de divisions de la pastille initiale.

Pour disposer d'actionneurs délivrant une action mécanique 10 fois plus grande et donc 100 fois plus puissant, pour une épaisseur de pastille constante (100 μ m), il faudrait alors parvenir à empiler 10 couches de matériau actif. Cependant la réalisation de couche micrométrique engendre l'apparition de nouvelles contraintes telles que la tenue en tension des ces micro-pastilles. En effet, le champ électrique et l'épaisseur croissent de façon inversement proportionnelle. Il existe donc une limite de valeur de champ électrique que le matériau peut supporter. Il a été établi lors de l'étude précédente que dans la gamme allant de 2 μ m à 100 μ m les matériaux comme le PZT et le PMNT peuvent supporter jusqu'à 100V de tension en fonctionnement, ce qui correspond à la limite en tension maximale que nous nous sommes fixés pour notre application.

De plus les méthodes de croissance de matériau massif ne sont plus adaptées, il est alors nécessaire de se tourner vers les procédés de la microtechnologie utilisés notamment pour la microélectronique.

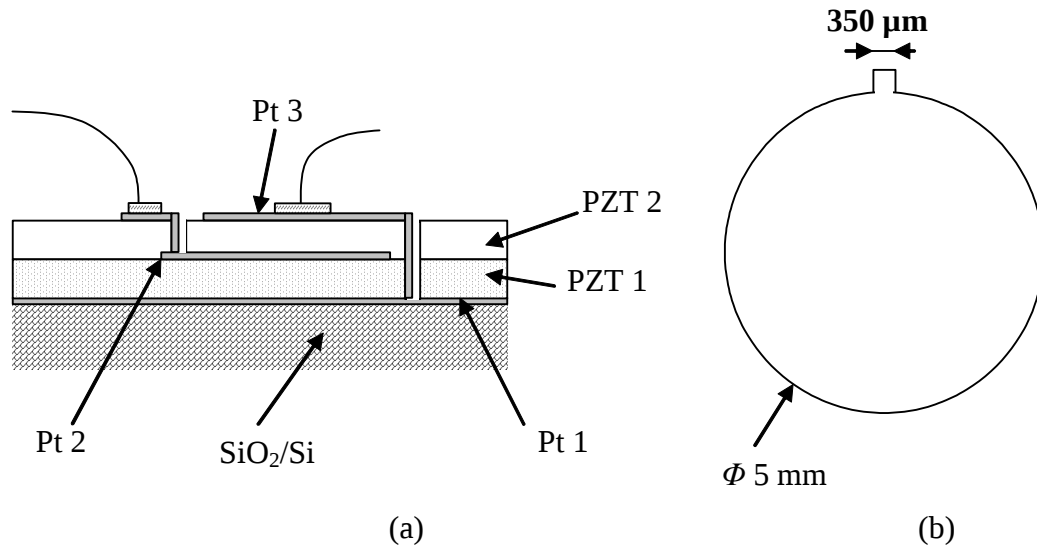


Figure I-3 : Actionneur bicouche mis au point à l'ONERA

Un actionneur test a été mis au point afin de déterminer la faisabilité de l'utilisation d'actionneur multicouche pour le contrôle santé de structure. Un échantillon bicouche présenté figure I.3 a été réalisé. Avec le matériau massif, les composants multicouches peuvent être simplement réalisés par collage de pastilles par une laque métallique qui prend alors le rôle d'électrode. Par contre en couches minces, il faut songer à réaliser un empilement de couches par dépôts successifs. Nous allons détailler la technique élaborée au sein de l'équipe MIMM par Mr Fribourg Blanc pour la réalisation d'un composant bicouche ainsi que les améliorations technologiques du process que nous avons mis au point.

I.2.7) Réalisation d'un actionneur Bicouche

Sur la figure I.4, la première étape correspond au dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron d'une couche mince de PZT de 2 µm sur une électrode inférieure de Ti/Pt, elle-même déposée sur un substrat SiO₂/Si. L'étape 2 consiste à déposer une électrode intermédiaire de platine également par pulvérisation cathodique, de la forme de la figure I.3(b). Le film PZT 1 subit un recuit conventionnel de cristallisation. Dans une troisième étape, on dépose la seconde couche de PZT de 2 µm, celui-ci subit un recuit puis des vias d'interconnexion sont réalisés par gravure à faisceau d'ions réactifs à base de gaz CHF₃ [13]. Le comblement des vias ainsi que l'électrode supérieure de platine sont réalisés simultanément. Enfin des dépôts d'or sont effectués sur ces électrodes de platine afin de faciliter la future adjonction de fil d'or par microsoudure.

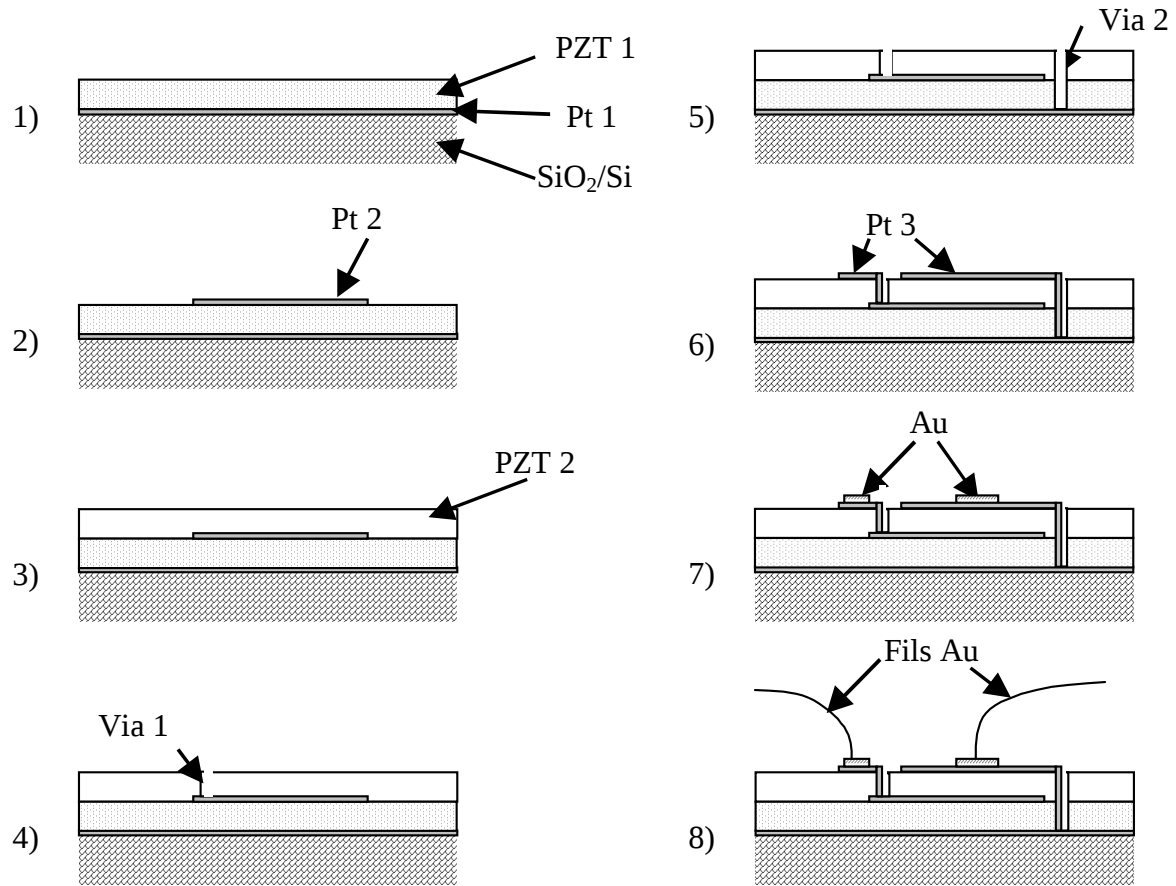


Figure I-4 : Etapes de réalisation d'un actionneur bicouche

En utilisant cette méthode de réalisation des bicouches, la connectique entre les électrodes des différentes couches est réalisée grâce aux vias. Il existe une autre voie qui simplifie les étapes technologiques car elle permet de se départir de la mise en œuvre de technique de gravure. Nous avons en effet opté dans le cadre de cette étude pour la réalisation de dépôt de PZT localisé. Cette technique consiste à utiliser de la résine PMGI résistant à l'échauffement par bombardement ionique qu'elle subit durant les phases de pulvérisation cathodique.

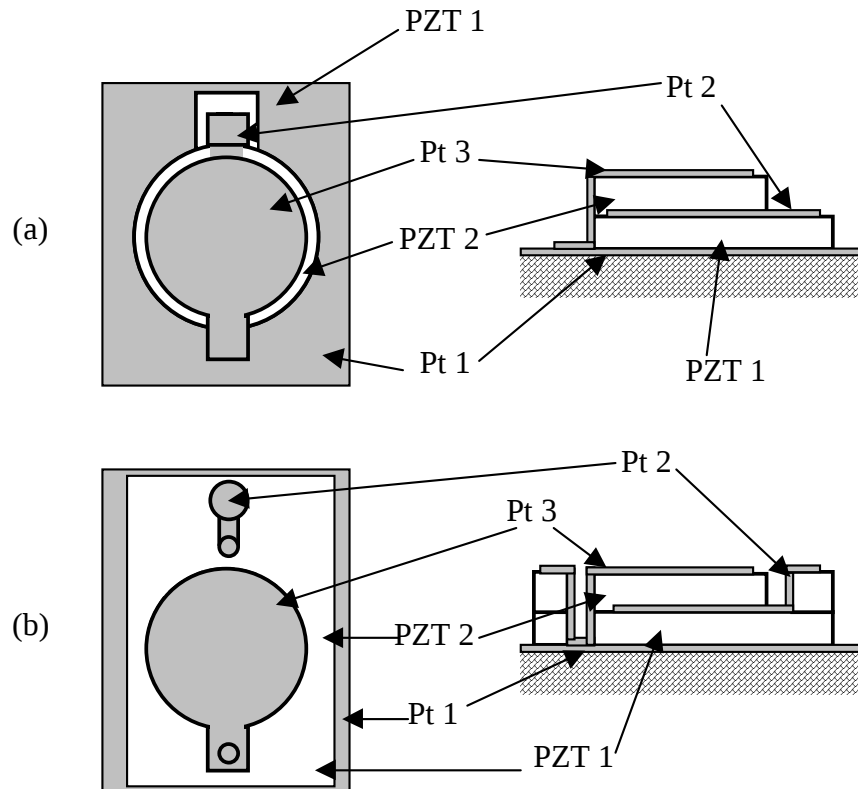


Figure I-5 : Comparaison des deux méthodes de réalisation des actionneurs bicouches : a) méthode utilisant les vias, b) méthode utilisant le dépôt localisé.

La figure I.5 compare les deux méthodes. En utilisant les dépôts de PZT localisé, la procédure technologique de réalisation du bicouche est alors simplifiée : les techniques de photolithographie et de lift off sont utilisées pour déposer la première couche de PZT. On obtient alors des îlots de PZT en forme de rectangle répartis sur le substrat silicium lui-même recouvert entièrement de Ti/Pt. On dépose alors les électrodes intermédiaires de platine puis la deuxième couche de PZT, cette fois ci, en déposant des îlots de forme circulaire. Enfin les électrodes supérieures de platine sont ajoutées. Les étapes de recuit restent identiques à la première méthode. Par ailleurs, nous avons réalisé les masques de photolithographie de manière à pouvoir réaliser simultanément 11 bicouches réparties sur la périphérie d'un substrat de silicium de 4 pouces de diamètre (figure I.6).

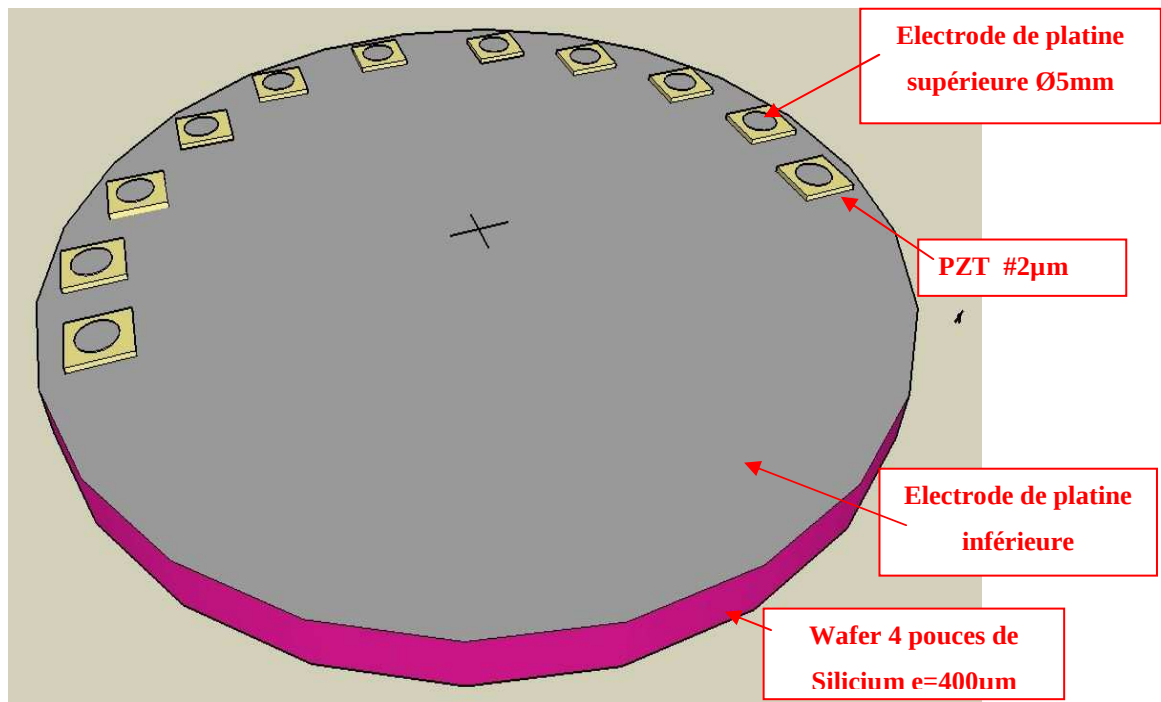


Figure I-6 : répartition des actionneurs sur un substrat silicium 4 pouces après process utilisant les dépôts localisés.

I.2.8) Résultats expérimentaux

Afin de confirmer les hypothèses présentées précédemment et les capacités des actionneurs bicouches, des mesures comparatives ont été effectuées par E. Fribourg-Blanc. Mais par manque de temps ces résultats n'avaient pas pu être intégrés à son manuscrit de thèse.

Dans un premier temps, l'action mécanique d'une pastille massive a été comparée à celle d'une couche mince. La méthode de qualification consiste à placer deux pastilles piézo-électriques massives d'épaisseur 100 μm et de diamètre 5 mm et une couche mince de diamètre 5 mm sur le substrat de silicium de la couche mince. Ces trois pastilles sont disposées selon un triangle équilatéral (cf. figure I.7).

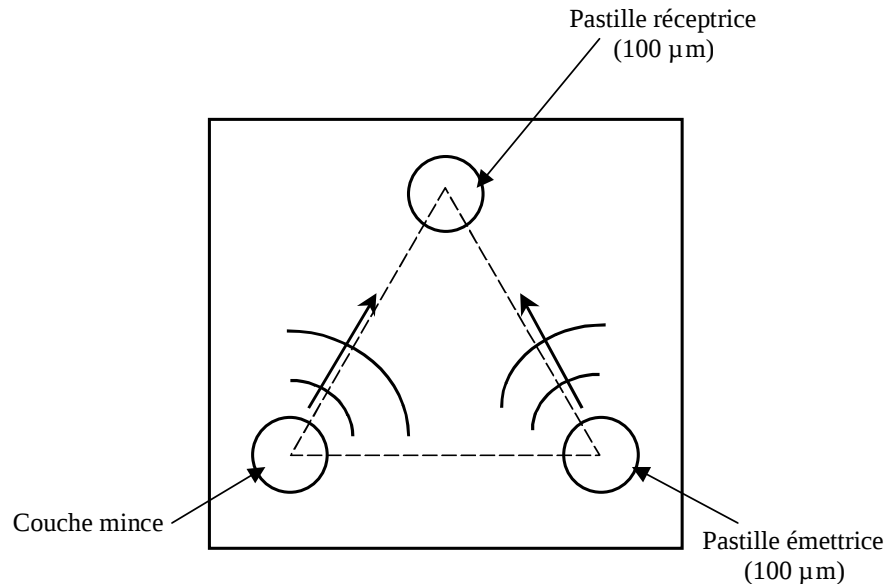


Figure I-7 : Principe de fonctionnement de la mesure comparative

Une des pastilles massives va servir de récepteur alors que la couche mince et l'autre pastille massive vont jouer le rôle d'émetteurs. Nous générons une onde acoustique dans la plaque alternativement par l'intermédiaire des deux émetteurs. Cette onde se propage dans la plaque et est détectée par la pastille réceptrice.

La figure I.8 représente la tension moyenne mesurée sur le récepteur en fonction de l'amplitude de tension appliquée sur l'émetteur. La couche mince employée pour cette mesure a une épaisseur de 2 μm . Ces courbes sont reproductibles sur divers échantillons.

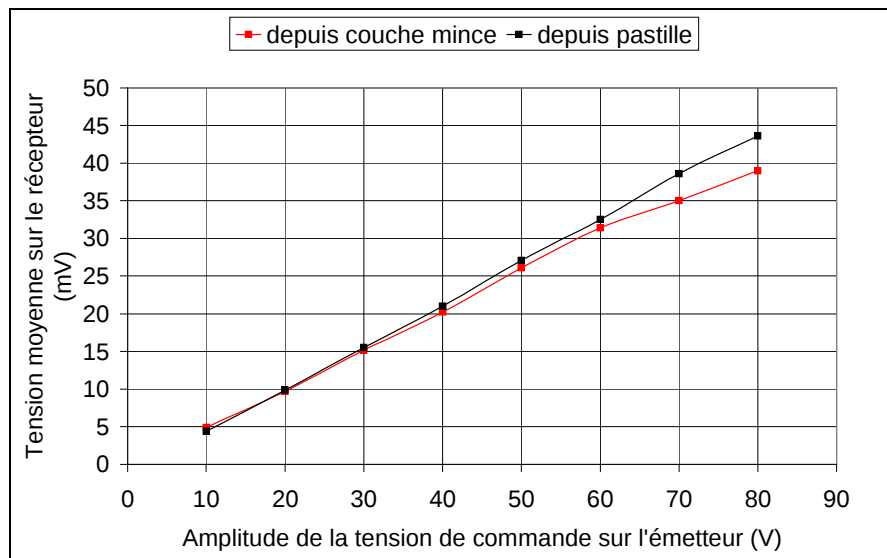


Figure I-8 : Tension moyenne sur la pastille réceptrice en fonction de la tension appliquée sur les émetteurs

La première constatation importante est que les courbes présentées sont des droites. Ce résultat est très important parce qu'il nous assure que la force générée par une couche mince piézo-électrique sur une structure dix fois plus épaisse est linéaire en fonction de la tension appliquée.

La seconde constatation est relative au rapport entre les niveaux des signaux issus des deux émetteurs. La couche mince émet un signal d'amplitude très proche de celui de la pastille piézo-électrique. La force totale générée par une couche mince de diamètre 5 mm et d'épaisseur 2 μm est égale à celle générée par une pastille de 100 μm également de diamètre 5 mm. Cette constatation nous permet donc de confirmer notre hypothèse selon laquelle l'action d'une pastille électrique collée sur une structure rigide est notamment indépendante de l'épaisseur de l'élément piézo-électrique.

Dans un second temps l'action mécanique d'un actionneur bicouche a été comparée à celle d'un actionneur simple couche afin de constater s'il y avait un gain d'actionnement de 2.

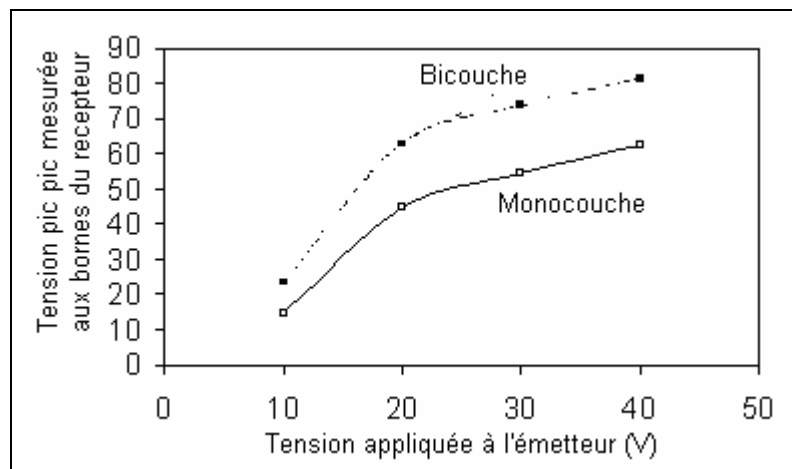


Figure I-9 : Mesure comparative actionneur simple couche et bicouche

Les résultats sont présentés sur la figure I.9. On peut remarquer qu'il y a bien un gain d'actionnement cependant celui-ci est inférieur à 2, et égal à 1.6. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les deux couches de l'actionneur n'étaient pas de même épaisseur.

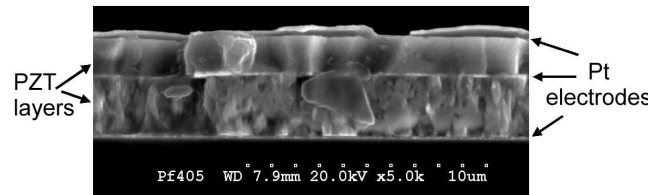


Figure I-10 : Vue MEB de la tranche d'un actionneur bicouche.

Ainsi sur la figure I.10, représentant une image MEB de la tranche de l'actionneur bicouche caractérisé, on observe que la couche supérieure de PZT est moins épaisse que la couche inférieure. La couche inférieure présente bien une épaisseur de $2\mu\text{m}$, mais la couche supérieure présente, elle, une épaisseur de $1.3\mu\text{m}$. Si l'on calcule le ratio de ces épaisseurs, on obtient une valeur de 1.53, très proche de la valeur du gain obtenue précédemment.

I.2.9) Synthèse

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre ce qu'est le contrôle non destructif et plus particulièrement le contrôle santé de structure dans l'aéronautique. La méthode mise en œuvre à l'ONERA a été détaillée. Les mesures expérimentales obtenues ont confirmé le bien fondé de nos hypothèses. Il a notamment été démontré que la réalisation d'actionneur constitué d'empilement de couches minces permettait l'accroissement de l'action mécanique par rapport aux actionneurs piézoélectriques massifs utilisés habituellement. Cette méthode ouvre donc une voie des plus intéressantes dans la résolution du délicat problème du contrôle santé des radomes d'avion. Bien que le diamètre des actionneurs réalisés soit de taille millimétrique, l'épaisseur des couches atteint, elle, des tailles micrométriques. Les techniques de réalisation utilisées sont alors celles de la microélectronique et les actionneurs peuvent alors être considérés comme des Micro-actionneurs ou encore des MEMS.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous allons présenter ce que sont les MEMS, et quels sont les types d'actionnement existant. Dans le but d'encore accroître la puissance de nos actionneurs, une première approche serait d'augmenter indéfiniment le nombre de couches de notre empilement de matériaux actifs. Cependant les contraintes technologiques s'accroissent avec le nombre de films minces empilés (problème de court circuit, de recuit,...). Afin de pouvoir accroître la puissance de nos actionneurs sans devoir s'engager dans des réalisations technologiques contraignantes nous allons orienter notre étude vers une

optimisation des matériaux. Nous verrons si les derniers avancements scientifiques dans le domaine des matériaux intelligents nous permettent d'envisager un autre type d'actionnement que la piézoélectricité. Nous étudierons également la possibilité d'augmenter le potentiel d'action de nos bicouches en optimisant les propriétés intrinsèques des matériaux que sont le PZT ou encore le PMNT mis au point lors de la précédente étude.

I.3) Actionneurs et MEMS

Les MEMS ont été développés au début des années 1970 en tant que dérivés de la micro-électronique [14] et leur première commercialisation remonte aux années 1980 avec des capteurs de pression sur silicium qui remplacèrent rapidement les technologies plus anciennes et constituent encore une part importante du marché des MEMS. Depuis lors, les MEMS ont connu un important développement et restent encore en plein essor.

I.3.1) Qu'est ce qu'un MEMS

On peut traduire le terme MEMS par Micro Electro Mechanical System. Depuis une quinzaine d'années, les microsystèmes font l'objet de recherches importantes. Les techniques initialement utilisées pour la réalisation de circuits intégrés permettent de réaliser de façons collectives des actionneurs, des capteurs et d'autres dispositifs miniatures [15].

Les micro-système-électro-mécanique intègrent des éléments mécaniques (capteurs, actionneurs,...) et électroniques généralement sur des substrats de silicium. Alors que les composants électroniques sont réalisés par des technologies de circuits intégrés, les MEMS utilisent les technologies de micro usinage. Depuis l'émergence de ces nouveaux composants, les premières applications industrielles ont vu le jour : capteurs pour l'automobile, têtes d'imprimante. Les récents progrès des microtechnologies font que d'autres applications émergent, notamment dans le domaine des télécommunications, du biomédical ou encore de l'aéronautique. La complexification des composants implique le développement de nouvelles technologies, ainsi que de nouveaux matériaux aux fonctionnalités multiples.

Le terme « micro système » signifie littéralement « très petit système », on préférera donc le terme MEMS plus explicite. En effet le terme micro fixe l'échelle de réalisation, le terme électro introduit, lui, la notion électrique ou encore électronique, enfin le mot mécanique induit une notion de mouvement [16].

Cette notion a beaucoup évolué et incorpore la plupart des dispositifs d'échelle micrométrique : ceux-ci peuvent être thermiques, magnétiques, fluidiques, optiques,...

Un MEMS englobe plusieurs caractéristiques :

- Il est composé d'éléments non électroniques dit éléments sensibles, qui réalisent les fonctions telles que la détection ou l'actionnement.
- Il comporte une partie de packaging sous air ou sous vide ;
- Il comporte une partie électronique, devant assurer le traitement du signal, le contrôle et l'alimentation du composant.

La partie du micro système qui nous intéresse est l'élément sensible. Dans la majorité des cas, cet élément est réalisé sur des substrats silicium en utilisant les technologies classiques de la microélectronique (photolithographie, dépôts, gravures, oxydation), ainsi que des technologies spécifiques (sclérent, libération par micro usinage, dépôts et gravures à fort facteur de forme).

1.3.2) Les domaines d'applications des MEMS

Classiquement le domaine d'utilisation des MEMS est celui des capteurs de pression, de force, de vibrations ou d'accélération, puis celui des télécommunications optiques (routeurs, multiplexeurs....). On les trouve également dans le domaine des actionneurs, par exemple pour réaliser des micro pompes, des micro interrupteurs ou encore comme dans le cadre de notre application pour générer des ondes guidées. Les exemples de MEMS sont nombreux, en voici une liste non exhaustive :

- Biopuces,
- Systèmes de guidage inertiel de missiles,
- Systèmes de stockage d'information hyper miniaturisés comme le millipède d'IBM,
- Outils de diagnostic et de thérapie locale très peu invasifs (endoscope de diamètre submillimétrique terminé par des outils d'observation et de chirurgie), composants de pacemakers
- Les injecteurs pour imprimante jet d'encre.
- Les micro-miroirs qui définissent les pixels de certains modèles de vidéoprojecteurs.

- Les accéléromètres destinés à des domaines divers tels que l'automobile ou plus récemment le jeu vidéo, comme la nouvelle manette à détection de mouvement de la console de jeu Wii de Nintendo.
- Les vannes de contrôle microfluidiques.
- Les micro-relais, le plus souvent à actionnement capacitif.
- Les émetteurs/récepteurs acoustiques, comme les cMUTs (capacitifs) ou les pMUTs (piezoélectriques).
- Les capteurs de pression.

I.3.3) Exemples de MEMS

o Le Micro accéléromètre

La mesure d'accélération d'un objet trouve bon nombre d'applications dans les domaines variés de l'industrie et particulièrement de l'automobile et de l'aéronautique (airbag, système de guidage, analyse des vibrations...). L'architecture classique pour les micro-accéléromètres se compose d'une masse sensible et de ressorts usinés dans le silicium. La masse se déplace sous l'effet d'une accélération, un capteur peut ensuite détecter la position de la masse et comparer celle-ci à la position désirée. Différents types de détection sont utilisés, la méthode la plus usitée actuellement est celle de la détection capacitive avec des peignes interdigités [17]. La figure I.11 présente un accéléromètre biaxe à détection capacitive développé au LETI

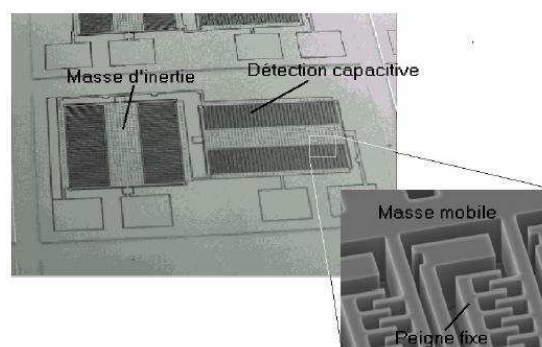


Figure I-11 : Accéléromètre biaxe à détection capacitive réalisé au LETI

¹ <http://www.leti.cea.fr/fr/index-fr.htm>

o La micro pince

Le dispositif présenté à la figure I.12 est une Micro-pince destinée à des applications biologiques, réalisée par l'équipe de Mr Buchaillot à l'IEMN. Elle est constituée de seize "actionneurs", d'une « poutre » et d'une série de pièces mobiles. Son rôle est de tester les propriétés mécaniques des cellules (environ 40 micromètres de diamètre). Ces indications permettront alors de déterminer si elles sont saines. L'ensemble du micro-outil ne dépasse pas les huit-dixièmes de millimètre.

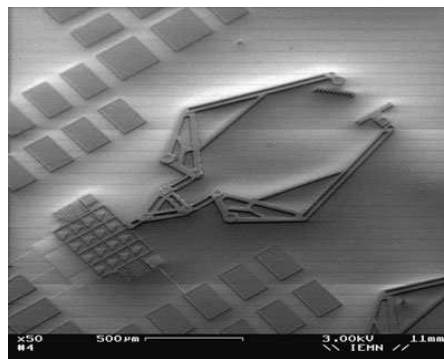


Figure I-12 : Micro-pince pour applications biologiques réalisée à l'IEMN²

o Le micro moteur

La figure I.13 présente un micro moteur électrostatique réalisé au LAAS à Toulouse. La technologie de fabrication des micromoteurs fait appel au procédé de micro-usinage de surface. Ce procédé désigne une succession de dépôts de couches structurales et sacrificielles. Chacune d'entre elles est susceptible d'être gravée après masquage. Les couches structurales, constituant la structure finale, sont réalisées à partir de dépôts de polysilicium par LPCVD. Les couches sacrificielles, constituées par des oxydes de silicium, sont dissoutes à la fin du process, permettant la libération des couches structurales.

² <http://phototheque.cnrs.fr/>

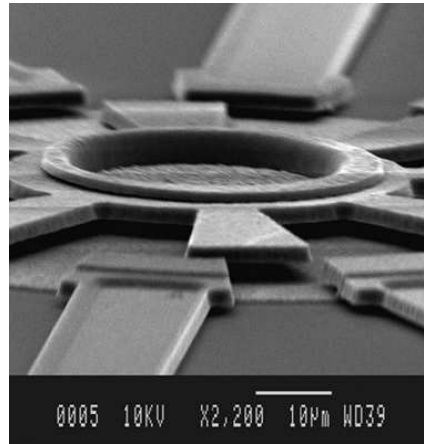


Figure I-13 : Moteur électrostatique miniature réalisé au LAAS³

I.3.4) Les types d'actionnement

Ce paragraphe présente les différents types d'actionnement pouvant être utilisés pour la réalisation de microactionneurs. On peut classer les différents types d'actionnement en différentes familles : électrostatique, thermique, électromagnétique, magnétostrictif, alliage à mémoire de forme, piézoélectrique, électrostrictif et alliage magnétique à mémoire de forme. Ces différentes techniques d'actionnement peuvent toutes être intégrées à l'échelle micronique et sont compatibles avec un fonctionnement sous vide. Il existe différents critères pour la sélection d'un type d'actionnement : répétabilité, linéarité, précision, force, rigidité, amplitude de déformation, vitesse de réponse mais également le prix.

o Actionnement électrostatique

Les actionneurs électrostatiques sont couramment utilisés pour la mise en mouvement de membranes et pour faire pivoter des poutres. On bénéficie ainsi de forces de rappel mécaniques, qui viennent contrebalancer les forces électrostatiques qui font que les électrodes s'attirent et se rapprochent, quelle que soit la polarité des tensions appliquées aux électrodes [18].

Cependant ce type d'actionnement génère des forces trop faibles pour produire des densités d'énergie suffisante pour notre application

³ <http://phototheque.cnrs.fr/>

o Actionnement thermique

Le principe de l'actionnement thermique est basé sur l'effet bilame : on part d'une structure composée de deux matériaux, l'un est chauffé et se dilate (matériau à fort coefficient de dilatation) La dilatation introduit des contraintes mécaniques dans le matériau servant de structure mécanique et celui-ci se déforme. Ce type d'actionnement peut être utilisé pour la réalisation de micro-interrupteurs RF [19]. Cependant, dans ce type d'application, l'actionneur thermique ne sert qu'à faire fléchir la structure et il faut prévoir un maintien électrostatique du dispositif pour garder le contact.

Cette technique est très utilisée pour la réalisation de microactionneurs car elle est simple à mettre en œuvre et conduit à des déflexions importantes. Cependant, elle présente plusieurs inconvénients. D'une part, il faut alimenter le dispositif en courant (consommation d'énergie), et la structure chauffe (problème de vieillissement, dérive en température). D'autre part, l'actionnement thermique offre un temps de réponse très lent (en centaine de milliseconde) ce qui est incompatible avec notre application.

o Actionnement par alliage à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme (AMF) sont des alliages possédant plusieurs propriétés inédites parmi les matériaux métalliques : la capacité de "garder en mémoire" une forme initiale et d'y retourner même après une déformation, la possibilité d'alterner entre deux formes préalablement mémorisées lorsque sa température varie autour d'une température critique, et un comportement superélastique permettant des allongements sans déformation permanente supérieurs à ceux des autres métaux. Parmi les principaux alliages à mémoire de forme, on retrouve toute une variété d'alliages de nickel et de titane comme constituants principaux, en proportions presque égales.

Ce type de matériaux présente de grandes déformations (10%) et des forces élevées (Travail de l'ordre de 10^7J/m^3). Cependant le pilotage par variation de température induit des temps de réponses élevés et donc des fréquences d'utilisations faibles (10Hz). [20]

o Actionnement piézoélectrique

Un film piézoélectrique entre deux électrodes va se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. La déformation générée dans l'élément piézoélectrique est transmise à l'élément mécanique sur lequel il est déposé, celui-ci va alors également se déformer.

Les matériaux piézoélectriques sont les plus utilisés dans le domaine des MEMS car ils présentent, en outre, des temps de réponse très faibles (ils peuvent travailler à des

fréquences de 10^7 Hz) avec un Travail en sortie de plus de 10^3 J/m³. De plus, ils sont facilement commandables via des champs électriques. Le phénomène de la piézoélectricité sera plus longuement détaillé dans le troisième paragraphe. Parmi les principaux matériaux piézoélectriques on trouve le PZT, l'AlN ou encore le ZnO.

Cependant le matériau présentant les propriétés piézoélectriques les plus élevées est le PZT. Ceci est dû au fait que le PZT est également un matériau ferroélectrique et que de ce fait il possède des particularités au niveau structural qui lui confère cet accroissement de ses propriétés : il présente une transition de phase en passant d'une phase cubique à haute température vers une phase basse température de plus basse symétrie ; il présente une transition de phase morphotrope en fonction de la composition entre deux phases cristallographiques différentes ; il est constitué de domaines et de parois de domaine associés [21].

C'est ce matériau qui a été choisi initialement pour la réalisation des actionneurs couches minces. Le PZT utilisé est réalisé au sein de l'équipe MIMM par pulvérisation cathodique. Il est polycristallin avec une orientation majoritaire [111]. Dans la littérature, il apparaît que certaine orientation cristalline du matériau et notamment l'orientation [100] permettent un accroissement des propriétés piézoélectriques de ce matériau, ce qui pourrait être intéressant en vue de l'optimisation de nos actionneurs bicouches. [22]

o Actionnement électrostrictif

Les matériaux de type relaxeur ferroélectrique présentant des propriétés électrostrictives peuvent être rapprochés des matériaux de type piézoélectrique. En effet, ils présentent les mêmes propriétés structurales citées plus haut. De plus, tous les matériaux piézoélectriques présentent une contribution électrostrictive dans leur déformation. En effet, on peut voir que l'électrostriction apporte une contribution à l'effet piézoélectrique dépendante du champ électrique. Pour des faibles champs électriques d'excitation, l'effet piézoélectrique prédomine et on peut négliger l'effet électrostrictif. Dans la littérature, on trouve que pour des céramiques massives, il faut appliquer un champ de l'ordre de 10^4 V/cm pour obtenir des déformations électrostrictives comparables aux déformations piézoélectriques [23].

Dans la plupart des matériaux, les déformations électrostrictives sont très faibles (de l'ordre de 10^{-8}). Cependant parmi les matériaux relaxeurs ferroélectriques, il existe des matériaux comme le PMNT, qui offrent des déformations électrostrictives géantes. Ceux ci ont l'avantage de présenter un fonctionnement moins hystérétique que les piézoélectriques, ce

qui est un avantage lorsque l'application nécessite un fonctionnement linéaire entre l'excitation électrique et la déformation du matériau. De plus il sera, par exemple, préféré dans sa gamme fortement électrostrictive ($\text{PbTiO}_3 < 10\%$) pour des applications où les conditions thermiques sont susceptibles de dépolariser des piézoélectriques comme le PZT. Par ailleurs, en réalisant des films minces monocristallins ou au moins texturés, il est possible d'obtenir des couches avec des propriétés électriques accrues.

o Actionnement magnétostrictif

Dans un matériau magnétostrictif, l'aimantation du matériau par un champ magnétique externe induit une déformation du matériau. L'effet est analogue à l'effet piézoélectrique [24,25]. Les matériaux magnétostrictifs peuvent travailler eux aussi à des fréquences de 10^7 Hz , et produisent des forces supérieures aux piézoélectriques ($\text{Travail} = 5 \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$). Ces matériaux ont une capacité de déformation de 0.1% et de bons facteurs de couplage (75%). Cependant la commande de ce type de matériau est plus délicate car elle est réalisée via des champs magnétiques. Les matériaux magnétostrictifs les plus couramment utilisés sont généralement constitués de terres rares, on peut citer, entre autre, le Terfénol-D.

o Actionnement par alliage magnétique à mémoire de forme

Les alliages magnétiques à mémoire de forme appelés MSM (Magnetic Shape Memory alloys) sont constitués de domaines microscopiques appelés twins qui peuvent être déplacés sous l'action d'un champ magnétique. Cette réorientation des twins entraîne alors une déformation du matériau très importante. Ce mécanisme permet également des déformations plus complexes telles que le cisaillement.

Ce dernier type de matériaux, présente à la fois un Travail en sortie élevé de 10^5 J/m^3 et des temps de réponse faibles (fréquence de travail de 10^4 Hz). Ils peuvent à la fois être pilotés par des variations de température et par des champs magnétiques. Les facteurs de couplage sont de 75% et les capacités de déformation comprises entre 8 et 10%. Le NiMnGa, le FePt ou encore le FePd font partie des MSM les plus souvent étudiés [26,27]. Bien que tout comme pour les matériaux magnétostrictifs, l'actionnement par champ magnétique rende plus délicate l'utilisation de ce type de matériau pour notre application, les capacités de déformation de celui-ci en font un matériau des plus prometteurs parmi les nouveaux matériaux intelligents. Cette tendance est confirmée par le fait de l'accroissement des équipes scientifiques à travers le monde qui se lancent dans l'étude de ce type de matériau en couche mince.

I.4) Synthèse et objectif de l'étude

Nous avons présenté au cours de ce premier chapitre, ce qu'est le contrôle de santé de structure dans l'aéronautique. Nous avons également décrit en détail la méthode de contrôle par pastille piézoélectrique privilégiée à l'ONERA ainsi que les contraintes et les défis à relever pour utiliser cette méthode pour le contrôle de radome d'avion. Dans cette optique, l'ONERA a mis au point des actionneurs multicouches piézoélectriques permettant d'accroître la densité de puissance disponible par rapport à des actionneurs massifs classiques.

Le but de notre étude est donc d'optimiser ces actionneurs et particulièrement de comparer et d'améliorer les matériaux constitutifs des couches minces actives. Nous avons donc pour cela décrit ce que sont les actionneurs couches minces et dresser une liste des différents types d'actionnements pour les microsystèmes. Dans le cadre de notre projet, les paramètres majeurs pour la sélection du matériau optimal sont : la capacité de déformation du matériau, son potentiel d'actionnement, sa fréquence maximale d'utilisation et donc sa vitesse de réponse, mais également le facteur de couplage et le type de commande (magnétique, électrique, thermique).

Les actionnements piézoélectriques et électrostrictifs apparaissent donc les plus appropriés pour notre application. Ils ont d'ailleurs été choisis pour les études précédentes à l'ONERA, visant à mettre au point l'actionneur bicouche. Ainsi, des bicouches ont été réalisées via la superposition de couches minces de PZT et ont permis de démontrer la faisabilité du procédé. Une étude du matériau ferroélectrique relaxeur PMNT a également été menée afin de mettre au point un process de dépôt de couches minces par la méthode de pulvérisation cathodique. Au cours de notre étude, nous tenterons donc d'accroître les propriétés de ces 2 matériaux en intervenant notamment sur la cristallisation des matériaux (orientation du cristal, tentative de texturation de la couche mince).

Un autre type d'actionnement apparaît également prometteur, il s'agit de l'actionnement par alliage magnétique à mémoire de forme. En effet, bien que comme pour les matériaux magnétostrictifs, le pilotage par champ magnétique apparaisse délicat pour des application aéronautique, le potentiel d'action et de déformation est tel que nous étudierons donc la croissance de ces matériaux encore très peu élaborée sous forme de couche minces.

La trame de notre travail sera donc la suivante :

- 1) Optimiser les propriétés (ferroélectriques, diélectriques, et surtout piézoélectriques) des 2 matériaux actifs que sont le PZT et le PMNT en cherchant à influencer sur l'orientation pour le premier et tentant d'obtenir une couche texturée pour le deuxième.
- 2) Mettre au point des techniques de caractérisations piézoélectriques de ces matériaux afin de pouvoir dans un second temps comparer leurs propriétés
- 3) Etudier la croissance des alliages magnétiques à mémoire de forme et déterminer quelles sont les potentialités de ce nouveau type de matériau mais également les difficultés techniques à contourner afin d'obtenir des couches minces viables.

Bibliographie

- [1] **MONNIER T.**, *Ondes de Lamb dans les milieux stratifiés. Application a la surveillance in situ et en temps réel de l'endommagement de structures composites*, Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2001.
- [2] **HILL W.**, *Ultrasonic imaging of defects in sandwich composite from laboratory research to in field inspection*, NDT.net, Vol 3, 1998.
- [3] **DALTON R., LOWE M.J.S., CAWLEY P.**, *Propagation of guided waves in aircraft structures*, Review of Progress in QNDE, Vol. 19, p. 225-232, 2000.
- [4] **TRETOUT H.**, *Review of advanced ultrasonic techniques for aerospace structure*, NDT.net, Vol. 3, N. 9, 1998.
- [5] **OSMONT D., TAILLADE F., DEVILLERS D., KRAPEZ J.C., LEPOUTRE F., BALAGEAS D.**, *Shearographic imaging of the ultrasonic wave and defect interaction in plates : comparison between computation and experiments*. Review of Progress in QNDE, Vol. 19, p 853-857, 2000.
- [6] **PIERCE S.G., PHILIP W.R., CULSHAW B., CACHAGAN A., MCNAB A., HAYWARD G., LECUYER F.**, *surface-bonded optical fibre sensors for the inspection of CFRP plates using ultrasonic Lamb waves*, Smart Mater. Struct., Vol. 5, N. 6, p. 776-787, 1996.
- [7] **ZHONGQING SU, LIN TE, YE LU**, *Guided Lamb waves for identification of damage in composite structures: A review*, Journal of Sound and Vibration, Vol. 295, p.753–780, 2006.
- [8] **TOYAMA N., TAKATSUBO J.**, *Lamb wave method for quick inspection of impact-induced delamination in composite laminates*, Composites Science and Technology, Vol. 64, p.1293–1300, 2004.

- [9] **K. DIAMANTI, C. SOUTIS, J.M. HODGKINSON**, *Piezoelectric transducer arrangement for the inspection of large composite structures*, Composites: Part A 38, p.1121–1130, 2007.
- [10] **DUPONT M., OSMONT D., GOUYON R., BALAGEAS D.**, *Permanent monitoring of damaging impacts by a piezoelectric sensor based integrated system*, In Structural Health Monitoring 2000, Lancaster : Technomic Publishing Company, p. 561-570, 1999.
- [11] **DEVILLERS D.**, *Contrôle santé de radôme*, Thèse Mécanique : ESPCI, 150 p., 2002.
- [12] **FRIBOURG-BLANC E.**, *Actionneur en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques -étude de films de PZT et de PMNT-*, thèse électronique, ONERA, 240 p., 2003.
- [13] **SOYER C.**, *Etude de la gravure de couches minces de PZT par faisceau d'ions inertes et réactifs*, Thèse Electronique : Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, 2003.
- [14] **PERTERSEN K. E.**, *Silicon as mechanical material*, Proceedings of the IEEE, vol. 70, n°5, p 420-457, 1982.
- [15] **LYNCH B. A.**, *Electromechanical Modeling of Piezoelectric Microresonator*, Thèse: Univ. of Maryland, College Park, 2002.
- [16] **ZINCK C.**, *Technologie et caractérisation de films minces piézoélectriques pour la réalisation de MEMS*, Thèse électronique intégrée, INSA Lyon, 186p, 2004.
- [17] **BOSER B. E.**, *Surface Micromachining : an IC Compatible Sensor Technology*. Course, Berkeley Senors and Actuators center, university of California, Berkeley, 2003.
- [18] **ESTEVE D. et SIMONE J.**, *Microsystème, Techniques de l'ingénieur : Traité d'électronique*. Techniques de l'ingénieur, 2002.

- [19] ROBERT PH., SAIAS D., BILLARD C., BORET S., SILLON N., MAEDER-PACHURKA C., CHARVET P.L., BOUCHE G., ANCEY P. et BERRUYER P., *Integrated RF-MEMS swith based on a combination of thermal and electrostatic actuation*. Transducers 2003, 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuator and Microsystems, IEEE, p 1714-1717, 2003.
- [20] BELLOUARD Y., *Shape memory alloys for microsystems: A review from a material research perspective*, Materials Science and Engineering: A, In Press, 2007.
- [21] VELU G., *Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisation électrique de couches minces ferroélectriques de PZT*, Thèse : Science des matériaux, Université Du Hainaut-Cambraisie, 1998.
- [22] X-H. DU, J. ZHENG, U. BELEGUNDU, AND K. UCHINOA, *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties of lead zirconatetitanate near the morphotropic phase boundary*, APL, Vol.72, n°19, pp 2421-2423, 1998
- [23] NOBLANC O., *Structures et propriétés électromécaniques de céramiques de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$, application au contrôle actif de vibrations*. Thèse : Ecole Centrale Paris, 1994.
- [24] TIERCELIN N., PERNOD P., PREOBRAZHENSKY V., LE GALL H., BEN YOUSSEF J., MOUNAIX P., LIPPENS D., *Giant magnetostriction thin films for multi-cantilever micro-structures driving*, Sens. Actuators, A Phys., **81**, 1-3, p.162-165, 2000.
- [25] TIERCELIN N., BEN YOUSSEF J., PREOBRAZHENSKY V., PERNOD P., LE GALL H., *Giant magnetostrictive supperlatices : from spin reorientation transition to MEMS. Static and dynamical properties*, J. Magn. Magn. Mater., **249**, 3, p. 519-523, 2002.
- [26] TELLINEN J., SUORSA I., JÄÄSKELÄINEN A., AALTIO I. AND ULLAKKO K., *Basic properties of magnetic shape memory actuators*, 8th international conference Actuator 2002, Bremen, Germany, 2002

[27] SUORSA I., TELLINEN J., PAGOUNIS E., AALTIO I. AND ULLAKKO K.,
Applications of magnetic shape memory actuators, on line:
<http://www.adaptamat.com/publication>.

Chapitre II)
Croissance de Matériaux
électrostrictifs et
piézoélectriques

Table des matières

II.1) Introduction	35
II.2) Réalisation de films minces de PZT	35
II.2.1) Présentation du PZT	36
II.2.2) La structure MIM	37
II.2.3) Le substrat	38
II.2.4) L'électrode inférieure	38
II.2.4.a) L'électrode inférieure de Titane-Platine.....	38
II.2.4.b) L'électrode inférieure de LNO	40
II.2.5) Le dépôt du PZT par pulvérisation cathodique RF magnétron	42
II.2.5.a) Pressage des cibles et stoechiométrie	42
II.2.5.b) Les paramètres de dépôt	42
II.2.6) Recuit conventionnel et cristallisation	43
II.2.6.a) Sur électrode de Platine	43
II.2.6.b) Sur électrode de LNO	44
II.2.7) L'électrode supérieure	46
II.2.8) Conclusion.....	47
II.3) Dépôt à chaud de film mince de PMNT	47
II.3.1) Présentation du PMNT [14]	47
II.3.2) Le principe du dépôt à chaud	49
II.3.3) Les problèmes rencontrés.....	50
II.4) Dépôt de PMNT à froid sur STO	56
II.4.1) Le substrat	56
II.4.2) Electrode inférieure	56
II.4.3) Paramètres de dépôt	58
II.4.4) Etude du recuit	58
II.5) Conclusion.....	64

II.1) Introduction

Le premier chapitre nous a permis de sélectionner 3 types de matériaux pouvant être utilisés dans le cadre de notre étude : Les piézoélectriques, les électrostrictifs et enfin les alliages magnétiques à mémoire de forme. Ces 3 types de matériaux peuvent être divisés en deux ensembles : les piézoélectriques et les électrostrictifs font partie des matériaux ferroélectriques, et les alliages magnétiques à mémoire de forme font partie des matériaux magnétiques. Ce deuxième chapitre traitera des matériaux ferroélectriques. Nous étudierons plus particulièrement la réalisation de films minces de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ou PZT et de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ou PMNT. Nous nous baserons sur les méthodes de dépôt déjà mises au point au sein de l'équipe MIMM pour l'élaboration de ces films minces et nous tenterons de les optimiser afin d'accroître les propriétés de ces films minces et notamment les propriétés piézoélectriques.

Ce chapitre sera sectionné en trois parties : la première traitera de la réalisation des films minces de PZT, nous décrirons les étapes de dépôt et nous présenterons les améliorations apportées ; la deuxième partie traitera de dépôt de films minces de PMNT par pulvérisation cathodique à chaud (filière dite in-situ) ; enfin la troisième partie traitera du dépôt de film mince de PMNT par pulvérisation cathodique à froid sur substrat de SrTiO_3 .

II.2) Réalisation de films minces de PZT

Il existe différentes méthodes de dépôt de films minces de PZT comme le Sol Gel, la MOCVD ou encore la pulvérisation cathodique. Comme nous l'avons vu lors du premier chapitre les étapes technologiques de réalisation de nos actionneurs nécessitent des dépôts localisés. La technique la mieux adaptée pour la réalisation de tels dépôts est la pulvérisation cathodique. C'est la technique utilisée au sein de l'équipe MIMM de L' IEMN. Cette équipe possède une grande expérience dans la réalisation de couches minces et plus particulièrement dans l'élaboration de films de PZT [1, 2]. Nous avons repris pour cette étude les paramètres optimisés lors de précédents travaux. Les améliorations apportées l'ont été au niveau de la structure MIM et notamment au travers de l'utilisation d'un nouveau type d'électrode inférieure.

II.2.1) Présentation du PZT

Le PZT possède de bonnes propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques. Ce matériau, sous forme massive, peut être utilisé dans de nombreuses applications (sonar, imagerie médicale) mais également sous forme de couches minces pour des applications dans les microsystèmes (MEMS). Les propriétés remarquables de ce matériau sont liées à sa cristallisation selon la structure ABO_3 communément appelée maille pérovskite. C'est la déformation de cette maille de façon quadratique ou rhomboédrique qui donne ses propriétés au matériau.

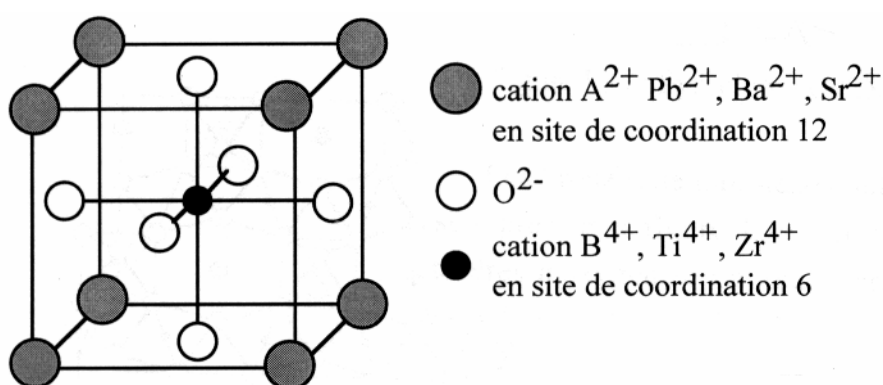


Figure II-1: Maille pérovskite cubique ABO_3

Comme l'indique sa formule complète, $Pb(Zr_X, Ti_{1-X})O_3$, le PZT est donc une solution solide entre le titanate de plomb $PbTiO_3$ (pour $X=0$) et le zirconate de plomb $PbZrO_3$ (pour $X=1$), tout deux de structure pérovskite également.

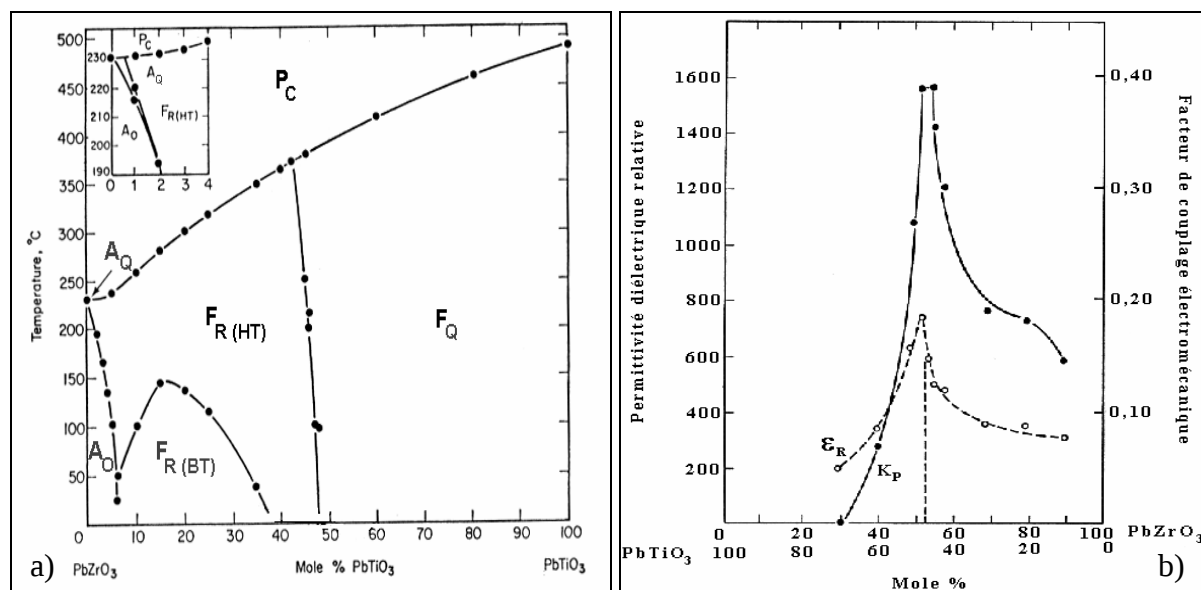


Figure II-2 : a) Diagramme de phase du PZT et b) évolution des propriétés diélectrique et piézoélectrique du PZT.

La figure II.2.a représente le diagramme de phases du système PZT. En majuscule est indiquée la nature de la phase : **A**ntiferroélectrique, **F**erroélectrique et **P**araélectrique. En indice sont indiquées les natures cristallines : _Cubique, _Rhomboédrique, _Orthorhombique ou _Quadratique; avec l'indication possible de phase _Haute ou _Basse _Température. La zone limite de transition entre la phase rhomboédrique et la phase quadratique se situe entre 0,53 et 0,54 % de PbZrO_3 . Elle est appelée zone morphotropique. Comme on peut l'observer sur la figure II.2.b, c'est dans cette zone que les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales. C'est donc cette composition que nous choisirons pour la réalisation de nos films minces.

II.2.2) La structure MIM

Pour optimiser notre matériau, nous avons besoin d'effectuer de nombreuses mesures sur nos films minces, aussi bien des mesures structurales qu'électriques. Dans cette optique nous utilisons une structure particulière, s'adaptant au mieux aux exigences de chaque type de mesure. Cette structure est appelée MIM (pour Métal-Isolant-Métal), et elle se présente comme suit :

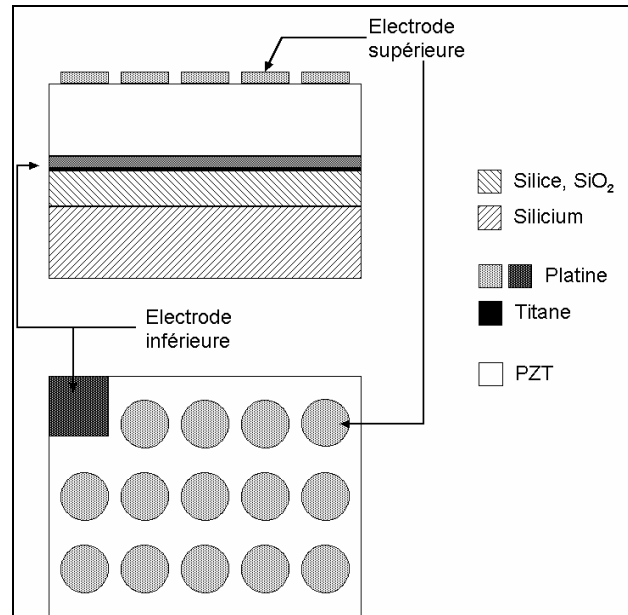


Figure II-3 : Schéma de la structure MIM

II.2.3) Le substrat

Le substrat est un wafer de silicium thermiquement oxydé et poli sur une face. Les spécifications de ces substrats achetés dans le commerce sont résumées dans le tableau suivant.

	Caractéristiques
Mode d'élaboration	Czochralski
Diamètre	$76,2 \pm 0,5$ mm (3")
Epaisseur	380 ± 25 μ m
Orientation	100
Epaisseur de SiO₂	3000 Å

Tableau II-1 : Caractéristiques des substrats de silicium

Le choix du silicium est lié à son faible coût et surtout à sa large utilisation dans l'industrie de la microélectronique et des microsystèmes. La couche de passivation (SiO₂) assure l'isolation électrique entre le silicium et le condensateur. Il est cependant possible de faire croître le PZT sur d'autres substrats. On trouve ainsi dans la bibliographie certains auteurs qui déposent des films de PZT sur d'autres semi conducteurs [3], sur des substrats optiques [4], ou encore sur des substrats métalliques [5], par exemple.

II.2.4) L'électrode inférieure

L'électrode inférieure habituellement utilisée au sein de l'équipe est une électrode de platine. Cependant ce type d'électrode présente des inconvénients. Il lui est notamment reproché d'avoir une mauvaise influence sur les propriétés courant-tension (courant de fuite) et de fatigue électrique. Une étude menée par M. Detalle au sein de l'équipe a permis la mise au point d'un nouveau type d'électrode de type oxyde conducteur. Ces deux types d'électrodes sont présentés dans les deux points suivants.

II.2.4.a) L'électrode inférieure de Titane-Platine

Le dépôt des électrodes inférieures de TiPt s'effectue par pulvérisation au sein d'un bâti MRC équipé de cibles 6 pouces de Titane et de Platine. Le pompage de l'enceinte s'effectue via une pompe primaire puis une pompe secondaire permettant d'atteindre une pression de 10^{-7} mbar. Le générateur peut produire une puissance maximale de 3000W à la fréquence de 13,56MHz.

L'électrode inférieure est directement déposée sur la couche de SiO₂ du substrat, elle est composée d'une couche d'accrochage de titane (Ti) et d'une couche de platine (Pt). Ces

couches ont des épaisseurs respectives de 100 et 1200 Å. Les substrats ainsi métallisés subissent un recuit dit de stabilisation. Les paramètres de dépôt de cette métallisation sont présentés dans le tableau II.2.

	Titane	Platine
Distance cible-susstrat	75 mm	75 mm
Diamètre cible	15,24 cm (6")	15,24 cm (6")
Pression	15 mTorr	10 mTorr
Gaz	Ar + O ₂	Ar
Puissance rf	400 W	200 W
Température	Ambiante	Ambiante
Epaisseur	100 Å	1200 Å

Tableau II-2 : Conditions de dépôt de la métallisation inférieure

Ces résultats ont fait l'objet d'une précédente étude au laboratoire [1, 6]. Nous n'en rappellerons que les grandes lignes. Le platine est souvent choisi comme électrode inférieure pour le dépôt de films de PZT du fait de paramètres de maille très proches : $a_{Pt} = 3,9231 \text{ Å}$ et $a_{PZT} = 4,075 \text{ Å}$ (pour le PZT 55/45, rhomboédrique). La faible adhérence du platine sur le silicium nécessite l'utilisation d'une couche tampon ou couche d'accrochage. Le titane est le matériau le plus couramment utilisé [7].

Cependant le titane est très réactif à l'oxygène et a tendance à diffuser au travers du platine, essentiellement pendant la phase de recuit. Une parade à ce phénomène consiste à stabiliser le titane en le saturant en oxygène [8, 9]. La structure devient alors du type Si/SiO₂/TiO_x/Pt. Nous parvenons à ce résultat en mêlant de l'oxygène au gaz de décharge (argon) pendant le dépôt du titane.

La stabilisation du substrat complet est alors assurée par un recuit. Concrètement la température doit être supérieure à la température de cristallisation du PZT (dans notre cas elle est égale à 625°). On dispose alors d'un substrat muni de son électrode inférieure qui n'évoluera pas pendant les dernières étapes de réalisation du composant test.

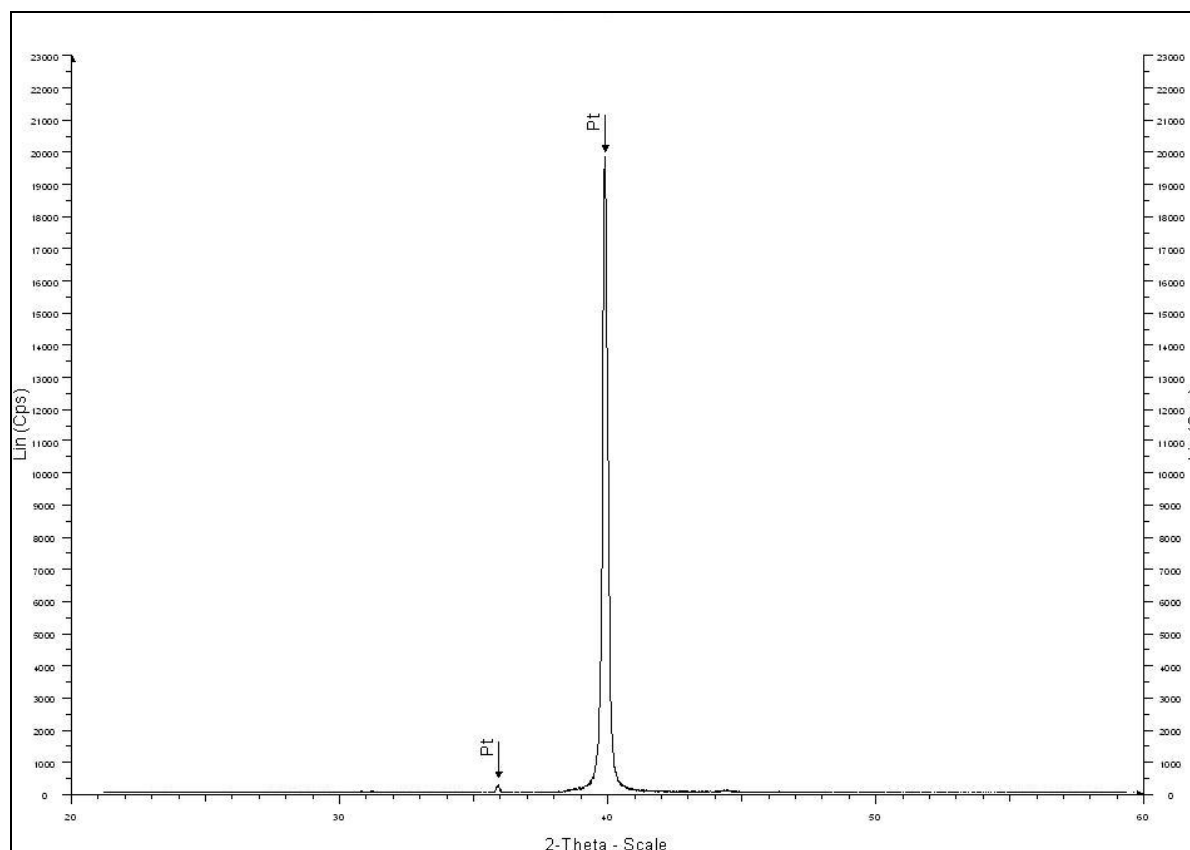


Figure II-4 : Diagramme de diffraction X d'une électrode inférieure de Ti/Pt recuit à 650°C

La figure II.4 présente un diagramme de diffraction X réalisé sur une électrode inférieure de TiPt après recuit conventionnel de 1h à 650°C. Cette température est la température typiquement utilisée pour la totalité des travaux visant à réaliser des films minces de PZT. On observe que la couche croît selon l'axe [111] sans aucune autre phase parasite. L'intensité du pic ainsi que son étroitesse (largeur à mi hauteur $H_{\text{TiPt/Si}}=0.206^\circ$) témoigne d'une très bonne cristallinité du Pt, ce qui est indispensable pour la future cristallisation du PZT.

II.2.4.b) L'électrode inférieure de LNO

Un nouveau type d'électrode inférieure a été mis au point au sein de l'équipe MIMM. Il s'agit d'une électrode réalisée grâce à un oxyde conducteur le LaNiO_3 (LNO). L'étude complète est détaillée dans la thèse de M. Détalle [10] qui a mené l'étude, nous ne développerons dans ce paragraphe que les grandes lignes de ce travail.

Le dépôt d'électrode inférieure de LNO s'effectue par pulvérisation cathodique RF magnétron dans un bâti de la marque ADDAX. Ce bâti est équipé de 3 cathodes pouvant recevoir chacune une cible de 3 pouces de diamètre. En vis à vis de ces 3 cathodes est placé un porte substrat chauffant pouvant atteindre des températures de 600°C. La distance cible-

porte substrat est réglable. Le pompage de l'enceinte du bâti est assuré par une pompe primaire à palette montée en série à une pompe secondaire turbo moléculaire permettant d'atteindre un vide limite de 10^{-7} mbar.

Diamètre de la cible	76.2 mm (3")
Distance cible substrat	60 mm
Gaz	Argon + Oxygène (20 %)
Pression	10^{-2} mbar
Puissance rf	2,36 W/cm ²
Substrat	Si/SiO ₂
Température du substrat	450 °C
Vitesse de dépôt	~ 30 Å/min en moyenne
Recuit post dépôt	1h à 700°C sous air

Tableau II-3: Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude des dépôts en température de LNO

Le substrat utilisé est généralement du silicium oxydé en surface. Les gaz de réaction utilisés sont l'argon (80%) et l'oxygène (20%). Les films sont élaborés par dépôt à chaud, c'est à dire que le porte substrat est chauffé durant le dépôt. Dans notre cas les substrats de silicium utilisés sont ainsi portés à une température de 450°C. Les films obtenus font 200nm d'épaisseur pour 1h30 de dépôt.

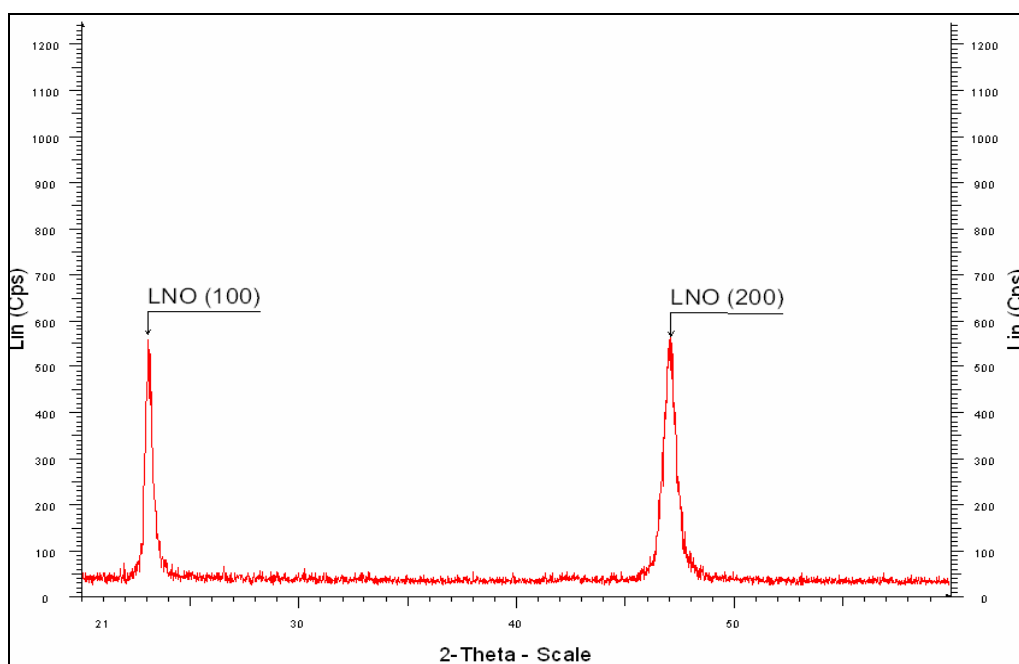


Figure II-5 : Diagrammes de diffraction de rayons X d'électrodes de LNO déposées à 450°C sur Si/SiO₂ puis recuit conventionnellement à 700°C

Les films de LNO subissent après le dépôt un recuit conventionnel de 700°C sous air pendant 1h. En effet l'étude menée par M. Detalle a montré que le fait de recuire les échantillons après dépôt, améliorerait la résistivité des électrodes inférieures (le but étant dans

notre cas de la diminuer au maximum). Pour une électrode déposée dans les conditions optimales décrites dans le tableau II.3, elle atteint $9 \times 10^{-6} \Omega.m$. La mesure par diffraction de rayon X (figure II-5) montre que le matériau croît selon les axes (100) et (200) et qu'aucune phase pyrochlore n'est détectable. L'obtention d'une électrode inférieure orientée dans le plan (100) nous ouvre une nouvelle voie dans la croissance de matériau ferroélectrique. Nous pourrions constater dans les paragraphes suivants que le matériau que l'on viendra déposer sur ce type d'électrode pourra croître lui aussi dans la direction (100).

II.2.5) Le dépôt du PZT par pulvérisation cathodique RF magnétron

Les dépôts de PZT s'effectuent dans le même bâti que les dépôts de LNO, le bâti de pulvérisation cathodique RF magnétron de la marque ADDAX.

II.2.5.a) *Pressage des cibles et stoechiométrie*

Nous utilisons des cibles réalisées au laboratoire. Elles sont pressées à froid à partir des oxydes de base. La procédure permettant d'obtenir un mélange homogène des oxydes a fait l'objet d'une étude au sein du laboratoire [11]. Les cibles ainsi obtenues présentent un diamètre de 3" pour une épaisseur de 3mm.

II.2.5.b) *Les paramètres de dépôt*

Les paramètres utilisés dans notre travail sont résumés dans le tableau II.3. La détermination de ces paramètres ainsi que leur optimisation a fait l'objet de plusieurs études au sein de l'équipe MIMM [1].

	Dépôt PZT
Composition des cibles	PbO + 0,54 ZrO ₂ + 0,46 TiO ₂
Diamètre cible	7,62 cm (3")
Distance cible-substrat	60 mm
Pression	9.10^{-3} mbar
Gaz	Ar
Puissance rf	112 W
Température	Ambiante (jusque 200°C)
Recuit	625°C
Temps de recuit	30min
Gaz	air

Tableau II-4 : Conditions de dépôt des films de PZT

Le film ainsi obtenu est amorphe et légèrement excédentaire en plomb. Un recuit de cristallisation sous air permet d'obtenir des films dans la seule structure pérovskite et avec une bonne stœchiométrie en plomb, pour un rapport Zr / (Zr + Ti) de 0,54. Ceci est l'objet du paragraphe suivant. On pourra noter que dans le cas des dépôts localisés nécessaires à la

réalisation de nos actionneurs, la température ne doit pas dépasser 180°C, sous peine de dégrader les résines présentes sur l'échantillon. Le porte substrat est alors refroidi par un flux d'eau tout au long du dépôt.

II.2.6) Recuit conventionnel et cristallisation

Les films minces ainsi obtenus nécessitent donc un recuit de cristallisation. Cependant ce recuit n'aura pas les mêmes paramètres selon que le film est déposé sur une électrode inférieure métallique de TiPt ou une électrode inférieure en oxyde conducteur de LNO.

II.2.6.a) Sur électrode de Platine

Les paramètres utilisés pour le recuit de PZT déposé sur Ti/Pt sont les suivants :

	<i>Dépôt PZT</i>
<i>Température de recuit</i>	625 °C
<i>Temps du palier</i>	30 min
<i>Gaz</i>	air
<i>Vitesse de chauffe</i>	3 °C/min
<i>Vitesse de refroidissement</i>	1 °C/min

Tableau II-5 : Conditions de dépôt et de recuit des films de PZT

L'étude du recuit a fait l'objet d'une étude approfondie [1] que nous ne détaillerons pas ici. Les paramètres présentés dans ce tableau sont ceux permettant d'obtenir les conditions de cristallisation optimales du film mince de PZT dans le cas d'un recuit conventionnel.

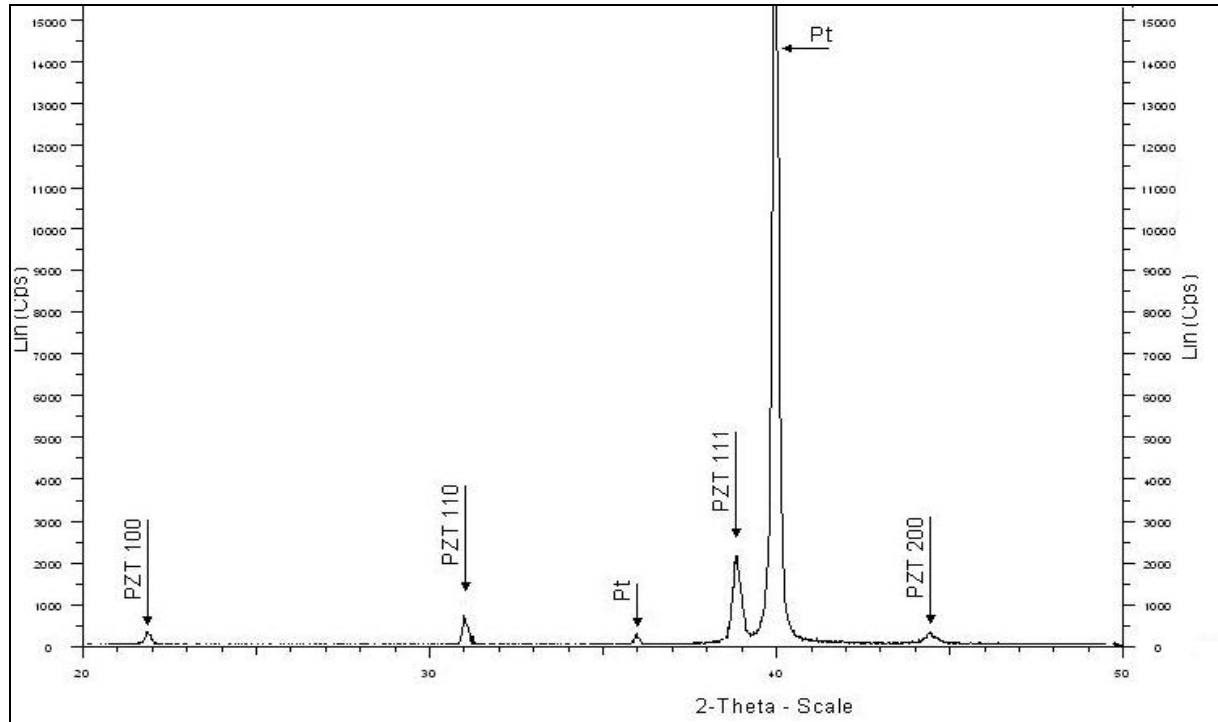


Figure II-6 : Diagramme de diffraction X d'une couche mince de PZT (épaisseur 1µm) déposée sur TiPt et recuite à 625°C.

On observe sur cette figure que le film de PZT croît majoritairement selon l'axe [111]. Il présente également des pics de diffraction [110] et [100] plus faibles. Aucune phase pyrochlore n'est détectable, il semble donc que nous soyons en présence d'un film de PZT polycristallin purement pérovskite majoritairement orienté [111].

II.2.6.b) Sur électrode de LNO

L'électrode de LNO étant nouvellement mise au point au sein de l'équipe, il a fallu étudier le recuit et la cristallisation du PZT sur ce type d'oxyde. La croissance du film en fonction de la température de recuit a donc été analysée. Des analyses par rayon X en température ont donc été effectuées sur des films de PZT de 1 μ m déposés sur une électrode inférieure de LNO. Les résultats sont donnés figure II.7 (Collaboration avec Mr P. Roussel de l'ENSC Lille).

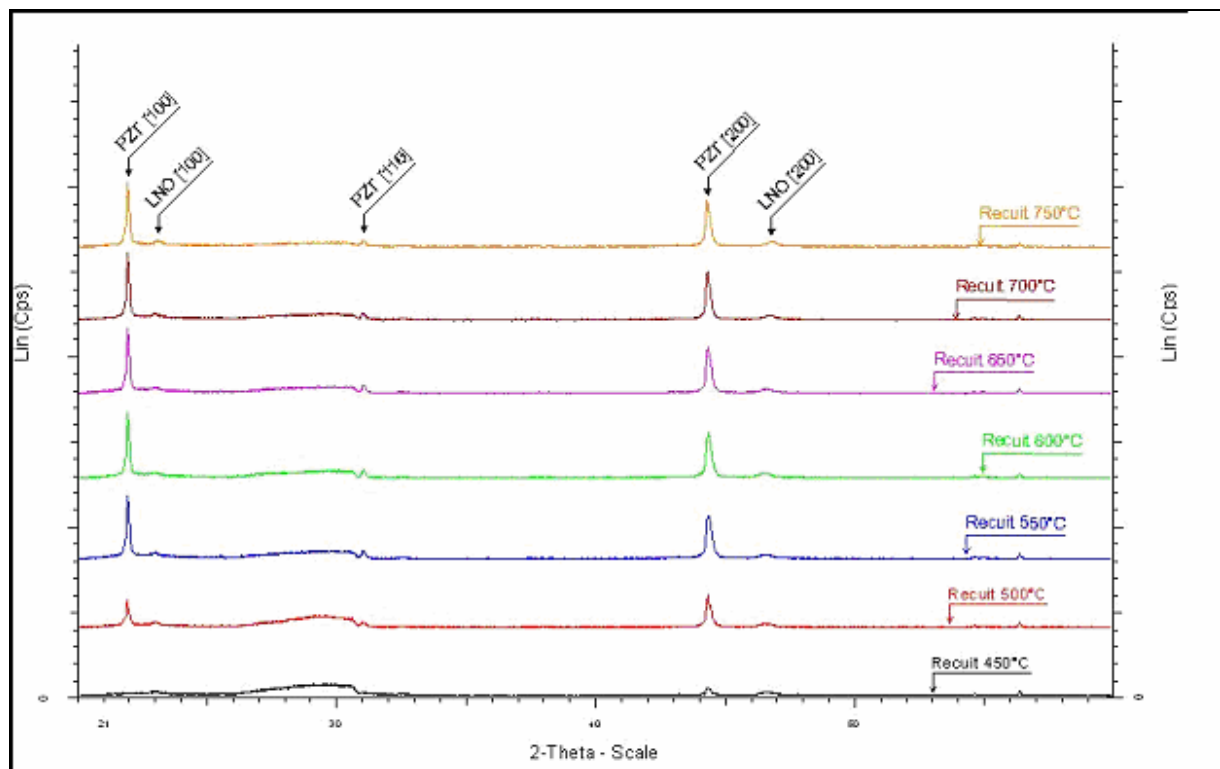


Figure II-7 : Diagramme de diffraction X de film mince de PZT de 1 μ m déposé sur LNO pour différentes températures de recuit.

On constate tout d'abord que quelle que soit la température de recuit de la couche mince, aucune phase pyrochlore n'est détectable. Le PZT croît majoritairement selon les axes (100) et (200), ainsi que légèrement selon l'axe (110). Notre matériau est composé de cristaux centro-symétriques, il apparaît donc entre les plans d'atomes de plomb, un plan médian

composé des atomes de Zirconium et de Titane. La présence de PZT (200) sur nos diagrammes est en fait due à la détection par le diffractomètre de ce plan médian. Nous sommes donc en présence de film de PZT majoritairement orienté (100).

On constate ensuite que l'intensité des pics de diffraction augmente pour atteindre un maximum à 600°C. Le fait de recuire le film à des températures supérieures ne semble plus faire évoluer l'intensité de ces pics. Il apparaît donc que c'est la température de recuit de 600°C qui donne la meilleure cristallisation de la couche mince de PZT. La température de recuit de nos films minces de PZT déposés sur LNO sera donc, pour nos futures applications, de 600°C. On peut noter qu'elle est légèrement plus faible que la température de recuit des films déposés sur TiPt qui est elle de 650°C.

Un autre paramètre de recuit de nos films minces pouvant influencer la cristallisation est le temps de palier à la température de 600°C. L'influence de ce paramètre a donc été étudiée grâce à de nouvelles mesures par diffraction de rayon X sur des films minces de PZT de 1µm déposé sur LNO et ayant subi un recuit à 600°C de différentes durées. Le résultat est donné figure II.8.

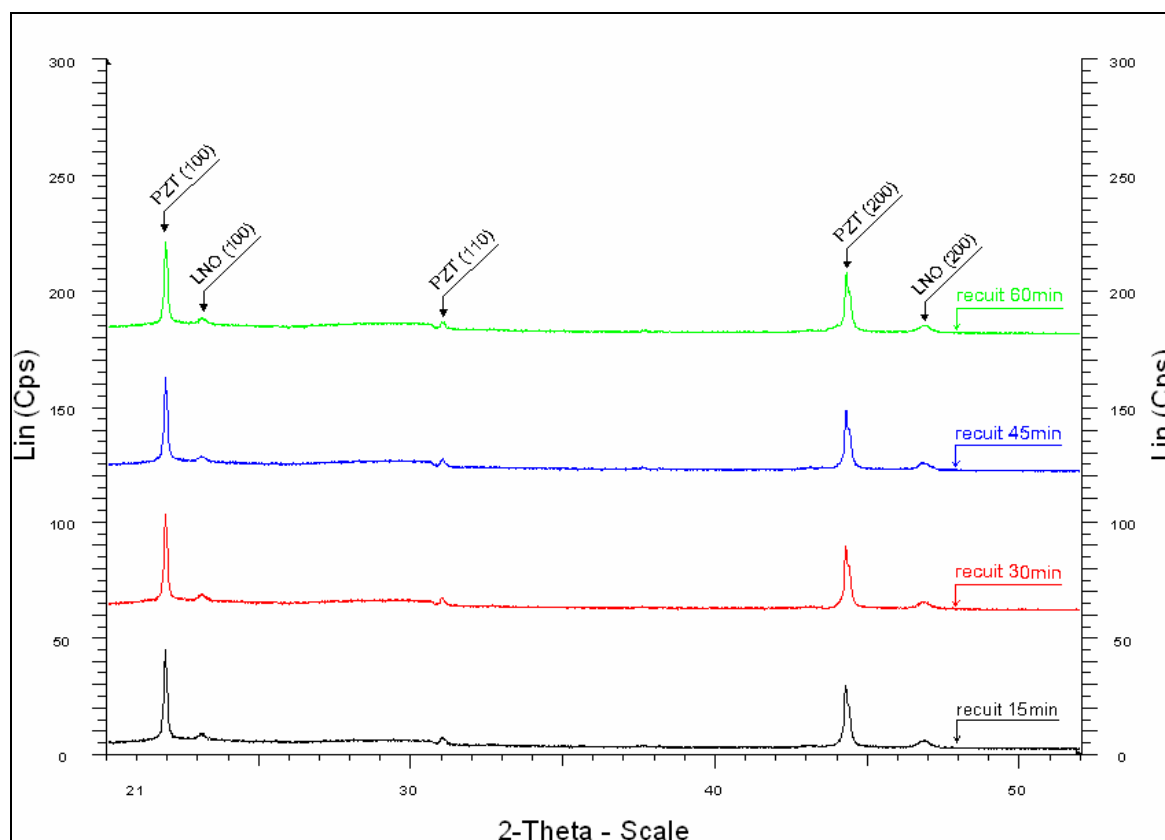


Figure II-8 : Diagramme de diffraction X de films minces de PZT déposé sur LNO ayant subi un recuit conventionnel de 600°C de différentes durées.

On observe que quel que soit le temps de palier (de 15min à 60min) la cristallisation de nos couches minces n'évolue pas. Le temps de palier pour nos futurs recuits sera donc fixé à 30 min.

II.2.7) L'électrode supérieure

Les plots de l'électrode supérieure ont typiquement un diamètre de 150 μ m. Pour réaliser de tels plots métalliques, il faut utiliser les procédés de photolithographie et de lift-off, procédés propres à la microélectronique.

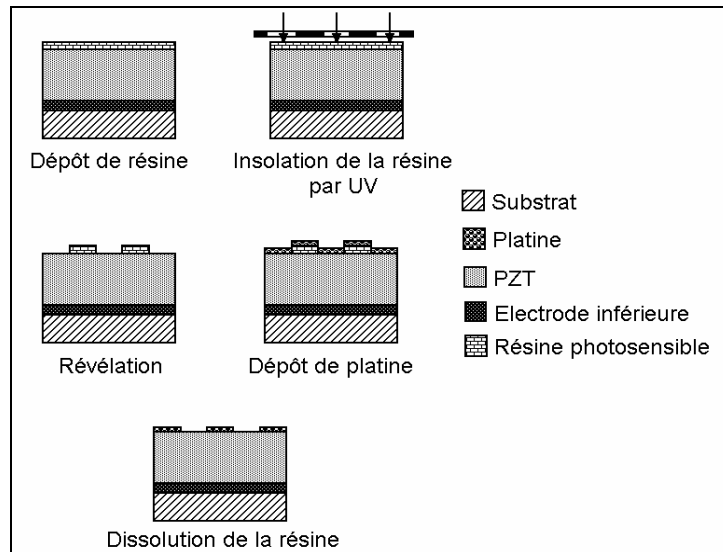


Figure II-9 : Etapes du procédé d'obtention des électrodes supérieures.

Le principe consiste à déposer une couche de résine photosensible sur la surface de l'échantillon. On vient ensuite dessiner le motif souhaité par insolation aux UV sur la résine à travers un masque. La résine est alors enlevée par révélation jusqu'au PZT : c'est la photolithographie. Par pulvérisation cathodique, on métallise toute la surface du plot. A l'endroit du motif, le métal est déposé sur le PZT, ailleurs il est déposé sur la résine. Enfin, on supprime la résine et la couche métallique dont elle est recouverte en plaçant l'échantillon dans un bain d'acétone pour ne laisser sur celui-ci que les électrodes supérieures (plots) : c'est le lift-off.

Cette méthode classiquement utilisée, est également réalisable avec l'oxyde conducteur de LNO déposé par pulvérisation cathodique. Dans ce cas afin de préserver la résine, le LNO est déposé à température ambiante puis recuit à 500°C. Ainsi, il nous est possible d'obtenir différents types de structures en jouant avec les différents types d'électrodes dont nous disposons: Pt/PZT/Pt, Pt/PZT/LNO, LNO/PZT/LNO et enfin LNO/PZT/Pt. Une comparaison de ces diverses configuration est actuellement à l'étude au

sein de l'équipe MIMM. Dans le cadre de nos travaux, nous utiliserons les deux configurations suivantes : Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO.

II.2.8) Conclusion

Nous avons décrit dans cette première partie de ce deuxième chapitre les différentes étapes de réalisation de nos films minces de PZT. Nous avons montré que la méthode de pulvérisation cathodique développée au sein de l'équipe MIMM permet d'obtenir des films de PZT purement pérovskites et les différents paramètres de dépôt ont été indiqués. Grâce à la mise au point d'un nouveau type d'électrode inférieure de LNO, une nouvelle possibilité de dépôt nous a été offerte. En étudiant la croissance du PZT sur ce nouveau type d'électrode inférieure, notamment au travers des paramètres du recuit conventionnel, nous avons mis au point un process permettant d'obtenir des couches minces de PZT orientées selon l'axe [100]. Il est maintenant possible d'obtenir dans notre laboratoire des films de PZT orientés majoritairement [111] ou orientés majoritairement [100]. L'influence de ce paramètre sur les propriétés électriques du PZT sera étudiée dans le chapitre IV.

II.3) Dépôt à chaud de film mince de PMNT

L'autre matériau ferroélectrique possédant des propriétés nécessaires à la réalisation de nos actionneurs est le PMNT. L'équipe MIMM possède également une solide expérience dans l'élaboration de films minces de PMNT par pulvérisation cathodique à froid [12, 13]. Dans le but d'augmenter les propriétés de ces films de PMNT, nous avons tenté d'obtenir des films texturés en les faisant croître par dépôt à chaud (encore appelé cristallisation in situ). Cette étude fait l'objet de la deuxième partie de ce deuxième chapitre.

II.3.1) Présentation du PMNT [14]

Historiquement parlant, le PMNT a été élaboré à partir du matériau relaxeur PMN. Les relaxeurs sont définis comme des matériaux qui présentent un pic large et diffus de leur permittivité diélectrique en fonction de la température. Ce pic décroît en intensité et se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente.

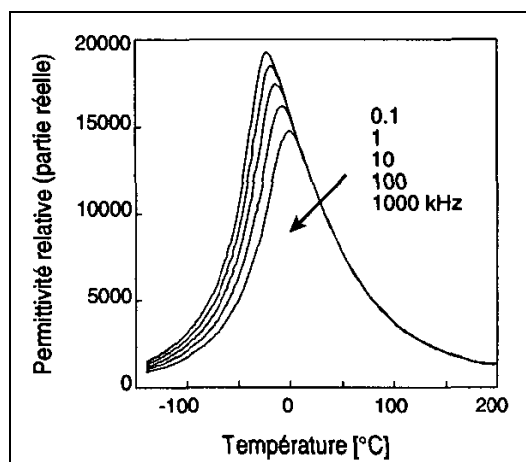


Figure II-10 : Evolution de la permittivité diélectrique à différentes températures en fonction de la fréquence pour une céramique massive de PMN

La très forte permittivité diélectrique de ce matériau est potentiellement très intéressante pour de nombreuses applications de l'électronique et de la micro électronique mais il était nécessaire de décaler le pic des maxima de permittivité vers des températures plus élevées. C'est dans ce but qu'a été créé le matériau PMN-PT. Cependant, si l'ajout de titanate de plomb décale, comme prévu, la température du maximum de permittivité diélectrique, elle modifie profondément le comportement diélectrique du matériau. Ainsi d'un matériau de type relaxeur avec un pic de permittivité diffus pour des faibles concentrations en PT, on passe progressivement à un matériau ferroélectrique, avec un pic de moins en moins diffus et dispersif en fréquence, puis à un matériau ferroélectrique classique [15]. La figure II.11.b illustre cette évolution du comportement de la permittivité diélectrique dans le cas de céramiques massives de compositions différentes.

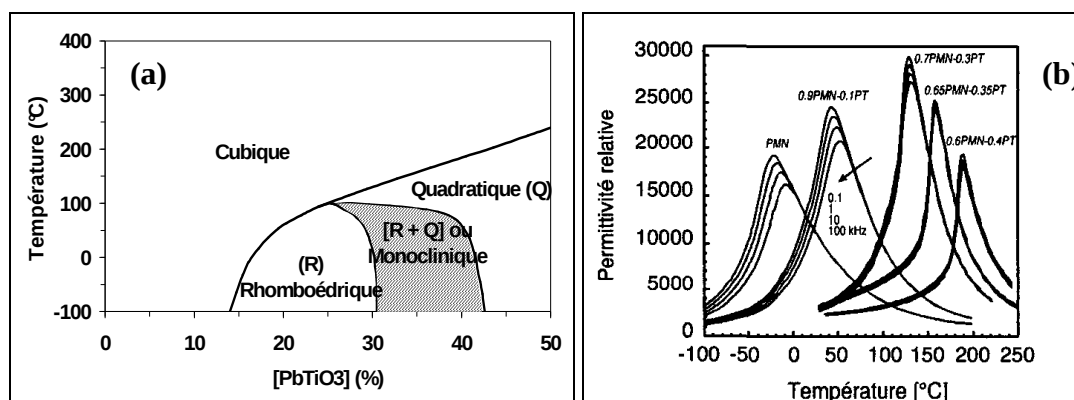


Figure II-11 : Diagramme de phase du PMN-PT(a) et évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température et de la fréquence des céramiques de différentes concentration en PT (b).

Deux domaines de concentration ont un intérêt particulier. Les composés dont la concentration en PT est inférieure à 15%, présentent des propriétés électrostrictives, associées à de fortes valeurs de permittivité diélectrique à température ambiante et l'absence d'hystérésis, particulièrement intéressant dans les systèmes nécessitant un contrôle précis du déplacement. Les compositions comprises entre 30 et 40% de PT (région morphotropique) présentent des propriétés diélectriques et piézoélectriques maximales ; l'hystérèse reste, malgré tout, peu prononcée. Notre application nécessitant un matériau aux bonnes propriétés piézoélectriques, c'est dans ce deuxième domaine de concentration que nous allons travailler. Nos films de PMNT seront donc composés de 30% de PT et de 70% de PMNT. Ils seront appelés PMNT (70/30).

D'un point de vue cristallographique, le PMNT fait partie des matériaux à maille pérovskite, tout comme le PZT. Il est qualifié de ferroélectrique relaxeur. Il en découle donc que ces deux matériaux possèdent de nombreux points communs. Ainsi comme précisé dans le chapitre I, le PMNT présente également une transition de phase passant d'une phase cubique à haute température vers une phase basse température de plus basse symétrie ; il présente aussi une transition de phase morphotropique en fonction de la composition entre deux phases cristallographiques différentes ; enfin il est constitué de domaines et de parois de domaine associées.

Cette similarité entre ces deux matériaux est encore plus marquée lorsque le PMNT est dans sa composition (70/30). En effet, comme précisé plus haut le PMNT adopte alors un comportement très proche d'un ferroélectrique classique. Une des différences majeures, qui sera observable dans le chapitre IV consacré aux mesures électriques, est un fonctionnement hystérétique moins marqué dans le cas du PMNT.

II.3.2) Le principe du dépôt à chaud

Le fait d'obtenir des films minces de PMNT texturés voire épitaxiés permet un accroissement important des propriétés du matériau [16,17]. Ainsi nous avons tenté de mettre en place un procédé de dépôt à chaud de nos couches minces de PMNT déposées sur substrat de silicium. En plus, d'accroître les propriétés du matériau, le dépôt à chaud ou croissance in situ, permettrait également de réduire les contraintes apparaissant dans les films par rapport à des couches minces subissant un recuit conventionnel post-dépôt. En effet, le relâchement de ces contraintes dans l'épaisseur des films à la sortie du four de recuit conventionnel, se traduit par des « ouvertures » de joints de grain ainsi que des décollements pour les films d'épaisseur

supérieure à $1\mu\text{m}$. Ces fissures n'ont cependant aucun effet sur les propriétés électriques des films. La réduction de ces contraintes conduirait alors à empêcher une ouverture des joints de grain ainsi qu'à supprimer les décollements du film pour les épaisseurs supérieures à $1\mu\text{m}$.

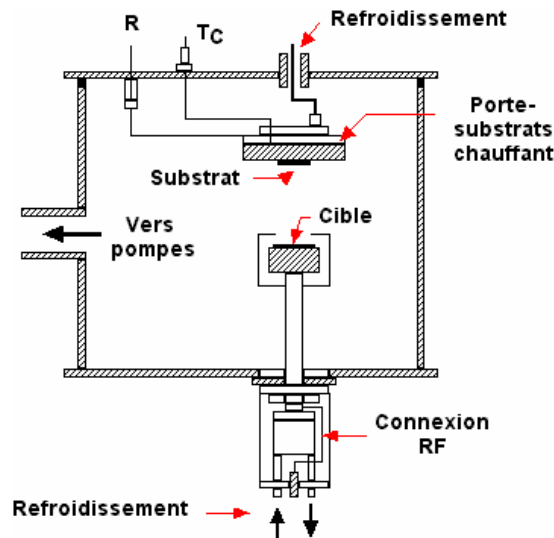


Figure II-12 : Vue en Coupe de l'enceinte du bâti de dépôt par pulvérisation cathodique ADDAX

Les dépôts ont été effectués dans le bâti de pulvérisation ADDAX présenté plus haut. Une vue en coupe de ce bâti est donnée figure II.12. On y observe le porte substrat chauffant, permettant de chauffer les échantillons à une température maximale de 600°C au cours du dépôt. On peut également y observer que la cible est placée directement en vis à vis de ce porte substrat, à une distance de 6 cm.

II.3.3) Les problèmes rencontrés

Avant la recherche d'un point de fonctionnement pour le dépôt à chaud de film de PMNT, une étude préalable a été menée afin de déterminer la répartition et l'homogénéité de température sur le porte substrat chauffant. Il est apparu que pour obtenir un meilleur contrôle de la température, le seul thermocouple placé à l'arrière du porte substrat (PS) ne suffisait pas. Un second thermocouple a donc été placé directement sur la face avant de celui-ci, au plus près de l'échantillon. Cette étude nous a permis également de délimiter une zone sur le PS, dans laquelle la température était stable et correspondait le mieux à la consigne de température entrée dans la boucle d'asservissement. Cette zone se limitant à environ 4cm^2 , le nombre d'échantillons par dépôt était donc limité à 1 ou 2 (à comparer aux 12 échantillons

qu'il est possible de charger dans un dépôt à froid). Enfin, afin de s'assurer d'un bon contact thermique les échantillons étaient collés à la laque d'argent sur le PS.

Anticipant qu'il serait nécessaire d'adapter la composition de nos cibles et notamment le taux de plomb de celle-ci, nous les avons réalisées nous même comme décrit dans le paragraphe II.2.5.a. En effet, lors des dépôts en température, les éléments de la cible, comme le plomb, s'évapore, et le transfert de stoechiométrie de la cible vers l'échantillon est souvent mauvais. Il faut alors procéder à de nombreux ajustements de stoechiométrie de la cible. Cette manière de procéder nous a donné une plus grande marge de manœuvre que si nous avions commandé un nombre limité (étant donné le coût) de cibles commerciales frittées. Cependant ces cibles pressées à froid présentent l'inconvénient de se dilater plus facilement sous l'effet du bombardement ionique et du rayonnement thermique du PS. Ainsi une étude de la dilatation des cibles a été menée au sein de l'équipe MIMM par E. Fribourg Blanc. Le résultat est donné figure II.13.

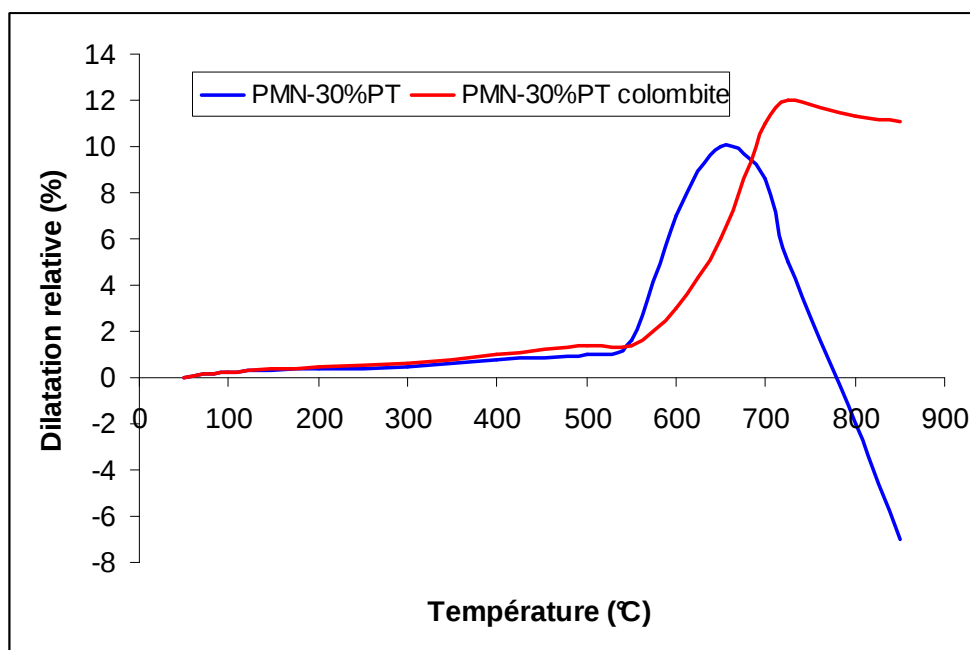


Figure II-13 : Courbes de dilatation relative pour 2 compositions de PMNT

On constate qu'en ce qui concerne les cibles de PMNT 70/30 (70 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ / 30 PbTiO_3) constituées à partir d'oxydes distincts de PbO , de Nb_2O_5 , de MgO et de TiO_2 , la température de début de réaction est de 550°C (courbe bleue). Pour tenter de décaler le début de réaction vers de plus hautes températures, les oxydes MgO et Nb_2O_5 ont été remplacés par leur composé réagi, la colombite MgNb_2O_6 . On constate sur la courbe que l'utilisation de la colombite permet bien d'augmenter la température de réaction qui se situe alors autour de

580°C (courbe rouge). Cependant l'utilisation de la colombite ne suffit pas dans le cadre des dépôts in situ.

Nous avons débuté notre recherche du point de fonctionnement et fait varier de nombreux paramètres tel que la température du porte substrat (de 450°C à 580°), le taux de plomb dans la cible (excès de plomb dans la cible allant de 5 à 40%), la pression de travail (de 5.10^{-3} à 5.10^{-2} mbar), le vide limite avant amorçage du plasma (de 10^{-7} à 10^{-4} mbar), nous avons également testé différentes électrodes inférieures (titane platine, LNO, Platine+LNO). Malheureusement dans tous les cas nous nous sommes heurtés à un problème de reproductibilité de nos résultats.

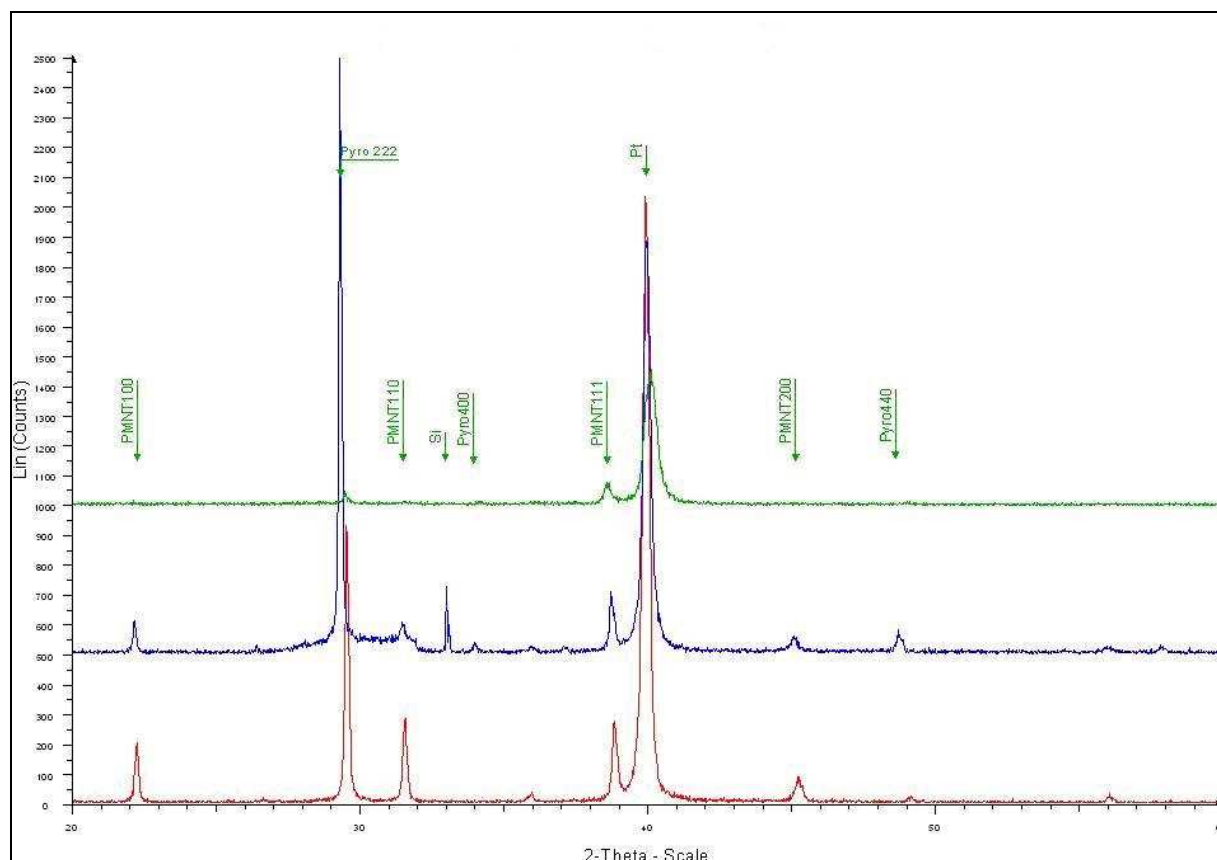


Figure II-14 : Diagramme de diffraction X de film minces de PMNT déposé à chaud à une température de 540°C sur une électrode de Ti/Pt.

La figure II.14 est un exemple de résultats obtenus illustrant ce problème de reproductibilité. On peut observer 3 diagrammes de diffraction X effectués sur 3 échantillons de PMNT déposés par pulvérisation cathodique à chaud dans des conditions identiques (composition de la cible, épaisseur, puissance Rf, pression...). On constate que dans les 3 cas le PMNT cristallise selon les axes [111] et [110], mais jamais dans des proportions

équivalentes. La phase pyrochlore [222] est, elle aussi présente, mais peut être prédominante comme sur les 2 diagrammes situés en bas de la figure, mais elle peut également être très faible comme sur le diagramme situé en haut de la figure.

Dans ces conditions, il nous est apparu très difficile de mener une étude de recherche d'un point de fonctionnement cohérente, et nous avons donc abandonné cette filière. Bien que l'étude de dilatation des cibles donne un point de début de réaction à 580°C et que nous ayons travaillé à des températures de consigne du PS moindre, nous attribuons ce problème de reproductibilité à la dilatation des cibles. En effet, après chaque dépôt la cible était très endommagée. Il semblerait que comme nous travaillons à des températures proches de la température de réaction, l'échauffement par bombardement ionique que subit la cible ajouté à la chaleur induit par le rayonnement thermique du PS suffisent à ajouter les quelques degrés conduisant à une rapide dégradation de la cible. Une solution pour diminuer l'influence du rayonnement thermique serait d'augmenter la distance cible porte-substrat.

II.2.4) Meilleurs résultats obtenus

Malgré les difficultés citées dans le paragraphe précédent, il nous a été possible d'obtenir quelques échantillons de bonne qualité. La figure II.15 donne le diagramme de rayon X effectué sur le meilleur de ces échantillons.

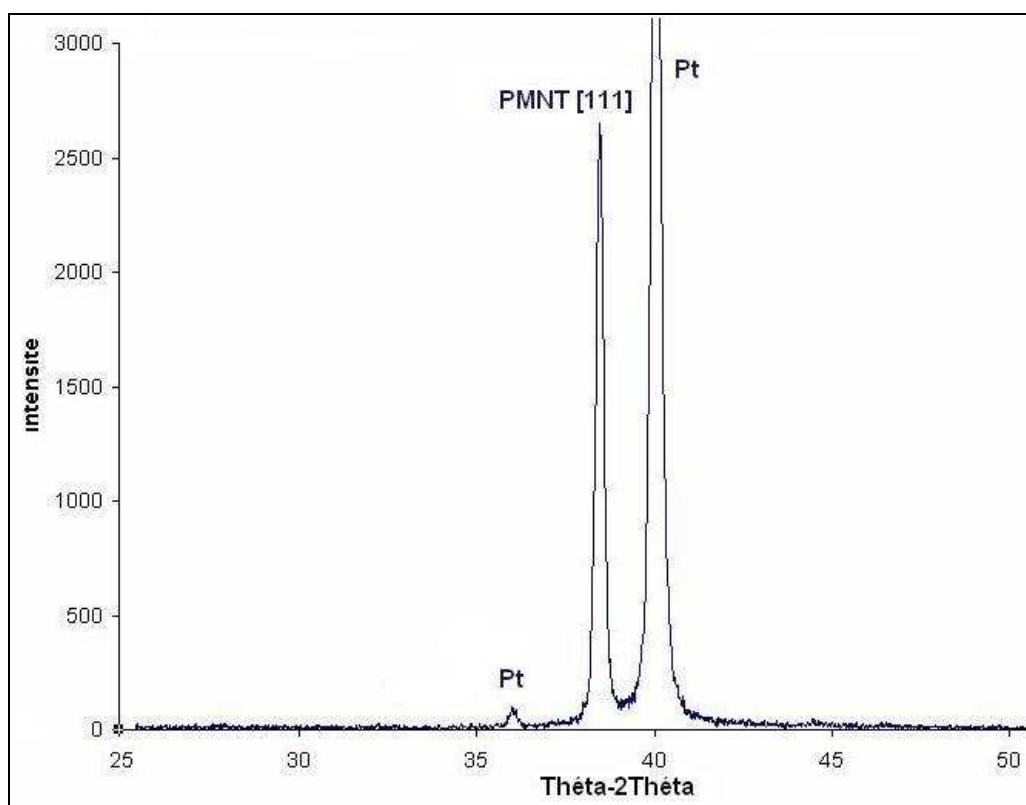


Figure II-15 : Diagramme de diffraction X d'un film de PMNT 70/30 déposé à chaud sur Pt/TiO_x/SiO₂/Si

L'échantillon analysé figure II.15 a été réalisé à une température de 520°C, avec un excès de plomb dans la cible de 25% par rapport à la stoechiométrie. On observe qu'il présente une unique phase pérovskite de PMNT [111]. Les conditions de dépôt permettant d'obtenir ce résultat sont résumées dans le tableau suivant :

	<i>Dépôt in situ de PMNT</i>
Composition des cibles	1,25PbO + 0,7/3(MgNb ₂ O ₆) + 0,3TiO ₂
Diamètre cible	7,62 mm (3")
Distance cible-substrat	60 mm
Pression	1,5.10 ⁻² mbar
Gaz	Ar
Puissance rf	112 W
Température du Porte substrat	520°C
Fixation de l'échantillon	Collé à la laque d'argent

Tableau II-6 : Condition de dépôt optimale pour la croissance de PMNT in situ

Des analyses EDS ont été effectuées, afin d'analyser la composition des films réalisés dans cette configuration. Les résultats sont donnés dans le tableau II.6.

Elément	Stoechiométrie (%)	Film (%)
Pb	100	107,7
Mg	23,3	22,5
Nb	46,7	49,7
Ti	30	28,3

Tableau II-7 : Analyse EDS d'un film de PMNT cristallisé in situ dans les conditions de dépôt précisées tableau II.5

Les pourcentages sont calculés par rapport à la somme des éléments Mg, Nb et Ti. Cette méthode est employée car nous avons un excès de plomb dans nos films qui fausse le calcul si nous prenons ce dernier comme référence.

Nous remarquons qu'il subsiste un excès de 3 % de niobium et un déficit de moins de 0.8% en magnésium. Le rapport de ces deux éléments est de 0.45 dans notre cas alors qu'il est de 0,50 à la stoechiométrie. Même s'il n'est pas optimal, ce résultat reste acceptable étant donné les difficultés que nous avons rencontrées lors de la croissance in situ de films minces. De plus, l'ajustement du rapport Mg/Nb est compliqué par le fait que lorsqu'on décroît la proportion

de colombite, il est nécessaire de compenser par un apport en MgO dont on ne connaît pas le rendement de pulvérisation

Le déficit de titane de 1,7 % est moins problématique vis-à-vis de l'obtention de films pérovskites, mais il est gênant car les variations des propriétés diélectriques avec la concentration de titanate de plomb sont importantes.

En ce qui concerne l'excès de plomb de 7,7%, nous avons tenté de le réduire en diminuant la quantité de plomb dans la cible ou encore en augmentant la température de dépôt (ce qui favorise l'évaporation du plomb). Malheureusement en diminuant le plomb dans la cible des phases pyrochlores sont apparues, et l'augmentation de la température du dépôt a conduit à une détérioration (due à sa dilatation) rapide de la cible.

D'un point de vue morphologique on constate sur la photo prise par microscopie optique (Figure II.16.a) et microscopie électronique à balayage (Figure II.16.b) que ce film d'épaisseur 600nm, présente une surface rugueuse mais pas de décollement ni d'élargissement des joints de grain comme nous l'avions présagé dans nos hypothèses de départ.

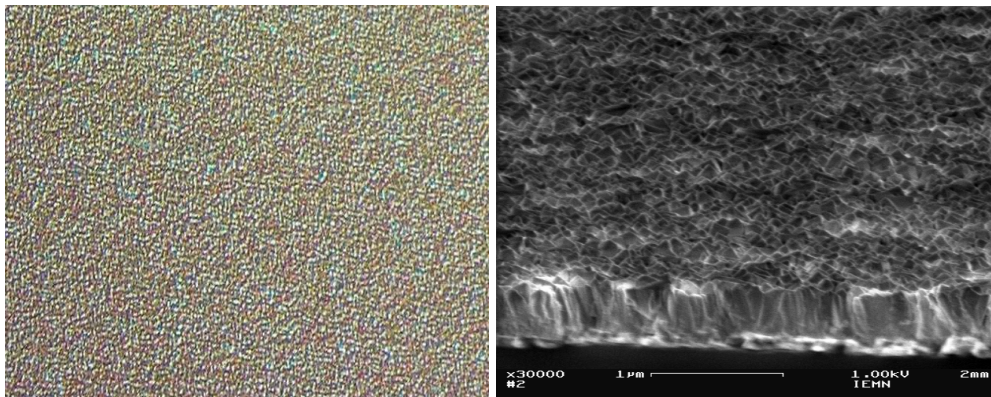


Figure II-16 : Photo prise par microscopie optique (a) et par MEB (b) d'un film mince de PMNT déposé à chaud.

N'ayant pas pu résoudre notre problème de reproductibilité, nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'autre dépôt de ce type. Cependant, le fait d'avoir obtenu ce résultat montre bien qu'il est possible d'obtenir des films minces de qualité, cristallisés dans une seule phase et orientés [111], et moins contraints que les échantillons réalisés par dépôt classique à froid suivi d'un recuit. Etant donné le nombre de films réalisés, nous avons effectué peu de mesures électriques, les résultats sont présentés en annexeA.

II.4) Dépôt de PMNT à froid sur STO

A la vue des difficultés rencontrées dans la cristallisation in situ de films minces de PMNT, nous avons décidé de réorienter notre étude vers une autre méthode permettant d'obtenir un matériau texturé aux propriétés normalement accrues. Après discussion avec l'ONERA, il est apparu que l'utilisation du silicium comme substrat n'était pas une condition impérative à la réalisation de nos actionneurs. Ceci nous a alors ouvert une nouvelle voie dans la réalisation de nos films minces. Le dépôt par pulvérisation cathodique à chaud de nos films présentant des difficultés rédhibitoires, nous avons alors tenté d'obtenir des films texturés en faisant croître des films par pulvérisation cathodique à froid sur un autre type de substrat.

II.4.1) Le substrat

Nous avons choisi de déposer nos films minces sur un substrat très fortement orienté et donc favorable à une future croissance de matériau texturé. Le substrat choisi est le SrTiO_3 (STO). Les caractéristiques de ce substrat acheté dans le commerce sont données dans le tableau suivant :

	Caractéristiques
Mode d'élaboration	Verneuil
Structure	Cubique
Paramètre de maille	3.905
Densité	5,12 g/cm ³
permittivité	300
Epaisseur	800 μm
Orientation	(100)

Tableau II-8: Caractéristiques des substrats de STO

Nous avons opté pour ce type de substrat car son paramètre de maille est très proche du paramètre de maille de notre nouveau type d'électrode de LNO, respectivement $a_{\text{STO}}=3.905\text{\AA}$ et $a_{\text{LNO}} = 3.85\text{\AA}$.

II.4.2) Electrode inférieure

Avant de pouvoir commencer la croissance du PMNT, il a fallu étudier le comportement de l'oxyde conducteur de LNO sur le STO. Un film mince de 100nm a donc été déposé par pulvérisation cathodique à froid sur un substrat de STO en gardant les conditions de dépôt décrites au paragraphe II.2.4.b. Les résultats de l'analyse par rayon X sont donnés figure II.17.

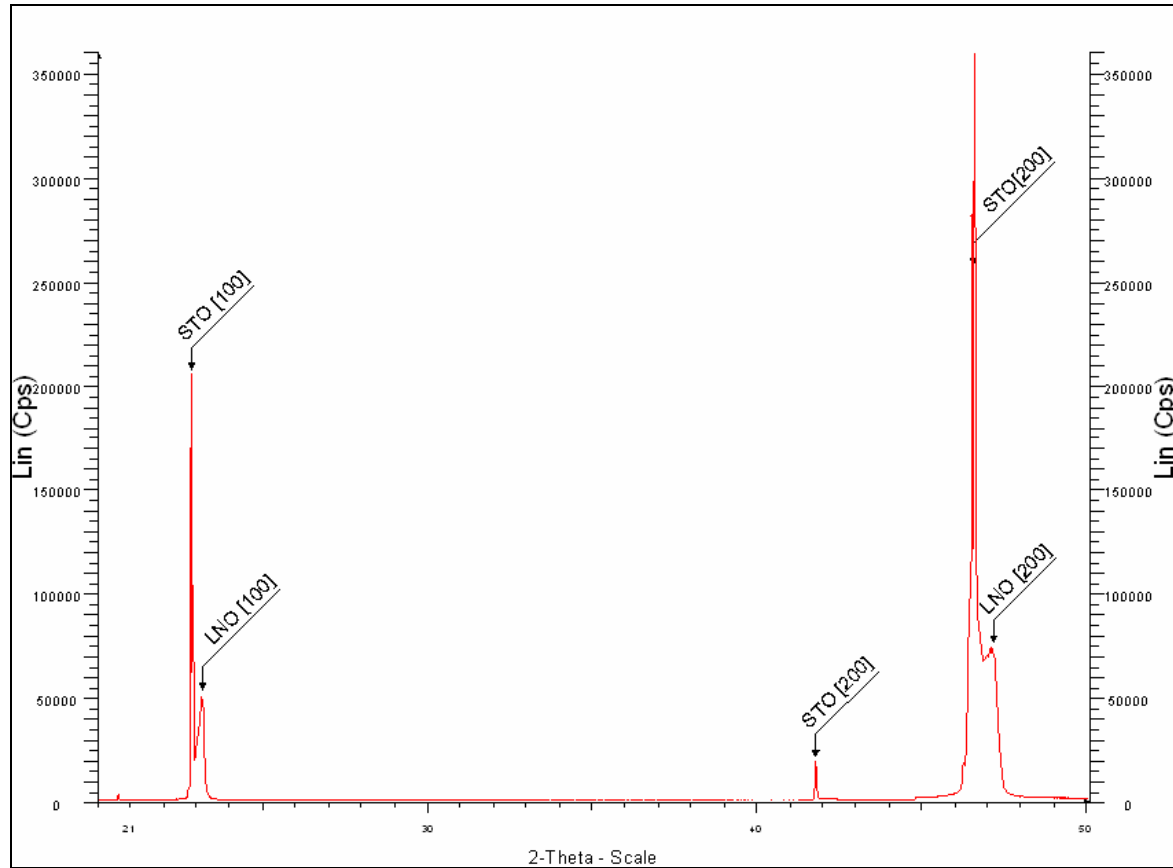


Figure II-17 : Diagramme de rayon X d'une électrode inférieure de LNO déposé par pulvérisation cathodique sur substrat de STO.

On constate tout d'abord que comme dans le cas du dépôt sur SiO₂/Si, l'oxyde conducteur de LNO déposé sur STO croit selon l'axe [100] et qu'aucune phase parasite n'est détectable. On constate également que la cristallisation du matériau est bien meilleure sur le substrat de STO que sur silicium (voir § II.1.4.b), En effet pour des échantillons de même surface ($S=1\text{cm}^2$), l'intensité du pic de diffraction du LNO (100) sur Si a une valeur de 350 coups et celui du LNO (100) déposé sur LNO a une valeur de 50000 coups. Cette tendance est confirmée lorsque l'on compare les largeurs à mi hauteur des pics situés à 22° : $H_{\text{Si}}=0.328^\circ$ et $H_{\text{STO}}=0.129^\circ$.

Il apparaît qu'en utilisant le STO comme substrat nous obtenons une électrode de meilleure qualité ce qui constitue une meilleure base pour la croissance de film de PMNT.

II.4.3) Paramètres de dépôt

Les paramètres de dépôt des films minces de PMNT sur LNO/STO sont ceux mis au point pour les dépôts de PMNT sur LNO/SiO₂/Si. Ils sont présentés dans le tableau suivant :

	Dépôt PMNT
Composition des cibles	PbO + 0,7/3 MgNb ₂ O ₆ + 0,3 TiO ₂
Diamètre cible	7,62 mm (3")
Distance cible-substrat	60 mm
Pression	1.5.10 ⁻² mbar
Gaz	Ar
Puissance rf	112 W
Température	Ambiante (jusque 200°C)

Tableau II-9 : Conditions de dépôt des films de PMNT.

Tout comme pour les dépôts à chaud de PMNT, les cibles sont réalisées par pressage à froid au sein du laboratoire. La composition de ces cibles a été optimisée par M. Détalle, à l'aide notamment de mesure EDS, afin obtenir des films les plus proches possibles de la stoechiométrie.

II.4.4) Etude du recuit

Une étude de la cristallisation et de recuit a ensuite été réalisée. La croissance du film en fonction de la température de recuit a donc été analysée. Des analyses par rayon X en température ont donc été effectuées sur des films de PMNT de 1µm, déposés sur une électrode inférieure de LNO, elle même déposée sur STO. Les résultats sont donnés figure II.18.

Un diagramme a alors été tracé pour différent palier de température allant de 450°C à 750°C. La vitesse de montée en température était de 3°C/min. On constate tout d'abord que quelle que soit la température de recuit de la couche mince, aucune phase pyrochlore n'est détectable. Le PMNT croit uniquement suivant l'axe [100]. Pour la même raison que celle donnée paragraphe II.1.6.b, le PMNT [200] apparaît également. Nous sommes donc en présence de film de PMNT uniquement orienté [100].

On constate ensuite que la cristallisation du film s'améliore pour atteindre un maximum à 700°C. Le fait de recuire le film à des températures supérieures ne semble rien apporter à la cristallisation du film. La température de recuit de nos films minces de PMNT déposés sur LNO/STO sera donc, pour nos futures applications, de 700°C.

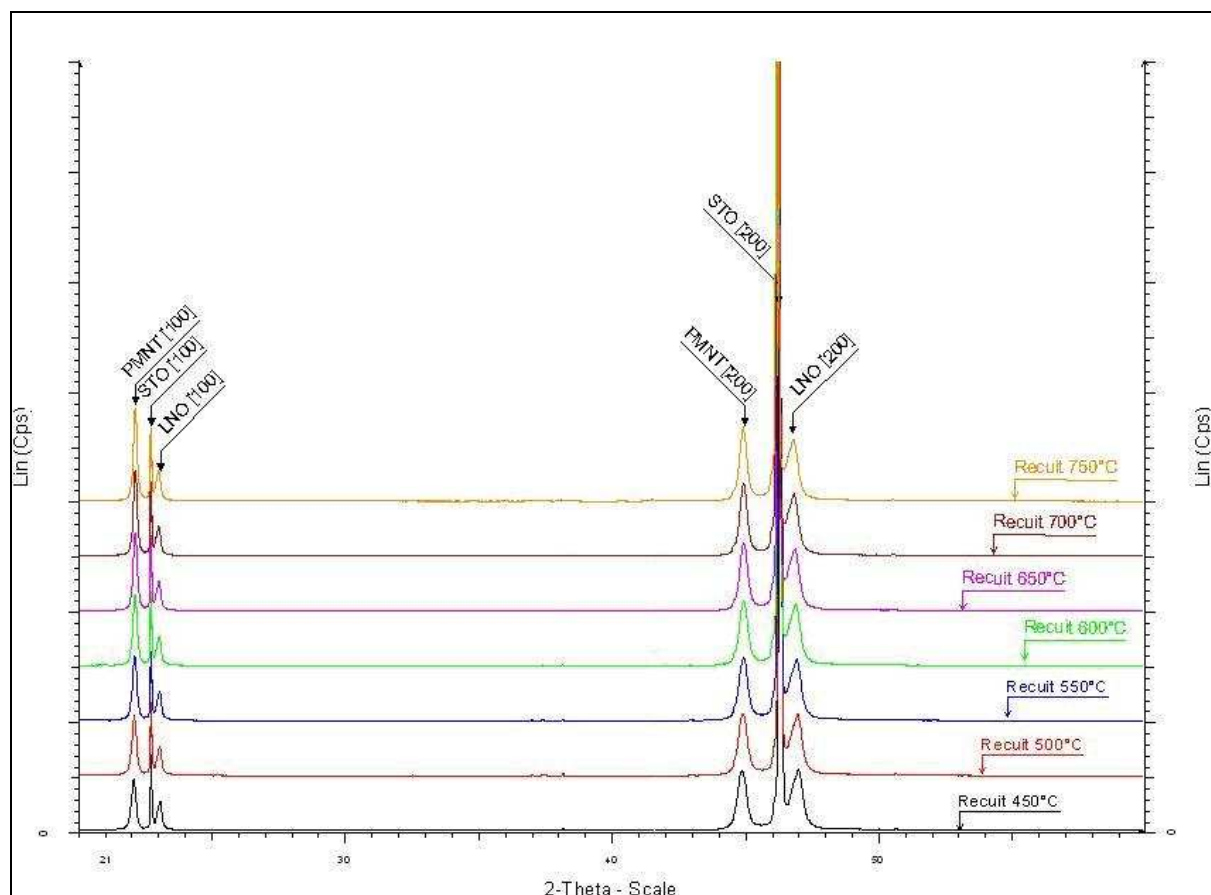


Figure II-18 : Diagramme de diffraction X de film mince de PMNT de 1µm déposé sur LNO/STO pour différentes températures de recuit.

Tout comme pour le recuit du PZT sur LNO/Si, le temps de palier à la température de 700°C a été étudié. L'influence de ce paramètre a donc été analysé grâce à de nouvelles mesures par diffraction de rayon X sur des films minces de PZT de 1µm ayant subi un recuit à 700°C de différentes durées. Le résultat est donné figure II-19.

On constate que comme dans le cas du PZT sur LNO/SiO₂/Si, quel que soit le temps de palier la cristallisation de nos couches minces n'évolue pas. Les films minces seront donc recuit à 700°C pendant une durée de 30min.

Le résultat final obtenu sur les films minces déposés sur STO est donné sur la figure II-21. On observe que l'on obtient comme nous l'espérions un film uniquement orienté selon l'axe [100] sans aucune phase parasite détectable. La cristallisation du film semble de très bonne qualité, comme semble l'indiquer la largeur à mi-hauteur du pic de PMNT [100] situé à 22° ($H_{PMNT}=0,192^\circ$).

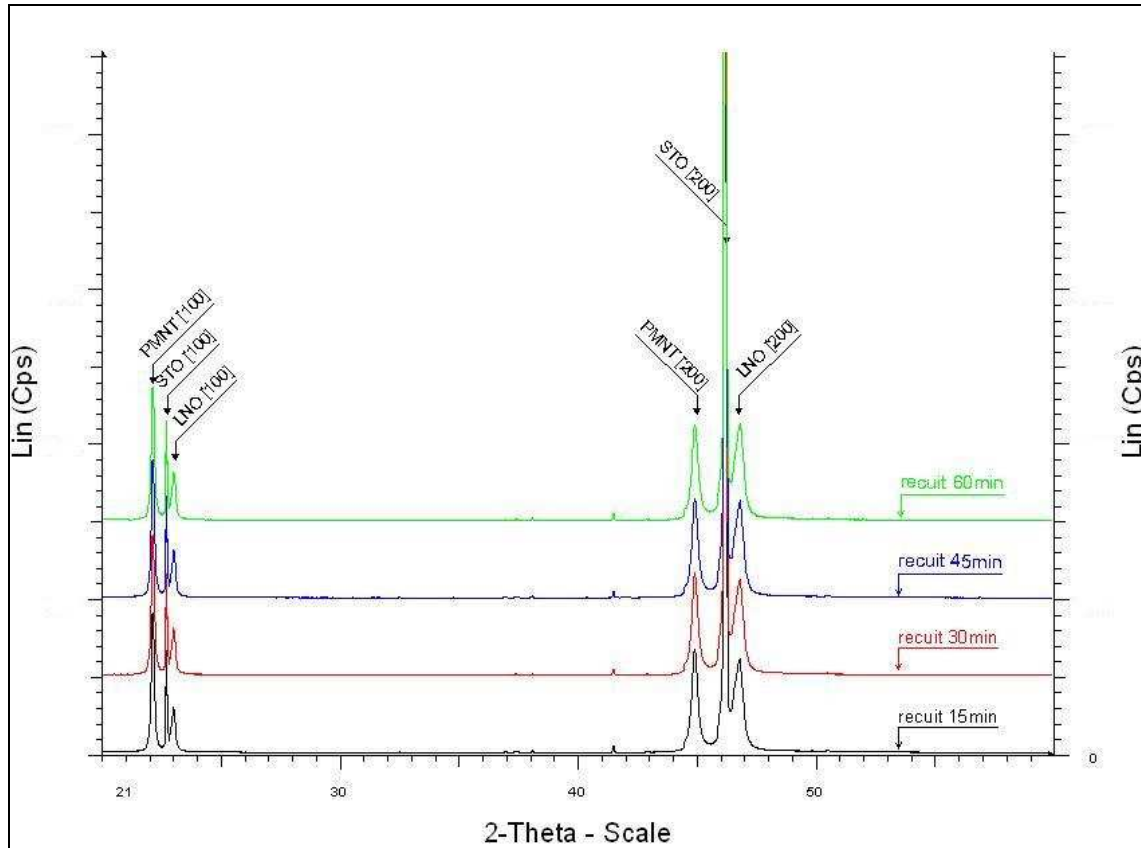


Figure II-19 : Diagramme de diffraction X de films minces de PMNT déposé sur LNO/STO ayant subi un recuit conventionnel de 700°C de différentes durées.

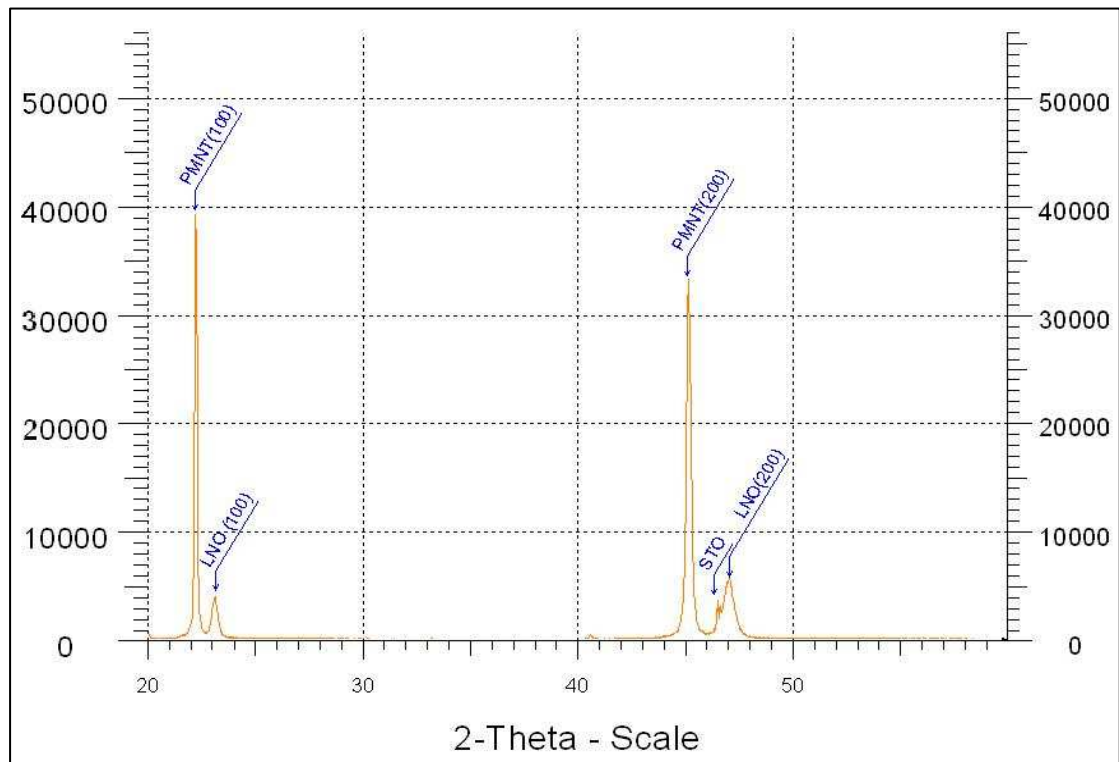


Figure II-20 : Diagramme de diffraction X d'un film mince de PMNT 70/30 déposé sur LNO/STO, ayant subi un recuit conventionnel de 700°C pendant 30min.

Pour s'assurer de la qualité de cristallisation de nos films, une analyse de figure de pôles a été réalisée en collaboration avec Mr Rachid Bouregba et Dominique Gréville du CRISMAT de Caen. Les résultats sont donnés figure II.21 pour les mesures effectuées dans la direction (200) et figure II.22 pour celles effectuées dans la direction (110).

Les 3 figures de pôles (200) ne permettent pas de conclure sur l'épitéxie mais elles montrent le bon degré d'alignement des grains hors du plan. Comme il n'existe qu'une seule direction (200) (cf. figure II.20), on obtient une tâche au milieu de la figure, qui deviendrait un point si tous les plans (200) étaient parfaitement alignés. Le fait que la largeur de la tâche augmente quand on passe de STO à LNO puis à PMNT montre une dégradation de l'alignement des grains. Ceci est normal car plus on s'éloigne du substrat moins on ressent l'effet « bénéfique » d'orientation du substrat (oxyde monocristallin dans notre cas). Cependant les grains qui composent notre matériau, même s'ils sont bien orientés hors du plan, peuvent présenter des directions différentes dans le plan (film dit « texturé »). Des figures de pôles (110) sont alors indispensables pour conclure ou non sur l'épitéxie (« cube on cube ») des deux couches sur le substrat. Si on considère une seule maille cubique (par exemple cas d'un film monocristallin de structure cubique ou « quasi-cubique ») alors la direction (110) se trouve à 45° de la direction (200). Dans un cube il existe 4 directions possibles à 45° et la projection des 4 directions (110) donne alors 4 points distants de 90° .

Si notre film est composé de plusieurs cubes et qu'ils sont parfaitement empilés alors nécessairement toutes les directions (110) sont alignées. Par conséquent leurs projections donneraient des points confondus et séparés de 90° . Le fait que cela ait été trouvé sur les figures de pôle (110) du PMNT, du LNO et du STO prouve la croissance épitaxiale « cube on cube ». Le fait qu'il s'agisse de tâches et non de points, qui s'élargissent quand on passe du STO à LNO puis à PMNT, montre qu'il existe un léger désalignement qui s'accroît quand on s'éloigne du plan du substrat mais ne remet pas en cause le caractère épitaxial du film. Si notre échantillon avait été simplement texturé et non épitaxié, nous aurions obtenu un cercle et non 4 points distincts sur la figure de pôle (110).

Ces mesures ne permettent pas de conclure en ce qui concerne la nature cristalline du matériau, cependant le PMNT est certainement quadratique, car cette structure est plus favorable à la croissance épitaxiale que la structure rhomboédrique.

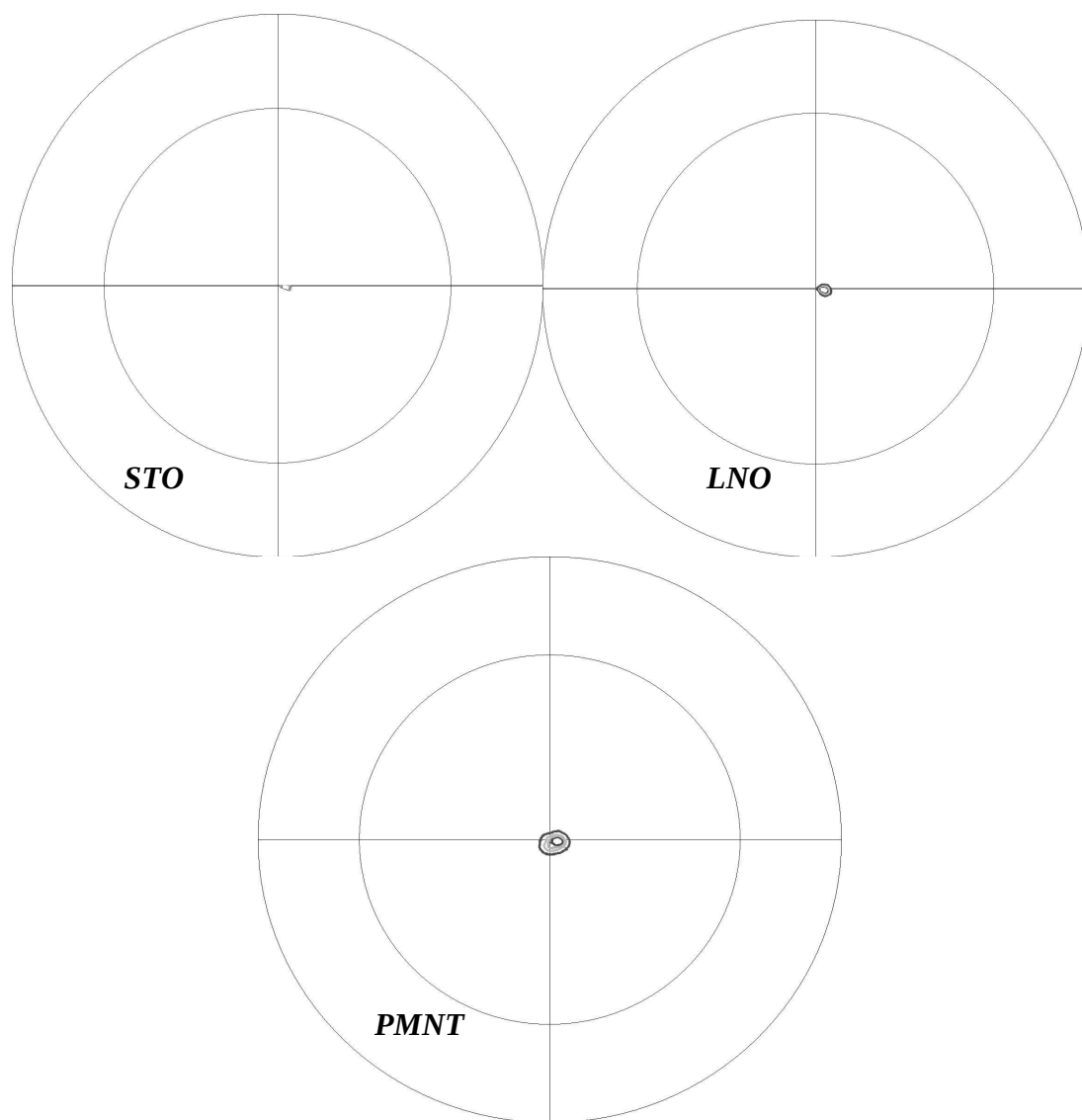


Figure II-21 : Mesure de figure de pole dans le plan (200) sur film mince de PMNT déposé sur LNO/STO.

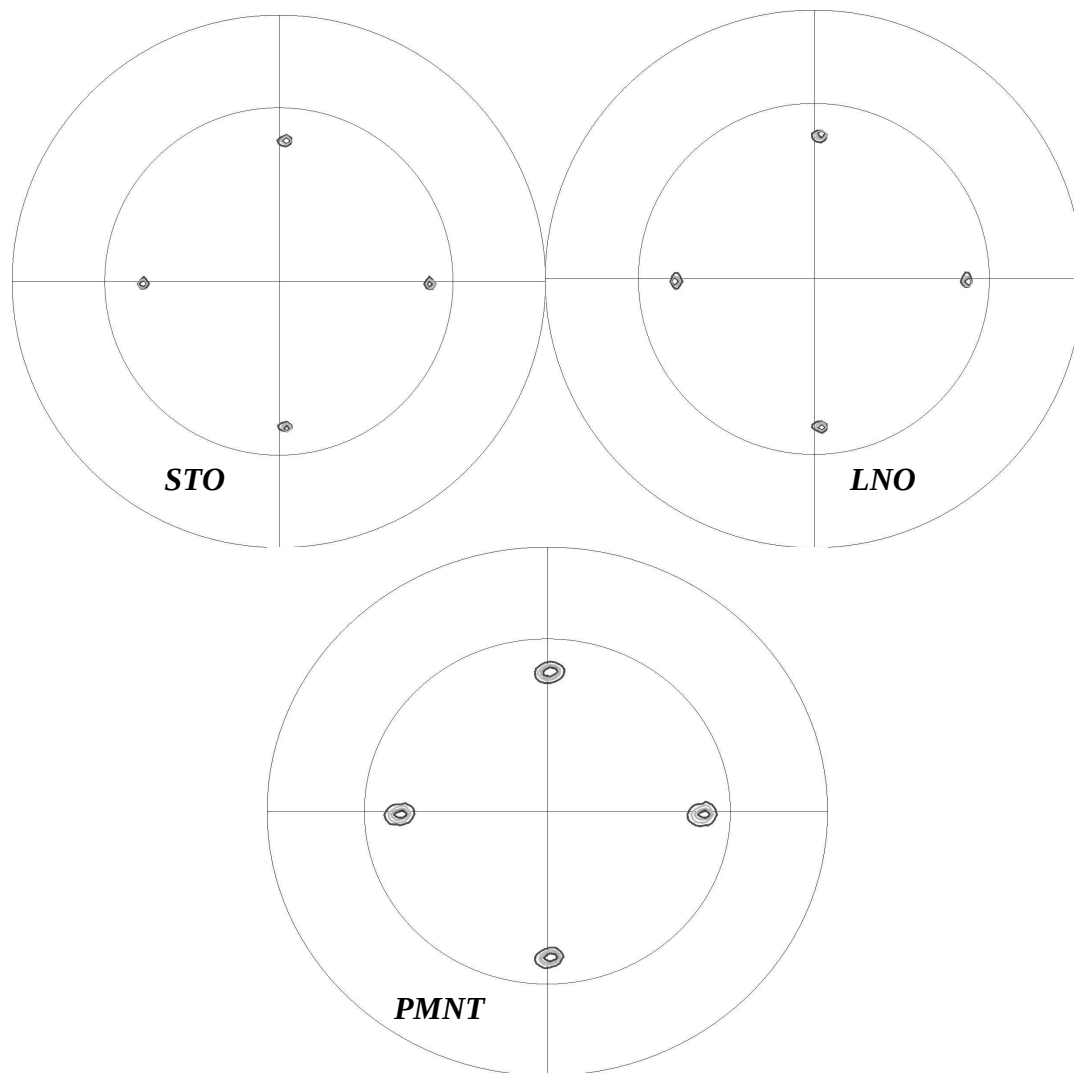


Figure II-22 : Mesure de figure de pole dans le plan (110) sur film mince de PMNT déposé sur LNO/STO.

II.5) Conclusion

Dans ce deuxième chapitre nous avons présenté et détaillé les modes d'élaboration des deux matériaux ferroélectriques que nous avons sélectionnés pour notre application. Dans un premier temps, le process classique de dépôt de films minces de PZT utilisé au sein de l'équipe MIMM a été décrit. La mise au point d'un nouveau type d'électrode inférieure nous a permis de réaliser une étude de la croissance, au travers des paramètres de recuit, du PZT sur LNO. Il nous est maintenant possible d'élaborer des films de PZT orientés selon l'axe [100], ce qui pourrait s'avérer très bénéfique pour ce qui est des propriétés piézoélectriques.

Dans un second temps nous avons donné les raisons qui nous ont conduit à mener une étude sur la croissance du PMNT par dépôt à chaud. Bien que nous ayons réussi à obtenir quelques films de bonne qualité cristalline, les problèmes de reproductibilité des dépôts nous ont contraint à abandonner cette filière. Une solution à ce problème de reproductibilité serait de réaliser nous-mêmes des cibles frittées, nous garderions ainsi notre marge de manœuvre dans l'adaptation de composition, sans être tributaire d'un fournisseur extérieur onéreux. L'augmentation de la distance cible substrat peut être elle aussi une solution au problème de la dilatation des cibles.

Dans un troisième temps, nous avons donc présenté l'autre process que nous avons choisi pour tenter d'obtenir des films de PMNT épitaxiés, aux propriétés accrues. Ainsi le dépôt par pulvérisation cathodique à froid sur substrat très orienté de STO, nous a permis d'obtenir des films épitaxié [100]. Tout comme pour les PZT, l'obtention de films [100] pourrait permettre d'accroître les propriétés piézoélectriques de nos films. Pour pouvoir vérifier ces hypothèses, il nous faut maintenant qualifier nos films électriquement, et notamment piézoélectriquement. Il existe peu d'équipements commerciaux permettant de réaliser des mesures piézoélectriques sur films minces. Nous avons donc mis au point des bancs de qualification piézoélectrique permettant de déterminer divers coefficients piézoélectriques. Ceci fait l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- [1] VELU G., *Croissance par pulvérisation cathodique et caractérisation électrique de couches minces ferroélectriques de PZT*, Thèse : Science des matériaux, Université Du Hainaut-Cambraisie, 1998.
- [2] HACCART T., *Elaboration et Caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposé sur silicium par pulvérisation cathodique. Intégration dans les microsystèmes*. 193p. Th. : Science des matériaux, Université des sciences de Valenciennes, N° d'ordre 0033, 2000.
- [3] LI W.P., ZHANG R., ZHOU Y.G., YIN J., BU H.M., LUO Z.Y., SHEN B., SHI Y., JIANG R.L., GU S.L., LIU Z.G., ZHENG Y.D., *Studies of metal-ferroelectric-GaN structures*, Appl. Phys. Lett., Vol.75 N°16, pp.2416-2417, 1999.
- [4] ZENG J., LIN C., LI K., LI J., *Fatigue-free Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films on indium tin oxide coated substrates by a sol-gel process*, Appl. Phys. A, Vol.69, pp.93-96, 1999.
- [5] SEVENO R., LIMOUSIN P., AVERTY D., CHARTIER J-L., LE BIHAN R., GRUNDEL H.W., *Preparation of multi-coating PZT thick films by sol-gel method onto stainless steel substrates*, J. Eur. Ceram. Soc., Vol.20, pp.2025-2028, 2000.
- [6] JABER B., *Croissance de matériaux céramiques en couche mince par la méthode de pulvérisation cathodique : applications au PbTiO₃ et au PbLaTiO₃*.-175p., Th. : Génie des procédés, Université de Valenciennes, n°95VALE0012, 1995.
- [7] G.R.FOX, S.TROLIER-McKINSTRY, S.B.KRUPANIDHI, L.M.CASAS, *Pt/Ti/SiO₂/Si substrates*, J. Mater. Res., Vol.10 N°6, pp.1508-1515, 1995.
- [8] H-J.NAM, H-H.KIM, W-J.LEE, *The effects of the preparation conditions and heat-treatment conditions of Pt/Ti/SiO₂/Si substrates on the nucleation and growth of Pb(Zr,Ti)O₃ films*, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol.37 N°6A, pp.3462-3470, 1998.
- [9] K.H.PARK, C.Y.KIM, Y.W.JEONG, H.J.KWON, K.Y.KIM, J.S.LEE, S.T.KIM, *Microstructures and interdiffusions of Pt/Ti electrodes with respects to annealing in the oxygen ambient*, J. Mater. Res., Vol.10 N°7, pp.1791-1794, 1995.
- [10] DETALLE M., *Croissance de films de PMNT*, thèse IEMN, 2008.
- [11] LIPPERT M., *Elaboration de couches minces de PbTiO₃ par pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron suivi d'un recuit rapide : optimisation du cycle thermique*.-39p., DEA : Electronique, Université de Valenciennes, 1994.

- [12] **FRIBOURG-BLANC E.**, *Actionneur en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques -étude de films de PZT et de PMNT-*, thèse, ONERA, 240 p., 2003.
- [13] **DETALLE M., RÉMIENS D., WANG G., ROUSSEL P., AND DKHIL B.**, *Low temperature perovskite crystallization of 70%PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-30%PbTiO₃ thin films deposited by sputtering and their electrical performance evaluation*, Appl. Phys. Lett. 91, 032903, 2007.
- [14] **KIGHELMAN Z.**, *Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ : élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*. Thèse EPFL, no 2491, 2001.
- [15] **HILTON A. D., RANDALL C. A., BARBER D. J., SHROUT T.R.**, *TEM studies of Pb(Mb_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ferroelectrics relaxors*, Ferroelectrics, 93, pp. 379-386, 1989.
- [16] **STEMMER S., BAI G. R., BROWNING N. D., STREIFFER S. K.**, *Microstructure of epitaxial Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ thin films grown by metalorganic chemical vapor deposition*, Journal of Applied Physics, vol. 87, n° 7, p. 3526-3531, 2000.
- [17] **MARIA J.-P., HACKENBERGER W., TROLIER-MCKINSTRY S.**, *Phase development and electrical property analysis of pulsed laser deposited Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (70/30) epitaxial thin films*, Journal of Applied Physics, vol. 84, n° 9, p. 5147-5154, 1998.

Chapitre III)
Banc de mesures
piézoélectriques

Table des matières

III.1)	Introduction	69
III.2)	Considérations générales sur la piézoélectricité.....	70
III.2.1)	La piézoélectricité	70
III.2.2)	Equation de la piézoélectricité	72
III.2.3)	Etat de l'art de la mesure	72
III.2.3.a)	Mesure de l'effet direct	73
III.2.3.b)	Mesure de l'effet indirect	74
III.3)	Mesures par interférométrie laser du coefficient d_{33}	77
III.3.1)	Description du banc de mesure	79
III.3.1.a)	Fonctionnement théorique de la mesure.....	79
III.3.1.b)	L'OFV 512 de Polytec [19].....	80
III.3.1.c)	Mise en œuvre du banc de mesure	81
III.3.2)	Calibration du banc, élimination du substrate Bending	82
III.3.2.a)	Influence de la taille du plot.....	82
III.3.2.b)	Influence du collage	86
III.4)	Méthode mesure de déflexion, détermination des coefficients d_{31} et e_{31}.....	88
III.4.1)	Présentation du modèle	88
III.4.2)	Application pratique	90
III.4.3)	Calibration de la mesure.....	91
III.4.3.a)	Taille du cantilever et fréquence de résonance : confrontation modèle et mesure	92
III.4.3.b)	Influence du pourcentage de recouvrement de l'électrode.....	94
III.4.4)	Comparaison avec la méthode de la poutre encastree libre	95
III.4.4.a)	Rappel théorique	95
III.4.4.b)	Confrontation mesure du e_{31} par l'effet direct et par l'effet indirect.....	96
III.5)	Contributions piézoélectrique et électrostrictive.....	98
III.5.1)	Théorie et équations	98
III.5.2)	Méthode de mesure	98
III.6)	Conclusion.....	99

III.1) Introduction

Dans le chapitre II nous avons décrit les divers procédés de mise au point des matériaux intelligents que nous souhaitons utiliser pour la réalisation d'actionneurs à forte densité de puissance. Les propriétés physico-chimiques ont été optimisées afin d'accroître les propriétés électriques et notamment piézoélectriques de ces matériaux. Dans ce chapitre III, nous aborderons donc plus en détail la notion de piézoélectricité ainsi que les moyens mis en œuvre pour la qualification de couches minces et plus particulièrement la détermination des coefficients piézoélectriques. La détermination de ces coefficients piézoélectriques est primordiale pour la réalisation des MEMS en général, et pour l'optimisation de nos actionneurs multicouches en particulier. En effet, ils nous permettront de déterminer lequel des 2 matériaux, le PZT ou le PMNT, est le plus adapté à notre application. Ils nous permettront également de déterminer plus directement dans quelles mesures les optimisations décrites au chapitre II ont accru les propriétés des matériaux.

Dans un premier temps, nous décrirons l'effet piézoélectrique d'un point de vue théorique puis nous exposerons un état de l'art des mesures piézoélectriques existantes. Dans un second temps, le banc de mesure par interférométrie laser que nous avons mis en place sera présenté ainsi que la méthode utilisée pour la détermination du coefficient piézoélectrique d_{33} . Nous avons vu dans le chapitre I que la détermination des coefficients piézoélectriques transverses était primordiale dans le cadre de notre application. Nous verrons donc également, par quel biais ce banc a été amélioré afin de permettre la détermination du coefficient piézoélectrique transverse d_{31} ainsi qu'une déduction du coefficient e_{31} . La fin de ce chapitre sera consacrée à la description d'une autre optimisation du banc de mesure permettant de décorréler les effets piézoélectriques des effets électrostrictifs de nos couches minces.

III.2) Considérations générales sur la piézoélectricité

III.2.1) La piézoélectricité

L'effet piézoélectrique direct fut découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie et peut être défini comme suit : c'est la propriété qu'ont certains corps à se charger en surface lorsqu'on leur applique une contrainte. La réciproque, ou effet piézoélectrique inverse, existe également : le même corps se déformera sous l'application d'un champ électrique.

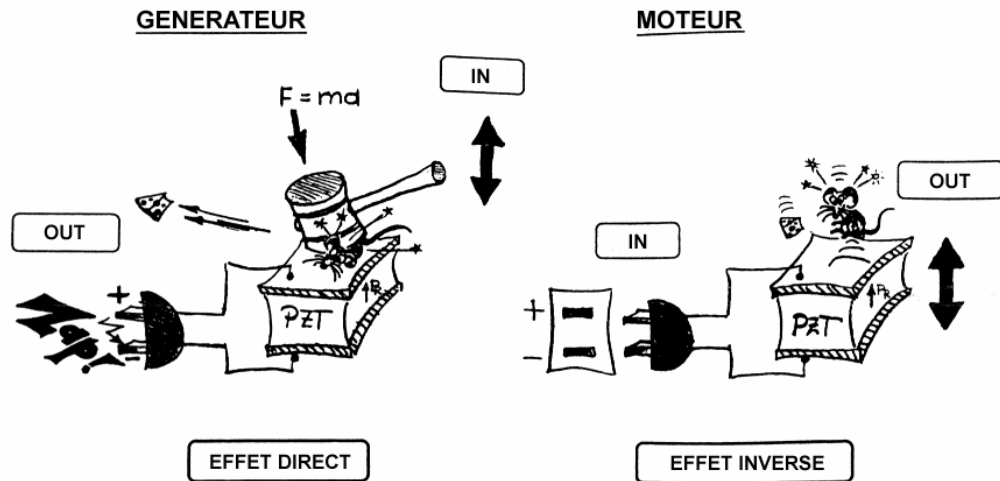


Figure III-1 : Schématisation des effets piézoélectriques

Tous les matériaux ne peuvent être piézoélectriques ; ce sont les propriétés de symétrie des cristaux qui vont déterminer si oui ou non le matériau possède cette particularité. La non-centrosymétrie est une condition nécessaire pour que le matériau ait les propriétés de piézoélectricité. Il existe sept systèmes cristallins qui sont à l'origine de 32 classes cristallines, ce sont les systèmes rhomboédrique, hexagonal, orthorhombique, triclinique, monoclinique, cubique, et quadratique. 11 des 32 classes cristallines présentent un centre de symétrie, on dit qu'elles sont centrosymétriques. Les 21 classes cristallines restantes sont, quant à elles, non-centrosymétriques, et toutes sauf une présentent l'effet piézoélectrique. Parmi ces vingt classes piézoélectriques, 10 possèdent un axe polaire unique : ce sont les classes pyroélectriques [1]. La figure III.2 résume ces différentes relations entre cristal et propriété :

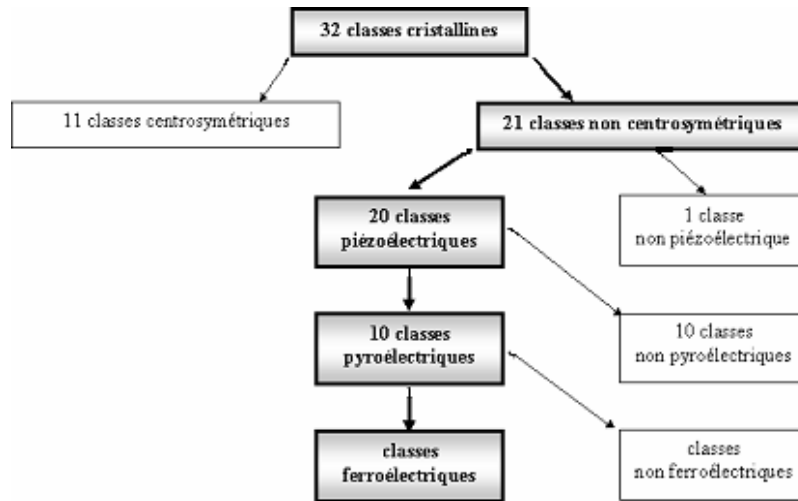


Figure III-2 : Relations entre classes cristallines et propriétés

On remarque également sur la Figure III.2, qu'apparaissent 2 autres propriétés remarquables de certains cristaux que sont la pyroélectricité et la ferroélectricité. On peut constater que la ferroélectricité d'un matériau entraîne sa pyroélectricité et donc sa piézoélectricité. Cependant la réciprocité est fausse.

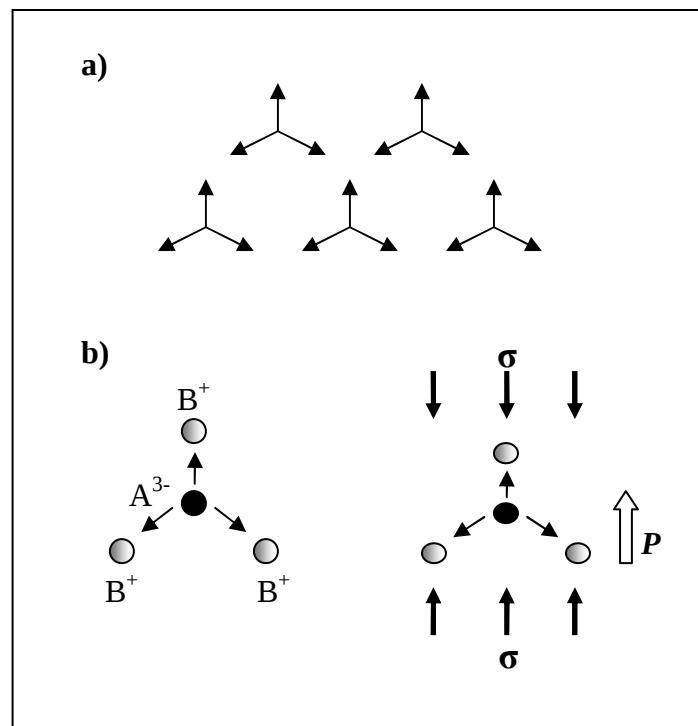


Figure III-3: Schéma d'un cristal constitué des molécules $A^{3-}(B^+)_3$

On voit figure III.3 un groupe d'ions planaires formé par un ion A^{3-} entouré de 3 ions B^+ (a) (les extrémités des flèches représentent les ions B^+ et l'intersection des 3 flèches l'ion

A³⁻). En l'absence de contraintes les barycentres des charges + et - sont superposés et se compensent : la polarisation résultante **P** est nulle (b). Lorsqu'une contrainte σ est appliquée, les barycentres ne sont plus superposés et une polarisation **P** apparaît (c) [2].

III.2.2) Equations de la piézoélectricité

La mise en équation d'un tel phénomène se fait généralement par une approche thermodynamique. Pour cela, nous devons considérer deux systèmes couplés, en l'occurrence les systèmes mécaniques et électriques.

L'aspect mécanique est en général caractérisé par les variables T et S (ou σ), respectivement la déformation et la contrainte; pour l'aspect électrique les variables sont P ou D et E, respectivement la polarisation ou l'excitation électrique et le champ électrique.

Une écriture possible des relations piézoélectriques se présente sous forme d'équations tensorielles [3]:

$$\left\{ \begin{array}{l} S = c^E \cdot T - e \cdot E \\ D = e \cdot T + \epsilon^T \cdot E \end{array} \right. \quad \text{ou encore} \quad \left\{ \begin{array}{l} T = s^E \cdot S + d \cdot E \\ D = d \cdot S + \epsilon^S \cdot E \end{array} \right. \quad (1)$$

où d_{ij} et e_{ikl} sont les coefficients piézoélectriques respectivement en m/V (ou C/N) et C/m²
 s_{ijkl} sont les coefficients de souplesse (compliance) en m²/N
 c_{ijkl} sont les coefficients de raideur en N/m²
 ϵ_{ik} sont les permittivités sans unité

Les exposants portés par les différents coefficients indiquent le paramètre constant dans la mesure de ce coefficient.

La résolution ou du moins la simplification de telles écritures ne peut se faire qu'à l'aide de considérations cristallographiques caractéristiques de l'élément considéré, comme par exemple les symétries de sa structure[4].

III.2.3) Etat de l'art de la mesure

Dans la littérature, il existe toute une série de techniques visant à évaluer les propriétés piézoélectriques. Nous décrirons différentes caractérisations de films minces piézoélectriques (épaisseur de l'ordre du μm). Ce type de caractérisation est autrement moins aisé que pour les matériaux massifs (plusieurs centaines de μm d'épaisseur) : la structure composite substrat-film est notamment à l'origine de ces difficultés.

Il existe deux grandes familles de mesures piézoélectriques : les mesures dites directes et les mesures dites indirectes. Dans le premier cas, on applique une contrainte mécanique au matériau et on mesure la quantité de charge qui apparaît à sa surface. Dans le second cas on excite le matériau, généralement à l'aide d'une tension électrique, et on mesure sa déformation en régime statique ou dynamique.

III.2.3.a) Mesure de l'effet direct

➤ La méthode de la poutre encastrée initiée par *J.L. Deschanvres* et al. [5] mesure l'effet direct et permet de déterminer le coefficient e_{31} . Ce système a l'inconvénient d'avoir une résolution moyenne et une incertitude de mesure conséquente de 10 à 15%. Une version plus élaborée a été testée par Muralto de l'EPFL.

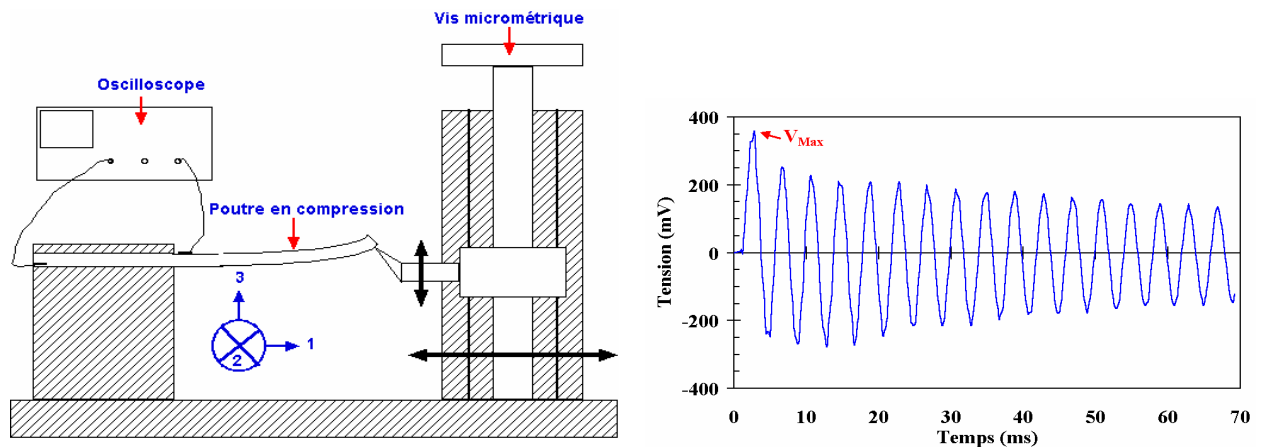


Figure III-4 : Montage de la poutre encastrée libre

Dans le cas de la mesure du coefficient e_{31f} , une déformation du matériau dans la direction notée 3, va entraîner l'apparition de charges sur les électrodes.

La poutre est encastrée à l'une de ses extrémités, l'autre extrémité est libre (d'où le nom du montage). On parle également de poutre-cantilever.

Les contacts électriques sont pris sur les électrodes inférieure et supérieure de l'échantillon, que l'on branche sur l'oscilloscope. L'électrode inférieure est sous l'encastrement et en contact avec le support conducteur.

On vient alors appliquer une déformation (d'amplitude contrôlée) à la poutre, à l'aide d'une vis micrométrique, l'amplitude verticale du déplacement de la poutre est la flèche. Lorsque l'on relâche la poutre, celle-ci va osciller à sa pulsation propre, ω . L'apparition de charges sur les électrodes va déclencher l'enregistrement du signal électrique par

l'oscilloscope. On note V_{Max} le maximum atteint par le signal. Ce maximum est en général obtenu pour la première oscillation du signal. En effet, l'amplitude des oscillations du signal diminue avec le temps du fait de l'amortissement de la vibration de la poutre dans l'air. C'est à partir de cette tension V_{Max} et des paramètres géométriques et mécaniques de la structure que l'on peut remonter au coefficient e_{31f} . Cette méthode a été mise en place au sein de l'équipe MIMM par T. Haccart [6], ce qui nous a permis de qualifier des couches minces de PZT. Ce type de mesures sera donc développé et les mesures commentées plus loin dans ce chapitre (paragraphe III.3.4).

➤ K. Lefki et al. proposent une méthode simple pour le calcul du coefficient d_{33} [7] : par le biais d'une pointe conductrice, ils appliquent une force connue au film de PZT et mesure la quantité de charges qui apparaissent à la surface du matériau. Il y a là une analogie forte avec le système Berlincourt Meter bien connu pour la mesure du d_{33} sur les matériaux massifs. Cette technique a une précision moyenne d'environ 20pC/N et les valeurs mesurées par K.Lefki sont de l'ordre de 200pC/N.

III.2.3.b) Mesure de l'effet indirect

Comme nous allons le voir, cette mesure est basée essentiellement sur l'utilisation de source laser ou d'AFM.

➤ J.A.Christman et al. utilisent un microscope à force atomique pour la mesure des déplacements à partir de la déflexion optique [8]. Le champ électrique E est appliqué via la pointe de l'AFM. Cette technique a une résolution de l'ordre de 5pC/N.

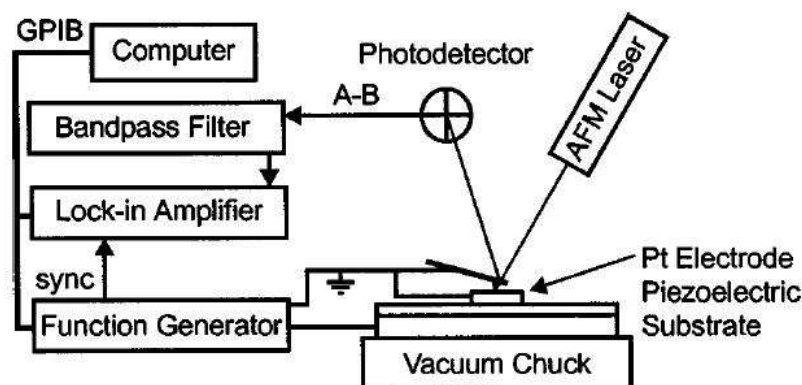


Figure III-5 : Mesure piézoélectrique utilisant un AFM

➤ K.F.Etzold et al. utilisent un système interférométrique simple pour mesurer les déplacements piézoélectriques d'un film mince et calculer le coefficient d_{33} . Celui-ci traduit

l'effet majeur recherché dans les microsystèmes [9]. Le principe sera explicité en détail dans le paragraphe III.2.1.a).

➤ A.L. Kholkin et al. ont développé un double système interférométrique pour mesurer également le coefficient d_{33} d'un film de PZT [10]. Basé sur un montage de type Mach-Zender, ce système déduit la contribution du déplacement du substrat au déplacement global. La précision atteint 10^{-12} m. Les coefficients d_{33} maximaux ainsi calculés atteignent $d_{33}=100\text{pm/V}$ pour des films minces de PZT.

Ces systèmes optiques interférométriques permettent également de réaliser une cartographie 3D de la surface des échantillons testés [11], d'étudier le déplacement en fonction de la fréquence d'excitation [12], de tracer des cycles d'hystérésis de déplacements [13], de relever l'évolution du déplacement en fonction de l'épaisseur ou de l'orientation cristalline de la couche mince [14]. D'autres ont également étudié l'évolution du d_{33} en fonction de la proportion Zr/Ti [15].

<u>Méthode</u>	<u>Principe/Mode opératoire</u>	<u>Résolution fiabilité</u>	<u>Avantages/Inconvénients</u>
<i>Poutre encastrée libre</i>	<i>Effet piézo direct : charge ou tension induite par la déformation, mesure avec contact, e_{31}</i>	$\pm 0.6 \text{Cm}^{-1}$ moyenne	<i>Simple et direct, bonne sensibilité, erreur due à la flexion, supposition de contrainte uniforme</i>
<i>Pression normale</i>	<i>Effet piézo direct : Charge induite par force, Mesure direct avec contact, d_{33}</i>	$\pm 20 \text{pCN}^{-1}$ faible	<i>Direct et simple, faible résolution</i>
<i>AFM</i>	<i>Effet piézo indirect : déformation du levier par le point de contact avec le matériau sur lequel on applique une tension. Mesure indirecte, contact doux, d_{33}</i>	$\pm 5 \text{pCN}^{-1}$ bonne	<i>Bonne sensibilité nécessite une calibration de la déflexion</i>
<i>Interférométrie optique simple faisceau</i>	<i>Effet piézo inverse : déplacement induit par un champ. Mesure directe sans contact, d_{33}</i>	10^{-1} nm haute	<i>Direct, résolution extrêmement bonne, erreur due à la déflexion du substrat</i>
<i>Interférométrie optique double faisceau</i>	<i>Effet piézo inverse : déplacement induit par un champ. Mesure directe sans contact, d_{33}</i>	$10^{-1} - 10^{-3} \text{ nm}$ haute	<i>Direct résolution extrêmement bonne</i>

Tableau III-1 : Récapitulatif des mesures de coefficients piézoélectriques [16]

De par ses nombreuses potentialités (fiabilité, grande précision, mesure sans contact) c'est la technique d'interférométrie optique que nous avons choisie de développer au sein de l'équipe MIMM. Le paragraphe suivant présentera la mise en œuvre complète de ce type de caractérisation à partir d'un interféromètre Polytec.

III.3) Mesures par interférométrie laser du coefficient d_{33}

Dans la littérature nous pouvons constater que le coefficient le plus utilisé pour qualifier la piézoélectricité des matériaux est le coefficient d_{33} (en pm/V ou pC/N). Il traduit la capacité du matériau à se déformer sous l'effet d'un champ électrique.

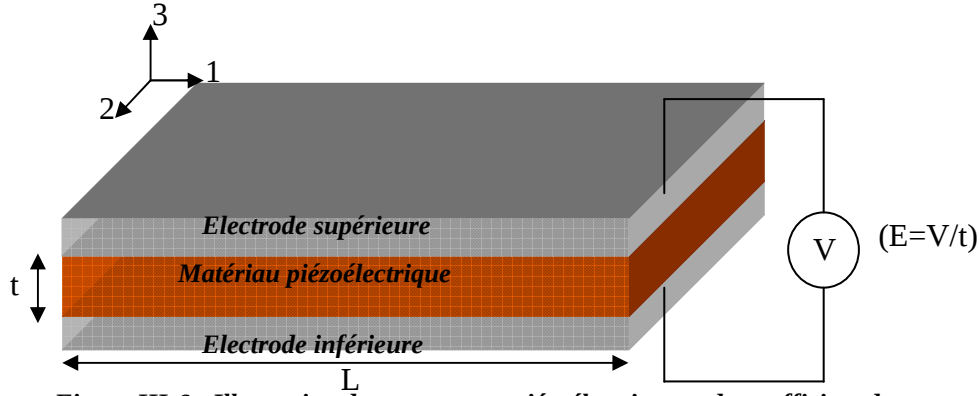


Figure III-6 : Illustration du mouvement piézoélectrique et du coefficient d_{33}

La Figure III.6 décrit un matériau piézoélectrique d'épaisseur t et de longueur L , placé entre 2 électrodes. Ce matériau est excité électriquement (champ E) via ces électrodes. Par définition, le coefficient d_{33} traduit alors la déformation induite dans la direction 3 : mouvement dans la direction du champ électrique E . On peut noter qu'il existe également le coefficient d_{31} qui traduit la déformation dans la direction perpendiculaire au champ électrique (ici direction 1).

Dans le cas de la qualification de matériau ferroélectrique, le coefficient piézoélectrique d_{33} est représenté en fonction du champ électrique E sous forme de cycle d'hystérésis. Pour réaliser les cycles d'hystérésis de d_{33} , les échantillons sont excités par une tension alternative $V_{ac}=0.1V_{rms}$. Nous faisons ensuite varier le champ électrique appliqué E et relevons la valeur de l'amplitude de vibration de la couche correspondante. Nos couches piézoélectriques étant nécessairement déposées sur un substrat, elles ne peuvent se déformer que dans une direction : celle perpendiculaire au substrat. Le coefficient d_{33} sera donc noté d_{33eff} et calculé comme suit [17]:

$$d_{33eff} = \left(\frac{S_3}{E_3} \right)_T = \frac{\Delta l}{V_{ac}} = d_{33} - \frac{2 \cdot d_{31} \cdot s_{13}^E}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (3)$$

Avec S_{ij} le tenseur déformation, E_i le vecteur champ électrique, T_{ij} le tenseur de contrainte, ΔL l'amplitude de vibration, V_{ac} la tension alternative appliquée à l'échantillon, d_{ijk} les constantes piézoélectriques et s_{ijkl} les constantes de compliance élastique.

Il est reconnu que le déplacement du substrat durant ces mesures a une très grande influence sur les valeurs de $d_{33\text{eff}}$. La figure III.7 illustre le principe de la contribution du substrat (substrate bending effect) [10].

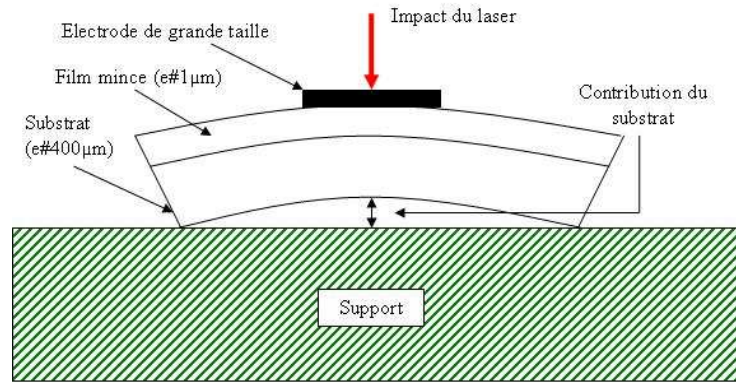


Figure III-7 : Contribution du substrat

Lorsque l'électrode supérieure est excitée électriquement, la couche piézoélectrique située sous l'électrode entre en mouvement et emmène avec elle le substrat. Si on effectue une mesure de vibration dans cette configuration en pointant le laser sur l'électrode supérieure, on mesurera l'amplitude de vibration de la couche mince et également l'amplitude de vibration du substrat. La mesure sera alors faussée. Une première solution pour déduire la contribution du substrat consiste à utiliser un interféromètre double faisceau présenté plus haut.

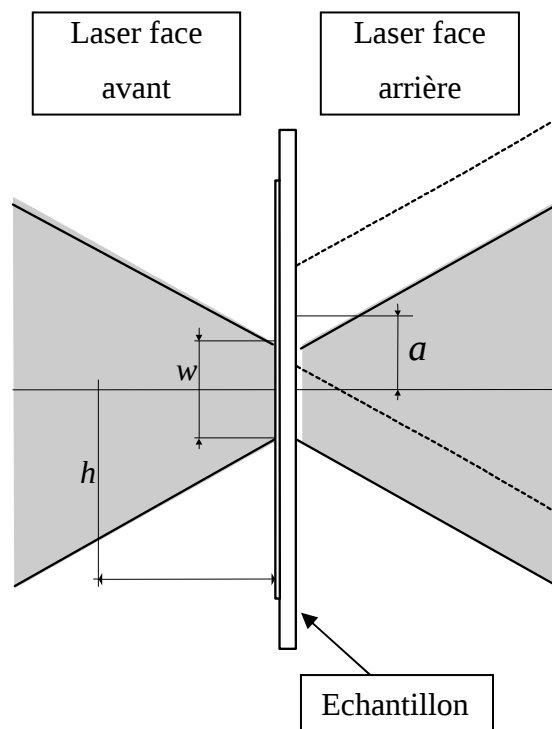


Figure III-8 : Configuration de mesure pour un interféromètre double faisceau [18]

La figure III.8 décrit le principe de mesure d'un interféromètre double faisceau. Un laser (L1) mesure le déplacement de l'échantillon face avant (face recouverte par le matériau piézoélectrique) et un autre laser (L2) mesure le déplacement de la face arrière de l'échantillon. Via L1, on mesure le déplacement du matériau piézoélectrique ainsi que le déplacement du substrat ($D_1 = \Delta_{\text{piézo}} + \Delta_{\text{substrat}}$). Via L2, on mesure uniquement le déplacement du substrat. En soustrayant la mesure obtenue par L2 à celle obtenue par L1 on obtient le déplacement de la couche piézoélectrique, on élimine ainsi la contribution du substrat. La difficulté réside ici dans l'ajustement du paramètre a qui représente l'alignement des 2 faisceaux. Un très faible décalage de ces 2 points de mesures induit une erreur non négligeable sur la mesure. De plus, il est souvent nécessaire de déposer une couche d'un matériau réfléchissant (typiquement de l'or) sur la face arrière afin d'obtenir une bonne réflexion du laser L2, synonyme d'une amélioration du rapport signal sur bruit.

Dans le cadre de notre étude nous avons opté pour une solution utilisant un interféromètre simple faisceau. Celui-ci présente l'avantage de nous départir du problème de l'alignement des 2 faisceaux ainsi que du dépôt supplémentaire d'or sur la face arrière. Cependant il est alors nécessaire de mettre au point de nouvelles procédures de mesure afin d'éliminer la contribution du substrat. La réduction de la contribution du substrat en utilisant un interféromètre simple faisceau fait donc l'objet du paragraphe III.3.2.

III.3.1) Description du banc de mesure

III.3.1.a) Fonctionnement théorique de la mesure

Il existe deux grands types d'interféromètre optique : les interféromètres de Michelson et les interféromètres de Mach-Zender.

Comparé à l'interféromètre de Michelson, l'interféromètre de Mach-Zender présente l'avantage d'avoir deux chemins optiques bien séparés et traversés une seule fois, par contre il est plus difficile à régler. L'interféromètre utilisé pour notre étude est le Polytec OFV512 du type Mach-Zender, nous en expliquerons donc le principe de base.

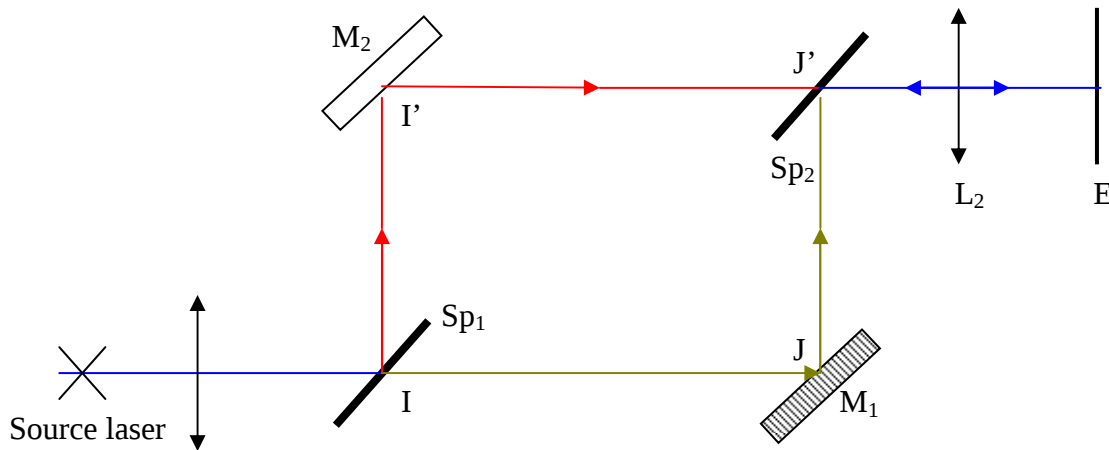


Figure III-9 : Interféromètre de Mach-Zender

L'interféromètre de Mach-Zender (figure III-9) est constitué de deux miroirs plan M_1 M_2 et de deux lames semi-transparentes Sp_1 et Sp_2 identiques. Ces éléments sont parallèles entre eux. Un rayon SI provenant de la source S située dans le plan focal de la lentille L_1 tombe avec un angle d'incidence de 45° sur la lame Sp_1 . Ce rayon est divisé en deux rayons IJ et II'. Le premier de ces rayons est réfléchi par le miroir M_1 puis par la lame semi-transparente Sp_2 tandis que le second rayon est réfléchi par Sp_1 puis par le miroir M_2 . Au-delà de Sp_2 , les rayons se superposent pour donner un phénomène d'interférence. Toute modification, variation de distance, d'indice, de température, de pression, sur l'un des trajets entraîne une modification de la différence de marche entre les rayons IJJ'E et II'J'E d'où une modification de la figure d'interférence détectée par l'écran E.

III.3.1.b) L'OFV 512 de Polytec [19]

L'interféromètre utilisé pour notre étude est donc un interféromètre commercialisé par la société Polytec.

L'intensité lumineuse reçue à la surface du photodétecteur dépend de la phase et de la fréquence des ondes lumineuses reçues. La différence de phase entre le faisceau objet et le faisceau référence dépend de la différence de longueur des chemins optiques de ces deux faisceaux. Cette différence varie avec le déplacement $s(t)$ de l'objet que l'on souhaite mesurer. Dans le cas d'un objet immobile le courant à la sortie du photodétecteur $I_{det}(t)$ est :

$$I_{\text{det}}(t) = I_{\text{dc}} + I \cdot \cos(2\pi f_0 t + \varphi_0). \quad (4)$$

I_{dc} ... Composante DC

I ... Amplitude AC

f_0 ... fréquence de la cellule de Bragg (40MHz)

φ_0 ... Angle de phase défini par la position initiale de l'objet

Le second terme de l'équation (4) représente le signal haute fréquence f_0 qui est caractéristique des interféromètres hétérodynes.

Lorsque l'objet entre en mouvement le déplacement $s(t)$ induit une modulation de phase qui vient s'ajouter à φ_0 . On a alors :

$$\varphi_m(t) = 4\pi \cdot s(t) / \lambda \quad (5)$$

avec λ longueur d'onde du laser

Une modulation de phase peut aussi être exprimée en fonction d'une modulation de fréquence. La modulation de fréquence est la dérivée en fonction du temps de la modulation de phase $\varphi_m(t)$. A partir des équations $d\varphi/dt = 2\pi \cdot f$ et $ds/dt = v$, on déduit que la vitesse de l'objet $v(t)$ dépend de la variation de fréquence $\Delta f(t)$:

$$\Delta f(t) = 2v(t) / \lambda \quad (6)$$

Notre interféromètre mesure donc des vitesses qu'il intègre ensuite pour obtenir des déplacements.

Lorsque les valeurs de vitesse sont négatives la valeur absolue de Δf ne dépasse pas la valeur de la fréquence porteuse $f_0 = 40\text{MHz}$ ($f_0 > |\Delta f|$), on a ainsi une information sur la direction (le signe) du vecteur vitesse.

III.3.1.c) Mise en œuvre du banc de mesure

Comme nous travaillons sur des échantillons dont les électrodes sont de tailles micrométriques, notre interféromètre a été adapté sur une binoculaire Olympus BX51. Il est également équipé d'une caméra permettant de visualiser l'échantillon sur un écran. La Figure III.10 donne le détail du matériel utilisé et de sa configuration.

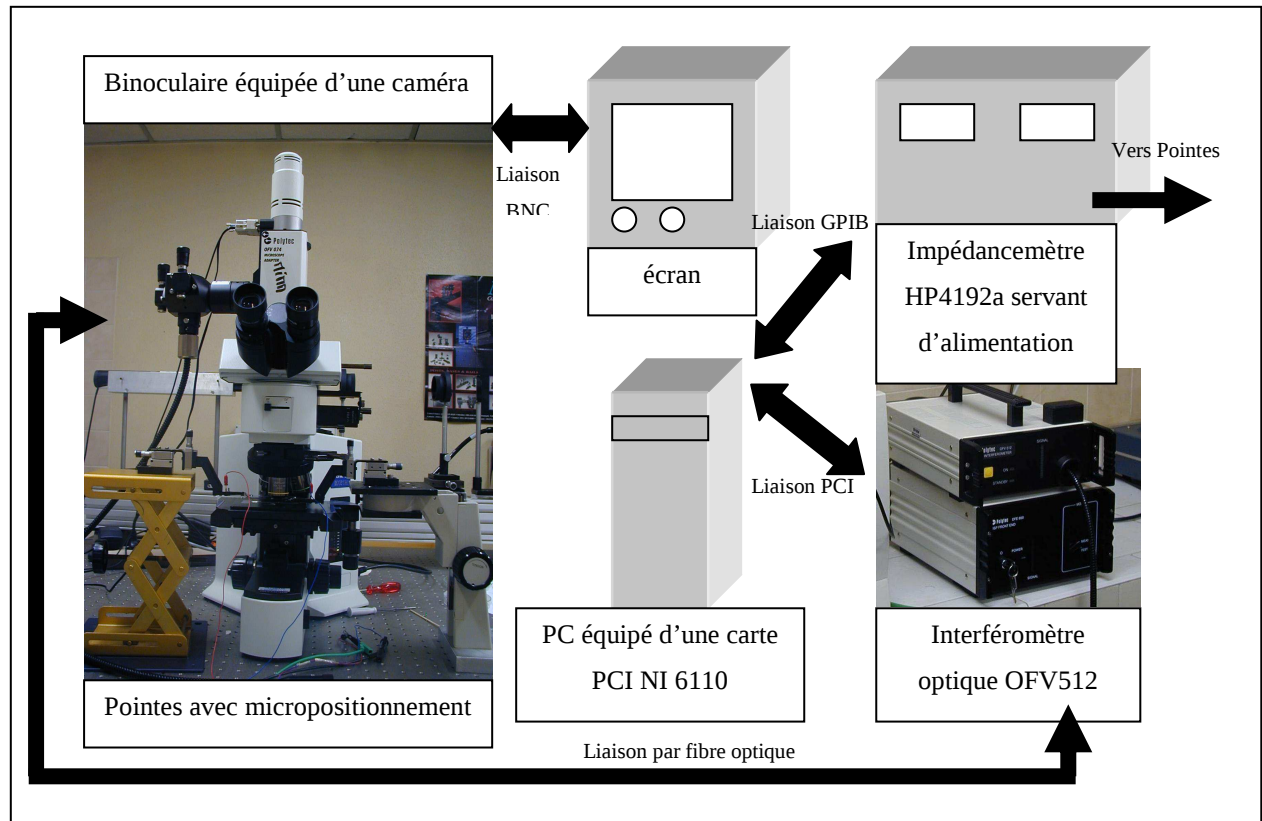


Figure III-10 : Organigramme du banc de mesure

Avec ce système, il est possible d'effectuer des mesures de vibration sur une bande passante allant de 1Hz à 2MHz. De plus, le très faible diamètre du point de mesure ($\#15\mu\text{m}$) permet de réaliser des analyses très localisées.

III.3.2) Calibration du banc, élimination du substrate Bending

Pour obtenir un coefficient d_{33} cohérent il nous a fallu nous départir de la contribution du substrat, mais également diminuer la dépendance en fréquence de la mesure et donc supprimer les fréquences de résonance du système couches minces + substrat. Pour cela, nous avons agi sur deux paramètres de mesure que sont la taille du plot supérieur et le collage de l'échantillon.

III.3.2.a) Influence de la taille du plot

Après avoir instrumenté le banc de mesure (création d'une interface en langage Labview pilotant l'alimentation et l'interféromètre : ligne de programme donnée en annexe B), il nous a été possible de mesurer des spectres en fréquence de déplacement de nos couches minces déposées sur substrat de silicium de $400\mu\text{m}$.

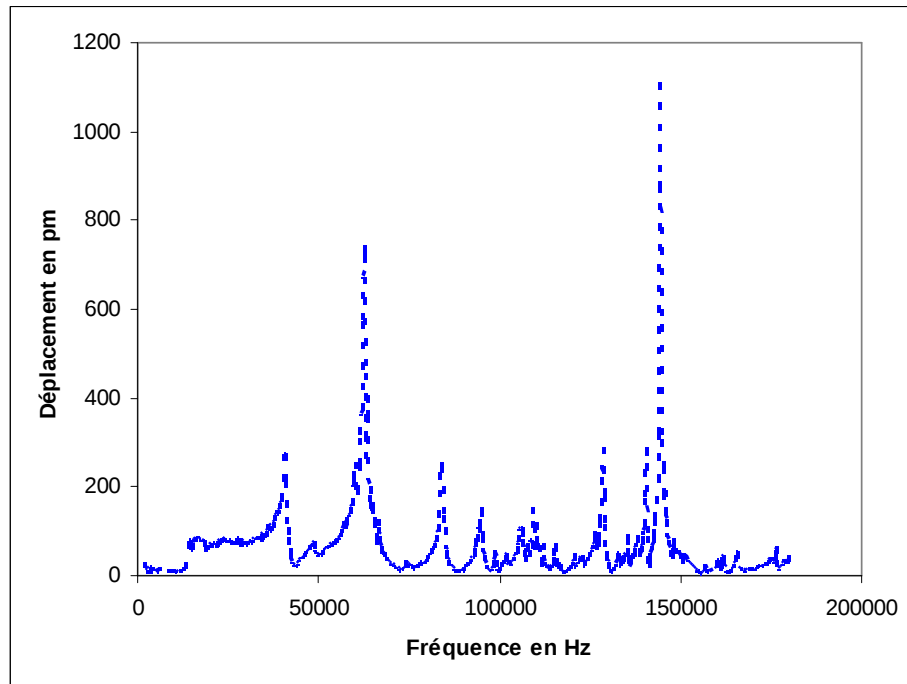


Figure III-11 : Diagramme de fréquence sur PZT de 1µm d'épaisseur, plot 500µm libre

Cette mesure a été effectuée sur un échantillon de PZT (épaisseur 1µm), l'électrode supérieure de forme circulaire avait un diamètre de 500µm. Cette électrode était alimentée par une tension alternative de 1V et une tension continue supérieure à la tension coercitive (DC=5V). La fréquence du signal alternatif a varié de 5kHz à 180kHz. On constate la présence de nombreuses résonances, dont certaines peuvent avoir une amplitude de vibration de plus de 1nm.

Si l'on applique l'équation (3) pour calculer le coefficient d_{33} et que l'on divise donc l'amplitude des vibrations par la tension alternative appliquée sur l'électrode, on constate que l'on obtient des valeurs incohérentes. Dans ces conditions, selon la fréquence de mesure utilisée, on mesurerait des valeurs de $d_{33\text{eff}}$ allant de 20pm/V à 1100pm/V. Cette configuration de mesure n'est donc pas du tout adaptée pour la mesure de cycles de $d_{33\text{eff}}$. Il nous faut donc trouver un moyen de rendre la mesure de déplacement moins dépendante de la fréquence.

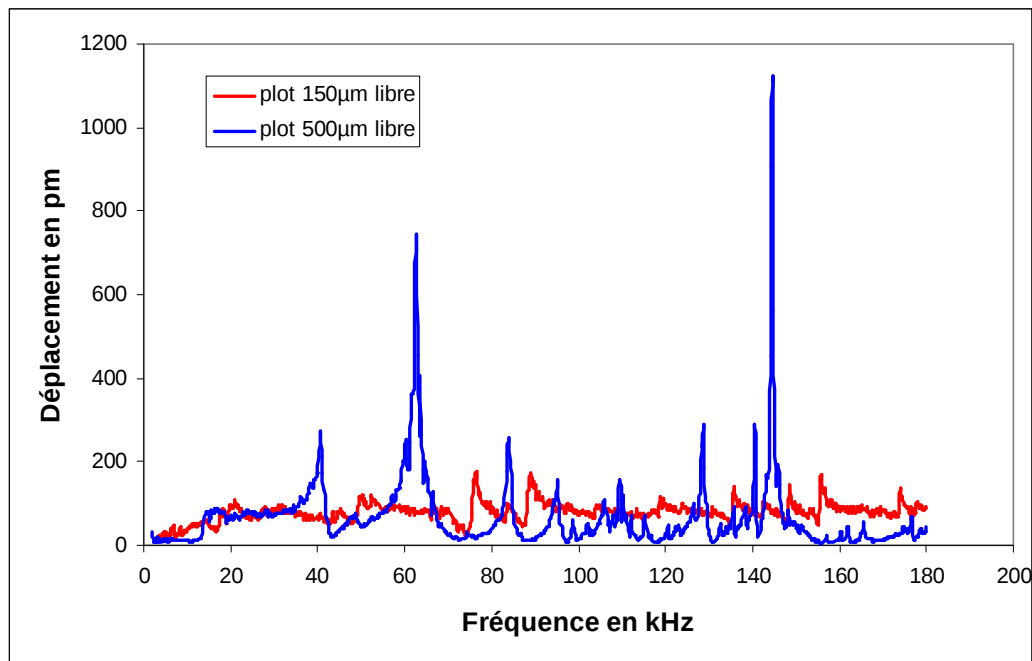


Figure III-12 : Diagramme de fréquence sur PZT de 1µm d'épaisseur, plot 500µm libre et 150µm libre.

Une autre mesure a donc été effectuée sur le même échantillon de PZT, dans les mêmes conditions, mais avec une électrode supérieure de diamètre moindre : $d=150\mu\text{m}$. On constate que les amplitudes de vibrations aux résonances ont fortement diminuées. Elles ont été quasiment divisées par 10.

Ces résonances de « grande amplitude » (de l'ordre du nanomètre) peuvent difficilement être attribuées aux simples vibrations de la couche de PZT de 1µm clampée sur un substrat de silicium de 400µm. Ces résonances sont certainement celles de l'ensemble du système (PZT + substrat), elles sont une illustration de la contribution du substrat (substrate bending effect).

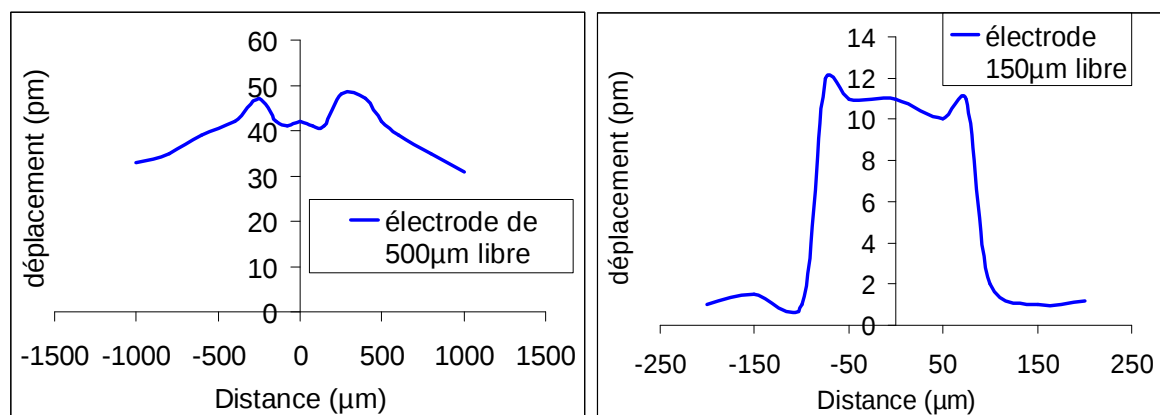


Figure III-13 : Profil de plot de 500µm et 150µm libre.

Ces deux graphes représentent des « profils » de plots. Le principe de la mesure est le suivant : l'électrode supérieure est excitée par une tension alternative de 0.1 V, et également par une tension continue supérieure à la tension coercitive (DC=5 V). Le faisceau de mesure est ensuite déplacé en suivant le diamètre du plot et relève les amplitudes de vibration. On peut noter également que ce type de mesure n'est pas réalisable avec un interféromètre double faisceaux, seul les interféromètres simple faisceau comme le notre peuvent l'effectuer.

La première mesure a été effectuée sur une électrode de 500 μm de diamètre. Le film a été excité à 62kHz dans le but d'illustrer le déplacement du plot à une fréquence de résonance. On constate que le mouvement n'est pas localisé sous l'électrode. De plus, les amplitudes de mouvement sont importantes : elle représentent un d_{33} de 450pm/V ce qui est trop élevé pour une couche mince de PZT de 1 μm .

La seconde mesure a été effectuée sur une électrode de 150 μm de diamètre. On constate que le mouvement est localisé uniquement sous le plot. L'amplitude de mouvement est d'environ 10pm sous celui ci et nulle ailleurs. Le d_{33} est donc de 100pm/V, ce qui correspond à l'ordre de grandeur attendu pour ce type de couche mince.

Dans le premier cas, on a un exemple de la contribution du substrat qui donne des valeurs de déplacement trop élevées pour une couche mince. Dans le deuxième cas, la contribution semble avoir été en grande partie éliminée. La surface du plot étant réduite, le volume de PZT en vibration est, par conséquent, plus réduit. Le PZT a alors « davantage de mal à emmener » le substrat. Les valeurs de déplacement sont plus cohérentes.

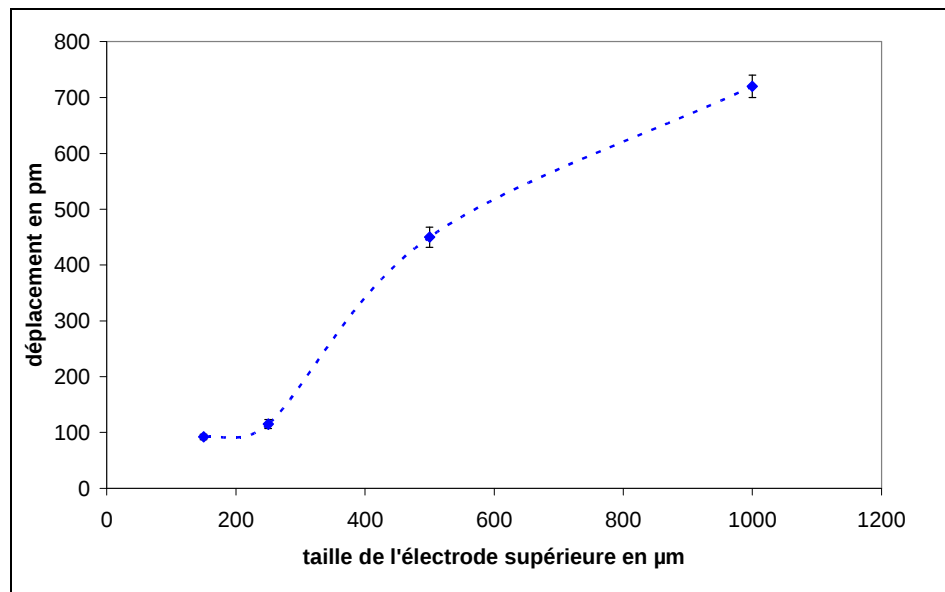


Figure III-14 : Influence de la taille du plot sur les amplitudes de vibration mesurée

Pour confirmer notre hypothèse, nous avons tracé l'amplitude des vibrations mesurées au niveau de l'électrode supérieure en fonction de la taille de celle-ci. Nous utilisons toujours la même couche mince de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur excitée par une tension alternative V_{ac} de 1V (fréquence 10kHz) et une tension continue DC de 5V. On observe bien un accroissement du déplacement avec une augmentation du diamètre de l'électrode.

L'utilisation d'électrode supérieure de diamètre le plus faible possible est donc un premier point qui permet de diminuer la dépendance en fréquence de notre mesure et la contribution du substrat.

III.3.2.b) Influence du collage

Un autre paramètre permettant de réduire la dépendance en fréquence et la contribution du substrat est le collage. L'échantillon de PZT a donc été clampé avec de la colle forte sur un support épais (plusieurs mm), la colle étant placée principalement sous l'électrode que l'on souhaite qualifier. Comme on l'a vu plus haut, le film mince piézoélectrique est capable, en se déformant, d'emmener avec lui le substrat de silicium de $400\mu\text{m}$ sur lequel il est déposé. L'idée est ici, en bloquant le substrat de silicium sur un support épais, de l'empêcher de participer au mouvement de la couche de PZT.

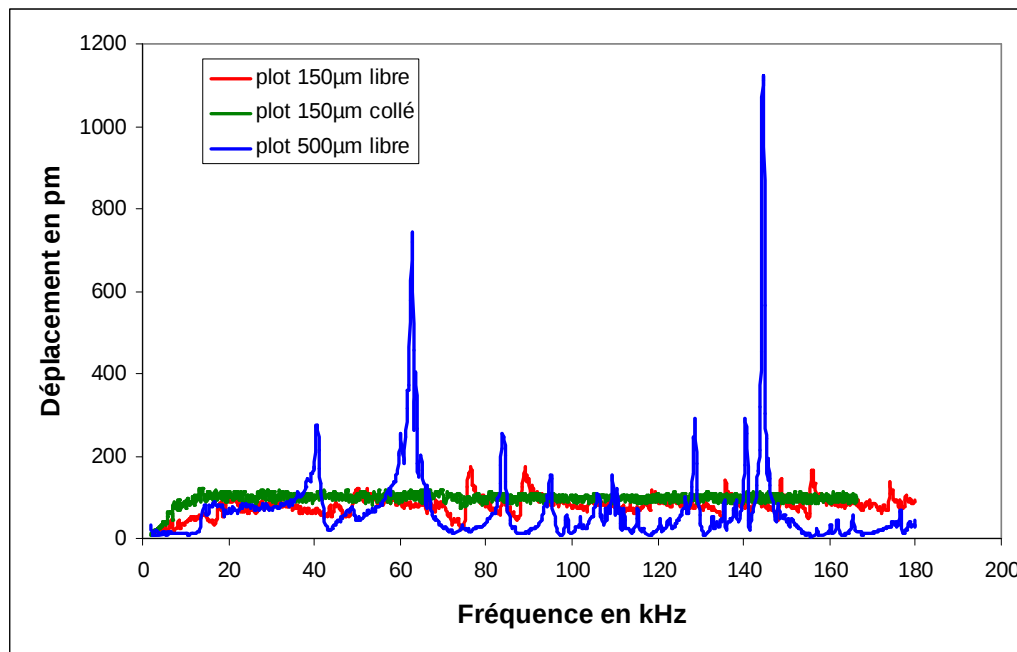


Figure III-15: Diagramme de fréquence sur PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur, électrode $500\mu\text{m}$ libre, $150\mu\text{m}$ libre et $150\mu\text{m}$ collé.

Sur ce graphe on observe les deux mesures présentées précédemment sur les électrodes de diamètre $500\mu\text{m}$ et $150\mu\text{m}$ déposées sur des échantillons dit libres (courbes

bleue et rouge). La courbe verte représente, elle, une mesure effectuée sur une électrode de diamètre $150\mu\text{m}$ déposée sur un échantillon bloqué sur un support. Les autres paramètres de mesure restent identiques. On constate que les résonances ont disparu. Le collage semble donc éliminer, ou au moins grandement diminuer, la dépendance en fréquence et l'effet du substrat.

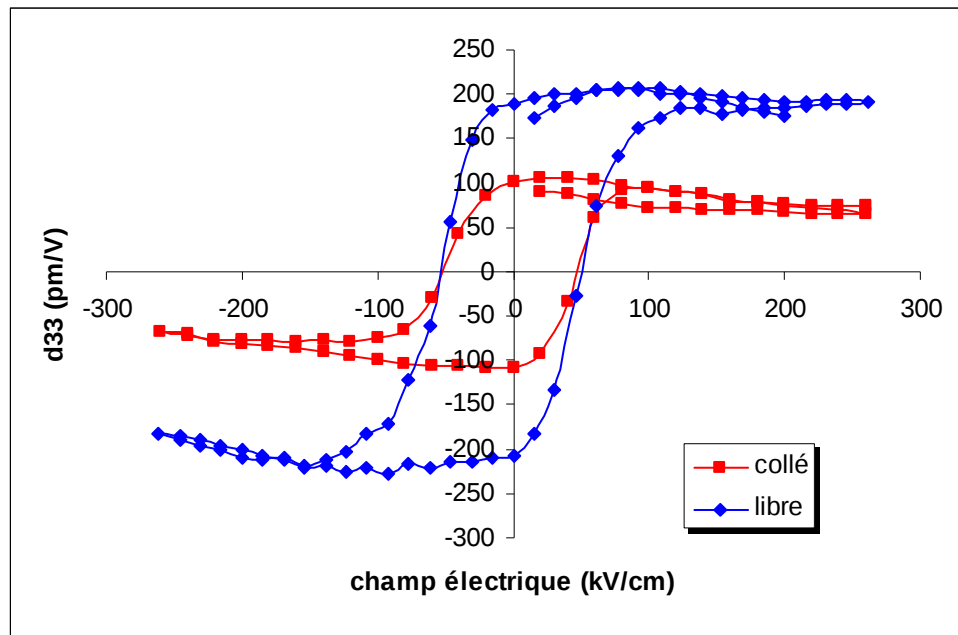


Figure III-16 : Hystérésis de d_{33} d'une couche mince de PZT ($e=1\mu\text{m}$) électrode de diamètre $150\mu\text{m}$, comparaison échantillon collé et libre.

Ces deux cycles hystérésis de d_{33} ont été mesurés sur un échantillon de PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ils ont été obtenus sur la même électrode de $150\mu\text{m}$ de diamètre. Nous avons travaillé à une fréquence de résonance de ce plot déterminée au préalable (76.5kHz). Le cycle d'hystérésis bleu a été mesuré dans le cas où l'échantillon était libre et le cycle rouge a été mesuré dans le cas où l'échantillon était bloqué sur un support. Dans le cas « libre » les valeurs de d_{33} sont élevées pour une couche mince : $d_{33}=210\text{pm/V}$. Dans le cas « collé », on obtient des valeurs de d_{33} proches de 100pm/V .

Les valeurs mesurées en mode collé et hors résonance sur cet échantillon, ont ensuite été comparées à celles obtenues sur un échantillon identique mesuré avec l'interféromètre double faisceaux de l'EPFL. Le résultat est donné figure III.17.

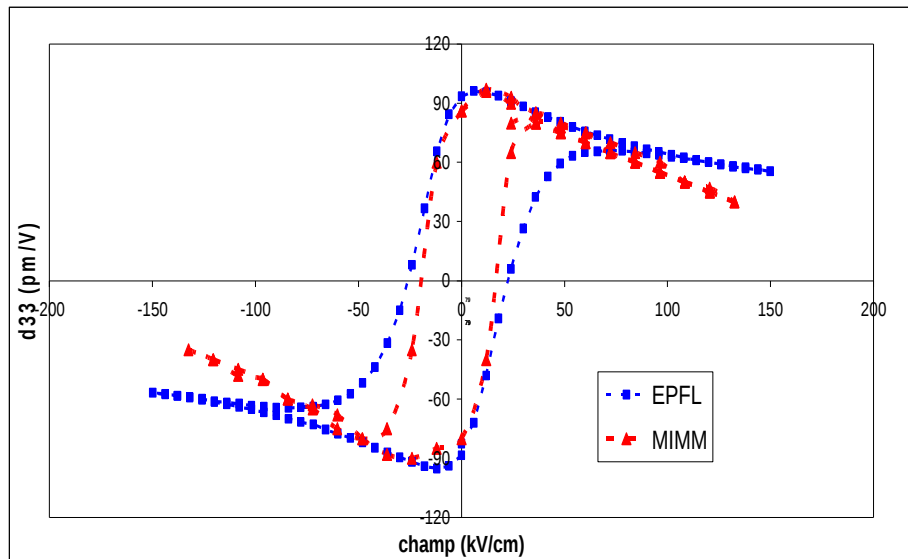


Figure III-17 : Comparaison de mesure par interféromètre simple faisceau et double faisceau

On constate que ces deux cycles d'hystérésis sont très proches. Ceci nous permet de valider notre mode opératoire consistant à coller l'échantillon. Dans le but d'obtenir un résultat optimal, dans le reste de l'étude, toutes nos mesures seront effectuées sur une électrode de $150\mu\text{m}$ de diamètre, avec l'échantillon collé mais également hors fréquences de résonance du système film-substrats.

III.4) Méthode mesure de déflexion, détermination des coefficients d_{31} et e_{31}

III.4.1) Présentation du modèle

Pour calculer le coefficient d_{31} , nous nous basons sur une méthode alliant mesure expérimentale et modèle analytique, mise au point par Wang et Cross [20]. Ce modèle repose essentiellement sur 2 équations. La première découle d'une équation bien connue donnant la fréquence de résonance d'une poutre encastree-libre:

$$fr = \frac{3.52t}{4\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E_p}{3\rho}} \quad (7)$$

Où fr est la fréquence de résonance du cantilever, L la longueur, t son épaisseur, E_p son Module d'Young, et ρ la densité du matériau composant le cantilever. Cette équation n'est valable que pour des cantilevers composés d'un seul matériau. Dans notre cas, nous qualifions des poutres de type unimorphe, c'est-à-dire constituée d'un substrat de silicium recouvert d'une couche de PZT. Les couches de Ti/Pt et de Pt ne sont pas prises en compte étant donnée

leur faible épaisseur. Il est alors ajouté un facteur correctif tenant compte du module d'Young, de la densité et de l'épaisseur de chacun des matériaux. On obtient l'équation (8) :

$$fr = \frac{3.52t}{4\pi L^2} \times \sqrt{\frac{E_p}{3\rho_p}} \left[\frac{A^2 B^2 + 2A(2B + 3B^2 + 2B^3) + 1}{(1 + BC)(AB + 1)(1 + B)^2} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Où fr est la fréquence de résonance de la poutre, L la longueur de la poutre, t l'épaisseur totale du système (PZT + silicium), E_p le module d'Young du PZT, ρ_p la densité du PZT, A le ratio des modules d'Young du PZT et du Silicium, B le ratio des épaisseurs du silicium et du PZT et C le ratio des densités des 2 matériaux.

La seconde équation du modèle est basée sur une des équations constitutives de la piézoélectricité:

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \quad (9)$$

Pour calculer la déformation d'un cantilever unimorphe à partir de cette équation, certaines conditions doivent être respectées :

- Le cantilever doit avoir une longueur L plus grande que sa largeur w , elle-même plus grande que son épaisseur totale t .
- Le champ électrique doit être appliqué à travers la couche de piézoélectrique (direction 3).
- On considère qu'il y a un couplage parfait entre le film piézoélectrique et le substrat et que donc $T_2=T_3=T_4=T_5=T_6=0$ (car la surface est libre et qu'aucune force n'est appliquée).
- $S_1, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6 \neq 0$ (car la poutre peut se déformer dans toutes les directions).

L'équation (9) devient alors:

$$\begin{aligned} S_1 &= s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + \dots + d_{31} E_3 \\ S_1 &= s_{11}^E T_1 + d_{31} E_3 \end{aligned} \quad (10)$$

C'est à partir de cette équation que l'on en déduit la seconde équation constitutive du modèle analytique permettant de déterminer le coefficient d_{31} [20].

$$\delta = \frac{3L^2}{2t} \times \frac{2AB(1+B)^2}{A^2 B^4 + 2A(2B + 3B^2 + 2B^3) + 1} d_{31} E \quad (11)$$

Où d_{31} est le coefficient électrique en m/V et E le champ électrique en V/m

Pour les mêmes raisons que pour le coefficient d_{33} (films minces contraints sur un substrat) les valeurs de d_{31} présentées dans le reste de ce document sont des valeurs efficaces et le coefficient sera donc noté $d_{31\text{eff}}$.

III.4.2) Application pratique

Une poutre de silicium est bloquée à une de ses extrémités sur un support épais (typiquement 3mm) afin de réaliser un encastrement. On applique un champ électrique à la couche de PZT entre l'électrode inférieure située sur la partie bloquée de l'échantillon et l'électrode supérieure située à la limite de l'encastrement. On mesure ensuite la déflexion engendrée au niveau de la flèche de la poutre avec l'interféromètre.

Dans l'équation (8), le paramètre variable est le module d'Young du PZT (E_p). Le principe consiste à tracer la courbe de la fréquence de résonance du cantilever en fonction de sa longueur. On tente ensuite de faire se concorder le tracé expérimental à celui du modèle analytique en ajustant la valeur de E_p (fittage). La valeur de E_p ainsi obtenue est utilisée dans l'équation (11).

Dans l'équation (11), le paramètre variable est le coefficient piézoélectrique $d_{31\text{eff}}$. On trace, ici, la courbe représentant le déplacement en bout de cantilever en fonction de la tension AC (V_{ac} varie de 0.1 à 1V). On tente ensuite de faire se concorder le tracé expérimental à celui du modèle analytique en ajustant la valeur de d_{31} . La mesure expérimentale doit être effectuée en mode quasi statique [22](On admettra pour la suite de notre étude, que le mode quasi statique est atteint lorsque que l'on travaille à une fréquence 4 fois moindre que celle de la résonance du système).

Pour obtenir une estimation de la valeur du coefficient e_{31} à partir de notre valeur de d_{31} ainsi obtenue on utilise la relation suivante [21] :

$$e_{31} = \frac{d_{31}}{s_{11} + s_{12}} \quad (12)$$

Dans notre cas s_{12} est négligeable car nos poutres sont beaucoup plus longue que large, il vient alors :

$$e_{31} = \frac{d_{31}}{s_{11}} \quad (13)$$

Or on sait que:

$$s_{11} = \frac{1}{E_p} \quad (14)$$

On obtient donc finalement :

$$e_{31} = d_{31} \times E_p \quad (15)$$

Pour réaliser un cycle d'hystérésis des coefficients d_{31} et e_{31} on applique à la couche, en plus de la tension AC, une tension DC variant par exemple de -20V à +20V. Pour chaque incrément de tension DC, on calcule alors le $d_{31\text{eff}}$ puis $e_{31\text{eff}}$. Dans notre cas, on considérera que le module d'Young ne varie pas avec le champ électrique.

Pour augmenter la sensibilité du modèle, il est nécessaire de faire tendre le ratio des épaisseurs du silicium et du PZT (noté B) vers 1. En effet, on constate que, dans l'équation (2), si B est très faible (= substrat très épais devant le PZT), alors le facteur correctif devient obsolète et donc la détermination de E_p approximative. Pour cette raison, lors de cette mesure, des substrats de silicium de 50 μm d'épaisseur sont utilisés, à la place des habituels substrats de 360 μm . De plus, avec ces substrats fins, les amplitudes de déflexions mesurées sont beaucoup plus élevées et donc plus facilement détectables via l'interféromètre.

III.4.3) Calibration de la mesure

Le modèle suppose que toute la couche de piézoélectrique est excitée, et donc que l'électrode supérieure recouvre la totalité de la couche. Nous avons donc effectué une mesure étudiant l'influence de la surface de l'électrode par rapport à la surface du cantilever. Un cantilever de 20x4mm² de surface et recouvert d'une électrode de 2x3mm² a été clivé plusieurs fois, la couche mince de PZT recouvrant ce cantilever avait une épaisseur de 1,2 μm . Pour chaque clivage, le d_{31} a été mesuré ainsi que la fréquence de résonance. Le détail des clivages est le suivant :

Clivage	Longueur du cantilever
0	20 mm
1	17 mm
2	15 mm
3	13 mm
4	10.5 mm
5	9 mm
6	7 mm
7	5 mm
8	4 mm

Tableau III-2 : Récapitulatif des différents clivages de la poutre de silicium

On notera que, pour chaque clivage, la surface de l'électrode reste constante et que c'est donc le rapport « surface de l'électrode » / « surface du cantilever » qui varie. Nous présenterons tout d'abord les mesures de l'influence de la longueur du cantilever sur la fréquence de résonance, puis l'impact du rapport « surface de l'électrode » / « surface du cantilever » sur les valeurs de $d_{31\text{eff}}$.

III.4.3.a) Taille du cantilever et fréquence de résonance : confrontation modèle et mesure

Pour chaque taille de cantilever, nous avons donc mesuré le spectre en fréquence du système afin de déterminer la fréquence de résonance (fig.18). On constate que nous avons une illustration de la théorie des cantilevers. En effet, lorsque la longueur du cantilever diminue la fréquence de résonance augmente et l'amplitude de vibration à la résonance diminue :

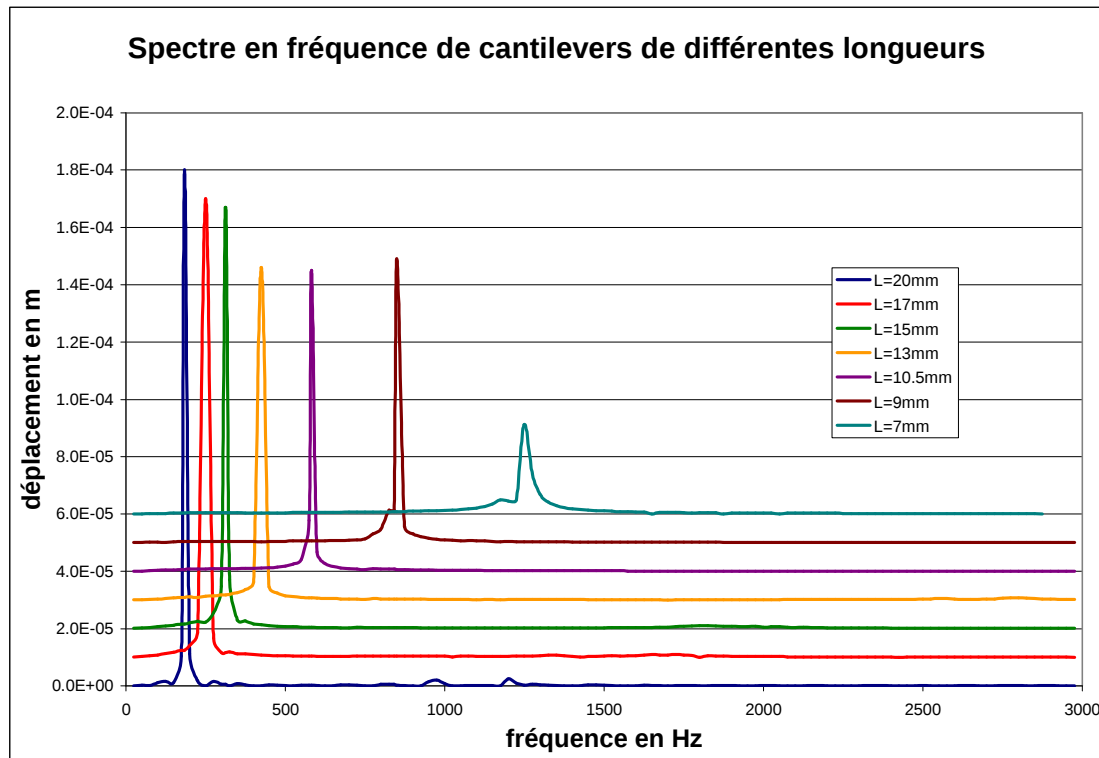


Figure III-18 : Spectre en fréquence de cantilevers de différentes longueurs

Les valeurs de fréquences de résonance mesurées ont ensuite été comparées à celles calculées via le modèle. Le résultat est donné figure 19. Nous avons ensuite fait varier la valeur du module d'Young du PZT (E_p) de l'équation du modèle afin d'obtenir la meilleure corrélation possible entre les 2 courbes. La valeur obtenue est de 110GPa. Le fait de disposer de nombreuses valeurs de longueur de cantilever, nous a permis d'affiner davantage notre corrélation. Pour encore augmenter la précision de notre valeur E_p , il faudrait encore diminuer le rapport « épaisseur du PZT / épaisseur du silicium » pour le faire tendre vers 1 (le rapport est actuellement au mieux de 1/25).

Cependant nous disposons de la valeur mesurée par Mr Delobelle du laboratoire LMARC (Institut FEMTO-ST à Besançon) sur nos couches de PZT. Pour du PZT orienté (111), la valeur de module d'Young est de l'ordre de 102 ± 10 GPa [23, 24], notre estimation est donc tout à fait cohérente. Nous avons, de la même manière, déterminé le module d'Young d'un film mince de PZT orienté (100) et un film mince de PMNT orienté (100). Nous avons obtenu respectivement les valeurs 110GPa et 95GPa. Ces valeurs sont, une fois encore, proches de celles obtenues par nano-indentation : 120 ± 13 GPa et 88 ± 5 GPa.

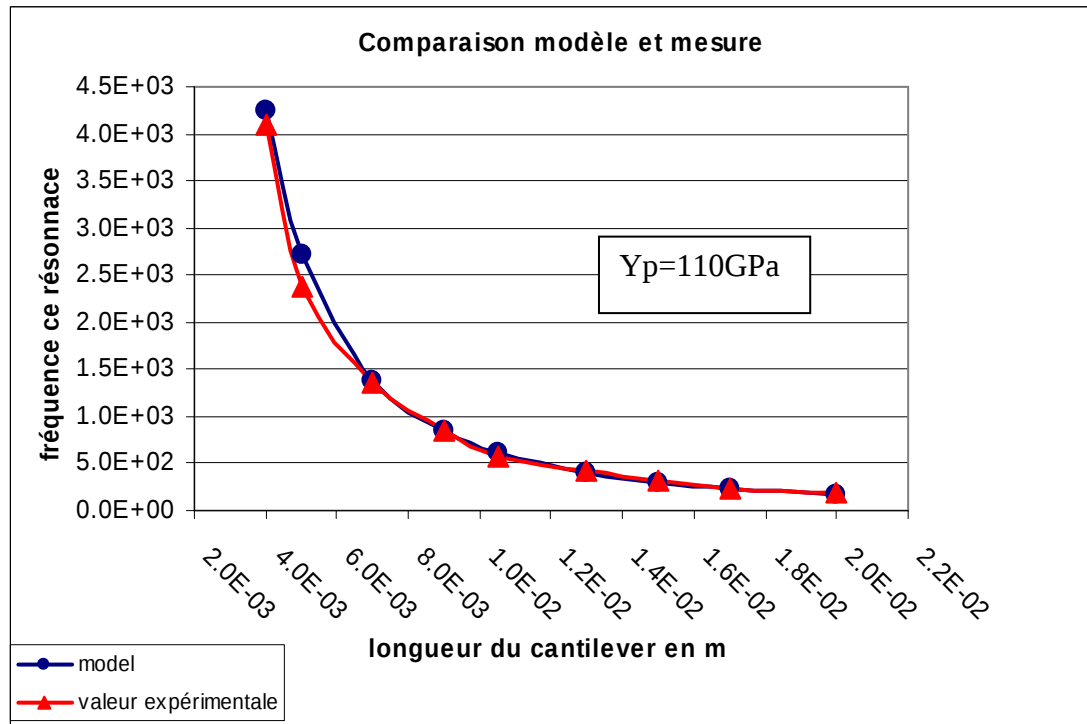


Figure III-19 : Comparaison modèle et mesure expérimentale

III.4.3.b) Influence du pourcentage de recouvrement de l'électrode

Pour chaque clivage, en plus de la fréquence de résonance, nous avons mesuré et tracé le cycle d'hystérésis de $d_{31\text{eff}}$ de la couche mince. La surface de l'électrode restant constante et la surface du cantilever diminuant, nous avons pu tracer l'évolution de $d_{31\text{sat,eff}}$ en fonction du pourcentage de recouvrement du cantilever par l'électrode (fig. 20).

On constate que la valeur $d_{31\text{eff}}$ augmente jusqu'à ce que l'électrode recouvre environ 40% du cantilever puis sature. Cette augmentation de la valeur du $d_{31\text{eff}}$ avec la surface de l'électrode était prévisible, en effet plus la surface de l'électrode est grande par rapport au cantilever, plus le pourcentage en volume de PZT excité est grand. Les déplacements mesurés au niveau de la flèche seront alors plus élevés et donc les valeurs de $d_{31\text{eff}}$ également. On peut supposer que la saturation signifie que l'on a atteint la valeur réelle du $d_{31\text{eff}}$ du film mince de PZT. On peut également en déduire qu'il n'est pas nécessaire de recouvrir entièrement la poutre avec l'électrode supérieure pour effectuer la mesure.

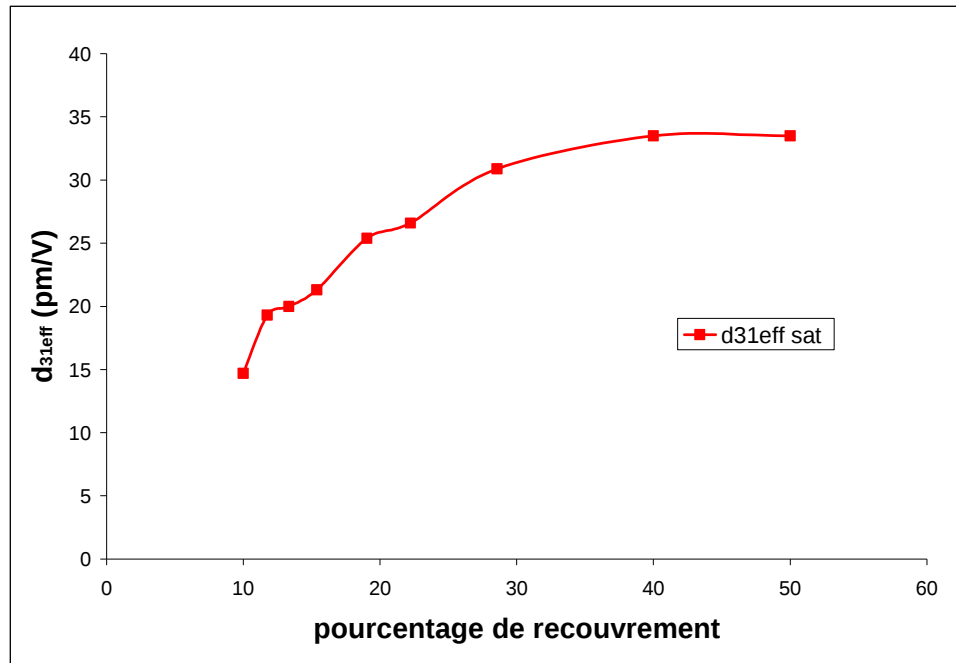


Figure III-20: Influence du pourcentage de recouvrement du PZT par l'électrode supérieure sur les valeurs de $d_{31sat,eff}$

Les valeurs de d_{31eff} obtenues sur une couche mince de PZT de $1,2\mu m$ d'épaisseur sont de l'ordre de $35 pm/V$, ce qui concorde avec les valeurs relevées dans la bibliographie. Le coefficient d_{33eff} a également été mesuré sur cet échantillon et la valeur obtenue est de $78 pm/V$. De nombreux auteurs s'accordent à dire que le rapport des coefficients d_{33} et d_{31} est typiquement compris entre 2 et 2,5 [26, 27]. Dans notre cas, nous obtenons un rapport de 2,2.

III.4.4) Comparaison avec la méthode de la poutre encastrée libre

Dans le but d'étalonner et de valider notre méthode de mesure, nos valeurs de e_{31eff} , calculées à partir du d_{31eff} et du module d'Young, ont été comparées à celles mesurées par la méthode de la poutre encastrée initiée par T. Haccart [1] au sein de l'équipe MIMM.

III.4.4.a) Rappel théorique

Pour déterminer le coefficient piézoélectrique transverse plan e_{31eff} , Thibault Haccart a mis en place la méthode de la poutre encastrée libre. Cette technique consiste à déformer de façon contrôlée une poutre (de longueur d'au moins 6cm) recouverte de PZT et encastrée à l'une de ses extrémités. Cette déformation induit, grâce à l'effet piézoélectrique direct, l'apparition de charge sur une électrode supérieure placée au niveau de l'encastrement de la poutre. Le signal électrique recueilli au niveau de cette électrode permet de remonter au

coefficient électrique transverse $e_{31\text{eff}}$. Cette méthode est basée sur une des équations de la piézoélectricité :

$$D_i = e_{i\alpha} \times S_\alpha + \varepsilon_{ij}^s \times E_j \quad (16)$$

Selon certaines conditions que doivent respecter l'échantillon et les paramètres de mesures, que nous ne développerons pas ici, on obtient une équation donnant le coefficient e_{31} en fonction du signal électrique reçu (V_{max}), de la flèche appliquée (a), de la longueur de la poutre (l), de la capacité de l'électrode (C), de la surface de l'électrode (S), et de l'épaisseur totale de l'échantillon (h) [1] :

$$e_{31} = -\frac{V_{\text{max}}}{a} \frac{C_m}{S} \frac{2l^3}{3h} \frac{1}{1 - \frac{x_1 + x_2}{2}} \frac{1 + \tau^2 \omega^2}{\tau^2 \omega^2} \frac{1}{1 + e^{-\pi / \tau \omega}} \quad (17)$$

Le mode de mesure habituelle est de polariser l'échantillon pendant 20min au dessus de son champ coercitif puis de pratiquer la mesure. On obtient alors une valeur de e_{31} rémanente.

III.4.4.b) Confrontation mesure du e_{31} par l'effet direct et par l'effet indirect

A partir de la valeur du coefficient $d_{31\text{eff}}$, il est possible de remonter à la valeur du coefficient piézoélectrique transverse $e_{31\text{eff}}$ en divisant le $d_{31\text{eff}}$ par le module d'Young de la couche de PZT. Ayant obtenu une valeur E_{pzt} grâce à notre adaptation du modèle de Wang et Cross ($E_{\text{pzt}}=110\text{GPa}$), la valeur du coefficient $e_{31\text{eff}}$ nous est donc accessible. Dans notre cas, comme nous mesurons une déformation induite via un champ électrique, nous utilisons l'effet piézoélectrique indirect pour remonter à la valeur du $e_{31\text{eff}}$. En utilisant la méthode de la poutre encastrée mise en place par Haccart, il nous a été possible de déterminer le coefficient piézoélectrique transverse d'un échantillon de PZT d'épaisseur $2\mu\text{m}$ placé dans le même dépôt que les échantillons qualifiés en $d_{31\text{eff}}$. La valeur de $e_{31\text{eff}}$, ainsi, obtenue est déterminée en utilisant l'effet piézoélectrique direct. Il nous a alors été possible de comparer les valeurs de $e_{31\text{eff}}$ déterminées via les 2 effets piézoélectriques (direct et indirect) sur des couches minces de PZT similaires.

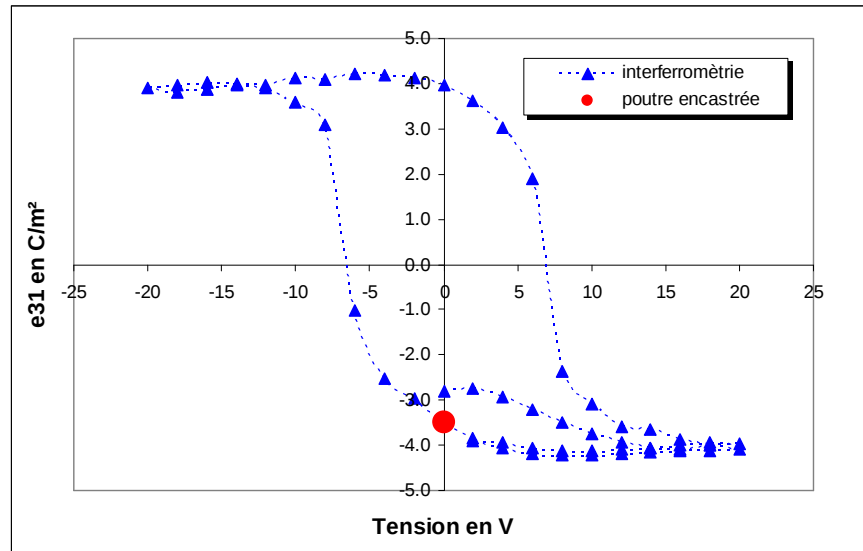


Figure III-21 : Mesure du e_{31} par 2 méthodes différentes

Avant de déterminer la valeur du $e_{31\text{eff}}$ par la méthode de la poutre encastrée l'échantillon a été polarisé 15min à 20V, la valeur de $e_{31\text{eff}}$ obtenue est alors une valeur rémanente négative. Sur la figure III.21, la valeur de $e_{31\text{eff}}$ rémanente obtenue est marquée d'un point rouge. Le tableau suivant présente un récapitulatif des valeurs de e_{31} mesurées par les 2 méthodes :

échantillon	par interférométrie (effet indirect)	méthode de la poutre encastrée (effet direct)
Valeur de $e_{31\text{eff}}$	-3.5C/m ²	-3.6C/m ²

Tableau III-3 : Evaluation du coefficient $e_{31\text{eff}}$ par interférométrie optique et par la méthode de la poutre encastrée.

On constate que les valeurs obtenues par les 2 méthodes sont du même ordre de grandeur et tout à fait comparables. Ce qui tend à confirmer que nos valeurs de $d_{31\text{eff}}$ et de module d'Young sont correctes.

III.5) Contributions piézoélectrique et électrostrictive

III.5.1) Théorie et équations

La déformation d'un matériau ferroélectrique peut être divisée en deux composantes : la composante piézoélectrique et une composante électrostrictive. La participation à la déformation de ces 2 composantes dépend du matériau mais également de sa composition. Dans le cas des 2 types de matériau que nous avons décrit précédemment le PZT est théoriquement un piézoélectrique pur et le PMNT un piézoélectrique avec une composante électrostrictive dont l'importance dépend du pourcentage de PbTiO3 introduit dans le matériau. Ainsi pour des taux de PbTiO3 inférieur à 10 %, le PMNT sera dans sa phase électrostrictive alors que pour des taux de PbTiO3 de l'ordre de 30 %, le matériau aura un comportement piézoélectrique (Cf. Chapitre II).

Lorsque qu'un matériau en couche mince présente un comportement piézoélectrique la déformation peut s'écrire :

$$S = d_{33} \times E \quad (18)$$

Avec S la déformation, d_{33} le coefficient piézoélectrique et E le champ électrique appliqué à la couche mince.

Dans le cas où le matériau présente également une déformation électrostrictive, la déformation s'écrit alors :

$$S = d_{33} \times E + M_{33} \times E^2 \quad (19)$$

Avec M_{33} coefficient d'électrostriction. De plus, dans le cas où le champ électrique appliqué au film mince est alternatif on a alors :

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad (20)$$

Et l'équation (19) devient alors :

$$S = d_{33} \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t) + M_{33} \cdot E_0^2 \cdot \sin^2(\omega t) \quad (21)$$

$$S = d_{33} \cdot E_0 \cdot \sin(\omega t) + M_{33} \cdot E_0^2 \left[\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos(2\omega t) \right] \quad (22)$$

III.5.2) Méthode de mesure

En utilisant l'équation (22) et notre interféromètre optique, il nous a été possible de décorrélérer les composantes piézoélectrique et électrostrictive de la déformation mesurée sur

nos couches minces. Nous avons, en effet, appliqué au matériau un champ électrique alternatif et mesuré la déformation. Le signal analogique provenant de l'interféromètre a été converti numériquement via une carte PCI National Instrument. Nous avons ensuite appliqué une transformé de Fourier à ces données numériques. Nous obtenons alors un spectre en fréquence de la déformation composé de 2 harmoniques. On en déduit alors, d'après l'équation (22), que la première harmonique correspond à la composante piézoélectrique et que la seconde correspond, elle, à la composante électrostrictive. Une étude comparative des composantes électrostrictive et piézoélectrique du PMNT et du PZT a donc pu être menée. Elle est présentée dans le chapitre IV.

III.6) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit ce qu'est l'effet piézoélectrique et présenté le banc de mesure par interférométrie optique que nous avons mis au point. Plusieurs procédures de mesures ont été optimisées afin de pouvoir déterminer divers coefficients permettant de qualifier nos films minces. Nous sommes maintenant capables de réaliser les mesures suivantes :

- Mesure direct du coefficient piézoélectrique d_{33} .
- Détermination du coefficient piézoélectrique d_{31} .
- Calcul du coefficient piézoélectrique e_{31} .
- Estimation du module d'Young.
- Décorrélation des effets piézoélectriques et électrostrictifs d'un films minces ferroélectriques.

La mise en place de ces différentes méthodes de qualification va nous permettre d'évaluer l'impact des optimisations que nous avons apportées au niveau de la croissance des films de PZT et de PMNT, sur les propriétés des films minces. Ceci dans le but de déterminer lequel de ces 2 matériaux est le plus adapté à la réalisation d'actionneurs multicouches. Ceci fait l'objet du Chapitre IV.

Bibliographie

- [1] **HACCART T.**, *Elaboration et Caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposé sur silicium par pulvérisation cathodique. Intégration dans les microsystemes.* 193p. Th. : Science des matériaux, Université des sciences de Valenciennes, N° d'ordre 0033, 2000.
- [2] **NALWA H.S.**, *HandBook of Thin Film Materials*, Volume 3: Ferroelectric and Dielectric Thin Films, Academic Press Copyright 2002
- [3] *IEEE standard on piezoelectricity*, Sponsored by IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control Society, 1988.
- [4] **B.JAFFE, W.R.COOK, H.JAFFE**, *Piezoelectric ceramics.-302p.*Academic London Press, 1971.
- [5] **J.L.DESCHANVRES, P.REY, G.DELABOUGLISE, M.LABEAU, ET AL.** *Characterization of piezoelectric properties of zinc oxide thin films deposited on silicon for sensors applications.* Sensors and Actuators A, Vol.33, pp.43-45, 1992.
- [6] **E.CATTAN, T.HACCART, D.REMIENS**, *e_{31} piezoelectric constant measurement of lead zirconate titanate thin films*, J. Appl. Phys., Vol.86 N°12, pp.7017-7023, 1999.
- [7] **K. LEFKI AND G.J.M. DORMANS**, *Measurement of piezoelectric coefficients of ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys., Vol 76, p1764-1767, 1994.
- [8] **J.A.CHRISTMAN, R.R.WOLCOTT Jr, A.I.KINGON, R.J.NEMANICH**, *Piezoelectric measurements with atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett., Vol.73 N°26, pp.3851-3853, 1998.

- [9] **GUIRADEL M.**, *Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'absorption de nanoparticules d'or*, pp.48-50, Thèse: Conception de Circuits Microélectronique et Microsystèmes, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, Rapport LAAS, 2003.
- [10] **A.L.KHOLKIN, C.WUTCHRICH, D.V.TAYLOR, N.SETTER**, *Interferometric measurements of electric field-induced displacements in piezoelectric thin films*, Rev. Sci. Instrum., Vol.65 N°5, pp.1935-1941, 1996
- [11] **H.MOILANEN, S.LEPPAVUORI**, *Laser interferometer measurement of displacement-field characteristic of piezoelectric actuators and actuator materials*, Sensors and actuators, A92, pp.326-334, 2001.
- [12] **ISAKU KANNO, H. KOTERA, KIYOTAKA WASA**, *Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films*, Sensors and actuators, A107 pp.68-74, 2003.
- [13] **P.GERBER, A.ROELOFS, O.LOHSE, .C.KUGELER, S.TIEDKE, U.BOTGER**, *Short-time piezoelectric measurements in ferroelectric thin films using a double-beam laser interferometer*, Rev Sci Instrument, Vol74, 4, p.2613, 2003.
- [14] **L.LIAN AND N.R.SOTTOS**, *Effect of thickness on the piezoelectric and dielectric properties of lead zirconate titanate thin films*, J. Appl. Phys., Vol 87 num8, p.3941, 2000.
- [15] **LANG CHEN, V.NAGARAJAN, R.RAMESH AND A.L.ROYTBURG**, *Nonlinear electric field dependence of piezoresponse in epitaxial ferroelectric lead zirconate titanate thin films*, J. Appl. Phys., Vol 94 num8, p.5147, 2003.
- [16] **GUIRADEL M.**, *Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'absorption de nanoparticules d'or*, pp.48-50, Th : Conception de Circuits Microélectronique et Microsystèmes, Université Paul Sabatier, Toulouse 3, Rapport LAAS, 2003.

- [17] GERBER P., KUGELER C., BOTTGER U., AND WASER R., *Effects of ferroelectric switching on the piezoelectric small-signal response (d_{33}) and electrostriction (M_{33}) of lead zirconate titanate thin films*, J. Appl. Phys. 95, pp. 4976-4980, 2004.
- [18] M. PORKORNY, M. SULC, R. HERDIER, D. REMIENS, E. DOGHECHE, « *Measurement methods for the d_{33} coefficient of PZT thin films on silicon substrates: a comparison of double-beam laser interferometer (DBI) and single-beam laser vibrometer (LDV) techniques.* » Ferroelectrics, In Press.
- [19] POLYTEC PI, *manuel d'instructions de l'interféromètre OFV 512*, 2004.
- [20] WANG Q.-M., CROSS L.E., *Performance analysis of piezoelectric cantilever bending actuators*, Ferroelectrics, vol. 215, pp.187–213, 1998.
- [21] J. AKEDO AND M. LEBEDEV, *Piezoelectric properties and poling effect of Pb.Zr, Ti.O3 thick films prepared for microactuators by aerosol deposition*, Appl. Phys. Let., vol 77, n°11, pp. 1710-1712, 2000.
- [21] DUVAL F., WILSON S., ENSELL G., EVANNO N., CAIN M. AND WHATMORE R., *Characterisation of PZT thin film micro-actuators using a silicon micro-force sensor*, Sensors and Actuators A: Physical, Vol. 133, Issue 1, Pages 35-44, 2007.
- [22] P. DELOBELLE , G.S. WANG, E. FRIBOURG-BLANC, D. REMIENS, *Indentation modulus and hardness of Pb(Zr, Ti)O₃ sol-gel films deposited on Pt and LaNiO₃ electrodes: An estimation of the C_p^D compliances*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, pp. 223–230, 2007.
- [23] P. DELOBELLE, E. FRIBOURG-BLANC, D. RÈMIENS, *Mechanical properties determined by nanoindentation tests of [Pb(Zr,Ti)O₃] and [Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{1-x}Ti_xO₃] sputtered thin films*, Thin Solid Films, vol. 515, pp. 1385–1393, 2006.
- [24] I. KANNO, H. KOTERA, K. WASA, *Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films*, Sensors and Actuators A, vol. 107, pp. 68–74, 2003.

[25] J. F. SHEPARD, F. CHU, I. KANNO, S. TROLIER-MCKINSTRY, *Characterization and aging response of the d_{31} piezoelectric coefficient of lead zirconate titanate thin films*, Journal of Applied Physics, vol. 85 number 9, pp. 6711-6716, 1999.

[26] KIGHELMAN Z., *Films minces relaxeur-ferroélectriques à base de $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$: élaboration, propriétés diélectriques et électromécaniques*, Thèse Matériaux : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 166 p, 2001.

Chapitre IV)
Qualification électrique et
piézoélectrique,
comparaison des matériaux

Table des matières

IV.1) Introduction	107
IV.2) Mesures électriques de films minces de PZT : étude comparative des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO.....	108
IV.2.1) Etude diélectrique.....	108
IV.2.2) Etude de la polarisation	110
IV.2.3) Mesures piézoélectriques	112
IV.2.3.a) Le coefficient piézoélectrique d_{33eff}	112
IV.2.3.b) Le coefficient piézoélectrique d_{31eff} et e_{31eff}	113
IV.2.4) Synthèse	115
IV.3) Mesures électriques comparatives des structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO.....	116
IV.3.1) Etude diélectrique.....	116
IV.3.2) Etude de la polarisation	117
IV.3.3) Mesures piézoélectriques	118
IV.3.3.a) Le coefficient piézoélectrique d_{33eff}	119
IV.3.3.b) Les coefficients piézoélectriques d_{31eff} et e_{31eff}	119
IV.3.4) Contributions électrostrictive et piézoélectrique.....	121
IV.3.5) Synthèse	123
IV.4) Mesures électriques comparatives des structures Si/SiO₂/LNO/PMNT /LNO et STO/LNO/PMNT/LNO	123
IV.4.1) Etude diélectrique.....	124
IV.4.2) Etude de la polarisation	125
IV.4.3) Mesures piézoélectriques	126
IV.4.4) Synthèse	126
IV.5) Conclusion.....	127

IV.1) Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons décrit les diverses techniques que nous avons mises au point pour la qualification piézoélectrique de nos films minces. Ce quatrième chapitre présentera donc les résultats de ces mesures piézoélectriques ainsi que des mesures électriques en général, effectuées sur les films de PZT et de PMNT. L'objectif de ce chapitre est de comparer les deux matériaux entre eux mais également d'évaluer le gain obtenu au niveau des propriétés de ces ferroélectriques grâce aux optimisations des méthodes de croissance décrites dans le chapitre II. Dans le but d'augmenter la visibilité des résultats et de donner un point de comparaison aux valeurs que nous allons présenter, le tableau IV.1 donne des valeurs, relevées dans la bibliographie, de certains coefficients mesurés sur des pastilles massives de PZT et de PMNT:

	<i>Céramique PZT 54/46 [1]</i>	<i>Céramique PMNT 70/30 [2,3]</i>	<i>Monocristal PMNT 70/30 [4]</i>
<i>Polarisation max</i>	<i>~40</i>	<i>~40</i>	<i>~40</i>
<i>Permittivité (Temp. ambiante)</i>	<i>800</i>	<i>2600</i>	<i>7500-9000</i>
<i>d_{33} en pm/V</i>	<i>223</i>	<i>235</i>	<i>2200-2250</i>
<i>d_{31}</i>	<i>-93</i>		<i>-1100-1400</i>
<i>e_{31}</i>	<i>-16</i>		<i>-20</i>

Tableau IV-1 : Propriétés électriques du PZT et du PMNT sous forme massive

On constate que la céramique PMNT est supérieure à la céramique PZT en ce qui concerne les valeurs de permittivité et les propriétés piézoélectriques, les valeurs de polarisation sont elles du même ordre de grandeur. L'avantage du PMNT par rapport au PZT est qu'il peut être élaboré sous forme de monocristal. Ceci accroît considérablement l'ensemble de ses propriétés électriques comme on peut le constater dans la troisième colonne du tableau IV-1. Nous nous proposons, dans ce chapitre, de comparer ces deux matériaux sous forme de couche mince, et de voir si le PMNT reste aussi supérieur au PZT en ce qui concerne les valeurs présentées plus haut.

Nous comparons dans ce chapitre deux matériaux, le PZT et le PMNT, inclus dans différentes structures (changement d'électrodes, de substrat). Dans un souci de clarté, et notamment pour éviter les figures surchargées, nous comparerons les diverses structures deux

à deux et nous terminerons le chapitre par une synthèse afin de déterminer laquelle est la plus adaptée à notre application d'actionneur couche mince pour le contrôle santé.

Nous débuterons ce chapitre par une comparaison du PZT déposé classiquement sur une électrode inférieure de platine avec du PZT déposé sur notre nouveau type d'électrode inférieure de LNO. Dans un second temps, nous comparerons les 2 matériaux PZT et PMNT déposés sur du LNO. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la présentation des propriétés électriques des films de PMNT épitaxiés que nous avons déposés sur des substrats de SrTiO_3 . Nous évaluerons ainsi le gain de performance au niveau des différentes propriétés électriques et piézoélectriques par rapport à un film de PMNT déposé classiquement sur silicium.

IV.2) Mesures électriques de films minces de PZT : étude comparative des structures

Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO

Dans cette première partie du chapitre IV, nous nous proposons de comparer les propriétés diélectriques, de polarisations et piézoélectriques de 2 types de structures constituées de films minces de PZT :

- Des films minces de PZT déposés sur substrat de silicium et électrode inférieure de TiO_x/Pt , et munis d'électrodes supérieures de platine (on nommera ce type de film « structure Pt/PZT/Pt »).
- Des films minces de PZT déposés sur substrat de silicium et électrode inférieure de LNO et munis d'électrodes supérieures de LNO (on nommera ce type de film « structure LNO/PZT/LNO »).

La structure Pt/PZT/Pt est la structure classiquement utilisée au sein de l'équipe MIMM et également celle utilisée dans le cadre de la précédente étude menée par E. Fribourg-Blanc portant sur la réalisation d'actionneurs multicouches. La structure LNO/PZT/LNO est une nouvelle structure mise en place au cours de cette étude (cf. Chapitre II).

IV.2.1) Etude diélectrique

Dans ce premier paragraphe nous nous intéresserons donc aux propriétés diélectriques des deux types de structures. Ces mesures ont été effectuées sous pointes avec un analyseur d'impédance HP4192A. Grâce à cet équipement il nous est possible de mesurer la capacité de la structure MIM présentée dans le chapitre II. A partir de cette capacité il est possible de

calculer la constante diélectrique (ou permittivité relative ϵ_R) du matériau en utilisant l'équation :

$$\epsilon_R = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

où C est la capacité de la structure,

e est l'épaisseur du film,

ϵ_0 est la permittivité du vide ($8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m),

S est la surface de l'électrode supérieure.

Les électrodes supérieures utilisées pour ces mesures avaient une forme circulaire et un diamètre de 150 μ m. Pour permettre ces mesures, les échantillons sont excités par une tension alternative de 0,1V à une fréquence de 10kHz. La détermination de ces valeurs de tension et de fréquence, a fait l'objet d'une étude détaillée dans la thèse de T.Haccart [5]. Les mesures de permittivité sont effectuées une dizaine de fois sur des plots différents sur chaque échantillon. Les valeurs présentées sont alors des valeurs moyennes.

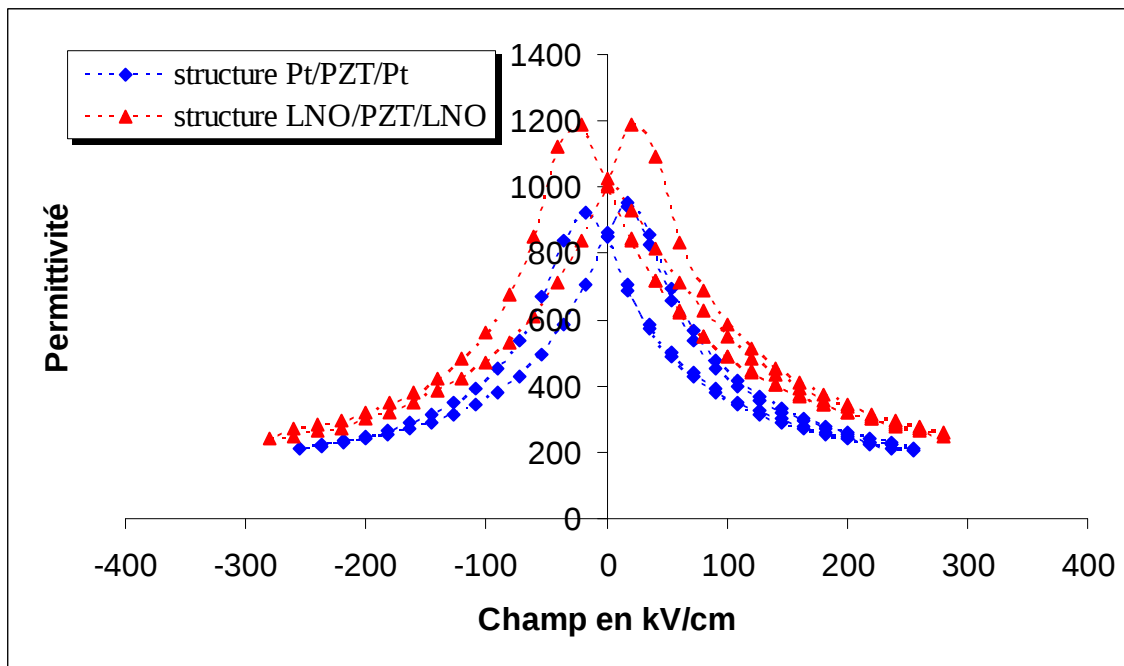


Figure IV-1 : Evolution de la permittivité relative de films minces de Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

La figure IV.1 présente l'évolution de la permittivité des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique. Les deux échantillons ont la même épaisseur de 650nm. On constate tout d'abord que dans les deux cas, on retrouve la forme caractéristique, dite en aile de papillon, de la permittivité en fonction du champ électrique. Ensuite, il apparaît que la structure LNO/PZT/LNO présente des valeurs de permittivité supérieures à la structure Pt/PZT/Pt. Elle atteint des valeurs de permittivité proches de 1216 à $E=0V/m$ alors que la structure Pt/PZT/Pt présente, elle, des valeurs de permittivité de 920.

Une explication au fait que la structure LNO/PZT/LNO donne de meilleurs résultats du point de vue de la permittivité est que l'interface LNO/PZT est de meilleure qualité que l'interface Pt/PZT, aussi bien en ce qui concerne l'interface située au niveau de l'électrode inférieure que celle située au niveau de l'électrode supérieure. Ceci est dû au fait que contrairement au platine, le LNO est un oxyde qui cristallise en phase pérovskite tout comme le PZT.

IV.2.2) Etude de la polarisation

Dans ce second paragraphe, nous allons observer l'évolution de la polarisation de ces 2 structures. Ces mesures ont été effectuées grâce à un équipement de la marque Aixacct : le « tf analyser 3000 ». Cet équipement permet de mesurer la polarisation d'un film mince en fonction du champ électrique appliqué. Un mode basse tension permet d'appliquer des tensions allant de 3V à 25V et un mode haute tension permet lui d'appliquer des tensions allant de 25V à 200V. La fréquence de mesure peut varier de 10Hz à 200Hz, dans notre cas les mesures sont toutes effectuées à une fréquence de 100Hz.

Dans le cas d'un matériau ferroélectrique, l'évolution de la polarisation en fonction du champ appliqué se présente sous la forme d'un cycle d'hystérésis. Ce cycle d'hystérésis est la signature du matériau. Il est caractérisé par les valeurs particulières que sont les polarisations rémanentes et maximales ainsi que les champs coercitifs.

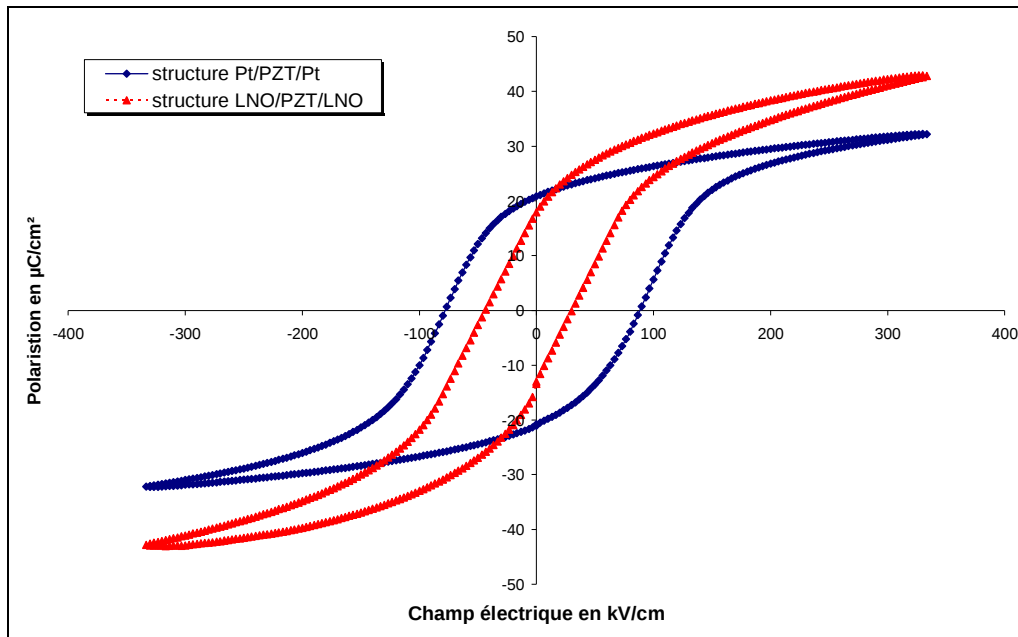


Figure IV-2 : Evolution de la polarisation des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

	<i>Polarisation rémanente en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	<i>Polarisation max en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	<i>Champ coercitif E_{c+} en kV/cm</i>	<i>Champ coercitif E_{c-} en KV/cm</i>
Pt/PZT/Pt	20,8	32,2	89,9	-76,5
LNO/PZT/LNO	17,9	42,9	30	-43,3

Tableau IV-2 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures $P(E)$ effectuées sur les structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO

Les propriétés ferroélectriques des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO sont représentées figure IV-2 et les valeurs caractéristiques résumées dans le tableau IV-2. Elles ont été mesurées sur des échantillons de 650nm d'épaisseur. On constate que les valeurs de polarisations rémanentes sont proches, avec cependant un léger avantage en faveur du film Pt/PZT/Pt. En ce qui concerne les polarisations maximales, la structure LNO/PZT/LNO est nettement supérieure avec un P_{max} de $42,9\mu\text{C}/\text{cm}^2$. En analysant les valeurs de champs coercitifs, on remarque que cette structure présente un cycle d'hystérésis plus étroit que les films Pt/PZT/Pt. La présence de centres de fixations des parois de domaines ferroélectriques à l'interface (impuretés, défauts cristallins) ou d'une fine couche passive sont autant de paramètres qui peuvent être à l'origine d'une augmentation de champs coercitifs [6]. On peut alors en déduire que l'interface LNO/PZT serait de meilleure qualité que l'interface Pt/PZT.

IV.2.3) Mesures piézoélectriques

Dans ce troisième paragraphe nous aborderons l'analyse des propriétés piézoélectriques des 2 types de structures films minces de PZT présentés plus haut. Dans un premier temps nous discuterons de l'évolution du coefficient $d_{33\text{eff}}$ puis des coefficients $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$.

IV.2.3.a) Le coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$

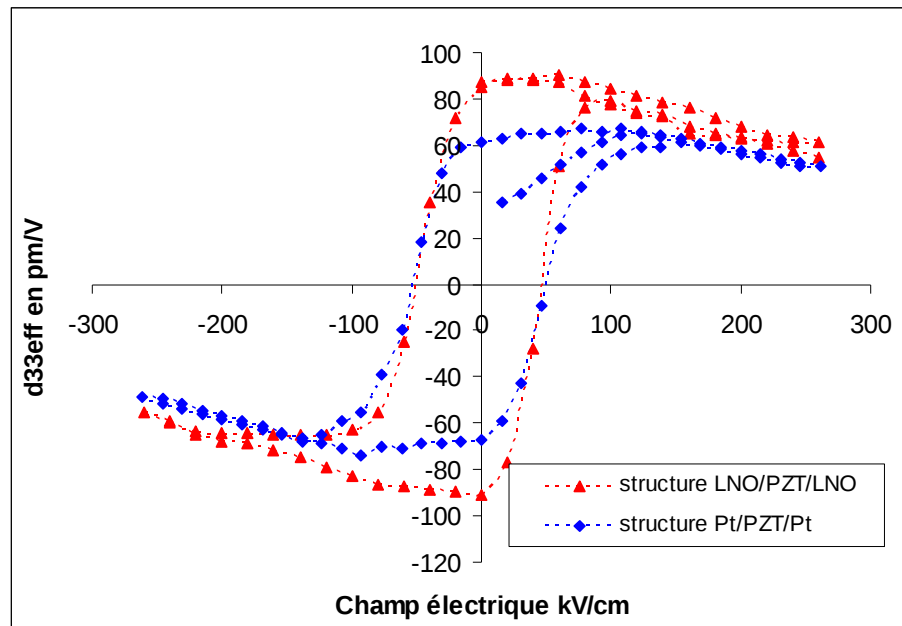


Figure IV-3 : Evolution du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

La figure IV-3 présente les cycles d'hystérésis de $d_{33\text{eff}}$ mesurés sur des films de PZT de 650nm d'épaisseur. On constate tout d'abord que les films de PZT déposés sur LNO possèdent des $d_{33\text{eff}}$ plus élevés que les films déposés sur Pt, notamment en ce qui concerne les $d_{33\text{eff}}$ rémanents, respectivement $d_{33\text{eff}}=85\text{pm/V}$ et $d_{33\text{eff}}=62\text{pm/V}$. Ce phénomène peut être expliqué de 2 façons. Tout d'abord tout comme pour les propriétés diélectriques et de polarisations, l'interface LNO/PZT de bonne qualité est un premier facteur favorable à l'obtention de valeurs de $d_{33\text{eff}}$ plus élevées. Une seconde explication peut être l'influence de l'orientation du matériau selon qu'il est déposé sur platine ou sur LNO. Dans la littérature de nombreux auteurs ont prédit théoriquement [7,8] puis démontré expérimentalement sur PZT [9] ou sur PZN-PT [10] que lorsque ces matériaux sont dans une phase rhomboédrique, la déformation induite par un champ électrique selon la direction (001) (cas d'un champ appliqué entre les deux électrodes d'un système plan électrode/ferroélectrique/électrode) était

plus importante pour un film ferroélectrique orienté (001) que (111). Les directions (100), (010) et (001) sont équivalentes pour une maille rhomboédrique. Ainsi, pour des films de PZT de mailles rhomboédriques, la déformation induite par un champ de direction (001) devrait être plus importante si le film de PZT est orienté (100). Les films déposés sur LNO orientés (100) seraient ainsi, théoriquement plus performants pour des applications piézoélectriques que les films déposés sur platine (111). Dans notre cas, il nous est difficile d'affirmer que nos films minces ont une maille rhomboédrique. En effet, nous travaillons à des compositions proches de la zone dite morphotropique. Dans cette zone les films présentent des mailles cristallines à la fois rhomboédriques et tétraogonales. Cependant, comme nous travaillons à la limite basse de cette zone (46% de Zr et 54% de Ti) proche de la zone rhomboédrique, cette hypothèse pourrait être applicable à nos films de PZT.

Pour ce qui est des $d_{33\text{eff}}$ à saturation, on observe dans les deux cas une décroissance du coefficient lorsque les champs électriques augmentent. Une explication de ce phénomène est donnée par Kholkin [11] : il attribue cette baisse à l'influence conjuguée de la permittivité ϵ et de la polarisation P dans l'équation suivante :

$$d_{33} = 2Q_{\text{eff}} \epsilon_0 \epsilon P \quad (1)$$

Avec Q_{eff} l'électrostriction effective.

Si l'on raisonne qualitativement à partir de cette équation, on remarque ainsi que lorsque les champs électriques appliqués aux films minces augmentent, on observe une forte décroissance de la permittivité qui n'est pas contrebalancée par la faible augmentation de la polarisation, on tend alors vers une diminution de la valeur de $d_{33\text{eff}}$.

Pour expliquer ce phénomène, on peut également faire une analogie avec le phénomène d'over-poling que l'on observe dans les matériaux massifs. Ainsi lorsqu'on applique un fort champ électrique à un matériau en phase morphotropique (donc composé de mailles quadratiques et de mailles rhomboédriques), l'énergie apportée par ce champ est suffisante pour changer la configuration de certaines mailles. Celles-ci passent alors d'une phase rhomboédrique à quadratique, ce qui a pour conséquence de faire chuter les valeurs de polarisation et de coefficients piézoélectriques.

IV.2.3.b) Le coefficient piézoélectrique $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$.

Nous abordons maintenant l'analyse des coefficients piézoélectriques $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, la détermination du module d'Young du film mince est nécessaire pour pouvoir obtenir ces 2 coefficients piézoélectriques. Cette mesure a donc été effectuée sur des films de PZT déposés sur platine et des films déposés sur

LNO. Nous avons mesuré une valeur de 110GPa dans les 2 cas (cf § III.3.3.a)). Cependant des mesures effectuées par nano indentation sur nos films montrent qu'il existe une légère différence de module d'Young selon que le matériau soit orienté (111) ou (100) [12], respectivement $Y_{p(111)}=102\text{GPa}\pm 10\text{GPa}$ et $Y_{p(100)}=120\text{GPa}\pm 13\text{GPa}$. Notre valeur reste toutefois correcte si on tient compte des marges d'erreur. Nous conserverons donc cette valeur de 110GPa pour le calcul des coefficients piézoélectriques.

Les figure V-4 et V-5 présente des cycles d'hystérésis des coefficients $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$ mesurés sur des films minces de PZT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur pour les deux structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO. On observe que, comme dans le cas du coefficient $d_{33\text{eff}}$, c'est la structure LNO/PZT/LNO qui présente les meilleures valeurs de $d_{31\text{eff}}$ et de $e_{31\text{eff}}$. Ainsi pour les valeurs rémanentes, on obtient des valeurs de $d_{31\text{eff}}=-38\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}}=-4\text{C/m}^2$ pour le PZT déposé sur Pt et $d_{31\text{eff}}=-29\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}}=-3\text{C/m}^2$ pour les films déposés sur LNO. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles présentées dans la bibliographie [13,14]. Tout comme pour les autres propriétés diélectriques, de polarisation ou piézoélectriques, le gain au niveau des valeurs de $d_{31\text{eff}}$ et de $e_{31\text{eff}}$ peut être attribué à l'amélioration de la qualité de l'interface « électrode inférieure/PZT » avec l'utilisation du LNO, de la qualité cristalline des films, mais également au fait que le PZT soit orienté (100) plutôt que (111). Dans le cas de notre application nécessitant de générer une force radiale [15], les coefficients piézoélectriques transverses tels que le e_{31} et le d_{31} sont directement reliés à l'intensité de la force générée. Le fait d'avoir augmenté les valeurs de ces coefficients est bénéfique pour notre application.

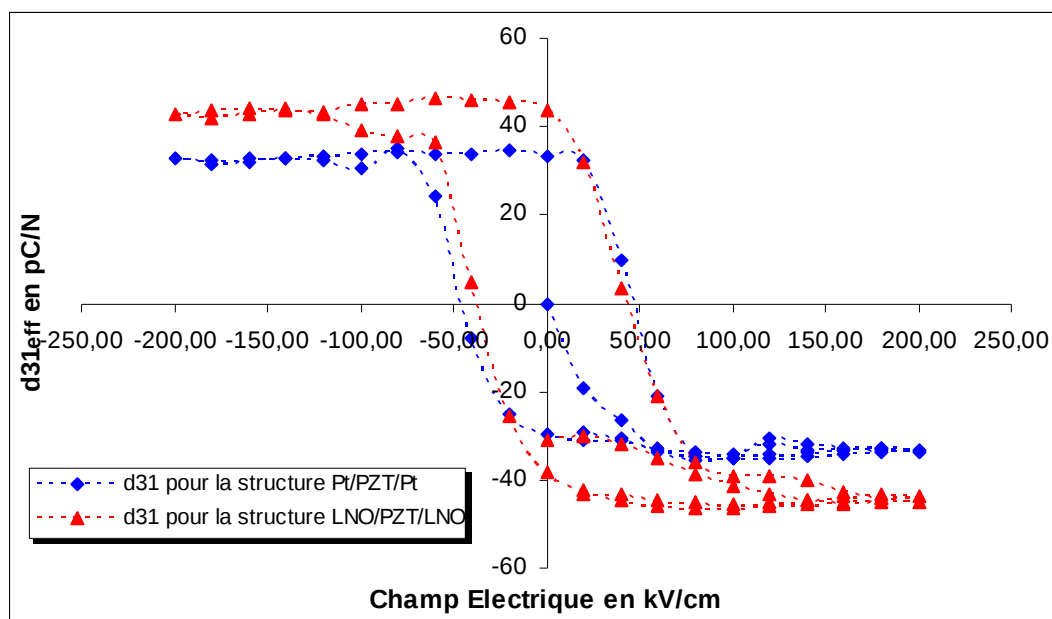


Figure IV-4 : Evolution du coefficient piézoélectrique $d_{31\text{eff}}$ des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de $1\mu\text{m}$.

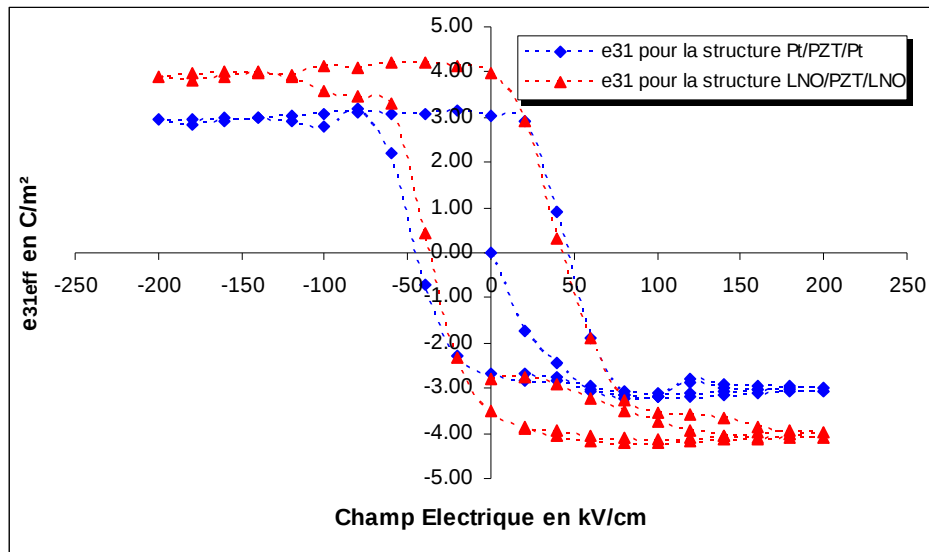


Figure IV-5 : Evolution du coefficient piézoélectrique e_{31eff} des structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de $1\mu m$.

IV.2.4) Synthèse

Le tableau IV-3 résume les valeurs caractéristiques mesurées sur les deux structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO. On constate que, mis à part la polarisation rémanente, on obtient un gain des valeurs supérieur à 30% dans tous les cas. Cette nouvelle structure LNO/PZT/LNO permettant d'obtenir des films minces orientés (100) et des interfaces de meilleures qualités semble donc très prometteuse.

	<i>Pt/PZT/Pt</i>	<i>LNO/PZT/LNO</i>	<i>Gain</i>
<i>Permittivité</i>	920	1216	32%
<i>Polarisation rémanente en $\mu C/cm^2$</i>	20,8	17,9	-14%
<i>Polarisation max en $\mu C/cm^2$</i>	32,2	42,9	33%
<i>d_{33eff} rémanent en pm/V</i>	62	85	37%
<i>d_{31eff} rémanent en pC/N</i>	-29	-38	31%
<i>e_{31eff} rémanent en C/m²</i>	-3	-4	33%

Tableau IV-3 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures Pt/PZT/Pt et LNO/PZT/LNO.

IV.3) Mesures électriques comparatives des structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO

La structure LNO/PZT/LNO étant celle permettant d'obtenir les meilleurs résultats avec des films minces de PZT, c'est ce type de film de PZT que nous allons comparer à des films de PMNT. Afin de mener une comparaison rigoureuse, nous nous proposons de comparer cette structure LNO/PZT/LNO, non pas à des films de PMNT déposés classiquement sur Pt, mais à des films de PMNT déposés également sur électrode de LNO et substrat de Si/SiO₂. L'élaboration et la croissance de films minces de PMNT sur LNO/SiO₂/Si est une étude qui a été menée au sein de l'équipe MIMM par M. Détalle [16]. Nous ne détaillerons pas ici les détails de la croissance du matériau. La technique employée est également le dépôt à froid par pulvérisation cathodique. L'étude a montré que tout comme pour le PZT, la croissance de PMNT sur LNO permettait d'obtenir des films orientés (100) avec une interface PMNT/LNO de bonne qualité. Dans cette deuxième partie du chapitre IV, nous comparons donc cette fois les propriétés diélectriques, de polarisations et piézoélectriques des 2 types de films minces suivants :

- Des films minces de PZT déposés sur substrat de silicium et électrode inférieure de LNO, et munis d'électrodes supérieures de LNO (« structure LNO/PZT/LNO ») identiques aux films présentés dans la première partie.
- Des films minces de PMNT déposés sur substrat de silicium et électrode inférieure de LNO et munis d'électrodes supérieures de LNO (on nommera ce type de film « structure LNO/PMNT/LNO »).

IV.3.1) Etude diélectrique

Dans ce premier paragraphe, nous nous intéresserons aux propriétés diélectriques des deux types de films. Tout comme pour les films décrits dans la première partie de ce chapitre, les mesures ont été effectuées sous pointes avec un analyseur d'impédance HP4192A.

La figure IV.6 présente l'évolution de la permittivité des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique. Les deux échantillons ont la même épaisseur de 650nm.

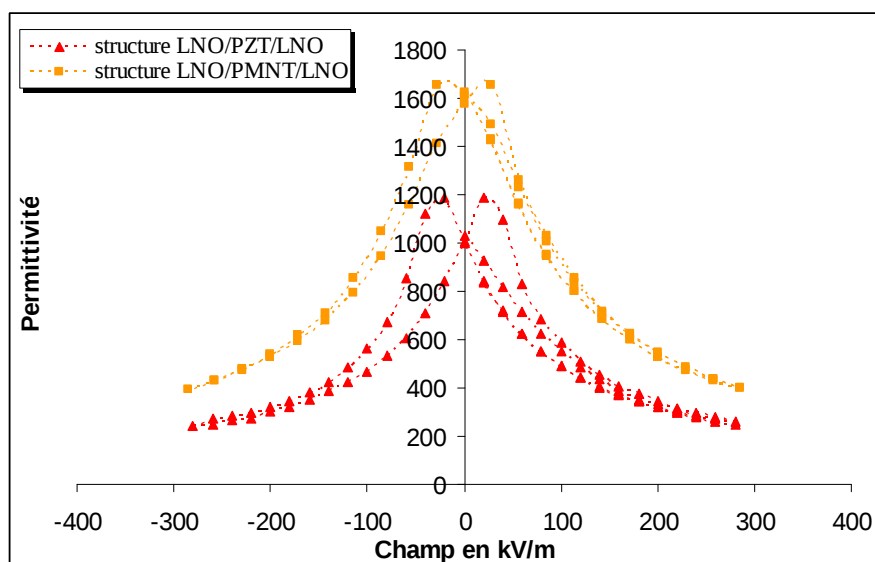


Figure IV-6 : Evolution de la permittivité relative des structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

On retrouve pour le film de PMNT, la forme caractéristique en aile de papillon, cependant l'hystérésis est plus étroit que pour celui mesuré sur le film de PZT. Ensuite, il apparaît que la structure LNO/PMNT/LNO présente des valeurs de permittivité supérieures à la structure LNO/PZT/LNO. Elle atteint des valeurs de permittivité proches de 1650 à $E=0V/m$ alors que la structure LNO/PZT/LNO présente, elle, des valeurs de permittivité de 1216. L'obtention de valeurs de permittivité du PMNT fortement supérieures à celle du PZT était une tendance attendue puisque si l'on se base sur le comportement des pastilles massives, on constate que le PMNT peut avoir des valeurs de permittivité dix fois supérieures à celles du PZT. On ne retrouve cependant pas un tel écart en ce qui concerne nos films minces. Ce phénomène est observé par l'ensemble des auteurs sur les films ferroélectriques relaxeurs. Il est attribué la plupart du temps à la présence d'interfaces avec les électrodes du fait de la croissance sur un substrat.

IV.3.2) Etude de la polarisation

Les propriétés ferroélectriques des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO sont représentées figure IV-7 et les valeurs caractéristiques résumées dans le tableau IV-4. Elles ont été mesurées sur des échantillons de 650nm d'épaisseur.

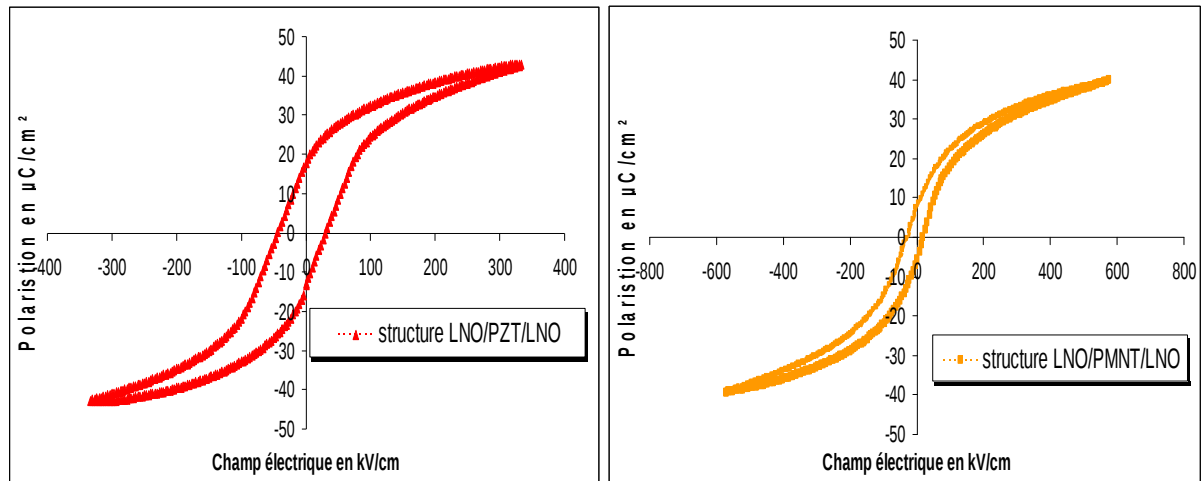


Figure IV-7 : Evolution de la polarisation des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

	<i>Polarisation rémanente en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	<i>Polarisation max en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	<i>Champ coercitif E_{c^+} en kV/cm</i>	<i>Champ coercitif E_{c^-} en KV/cm</i>
LNO/PZT/LNO	17,9	42,9	30	-43,3
LNO/PMNT /LNO	8,6	39,7	18,8	-24,3

Tableau IV-4 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures $P(E)$ effectuées sur les structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO

On constate que le cycle d'hystérésis de polarisation du film de PMNT est plus étroit que celui du PZT. En effet, si on compare les champs coercitifs moyens ($E_{C_{\text{moyen}}} = (|E_{c^+}| + |E_{c^-}|)/2$), on obtient pour le PMNT $E_{C_{\text{moyen}}} = 21,55 \text{ kV/cm}$ et pour le PZT $E_{C_{\text{moyen}}} = 36,6 \text{ kV/cm}$. On observe également que les polarisations rémanentes sont plus faibles $Pr^+ = 17,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le PZT et $Pr^+ = 8,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour le PMNT. Ce type de cycle est caractéristique des ferroélectriques relaxeurs qui ont un comportement moins hystérétique que les ferroélectriques classiques. Enfin, en ce qui concerne les polarisations maximums, on obtient des valeurs proches de $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dans les 2 cas. Contrairement aux valeurs de permittivité, celles-ci sont du même ordre de grandeur que pour les pastilles massives (cf. tableau IV-1).

IV.3.3) Mesures piézoélectriques

Nous aborderons maintenant l'analyse des propriétés piézoélectriques des 2 types de structures présentées plus haut. Tout d'abord, nous discuterons de l'évolution du coefficient $d_{33\text{eff}}$ puis des coefficients $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$.

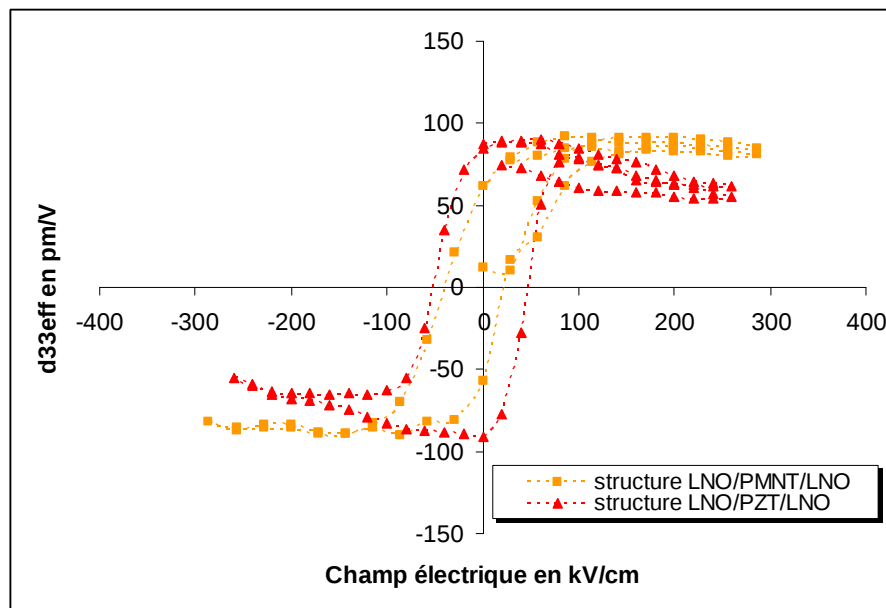
IV.3.3.a) Le coefficient piézoélectrique d_{33eff} 

Figure IV-8 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33eff} des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

La figure IV-8 présente les cycles d'hystérésis de d_{33eff} mesurés sur des films de PZT et de PMNT de 650nm d'épaisseur. On constate tout d'abord que, tout comme pour les cycles de polarisation, le film de PMNT présente un comportement moins hystérétique que le film de PZT. Cette évolution du cycle d'hystérésis de coefficient piézoélectrique est caractéristique d'un comportement électrostrictif. Il présente également un d_{33eff} rémanent plus faible que le PZT, respectivement : $d_{33eff} = 62 \text{ pm/V}$ et $d_{33eff} = 82 \text{ pm/V}$. Cependant en ce qui concerne les valeurs maximales, on obtient de d_{33eff} proches, de l'ordre de 92 pm/V . La structure LNO/PMNT/LNO atteint même des valeurs de d_{33eff} supérieures à celles de la structure LNO/PZT/LNO pour les champs électriques plus élevés ($E > 150 \text{ kV/cm}$). Ceci est dû au fait que le film de PMNT ne subit pas la décroissance de son coefficient d_{33eff} pour les forts champs. Ce phénomène peut s'expliquer également avec l'équation (1). En effet, si on observe les cycles d'hystérésis de polarisation on remarque que la pente à fort champ de la courbe mesurée sur le PMNT est plus élevée que celle du PZT, elle peut alors contrebalancer la décroissance de la permittivité.

IV.3.3.b) Les coefficients piézoélectriques d_{31eff} et e_{31eff} .

Nous abordons maintenant l'analyse des coefficients piézoélectriques d_{31eff} et e_{31eff} . La valeur de module d'Young utilisé pour la détermination des coefficients piézoélectriques transverses est de 100 GPa (cf. chapitre III).

Les figures IV-9 et IV-10 présentent donc des cycles d'hystérésis des coefficients $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$ mesurés sur les deux structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO constituées de films minces de PZT et de PMNT de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur. On observe que, comme dans le cas du coefficient $d_{33\text{eff}}$, le PMNT présente un cycle plus incliné et moins hystérétique que le PZT. Les valeurs de $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$ rémanentes sont donc beaucoup plus faibles pour les films de PMNT que pour ceux de PZT : respectivement $d_{31\text{eff}} = -38\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}} = -4\text{C/m}^2$, $d_{31\text{eff}} = -12\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}} = -0.73\text{C/m}^2$. Cependant pour ce qui est des valeurs maximales, on atteint $d_{31\text{eff}} = -45\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}} = -4,2\text{C/m}^2$ pour le PZT et un $d_{31\text{eff}} = -53\text{pC/N}$ et $e_{31\text{eff}} = -5.2\text{C/m}^2$ pour le PMNT. Il apparaît donc que le PMNT possède de meilleures valeurs de $d_{31\text{eff}}$ et de $e_{31\text{eff}}$ lorsque l'on tend vers la saturation du matériau. Ces valeurs de coefficients piézoélectriques transverses sont beaucoup plus faibles que celles observées sur des pastilles massives, toutefois elles sont du même ordre de grandeur que celles que l'on trouve dans la littérature concernant les films minces [17, 18].

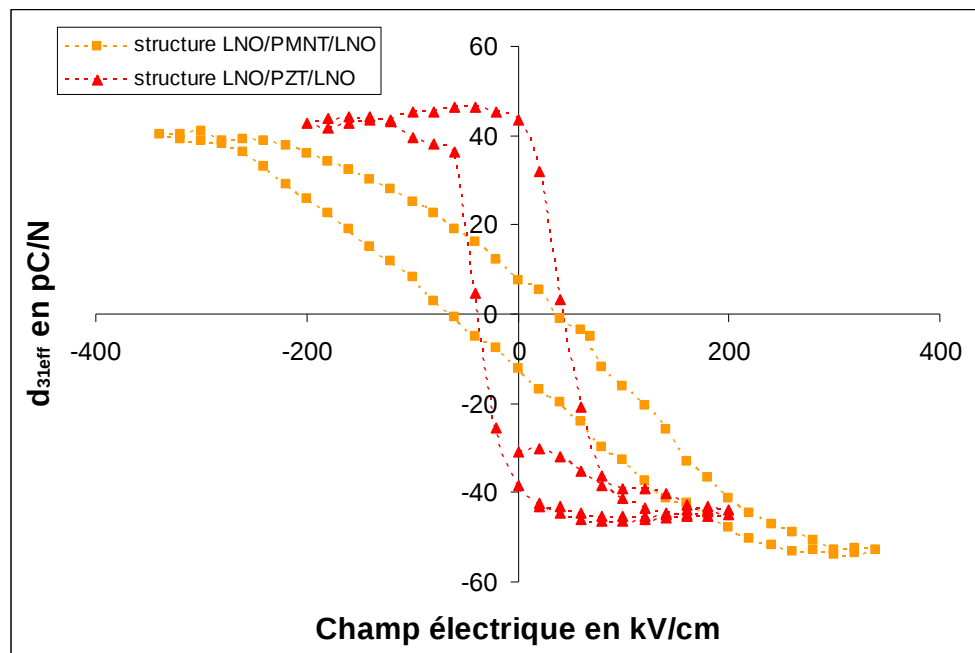


Figure IV-9 : Evolution du coefficient piézoélectrique $d_{31\text{eff}}$ des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de $1\mu\text{m}$.

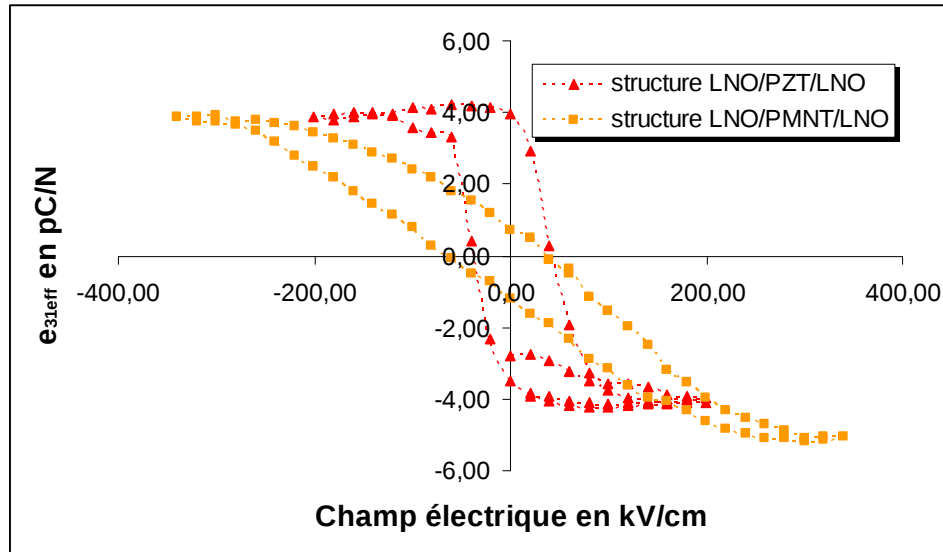


Figure IV-10 : Evolution du coefficient piézoélectrique e_{31eff} des structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 1 μ m.

IV.3.4) Contributions électrostrictive et piézoélectrique

Nous utiliserons maintenant la technique de mesure décrite dans le chapitre précédent pour déterminer les contributions électrostrictive et piézoélectrique du PZT et de PMNT. Cette mesure va nous permettre d'évaluer la capacité de déformation de ces 2 matériaux élaborés en films minces et d'illustrer leurs différences de comportement.

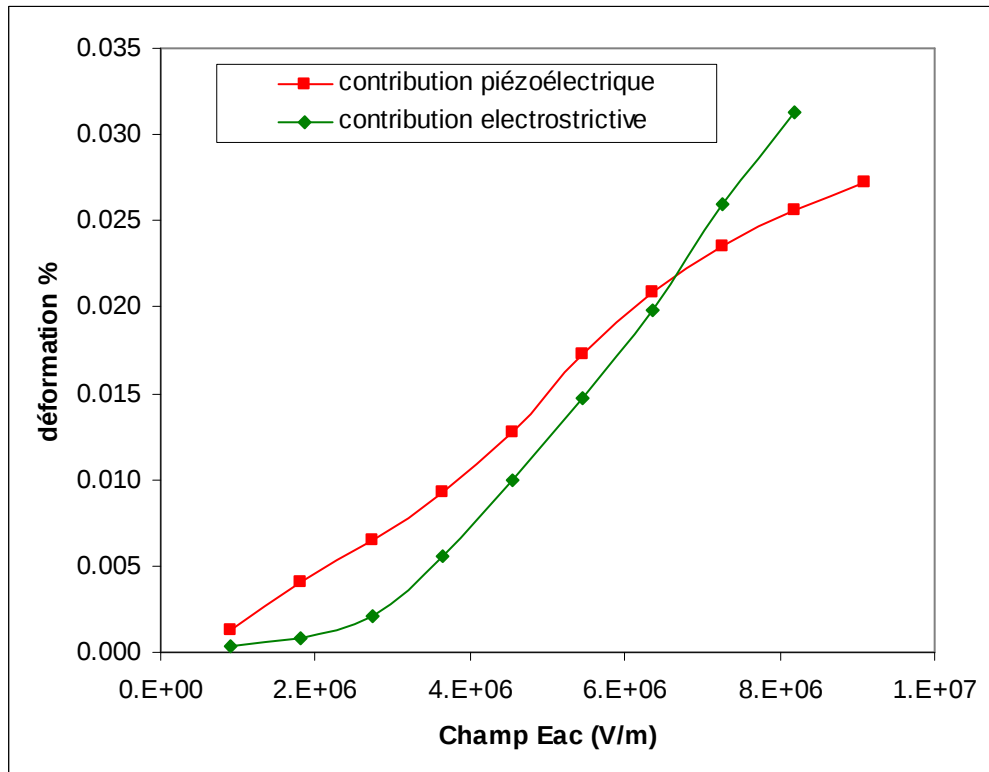
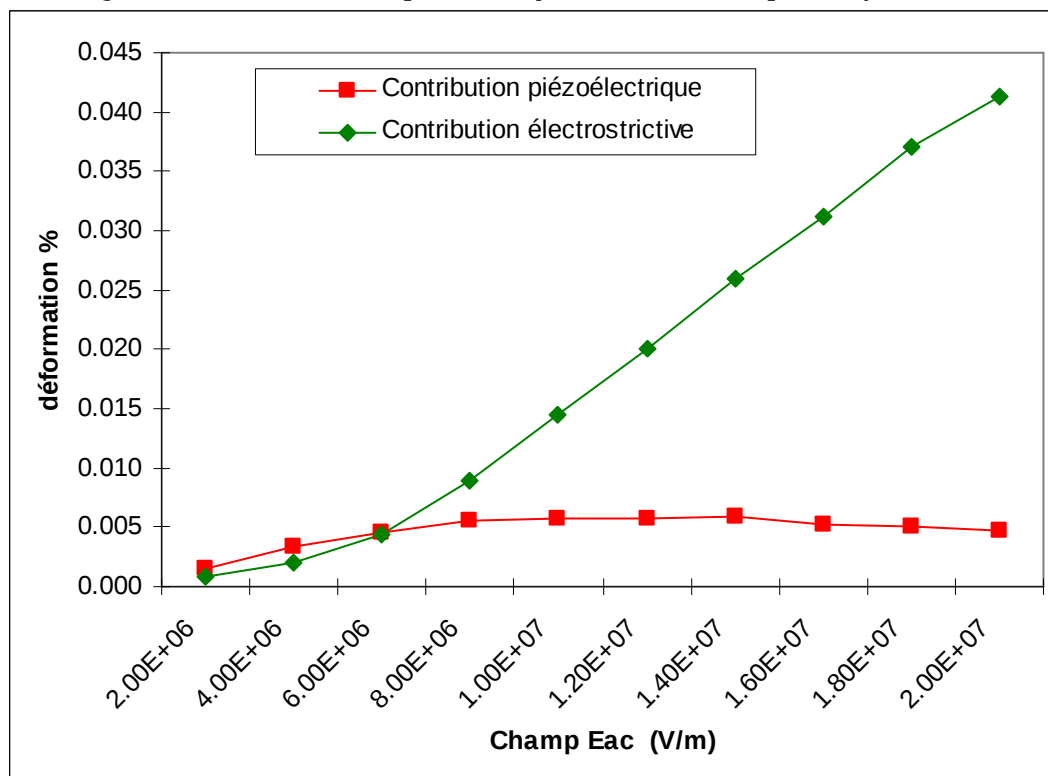


Figure IV-11 : Contributions piézoélectrique et électrostrictive pour un film de PZT**Figure IV-12 : Contributions piézoélectrique et électrostrictive pour un film de PMNT**

On observe tout d'abord sur les figures IV-11 et IV-12 que l'évolution de la déformation piézoélectrique est bien linéaire par rapport au champ électrique appliqué alors que la composante électrostrictive évolue de façon quadratique pour les bas champs électriques. Ce comportement correspond à la théorie. On notera également que la composante piézoélectrique tend vers une saturation pour les hautes valeurs de champ électrique alors que la composante électrostrictive tend, elle, vers l'infini. Nos mesures effectuées à très haute tension ont montré que la limite d'augmentation de la déformation électrostrictive est, en fait, le claquage électrique. On retrouve cette constatation dans la bibliographie [19].

En ce qui concerne les valeurs de déformation, le PZT atteint une valeur de 0,031% alors que le PMNT atteint des valeurs de l'ordre de 0,04%. Ces déformations sont très proches avec un léger avantage pour le PMNT.

On constate ensuite que le PZT, bien qu'il soit un matériau piézoélectrique, possède une composante électrostrictive forte. Celle-ci reste néanmoins moins élevée que la composante piézoélectrique, et ne prend le dessus que pour les forts champs. Le PMNT possède lui une composante piézoélectrique très faible et une composante électrostrictive forte. On aurait pu supposer que la différence de comportement entre ces deux matériaux

venait du fait que le PZT ne possédait pas de composante électrostrictive et que le PMNT ne possédait pas de composante piézoélectrique. A la vue de nos résultats de mesure, nous pouvons supposer que la différence d'évolution est due uniquement à la composante piézoélectrique qui est nulle dans le cas du PMNT, alors que la composante électrostrictive existe dans les deux cas.

IV.3.5) Synthèse

Le tableau IV-5 résume les valeurs caractéristiques mesurées sur les deux structures LNO/PMNT/LNO et LNO/PZT/LNO. La conséquence du comportement électrostrictif du PMNT est la diminution des valeurs rémanentes des coefficients piézoélectriques mais également de la polarisation. Le point fort du ferroélectrique relaxeur est cependant la permittivité qui reste nettement supérieure à celle du PZT même si c'est dans des proportions moindres que dans le cas de céramiques massives. Notre application de contrôle santé nécessitant des coefficients piézoélectriques transverses élevés, l'utilisation du PMNT peut être une solution à la condition d'utiliser des films minces saturés électriquement.

	<i>LNO/PZT/LNO</i>	<i>LNO/PMNT/LNO</i>	<i>Gain</i>
Permittivité	1216	1650	36%
Polarisation rémanente en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	17,9	8,6	-52%
Polarisation max en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	42,9	39,7	-8%
$d_{33\text{eff}}$ rémanent en pm/V	85	62	-28%
$d_{33\text{eff}}$ max en pm/V	90	91	1%
$d_{31\text{eff}}$ rémanent en pC/N	-38	-12	-31%
$d_{31\text{eff}}$ max en pC/N	-45	-53	17%
$e_{31\text{eff}}$ rémanent en C/m²	-4	-0,73	-82%
$e_{31\text{eff}}$ max en C/m²	-4,2	-5,17	23%

Tableau IV-5 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO.

IV.4) Mesures électriques comparatives des structures Si/SiO₂/LNO/PMNT /LNO et STO/LNO/PMNT/LNO

Cette dernière partie décrira les caractéristiques électriques et piézoélectriques des films de PMNT déposés sur l'ensemble STO/LNO. Dans le chapitre II, nous avons vu que le

fait d'utiliser ce type de substrat monocristallin et le LNO comme électrode inférieure nous a permis d'obtenir des films épitaxiés dans la direction (100).

Nous allons donc comparer les valeurs caractéristiques de cette structure STO/LNO/PMNT/LNO avec celles présentées plus haut de la structure Si/SiO₂/LNO/PMNT/LNO. Cette comparaison nous permettra de déterminer quel est le gain de performance obtenu par rapport à un des films de PMNT orientés majoritairement (100) mais non épitaxiés.

IV.4.1) Etude diélectrique

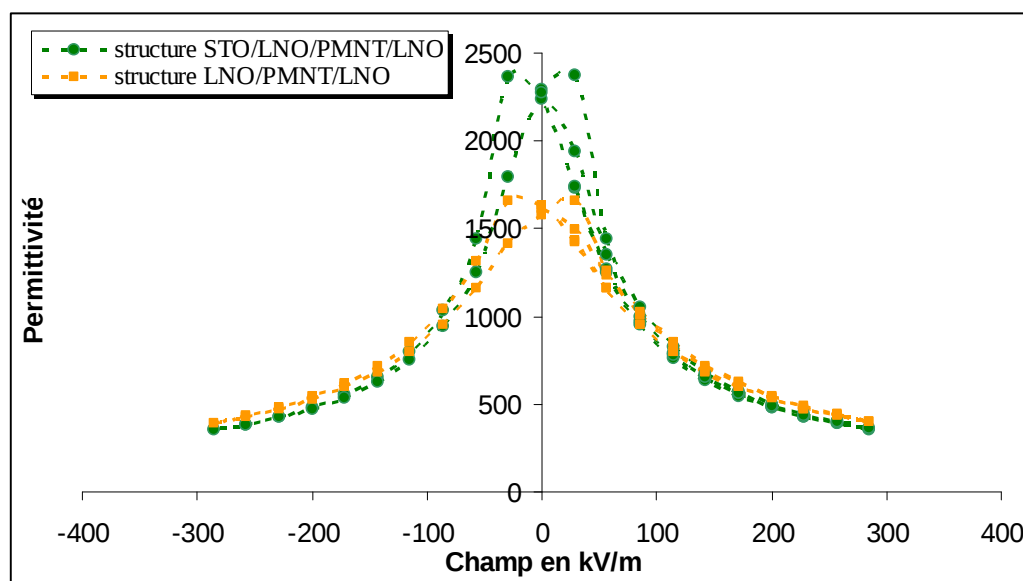


Figure IV-13 : Evolution de la permittivité relative des structures LNO/PMNT/LNO et

STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

La figure IV.13 présente l'évolution de la permittivité des structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique. Les deux échantillons ont la même épaisseur de 650nm. On constate que les valeurs de permittivité du film de PMNT épitaxié sur STO/LNO sont nettement plus élevées que celles du film de PMNT déposé sur substrat de silicium. La permittivité s'élève donc à 2375 pour la structure STO/LNO/PMNT/LNO contre 1650 pour la structure LNO/PMNT/LNO. Bien que nos films de PMNT soient épitaxiés, nos valeurs de permittivité n'atteignent pas celles des céramiques massives, néanmoins elles sont élevées pour les films déposés en couches minces.

IV.4.2) Etude de la polarisation

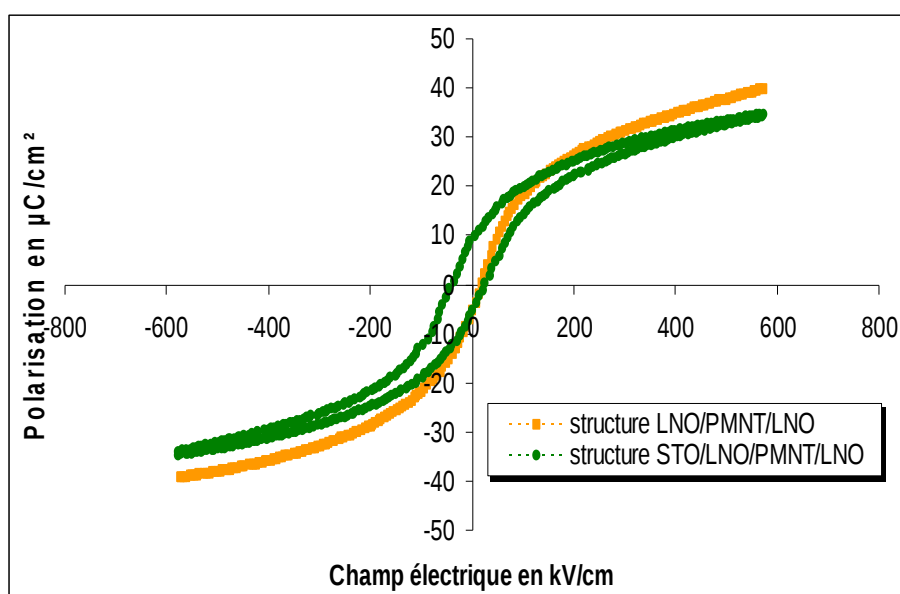


Figure IV-14 : Evolution de la polarisation des structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

Les propriétés ferroélectriques des structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO sont représentées figure IV-14 et les valeurs caractéristiques résumées dans le tableau IV-6. Elles ont été mesurées sur des échantillons de 650nm d'épaisseur. On constate que le cycle d'hystérésis de polarisation du film de PMNT déposé sur silicium est plus étroit que celui du PMNT épitaxié. En effet, si on compare les champs coercitifs moyens, on obtient pour la structure LNO/PMNT/LNO $E_{C_{moyen}} = 21,55 \text{ kV/cm}$ et pour la structure STO/LNO/PMNT/LNO $E_{C_{moyen}} = 30,9 \text{ kV/cm}$. On observe également que les polarisations maximums sont plus faibles $P_{max}^+ = 35,4 \mu\text{C/cm}^2$ pour la structure STO/LNO/PMNT/LNO et $P_{max}^+ = 39,7 \mu\text{C/cm}^2$ pour la structure LNO/PMNT/LNO. Enfin, en ce qui concerne les polarisations rémanentes, on obtient des valeurs proches de $9 \mu\text{C/cm}^2$ dans les 2 cas.

	<i>Polarisation rémanente en $\mu\text{C/cm}^2$</i>	<i>Polarisation max en $\mu\text{C/cm}^2$</i>	<i>Champ coercitif E_c^+ en kV/cm</i>	<i>Champ coercitif E_c^- en KV/cm</i>
LNO/PMNT /LNO	8,6	39,7	18,8	-24,3
STO/LNO/PMNT /LNO	9	35,4	24.4	-37.4

Tableau IV-6 : Récapitulatif des valeurs caractéristiques des mesures $P(E)$ effectuées sur les structures

IV.4.3) Mesures piézoélectriques

Pour pouvoir déterminer les coefficients piézoélectriques $d_{31\text{eff}}$ et $e_{31\text{eff}}$ il est nécessaire de réaliser le dépôt du film mince sur un substrat de silicium de $50\mu\text{m}$. Nous n'avons donc pas pu déterminer ces coefficients en ce qui concerne la structure STO/LNO/PMNT/LNO. Ce paragraphe consacré aux mesures piézoélectriques ne traitera donc que du coefficient $d_{33\text{eff}}$.

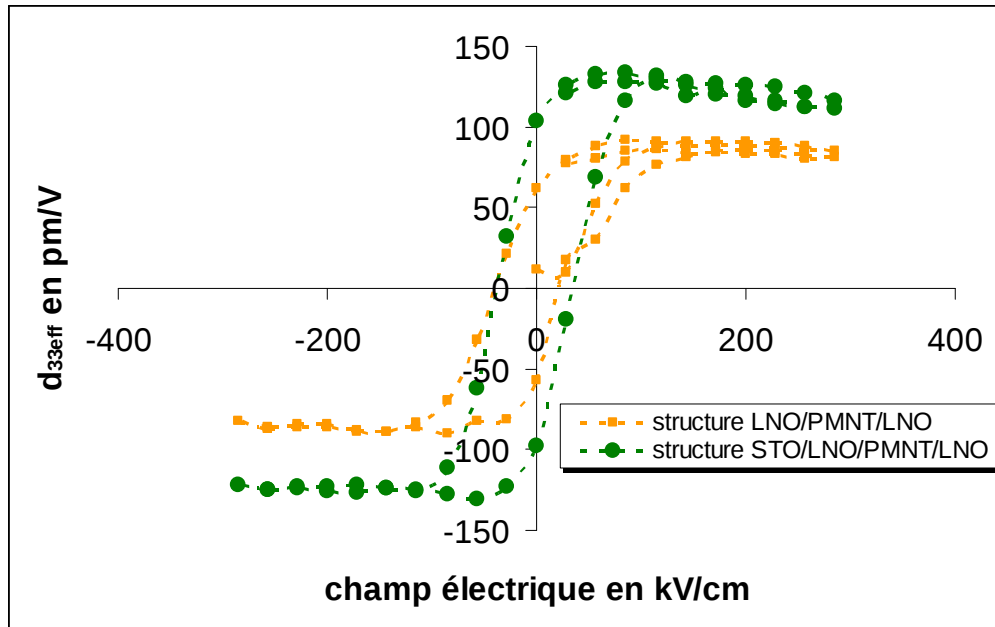


Figure IV-15 : Evolution du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ des LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO en fonction du champ électrique appliqué pour des films minces de 650nm.

La figure IV-15 présente l'évolution du coefficient $d_{33\text{eff}}$ mesuré sur les structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO. On constate que les valeurs sont beaucoup plus importantes pour le film de PMNT épitaxié, elles atteignent 140pm/V ce qui est très élevé pour un film mince de cette épaisseur. On observe également que l'hystérésis reste étroite mais peu inclinée ce qui est un signe d'une très bonne qualité de la cristallinité du matériau ainsi que des interfaces.

IV.4.4) Synthèse

Dans le tableau IV-7 sont résumées les différentes mesures effectuées sur les films minces de PMNT. On constate que le fait d'avoir réussi à épitaxier le PMNT a apporté une amélioration de quasiment toutes les propriétés du matériau et notamment un gain de 67% au niveau du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$ par rapport à un film mince de PMNT déposé sur silicium. Cependant on aurait pu s'attendre à un accroissement encore plus important des propriétés, afin qu'elles se rapprochent des valeurs du PMNT massif monocristal. Une

explication à ce phénomène peut être que nos films de PMNT épitaxiés sont très certainement quadratiques (cf. chapitre II). Une structure rhomboédrique aurait été encore plus bénéfique à un accroissement des propriétés piézoélectriques et diélectriques.

Nous n'avons malheureusement pas pu étudier les coefficients piézoélectriques transverses, ce qui aurait été intéressant dans le cadre de notre application. Cependant certains auteurs [20] annoncent une certaine proportionnalité entre les coefficients d_{31} et d_{33} avec un rapport entre eux compris entre 2 et 2,5. On peut alors supposer également une croissance de ces coefficients piézoélectriques transverses.

	<i>LNO/PMNT/LNO</i>	<i>STO/LNO/PMNT/LNO</i>	<i>Gain</i>
<i>Permittivité</i>	1650	2375	43%
<i>Polarisation rémanente en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	8,6	9	4%
<i>Polarisation max en $\mu\text{C}/\text{cm}^2$</i>	39,7	35,4	-12%
<i>$d_{33\text{eff}}$ rémanent en pm/V</i>	62	104	67%
<i>$d_{33\text{eff}}$ max en pm/V</i>	91	140	53%

Tableau IV-7 : Synthèse des différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les structures LNO/PMNT/LNO et STO/LNO/PMNT/LNO.

IV.5) Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les diverses mesures électriques et piézoélectriques effectuées sur quatre types de structures : Pt/PZT/Pt, LNO/PZT/LNO, LNO/PMNT/LNO et enfin STO/LNO/PMNT/LNO. Ce chapitre nous a également permis de comparer les deux matériaux que sont le PZT et le PMNT afin de déterminer lequel est le plus adapté à la réalisation d'actionneur multicouches. Les propriétés piézoélectriques étant celles les plus intéressantes à étudier en ce qui concerne nos actionneurs, nous avons résumé figure IV-14 l'évolution du coefficient $d_{33\text{eff}}$ en fonction de l'épaisseur pour les quatre différentes structures étudiées dans ce chapitre.

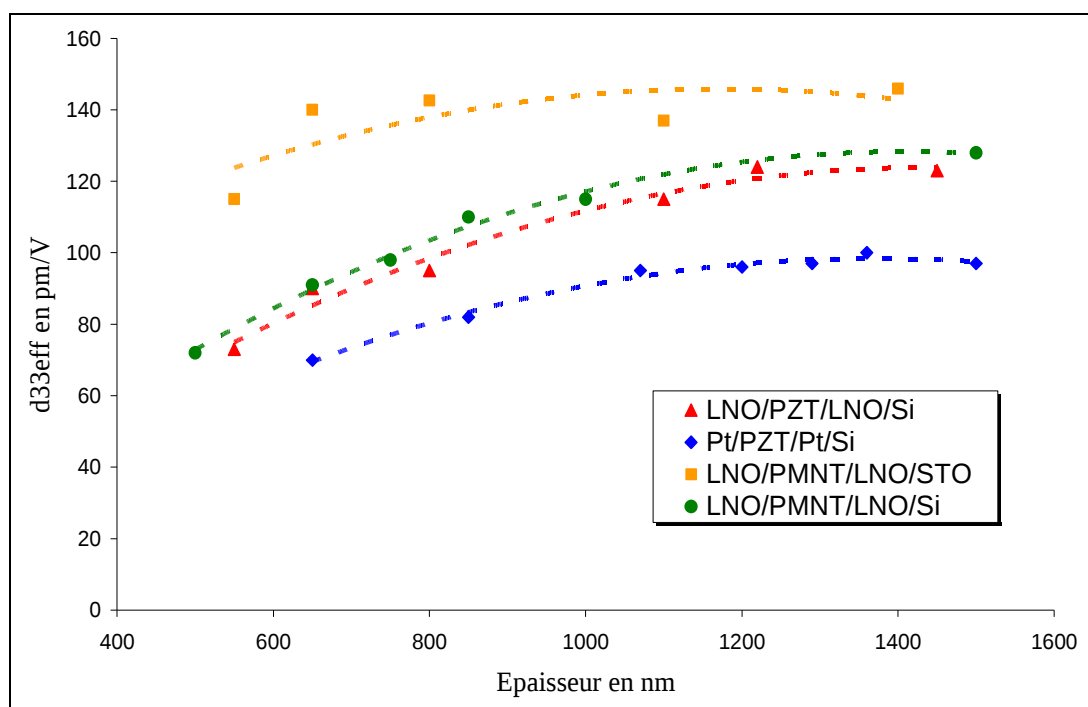


Figure IV-16 : évolution du coefficient d_{33eff} en fonction de l'épaisseur pour quatre structures différentes

Cette figure illustre bien la hiérarchie entre les différentes structures étudiées dans ce paragraphe. Il apparaît tout d'abord que la structure permettant d'obtenir les films de PZT les plus performants est la structure LNO/PZT/LNO. L'amélioration des interfaces électrode/film ainsi que la croissance des films dans la direction (100) amènent une augmentation non négligeable des propriétés électriques et notamment piézoélectriques.

Nous avons ensuite comparé le PZT et le PMNT au travers des 2 structures LNO/PZT/LNO et LNO/PMNT/LNO. Il est plus difficile de déterminer lequel de ces 2 matériaux est le plus performant. Le PMNT a une permittivité nettement supérieure à celle du PZT, par contre, en ce qui concerne les propriétés piézoélectriques, la différence est moins probante. Le ferroélectrique relaxeur possède un coefficient d_{33eff} équivalent à celui du PZT et des valeurs de coefficients piézoélectriques transverses supérieures uniquement lorsque le matériau est saturé. Cependant le comportement moins hystérétique du PMNT est un avantage non négligeable dans le cadre d'une application type actionnement.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous avons présenté les résultats des mesures électriques réalisées sur nos films de PMNT déposés sur substrat de SrTiO_3 . Les analyses présentées dans le chapitre II nous ont permis d'établir que le PMNT est alors épitaxié. La bonne organisation du réseau cristallin a eu pour conséquence l'amélioration d'une grande partie des propriétés du film pouvant atteindre, dans le cas du coefficient d_{33eff} , un gain de 67% par rapport à un film de PMNT classique.

Le matériau le plus performant pouvant être utilisé dans la réalisation d'actionneurs couches minces est donc le PMNT déposé sur SrTiO_3 avec électrodes de LNO. Il présente de plus l'avantage d'avoir un comportement moins hystérétique que celui du PZT, ce qui est particulièrement intéressant dans des applications d'actionnement demandant une grande précision. L'inconvénient majeur de cette structure STO/LNO/PMNT/LNO reste cependant le coût. En effet le prix des substrats de SrTiO_3 est plus élevé que celui du Silicium.

Le dernier chapitre de cette thèse traitera de la description d'un autre type de matériau : les alliages magnétiques à mémoire de forme. Nous tenterons de déterminer si ce nouveau type d'alliage aux propriétés intéressantes peut concurrencer les matériaux ferroélectriques dans la réalisation d'actionneurs.

Bibliographie

- [1] **JAFFE B., COOK W.R., JAFFE H.**, *Piezoelectric ceramics*.-302p.Academic London Press, 1971.
- [2] **KUMARA P., PRAKASHB C., THAKURB O.P., CHATTERJEE R., GOEL T.C.**, *Dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties of PMNT ceramics*, Physica B, 371, pp.313–316, 2006.
- [3] **KUMARA P., PRAKASHB C., GOEL T.C.**, *Dielectric and electrostrictive properties of PMNT near MPB*, Science and Technology of Advanced Materials, 8, pp. 463–468, 2007.
- [4] **RAJAN K.K., SHANTHI M., CHANG W.S., JIN J. AND LIM L.C.**, *Dielectric and piezoelectric properties of [0 0 1] and [0 1 1]-poled relaxor ferroelectric PZN–PT and PMN–PT single crystals*, Sensors and Actuators A, 133, pp.110–116, 2007.
- [5] **HACCART T.**, *Elaboration et Caractérisation de films minces piézoélectriques de PZT et de PNZT déposé sur silicium par pulvérisation cathodique. Intégration dans les microsystèmes*. 193p. Th. : Science des matériaux, Université des sciences de Valenciennes, N° d'ordre 0033, Chapitre III, p59, 2000.
- [6] **TAGANTSEV A. K., LANDIVAR M., COLLA E., SETTER N.**, *Identification of passive layer in ferroelectric thin films from their switching parameters*, J. Appl. Phys. vol. 78(4), pp.2623-30, 1995.
- [7] **DU X.-H., BELEGUNDU U. AND UCHINO K.**, *Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in lead zirconate titanate: theoretical expectation for thin films*, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. vol. 36, pp. 5580-5587, 1997.
- [8] **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*, Appl. Phys. Lett. vol. 72, pp. 2421-2423, 1998.

- [9] **TAYLOR D. V. AND DAMJANOVIC D.**, *Piezoelectric properties of rhombohedral $Pb(Zr, Ti)O_3$ thin films with (100), (111), and "random" crystallographic orientation*, Appl. Phys. Lett. vol. 76, pp. 1615-1617, 2000.
- [10] **S. E. PARK ET T. R. SHROUT**, *Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*, J. Appl. Phys. vol. 82(4), pp. 1804-11, 1997
- [11] **A. KOLKIN M. L. CALZADA, P. RAMOS, AND J. MENDIOLA, N. SETTER**, *Piezoelectric properties of Ca-modified $PbTiO_3$ thin films*, Appl. Phys. Lett. **69** (23), 1996.
- [12] **P. DELOBELLE, G.S. WANG, E. FRIBOURG-BLANC, D. REMIENS**, *Indentation modulus and hardness of $Pb(Zr, Ti)O_3$ sol-gel films deposited on Pt and $LaNiO_3$ electrodes: An estimation of the  compliances*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, pp. 223-230, 2007.
- [13] **I. KANNO, H. KOTERA, K. WASA**, *Measurement of transverse piezoelectric properties of PZT thin films*, Sensors and Actuators A, vol. 107, pp. 68-74, 2003.
- [14] **J. F. SHEPARD, F. CHU, I. KANNO, S. TROLIER-MCKINSTY**, *Characterization and aging response of the d_{31} piezoelectric coefficient of lead zirconate titanate thin films*, Journal of Applied Physics, vol. 85 number 9, pp. 6711-6716, 1999.
- [15] **FRIBOURG-BLANC E.**, *Actionneur en couches minces pour le contrôle santé de structures aéronautiques -étude de films de PZT et de PMNT-*, thèse électronique, ONERA, 240 p., 2003.
- [16] **DETALLE M.**, *Elaboration et caractérisation de films minces ferroélectriques relaxeurs de PMN-PT déposés sur silicium par pulvérisation cathodique*, Thèse, spécialité électronique, IEMN 2008.
- [17] **PARK J. H., XU F., TROLIER-MCKINSTY S.**, *Dielectric and piezoelectric properties of sol-gel lead magnesium niobium titanate films with different textures*, J. Appl. Phys. vol 89(1), pp. 568-74, 2001.

[18] YOON K. H., LEE B. D., PARK J., PARK J. H., *Dielectric and piezoelectric properties of $(x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3(1-x)\text{-Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ thin films prepared by the sol-gel method*, J. Appl. Phys. Vol 90, n°4, pp. 1968-72, 2001.

[19] KOLKIN A.L., AKDOGAN E. K. AND SAFARI A., P.-F. CHAUVY AND SETTER N., *Characterization of the effective electrostriction coefficients in ferroelectric thin films*, J. Appl. Phys., Vol. 89, n°12, pp. 8066-8073, 2001.

[20] LE DREN S., SIMON L., GONNARD P., TROCCAZ M., NICOLAS A., *Investigation of factors affecting the preparation of PZT thick films*, Materials Research Bulletin 35, pp. 2037–2045, 2000.

Chapitre V)
Les alliages magnétiques
à mémoire de forme

Tables des matières

V.1) Introduction	135
V.2) Les alliages magnétiques à mémoire de forme	136
V.3) Le FePt	139
V.3.1) Présentation du matériau	139
V.3.2) La croissance de films minces de Fe ₃ Pt	141
V.3.2.a) Présentation du bâti de pulvérisation et de la méthode du gradient	141
V.3.2.b) Recherche du point de fonctionnement	143
V.3.2.c) Qualification	146
V.3.3) Synthèse	150
V.4) Le NiMnGa	150
V.4.1) Présentation du matériau et du type de dépôt	151
V.4.2) Introduction à la croissance de NiMnGa	152
V.4.2.a) Les paramètres de dépôt et de recuit	153
V.4.2.b) Premières mesures magnétiques	155
V.4.3) Synthèse	156
V.5) Conclusion	157

V.1) Introduction

Dans ce cinquième chapitre, nous présenterons notre étude portant sur les matériaux magnétiques. Le but est d'étudier les propriétés de ces matériaux ainsi que leur élaboration sous forme de couches minces. Bien que la catégorie de matériaux magnétiques la plus souvent utilisée dans le cadre d'applications MEMS soit celle des matériaux magnétostrictifs tel que le Terfenol-D, nous avons choisi d'orienter notre étude vers un nouveau type de matériau : les alliages magnétiques à mémoire de forme. En effet, comme expliqué dans le chapitre I, la très grande capacité de déformation de ce type de matériau pourrait s'avérer intéressante pour notre application.

	<i>Déformation (unit. Arb.)</i>	<i>Y</i>	<i>Potentiel d'action SxY</i>
<i>PZT</i>	0.3	74	22.2
<i>Terfenol-D</i>	1.6	35	56
<i>NiMnGa</i>	100	7.7	770

Tableau V-1 : Comparaison des propriétés mécaniques d'un piézoélectrique, d'un magnétostrictif et d'un alliage magnétique à mémoire de forme pour des matériaux massifs

Dans le tableau V.1, sont résumés les capacités de déformation (en unité arbitraire), le module d'Young (en GPa) et ce que l'on appellera le potentiel d'action (qui est en fait le produit des deux variables précédentes), de 3 matériaux synthétisés sous forme massive. Ces 3 matériaux sont les principaux représentants de trois classes de matériaux intelligents : les piézoélectriques (PZT), les magnétostrictifs (Terfenol-D) et les alliages magnétiques à mémoire de forme (le NiMnGa). On constate que bien que le module d'Young des alliages magnétiques à mémoire de forme (AMMF) soit moindre que celui du PZT ou du Terfenol-D, leur capacité de déformation est considérablement plus élevée. Ainsi lorsque l'on calcule le potentiel d'action de ces matériaux, l'AMMF obtient un potentiel près de 34 fois plus grand que le PZT et 14 fois plus grand que le Terfenol-D. A la vue de ces résultats, nous avons donc opté pour l'étude des AMMF, qui bien que très peu développés à l'heure actuelle, présentent un grand potentiel pour des applications futures.

Ce chapitre débutera donc par une présentation du fonctionnement des AMMF. Dans une seconde partie, nous présenterons le premier alliage magnétique que nous avons élaboré : le FePt. La méthode de dépôt ainsi que les mesures magnétiques effectuées seront présentées. Enfin dans une troisième partie, nous décrirons l'autre AMMF que nous avons étudié, le NiMnGa, ainsi que les premiers résultats obtenus.

V.2) Les alliages magnétiques à mémoire de forme

Pour comprendre le fonctionnement des alliages magnétiques à mémoire de forme, il est d'abord nécessaire de connaître le fonctionnement d'un alliage à mémoire de forme classique. Les alliages à mémoire de forme (AMF) possèdent, en général, une structure cubique partiellement ordonnée à haute température que l'on appelle austénite et un état stable de plus basse symétrie, la martensite à basse température (figure V.1). Par réchauffage, la structure retourne à la structure à haute température en reprenant sa forme initiale : c'est l'effet mémoire simple. Cette transformation est réversible, mais possède une hystérésis plus ou moins faible. Cette hystérésis est présentée figure V.I, les abréviations M_s , M_f , A_s et A_f correspondent respectivement aux températures de début de passage en phase martensite, de fin de passage en phase martensite, de début de passage en phase austénite et de fin de passage en phase austénite. H correspond à la largeur de l'hystérésis.

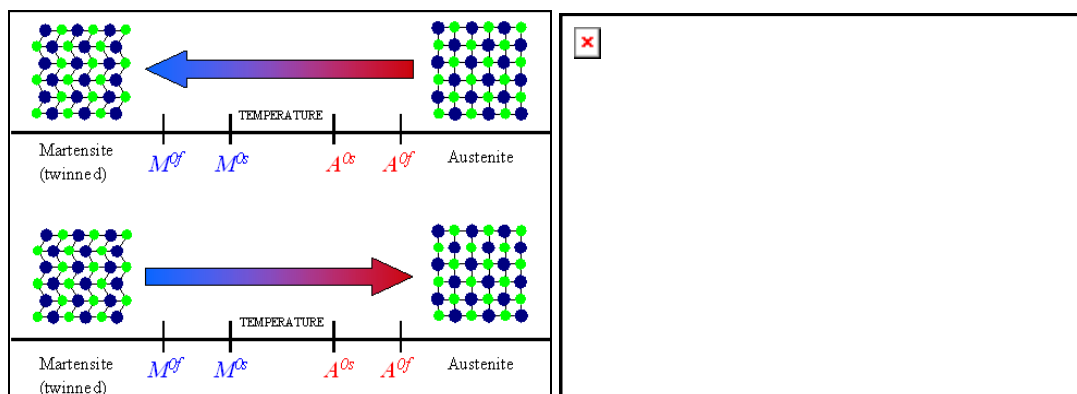


Figure V-1 : Transformation de phase d'un alliage à mémoire de forme sous contrainte nulle.

Grâce à ce changement de phase, il est possible de déplacer une charge mécanique. On peut citer l'exemple du fil en AMF. Une masse est suspendue à un fil en AMF. Le fil, pour l'instant à température ambiante, est dans sa phase martensite, qui est très élastique. On constate alors un allongement conséquent. En chauffant le fil, celui-ci va passer peu à peu

dans sa phase austénite, bien plus rigide que la martensite. Par conséquent, à contrainte constante (le poids n'a pas changé), la déformation est moindre : l'allongement est plus faible.

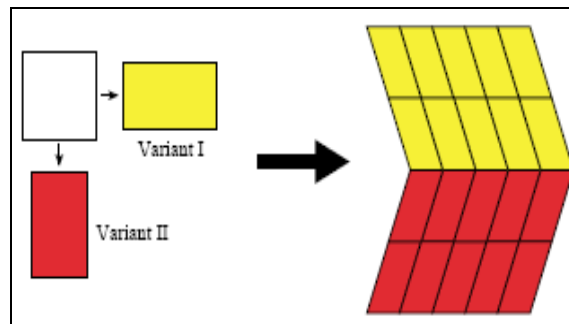


Figure V-2 : Illustration schématisée du passage en phase martensite de cristaux de haute symétrie et de la conséquence sur la structure.

Lors du passage en phase martensite de plus basse symétrie il existe, pour les cristaux, différentes possibilités équivalentes de déformer la structure de haute symétrie. La déformation prend alors différentes directions dans différents domaines du matériau. Ces domaines structuraux ont des frontières bien définies et sont appelés « Twin Variant » (Figure V.2). Les frontières de ces domaines sont souvent très mobiles, et c'est ce phénomène qui est utilisé dans l'effet de mémoire de forme [1].

Si les déplacements relatifs obtenus par cet effet sont importants, avec des contraintes admissibles très élevées, le principal inconvénient lié à leur utilisation reste les temps de réponse du système (entre 0,1s et 1s), en réalité dû au temps de réponse thermique (il faut chauffer puis refroidir). Pour pallier cet inconvénient, certains ont proposé un autre mécanisme basé sur la réorientation par le champ magnétique des domaines martensites. On obtient alors des alliages magnétiques à mémoire de forme (AMMF).

Les AMMF ont un comportement ferromagnétique. Ils sont caractérisés par la présence au sein de leur microstructure d'un moment magnétique local dans chaque domaine martensite. Ainsi, en l'absence de champ magnétique externe, chaque domaine a un moment magnétique local ayant sa propre orientation préférentielle. Elle est appelée direction facile ou axe facile et elle s'organise en fonction de la structure cristalline (figure V.3.a). Lorsqu'un champ magnétique extérieur est appliqué au matériau, les moments magnétiques tentent de s'aligner avec celui-ci. Si l'énergie nécessaire pour réorienter les moments magnétiques en dehors de l'axe facile (l'énergie d'anisotropie magnétique ou MAE) est plus grande que l'énergie requise pour déplacer un domaine, alors il est énergiquement plus favorable de bouger les frontières des domaines plutôt que de réorienter la magnétisation. Ainsi la quantité

de domaines dont l'axe facile est parallèle à la direction du champ appliqué va augmenter alors que celle des autres domaines va diminuer. Ce phénomène engendre alors une grande déformation du matériau (figure V.3.b) et ceci à une fréquence de fonctionnement de l'ordre de 10^7 Hz.

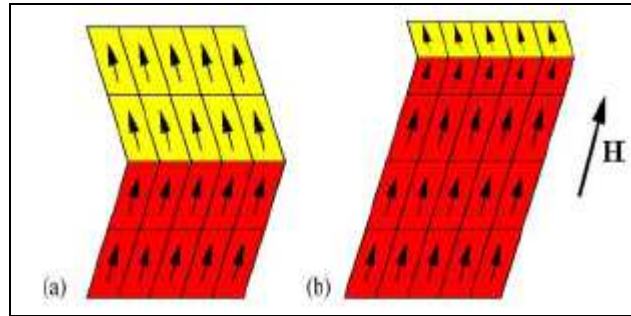


Figure V-3 : Moment magnétique sans champ magnétique externe (a) et redistribution des domaines après application d'un champ H (b).

On déduit donc de cette présentation, que les propriétés nécessaires à l'obtention d'un AMMF sont les suivantes:

- Le matériau doit, à la fois, être magnétique et présenter une transformation en phase martensite.
- L'énergie d'anisotropie magnétique doit être supérieure à l'énergie nécessaire au déplacement des frontières de domaines magnétiques.

De plus, pour pouvoir être facilement utilisable, il est préférable que le matériau soit en phase martensite à température ambiante. Notons également que l'intensité du champ magnétique extérieur qu'il est nécessaire d'appliquer au matériau dépend de l'intensité des moments magnétiques locaux. Ainsi il sera préférable de travailler avec un matériau possédant des moments magnétiques locaux importants [2,3]. Un autre paramètre qu'il est nécessaire de citer est la température de curie. Comme tout matériau ferromagnétique les AMMF possèdent une température de Curie. Au dessus de cette température ; le matériau est paramagnétique.

A ce jour, différents alliages présentent cet effet de mémoire de forme magnétique. On peut citer le FePd[4], le FePt [5], le CoNiGa [6] ou encore le NiMnGa [7,8]. Cependant si leurs propriétés ont été vérifiées en ce qui concerne les matériaux massifs, très peu d'auteurs, à ce jour, ont réussi à déformer, via un champ magnétique, ce type de matériau lorsqu'il est élaboré sous forme de couche mince. Pour y parvenir, ils désolidarisent le film mince du substrat en utilisant des substrat soluble tel que le PVA (Poly-vinyl Alcohol) [9] A notre

connaissance, aucun auteur n'a réussi à mettre en évidence l'effet de mémoire de forme magnétique sur des films minces contraints sur un substrat.

Le matériau présentant le plus de potentialité notamment du point de vue de la capacité de déformation (elle peut atteindre 9%) est le NiMnGa. C'est donc vers ce matériau que nous avons, dans un premier temps orienté nos recherches. Nous avons ainsi pris contact avec l'équipe de Mr Pernaud de l'IEMN, spécialisée dans le dépôt de films minces de matériaux magnétiques. En effet, cette équipe, en plus d'avoir une solide expérience dans le magnétisme, dispose aussi bien d'équipements de dépôt que de qualifications magnétiques de ce type de matériau. Après discussion, il est apparu que la réalisation du NiMnGa poserait des problèmes de pollution au sein du bâtî dédié à la réalisation des matériaux magnétiques. Il a donc été décidé que les dépôts de NiMnGa se feraient dans un nouveau bâtî devant arriver au sein de l'équipe MIMM prochainement. En attendant l'arrivée de ce nouveau bâtî, prévue pour mars 2007, nous avons décidé de tout de même commencer l'étude de ces AMMF en étudiant un matériau compatible avec le bâtî de dépôt de l'équipe de Mr Pernaud. Ceci dans le but d'acquérir de l'expérience dans l'élaboration de ce type de matériau. C'est vers le matériau FePt que nous nous sommes alors tournés. Ce matériau présente un inconvénient majeur, en effet il n'est pas en phase martensite à température ambiante, mais à très basse température. Ceci rend délicat la mesure de la déformation du matériau. Cependant, ce matériau est un binaire, donc composé de 2 matériaux qui nous sont facilement accessibles. Notre but étant de nous initier au dépôt de matériau magnétique, le fait de pouvoir débiter rapidement l'étude de ce matériau a orienté notre choix vers le FePt.

V.3) Le FePt

Ce paragraphe traitera donc de l'étude de l'alliage binaire de FePt. Après une présentation du matériau, nous expliquerons la méthode de dépôt particulière que nous avons utilisée ainsi que la mise en place de notre process de dépôt de ce matériau en film mince. Enfin nous terminerons par une discussion sur les mesures magnétiques que nous avons effectuées.

V.3.1) Présentation du matériau

Le FePt est un alliage à base de métaux. Généralement, il est recherché pour son anisotropie magnétique qui lui confère un intérêt dans le domaine de l'enregistrement magnétique. Ainsi, dans la bibliographie, la phase la plus recherchée est une phase ordonnée

nommée $L1_0$. Elle est constituée d'une alternance de plans atomiques de Fe pur et de Pt purs. Le réseau cristallin est alors quadratique à faces centrées.

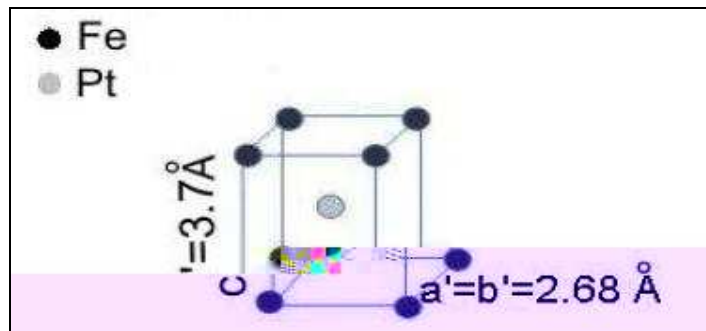


Figure V-4: Maille quadratique centrées du FePt

Dans le diagramme de phase du FePt (figure V.5), on peut noter la présence de deux phases ordonnées : la phase $L1_0$ de composition 50/50 et la phase $L1_2$ de structure cubique, de composition 75/25 ou 25/75. La particularité de ce diagramme est le faible domaine d'existence de la phase ordonnée $L1_2$ à faible concentration de platine [10]

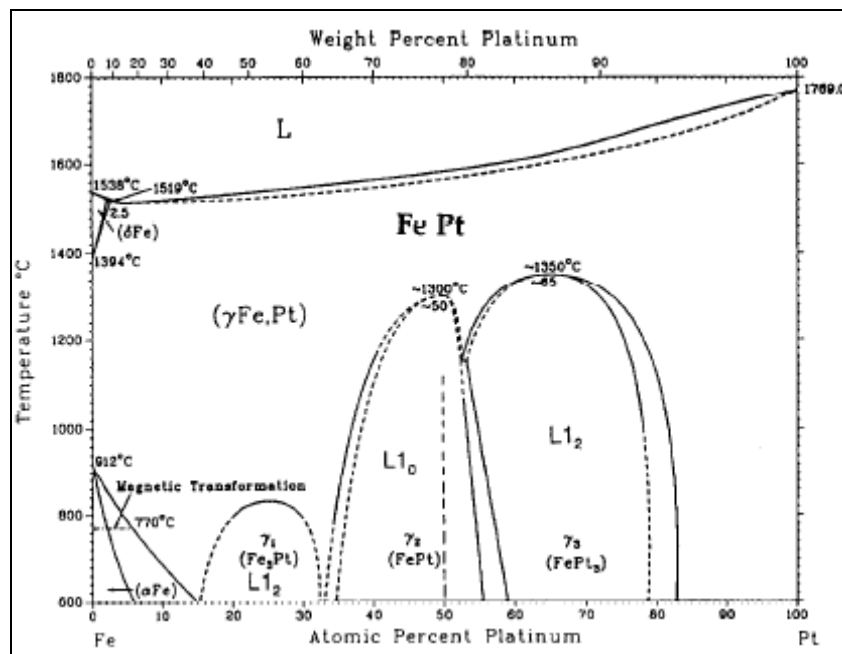


Figure V-5 : Diagramme de phase du FePt

C'est cette phase $L1_2$ à faible concentration de platine (Fe_3Pt) qui nous intéresse. En effet, dans le cas des matériaux massifs, il a été vérifié qu'elle présente une transformation martensitique à basse température, située à une température proche de 80K [5]. En dessous de cette température nous sommes en présence d'un matériau magnétique présentant une

transformation martensite, l'effet de mémoire de forme magnétique est donc théoriquement observable.

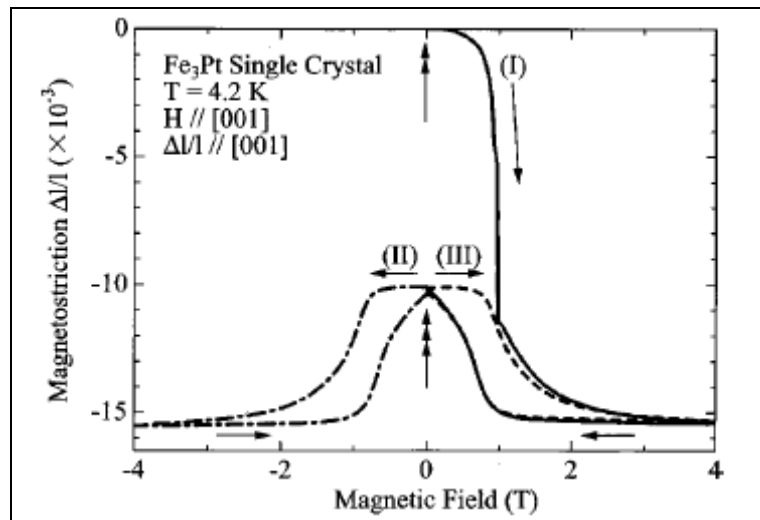


Figure V-6 : Magnétostriction mesurée sur un échantillon de Fe_3Pt massif

La figure V.6 présente une mesure de magnétostriction effectuée par Kakeshita et al [11] sur un échantillon massif de Fe_3Pt . La mesure a été effectuée à très basse température ($T=4,2\text{K}$) afin de se trouver dans la phase martensite du matériau. On constate qu'il y a bien une déformation du matériau sous l'action d'un champ magnétique. On observe alors un comportement hystérétique de la déformation, qui atteint une valeur maximale de 0,5%. Cette valeur de déformation, bien que moindre que les valeurs annoncées pour d'autres AMMF tel que le NiMnGa , est tout de même 3 fois plus élevée que celle mesurée sur du Terfenol-D.

V.3.2) La croissance de films minces de Fe_3Pt

V.3.2.a) Présentation du bâti de pulvérisation et de la méthode du gradient

La technique utilisée pour le dépôt de films de Fe_3Pt , est la pulvérisation cathodique. Le bâti de pulvérisation ayant servi à cette étude est un équipement de marque Leybold, appartenant à l'équipe de Mr Pernaud. Les dépôts ont donc été effectués en collaboration avec Mr N. Tiercelin, Chargé de recherche dans cette équipe. Le bâti est équipé de 4 cathodes 6 pouces, et est piloté par automate.

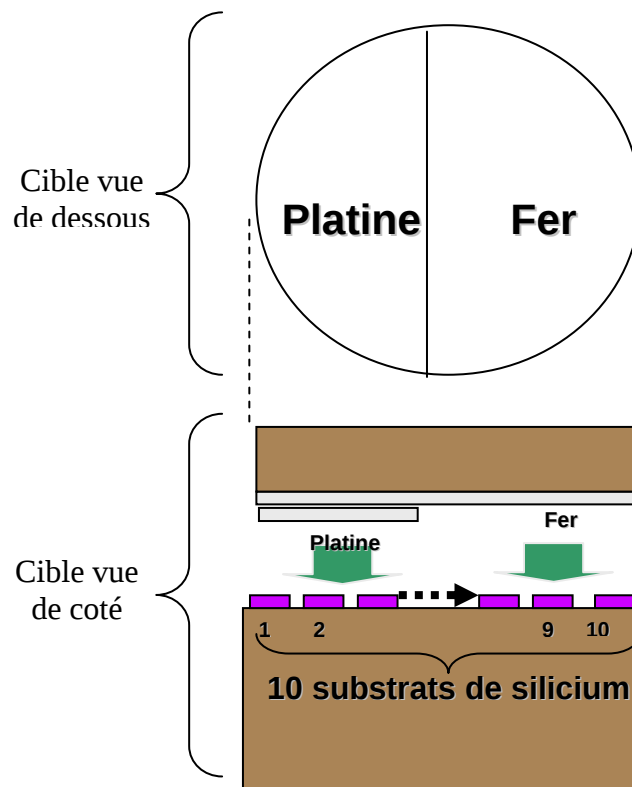


Figure V-7: Principe du dépôt d'un gradient de composition

Afin de faciliter la recherche d'un point de fonctionnement pour l'obtention d'un film stoechiométrique, nous avons utilisé la technique de dépôt par gradient, schématisée figure V.7. Le principe est le suivant : sur une cible métallique de fer, on vient coller à l'aide d'une colle époxy au carbone des morceaux de platine. Comme nous cherchons à obtenir la phase de Fe_3Pt pauvre en platine, nous n'avons recouvert qu'un tiers de la cible de fer avec des morceaux de platine. La cible est ensuite sablée afin d'enlever les résidus de colle éventuels, puis placée dans le bâti. Nous chargeons ensuite le bâti avec dix échantillons de silicium. Ces échantillons sont disposés de façon à ce qu'ils soient alignés et répartis équitablement sur le diamètre de la cible. Ils sont ensuite numérotés de 1 à 10.

Lors du dépôt, lorsque se crée un plasma entre la cible et le porte échantillon, les échantillons vont recevoir une quantité différente de fer ou de platine selon qu'ils sont placés vers la gauche ou vers la droite de la cible. Ainsi, si l'on se réfère au schéma de la figure V.7, l'échantillon numéroté 1, placé sur la gauche, sera très riche en fer et très pauvre en platine, alors que l'échantillon numéroté 10, placé sur la droite, sera très riche en platine et très pauvre en fer. Les échantillons numérotés de 2 à 8 auront, eux, une composition comprise entre celle de l'échantillon 1 et l'échantillon 10. On obtient ainsi un gradient de composition. En

analysant ces échantillons par diffraction X ou par EDS, il est possible de déterminer lequel a la composition recherchée.

V.3.2.b) Recherche du point de fonctionnement

Après une étude bibliographique, il est apparu que le substrat le plus couramment utilisé pour la croissance de films de FePt était le silicium [12], nous avons donc opté pour ce type de substrat. Nous cherchons à obtenir des films de Fe₃Pt, la composition du film que nous recherchons est alors : 25% de Pt et 75% de Fe. Nous avons donc appliqué la méthode du gradient décrite plus haut afin d'obtenir cette composition. La stoechiométrie des films étant obtenue en adaptant la composition de la cible, nous ne nous sommes pas attardés sur l'étude des paramètres de dépôt tels que la puissance et la pression de travail. Nous avons fixé les paramètres de dépôt comme suit :

<i>Puissance</i>	186W
<i>Pression de travail</i>	2.10-3mbar
<i>Distance cible substrat</i>	6cm
<i>Epaisseur des films</i>	700nm
<i>Temps de dépôt</i>	1h

Tableau V-2 : Paramètres de dépôt du Fe₃Pt

Ces paramètres ont été choisis car ils présentaient un compromis permettant d'obtenir des films d'une épaisseur suffisante pour les analyses structurales en un temps de dépôt raisonnable et sans entraîner de décollements. En effet, pour des pressions et des puissances hautes (typiquement $P_r > 5 \cdot 10^{-2}$ et $P > 700W$), les vitesses de dépôt étaient élevées et donc les films épais. Nous supposons que cette valeur d'épaisseur élevée était source de contraintes dans le film et cela se traduisait par des décollements systématiques des films.

Dix substrats de silicium de taille identique ($S=1cm^2$), ont ainsi été placés dans le bâti et ont subi un dépôt avec gradient de composition. Ils ont été analysés dans un premier temps par diffraction de rayon X afin de vérifier l'effet de la méthode du gradient sur les films. Les analyses présentées plus bas ont été réalisées dès la sortie du bâti, sans que les films n'aient subi de recuit.

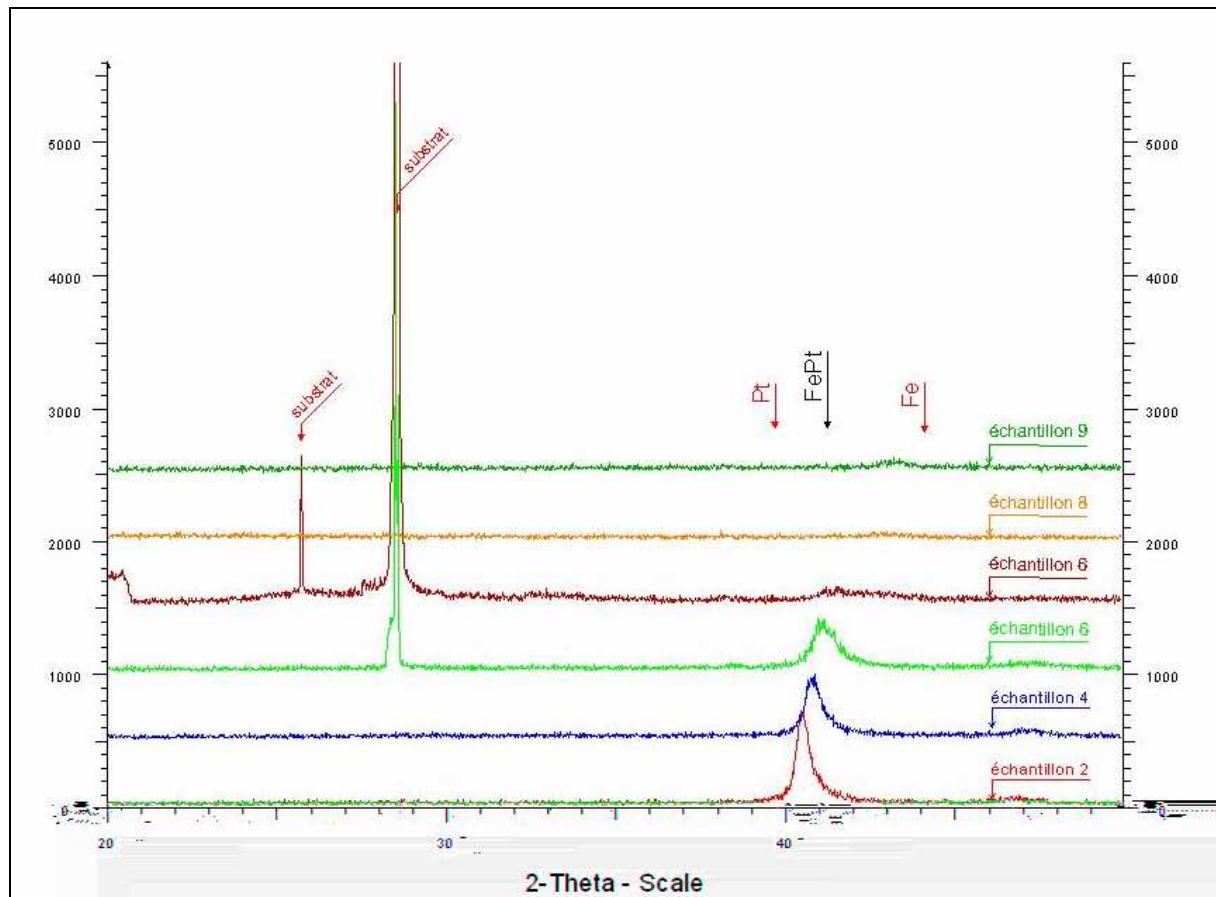


Figure V-8 : Diagramme de diffraction X de film mince de FePt après dépôt d'un gradient de composition

Sur la figure V.8, qui présente les analyses de diffraction X de 6 des 10 films minces de FePt, on constate tout d'abord que chaque échantillon présente une cristallisation différente. Ainsi l'échantillon n°2, placé du côté platine de la cible, présente un pic de diffraction à $40,5^\circ$, proche du pic de diffraction du platine (situé d'après les fiches JCPD à $39,9^\circ$). Les autres échantillons présentent, eux, des pics de diffraction s'éloignant de plus en plus du pic du platine, mais se rapprochant de celui du fer. Ce déplacement du pic de diffraction de la valeur $39,9^\circ$ vers des valeurs plus élevées est dû au fait que la maille du fer est plus petite que celle du platine, respectivement $a_{Fe} = 3,591\text{\AA}$ et $a_{Pt} = 3,923\text{\AA}$. Ainsi plus on introduit de fer dans l'alliage fer platine, plus le paramètre de maille mesuré diminue et donc le pic de diffraction se décale vers des valeurs plus élevées.

Le pic du Fe_3Pt que nous cherchons à obtenir se situe à $41,5^\circ$. Malheureusement plus les échantillons sont riches en fer moins les pics de diffraction sont visibles. Ceci est dû au fait que le platine cristallise facilement même sans recuit haute température alors que le fer, lui, ne présente pas de cristallisation sans recuit. Ainsi à partir de l'échantillon n°6 dont le pic se situe à $41,4^\circ$ il n'est plus possible de distinguer les pics de diffraction sans recuire les échantillons. Avant de recuire les échantillons, nous les avons analysés grâce à une sonde

EDS permettant de connaître précisément la composition de chaque film mince. Les résultats sont donnés figure V.9.

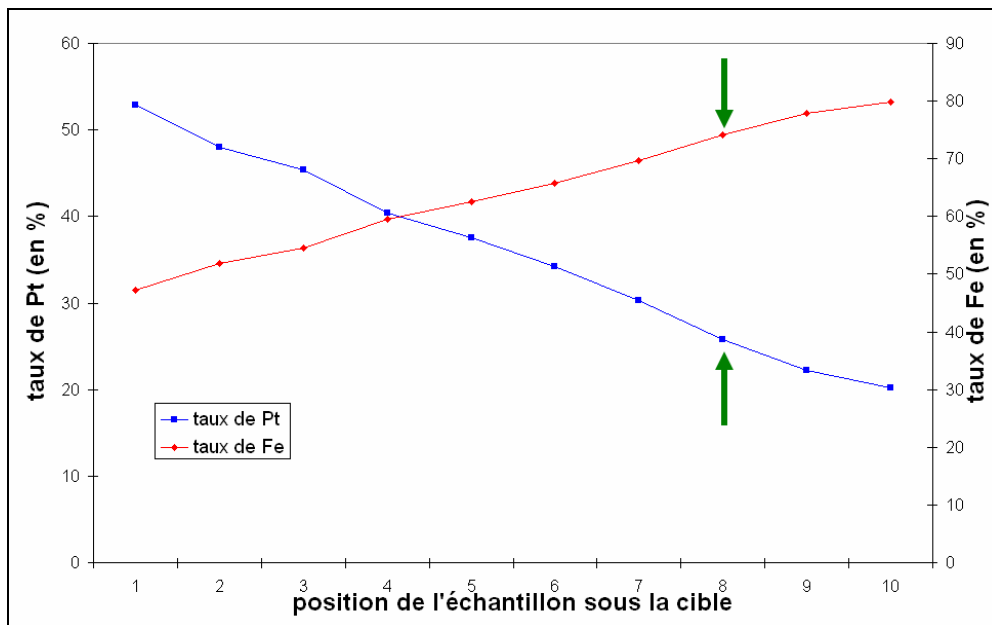


Figure V-9 : Analyse EDS des 10 films se FePt déposés par la méthode du gradient.

Ces mesures ont été réalisées au sein de l'IEMN. L'équipement utilisé est un MEB de la marque Siemens équipé d'une sonde EDS. On constate sur cette courbe que, comme nous l'avions prévu, le taux de fer augmente et le taux de platine diminue depuis l'échantillon n°1 situé sous le côté platine de la cible jusqu'à l'échantillon n°10 situé coté fer de la cible. En analysant ces résultats, il nous est maintenant possible de déterminer la position optimale sous la cible. L'échantillon possédant la composition la plus proche de la composition recherchée est l'échantillon n°8 avec 74,17% de Fe et 25,83% de Pt.

Cet échantillon stoechiométrique a été recuit à une température de 550°C sous vide. Par manque de temps, l'étude du recuit du Fe_3Pt n'a pas été menée, cette température a été choisie arbitrairement, en fonction des températures utilisées dans la bibliographie [13]

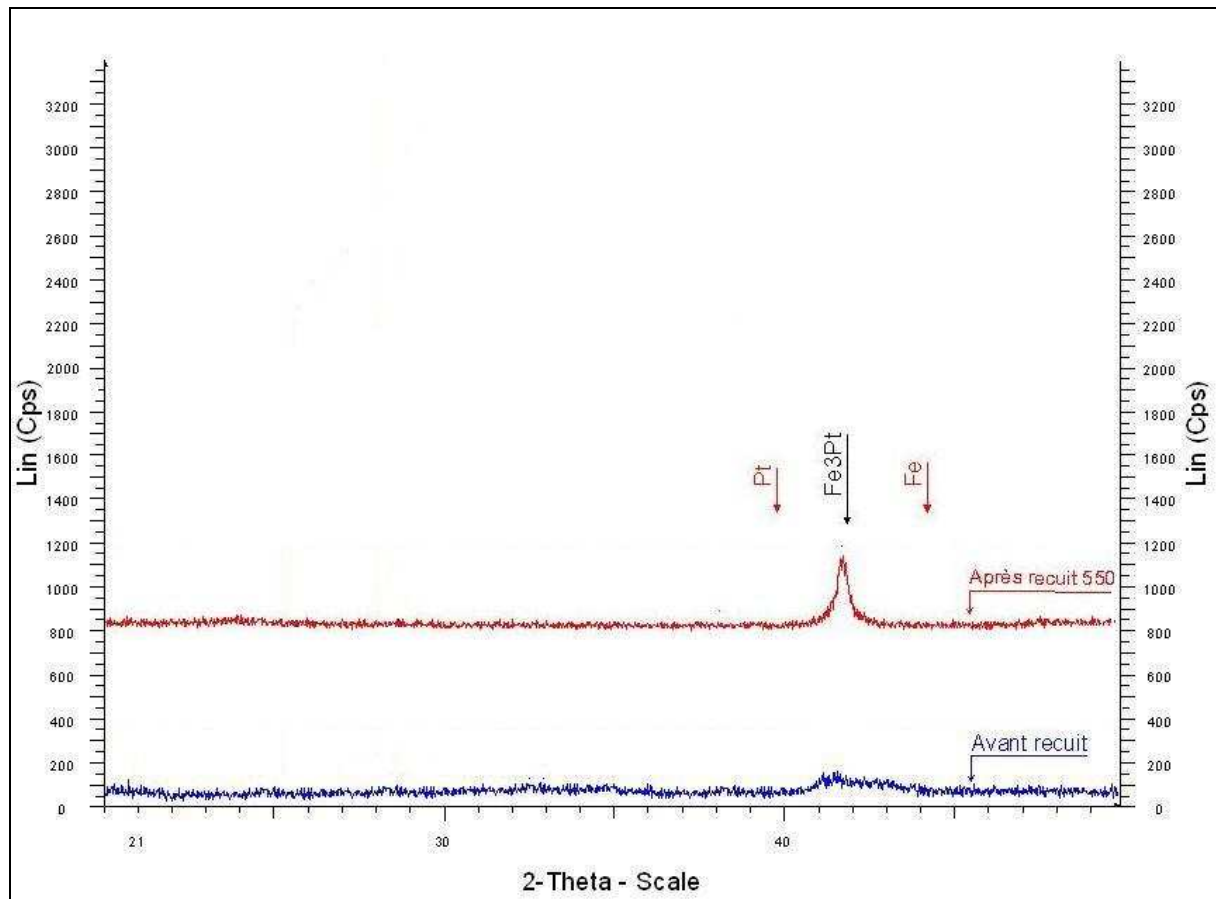


Figure V-10 : *Mesure de diffraction de rayon X d'un film de Fe₃Pt amorphe et recuit à 550°C*

La figure V-10 présente l'analyse par rayon X du film mince recuit à 550°C. On constate la présence d'un seul pic de diffraction situé à 41,5° qui est celui de Fe₃Pt. On observe également qu'après recuit la cristallisation du film est améliorée. Une étude plus approfondie du recuit permettrait d'optimiser ce résultat. Cependant, il apparaît que nous avons réussi à obtenir un film mince de Fe₃Pt cristallisé.

V.3.2.c) Qualification

La croissance du matériau ayant été optimisée, nous avons pu qualifier nos échantillons du point de vue des propriétés magnétiques. Une première mesure effectuée a été une mesure magnéto-optique. Cette mesure a été réalisée en collaboration avec Mr Tiercelin et Mr Klimov qui a mis au point la mesure. Le principe de la mesure est schématisé figure V-11.

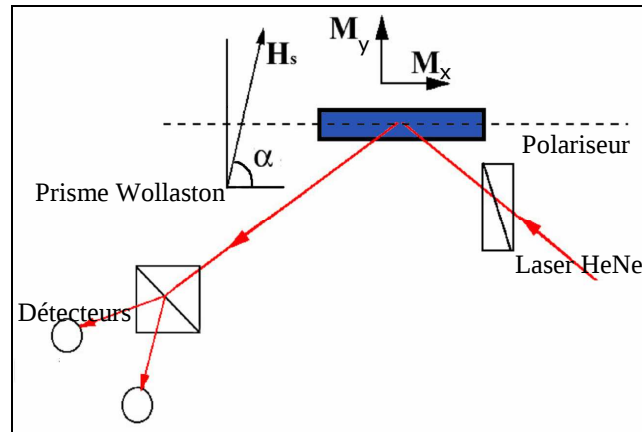


Figure V-11 : Principe de la mesure magnéto-optique

Cette mesure est basée sur l'utilisation de l'effet Kerr. L'échantillon recouvert d'un film ferromagnétique est placé au centre d'une bobine permettant l'application d'un champ magnétique H . Un laser hélium-néon vient se réfléchir sur l'échantillon, puis est divisé en deux en traversant un prisme Wollaston. Ces deux lasers viennent ensuite se réfléchir sur les détecteurs. Lorsque l'on applique un champ magnétique à l'échantillon, la réorientation des domaines magnétiques induit un changement de polarisation de la lumière du laser. A partir de ce changement de polarisation relevé par les détecteurs, il est possible de tracer un cycle d'hystérésis de magnétisation du matériau [14] à température ambiante. Le résultat obtenu sur nos films minces de Fe_3Pt est présenté figure V-12.

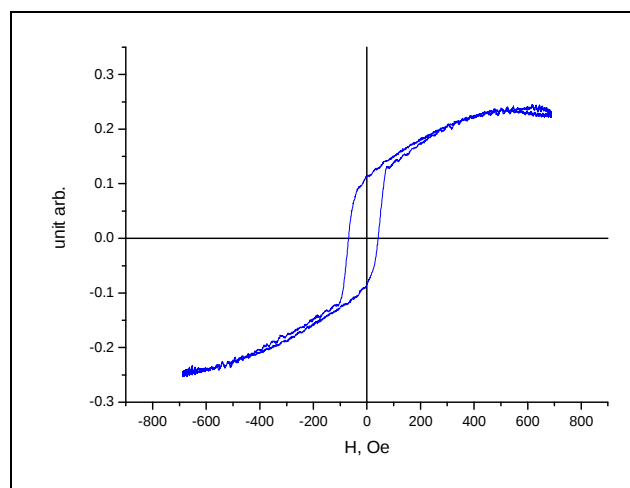


Figure V-12 : Cycle d'hystérésis de magnétisation mesuré sur un film mince de Fe_3Pt de 600nm, recuit à 750°C.

On constate que l'on obtient via l'analyse magnéto-optique un cycle d'hystérésis de magnétisation, c'est donc la confirmation que notre matériau possède un effet ferromagnétique. Il semble cependant que le cycle ne soit pas très large et donc que les

champs coercitifs soient faibles. Pour confirmer cette tendance, une mesure par VSM (vibrating sample magnetometry) a été effectuée. Cet équipement est équipé d'électroaimants puissants qui permettent de générer des champs magnétiques pouvant saturer l'échantillon. De plus, ce moyen de mesure permet également de mesurer l'évolution de la magnétisation en fonction de la température et ceci entre 75 et 600K.

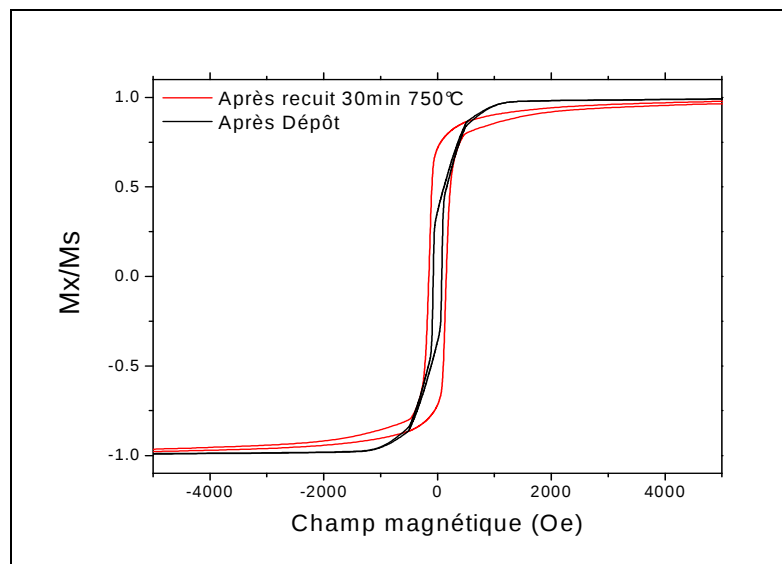


Figure V-13 : Cycle d'hystérésis de la magnétisation mesuré par VSM sur Un film mince de Fe_3Pt avant et après recuit à 750°C .

La figure V-13 présente les cycles d'hystérésis de magnétisation mesurés sur un film d'hystérésis de Fe_3Pt de 600nm d'épaisseur, avant et après recuit de cristallisation à 750°C . On constate tout d'abord que le recuit de cristallisation permet un élargissement du cycle d'hystérésis avec des valeurs de champ coercitifs passant de 59Oe à 184Oe. Ces valeurs de champs coercitifs sont bien moindres que celles que l'on obtient avec des films de $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ ($H_c \# 10\text{kOe}$) particulièrement utilisés pour l'élaboration de mémoire magnétique. Dans notre cas notre matériau sera donc qualifié de doux. Ensuite, on observe que le cycle est cette fois parfaitement saturé, ce qui nous permet de remarquer que celui-ci a une forme très carrée, caractéristique des matériaux ferromagnétiques.

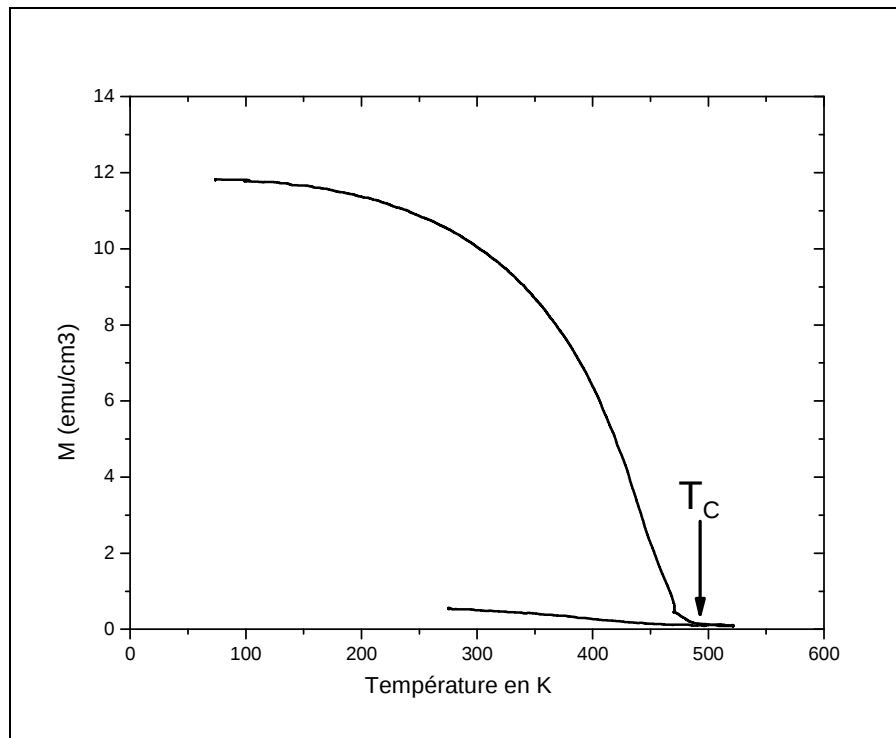


Figure V-14 : Magnétisation mesurée par VSM sur un film mince de Fe_3Pt recuit à 750°C en fonction de la température.

Sur la figure V-14, on peut observer l'évolution de la magnétisation d'un film mince de Fe_3Pt de 600nm d'épaisseur recuit à 750°C . Ce type de mesure permet notamment de déterminer les températures de transition de phase martensite (T_m) et de Curie (T_c). La température de Curie est la température au-dessus de laquelle les moments magnétiques des différents domaines sont nuls, ce qui se traduit par une magnétisation nulle. Dans notre cas, cette température peut être évaluée à 485K [10]. La température de transformation martensite se traduit, elle, par un saut sur la courbe de magnétisation faisant passer celle-ci d'une valeur proche de zéro à une valeur plus élevée. Ce saut n'apparaît pas sur notre courbe. Cependant nous sommes limités en ce qui concerne la température basse (77K). Il semblerait donc que nos films de Fe_3Pt soient en phase martensite à des températures plus basses que 77K tout comme pour les matériaux massifs (cf. § V.2.1).

Le fait que la phase martensite se situe à des températures si basses, nous a obligé à mettre au point une méthode de qualification de la magnétostriction à très basse température en ajoutant une chambre, sous vide et refroidie, à notre interféromètre. Cependant nous n'avons pu terminer la mise au point de cet équipement et la mesure de magnétostriction n'a pas pu être effectuée dans le cadre de cette étude.

V.3.3) Synthèse

Dans cette partie du cinquième chapitre traitant du matériau Fe_3Pt , nous avons tout d'abord décrit les propriétés de ce matériau puis présenté la méthode du dépôt par pulvérisation cathodique d'un gradient de composition. Cette méthode, alliée à des mesures de diffraction X et EDS, nous a permis d'obtenir des films de la composition que nous désirions (75% de fer et de 25% de platine). Une étude du recuit nous a permis d'optimiser la cristallisation de notre matériau. Une qualification des propriétés magnétiques, nous a permis de déduire que notre matériau avait bien un comportement ferromagnétique. Malheureusement nous n'avons pas pu finir de mettre au point une chambre très basse température adaptable sur un interféromètre optique permettant de mesurer les propriétés magnétostrictives de notre matériau. Dans la suite de ce chapitre nous présenterons les travaux effectués sur l'autre type d'AMMF sur lequel nous avons travaillé, le NiMnGa .

V.4) Le NiMnGa

Le NiMnGa est l'alliage magnétique à mémoire de forme le plus utilisé à ce jour, car c'est celui qui semble présenter les meilleures propriétés de déformation (typiquement 9%). Il est d'ailleurs déjà commercialisé sous sa forme massive par une société finlandaise qui l'utilise pour la réalisation d'actionneurs tels que des interrupteurs, des valves ou encore des pompes [15]. De nombreuses études sont menées pour parvenir à mettre en évidence l'effet mémoire de forme magnétique sur des matériaux réalisés sous forme de couches minces. A notre connaissance, à ce jour seul l'effet mémoire de forme par actionnement thermique a été démontré, mais aucune équipe n'a encore pu observer une déformation par pilotage magnétique sur des films minces clampés déposés sur un substrat.

Le bâti de dépôt consacré à la croissance de ce type de matériau n'ayant été mis en service que dans les derniers mois de cette thèse, nous n'avons pu mener notre étude à son terme. Dans cette partie, nous présenterons donc le matériau ainsi que les premiers résultats que nous avons obtenus en ce qui concerne la recherche de croissance de films de NiMnGa .

V.4.1) Présentation du matériau et du type de dépôt

L'alliage ternaire NiMnGa est donc un matériau magnétique à mémoire de forme. Comme pour le FePt, il présente une phase austénite de haute symétrie et une phase martensite de plus basse symétrie. Des mesures par DSC (differential scanning calorimetry), ont permis de déterminer la gamme de température de transformation martensite du NiMnGa allant de 160K à 620K. Cette température est très sensible à la composition du matériau et peut varier de 50K pour une variation de composition de 1% [16,17,18,19,20]. La température de Curie de ce matériau varie également avec la composition mais y est moins sensible. Elle se situe entre 320 et 380K. Le matériau étant relativement nouveau, nous n'avons pas trouvé d'auteurs donnant le diagramme de phase du NiMnGa. Il apparaît que la composition la plus usitée, en ce qui concerne les matériaux massifs, est la composition Ni_2MnGa . Cependant, étant donné qu'aucun auteur n'a mesuré d'effet mémoire de forme magnétique sur des films minces de cette composition, on trouve dans la littérature diverses compositions. A notre connaissance, aucune composition optimale n'a encore été mise en évidence.

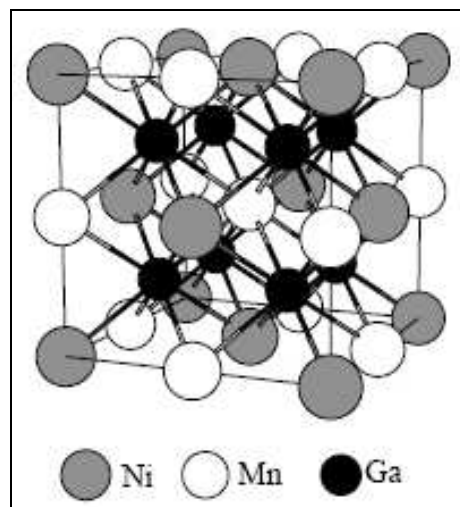


Figure V-15 : Maille du NiMnGa en phase austénite cubique $L1_2$

La phase austénite de haute température $L1_2$ est cubique, elle est représentée figure V-15. Son paramètre de maille est de $a_{L12}=5,42\text{\AA}$. Ce qui fait du silicium ($a_{\text{Si}}=5,43\text{\AA}$) un substrat potentiellement intéressant pour la croissance de cet AMMF. En ce qui concerne la phase martensite, 3 différentes structures peuvent être observées. Deux présentent une symétrie de type tétragonal et une de type orthorhombique. Lors de la transformation martensite, il apparaît une réorganisation particulière des plans atomiques. Ainsi le plan (110) montre une modulation périodique tous les 5 plans atomiques dans la direction [110], la structure est donc nommée 5M. [21].

L'autre structure tétragonale est appelée « non-modulée » (NM) car elle ne présente aucune modulation des plans atomiques. Enfin la structure orthorhombique présente, elle, une modulation tous les 7 plans atomiques et est donc appelée 7M. L'apparition des différentes structures dépend de la composition du NiMnGa, mais l'ordre dans lequel elles apparaissent, lors du refroidissement du film, est toujours le même : tout d'abord vient la structure NM puis la structure 7M et enfin la 5M.

Certains auteurs ont calculé, à partir du rapport des paramètres de maille, la déformation maximale que peut atteindre chacune des différentes structures martensites. Elle est de 6% pour la 5M, 10% pour la 7M et plus de 20% pour le NM. A ce jour, ces déformations limites ont été atteintes pour des matériaux massifs, en ce qui concerne les phases 5M et 7M, mais à notre connaissance aucune équipe n'est parvenue à mesurer une déformation sur la structure de type NM [22, 23, 24].

V.4.2) Introduction à la croissance de NiMnGa

Les dépôts de NiMnGa ont été réalisés dans un bâti de l'équipe MIMM de marque Plassys, équipé de 3 cibles 3 pouces indépendantes ainsi que d'un cluster de 3 cibles 3 pouces orientables. Ces trois cibles orientables, sont alimentées par 3 générateurs indépendants, ce qui permet la réalisation de dépôt par co-pulvérisation. Il nous était impossible de réaliser les cibles nous mêmes, l'expérience du MIMM en terme de fabrication de cibles est basée essentiellement la fabrication de cibles d'oxydes. Il nous a été également impossible d'utiliser la méthode de dépôt de gradient car la manipulation du gallium est rendue très délicate du fait de l'apparition de son point de fusion à 28°C. Nous nous sommes donc procurés des cibles commerciales de différentes compositions : $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.33}\text{Ga}_{0.17}$, et $\text{NiMn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$. Ces compositions ont été choisies en fonction des résultats présentés dans la bibliographie [25], cependant il apparaît qu'aucune composition optimale n'a encore été découverte. Il est important de remarquer qu'il a été très difficile de trouver un fournisseur de cibles de NiMnGa et en particulier avec une forte teneur en Ga. Nous avons également fait l'acquisition d'une cible de Mn et une cible d'alliage NiGa en vue de futurs dépôts par co-pulvérisation. Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre, ont été obtenus avec la cible de composition $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.33}\text{Ga}_{0.17}$. Pour le reste de ce chapitre, la notation NiMnGa correspondra donc à cette composition de cible. L'étude de la croissance du matériau avec les autres compositions n'a pas encore été abordée et fera l'objet d'une prochaine étude.

V.4.2.a) Les paramètres de dépôt et de recuit

Pour tenter d'obtenir des films de NiMnGa de différentes compositions, nous ne disposons pas d'une grande marge de manœuvre sur la composition des cibles. En effet, il nous était nécessaire d'acheter une nouvelle cible pour chaque nouvelle composition à tester. Nous avons alors étudié l'influence de la puissance sur la composition des films.

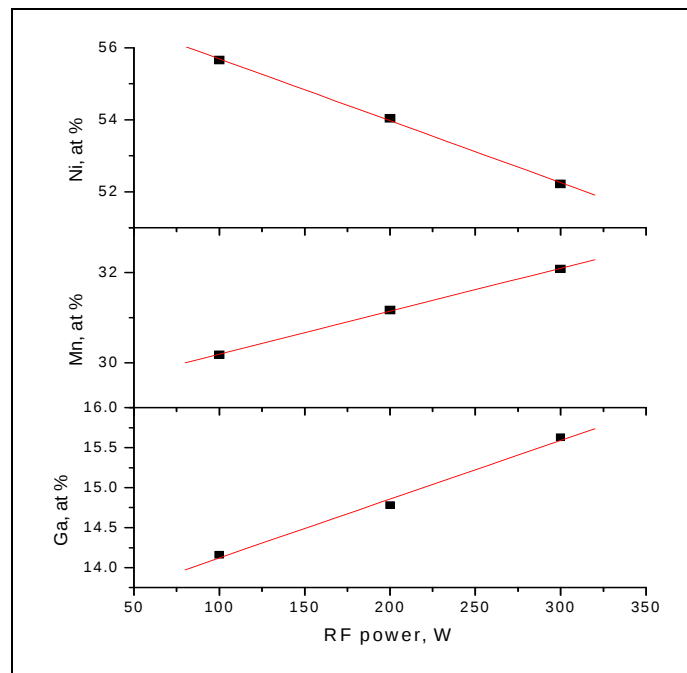


Figure V-16 : Influence de la puissance de dépôt sur la composition des films minces de NiMnGa.

La figure V-16 présente les résultats d'analyse EDS de 3 échantillons de NiMnGa déposés à 3 puissances différentes. On constate tout d'abord que la composition des films à la fin du dépôt reste proche de celle de la cible. Cependant il apparaît que la puissance a bien une influence sur la composition des films. Une augmentation de la puissance de dépôt entraîne une augmentation du pourcentage de Ga et de Mn dans le film et une baisse du Ni. Ce résultat est intéressant, car il apparaît que nous pourrions ajuster la composition de nos films (dans des proportions de 2 ou 3%) en jouant sur la puissance de dépôt.

Une analyse EDS a également été effectuée sur des échantillons avant et après recuit afin de déterminer si certains des éléments de notre matériau s'évaporaient durant le recuit. Les résultats sont présentés dans le tableau V.3 :

	Ni, % atm	Mn, % atm	Ga, % atm
NiMnGa non recuit	55.66	30.18	14.16
NiMnGa recuit 600°C	55.61	30.69	13.70

Tableau V-3 : Influence du recuit sur la composition des films

La température du recuit effectué est de 600°C sous vide. L'étude du recuit du NiMnGa n'ayant pas encore été menée, la température de 600°C a été choisie arbitrairement, en fonction des températures utilisées dans la bibliographie [26]. Les conditions pour ce dépôt étaient : puissance $P=100\text{w}$, pression de travail : $P_r=10\text{mTorr}$, dépôt à température ambiante. Le film obtenu a une épaisseur de $3\mu\text{m}$ pour un temps de dépôt de 2h30. Le composant le plus volatile semble être le gallium, cependant on constate que la composition des films varie très peu avant et après recuit.

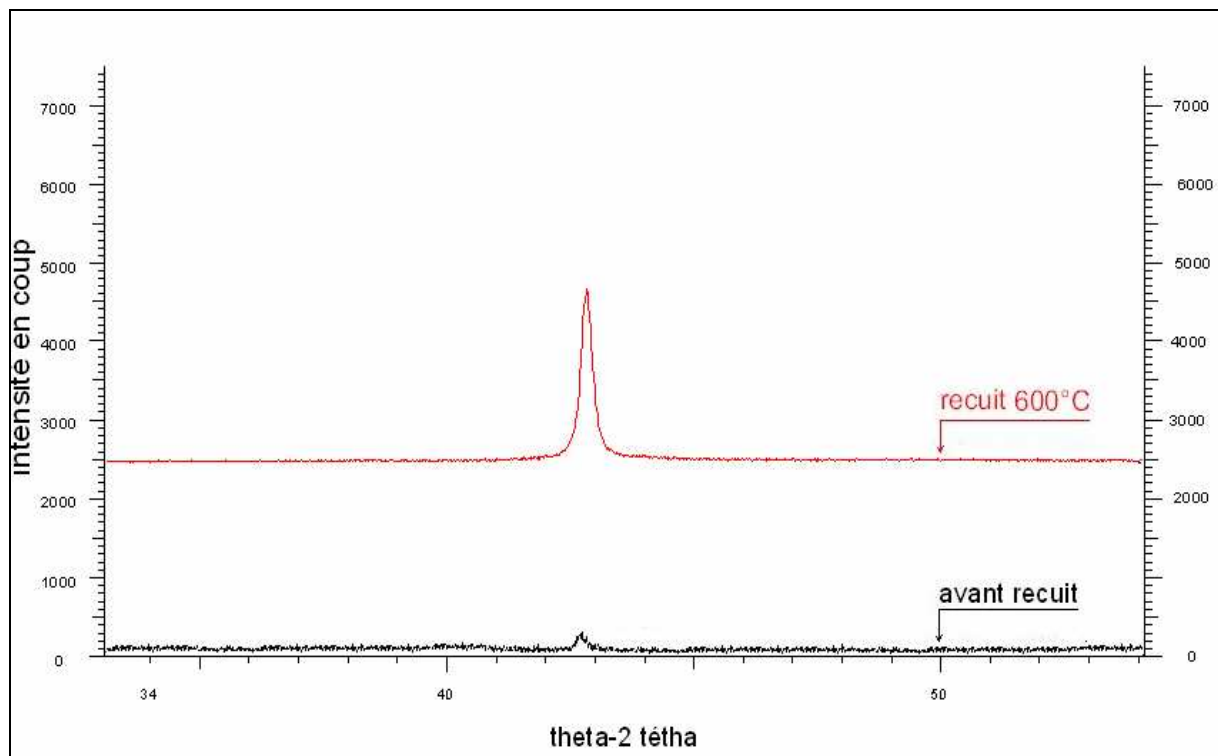


Figure V-17 : Diagramme de diffraction X d'un film de NiMnGa avant et après recuit.

La figure V-17 présente l'analyse par rayon X du film mince recuit à 600°C dont les mesures EDS sont présentées plus haut. On constate la présence d'un seul pic de diffraction situé à $42,8^\circ$. La seule composition du NiMnGa qui est recensée dans les fiches JCPDS est la composition Ni_2MnGa . Elle donne un pic de diffraction à $43,5^\circ$ pour l'orientation [220]. Notre échantillon présente donc un pic dont l'angle est inférieur à celui de la composition Ni_2MnGa [220]. Cette différence est due à la différence de composition entre notre film ($\text{Ni}_{55,6}\text{Mn}_{30,7}\text{Ga}_{13,7}$) et les films de composition Ni_2MnGa . On observe également qu'après recuit à 600°C la cristallisation du film est améliorée. Une étude plus approfondie du recuit permettrait d'optimiser ce résultat.

V.4.2.b) Premières mesures magnétiques

Quelques mesures VSM ont été effectuées sur les films de NiMnGa afin de déterminer si ceux-ci ont un comportement ferromagnétique. Ces mesures ont été effectuées, tout comme pour le Fe₃Pt, grâce à un VSM.

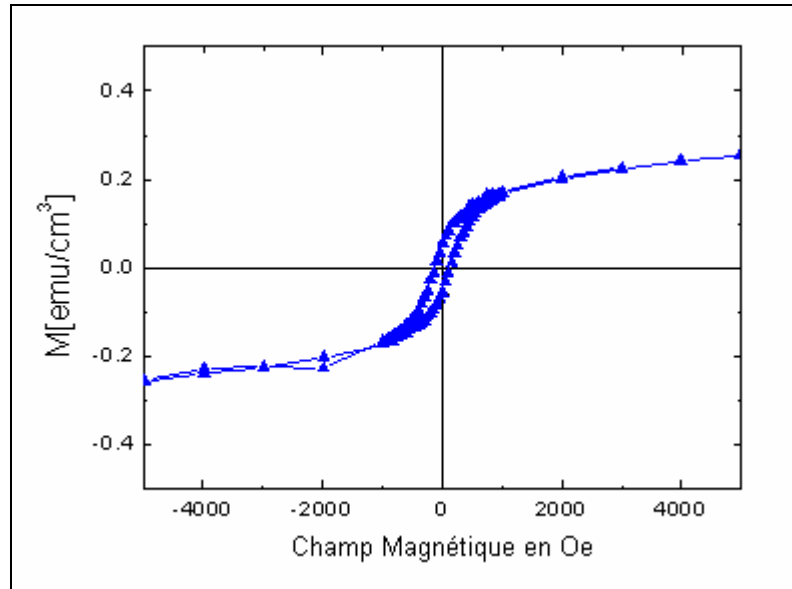


Figure V-18 : Cycle d'hystérésis de magnétisation mesure par VSM d'un film mince de NiMnGa

Cette figure présente l'analyse VSM d'un film de NiMnGa de $3\mu\text{m}$ recuit à 600°C . On observe bien un hystérésis de la magnétisation M en fonction du champ magnétique appliqué H , signe que notre matériau présente un comportement ferromagnétique. Les champs coercitifs sont de l'ordre de 200Oe et la magnétisation sature pour un champ appliqué de 4000Oe . La magnétisation maximum est, elle, de $M_{\text{max}}=0.28\text{emu}/\text{cm}^3$. Ces valeurs sont plus faibles que celles que l'on relève dans la littérature [27, 28].

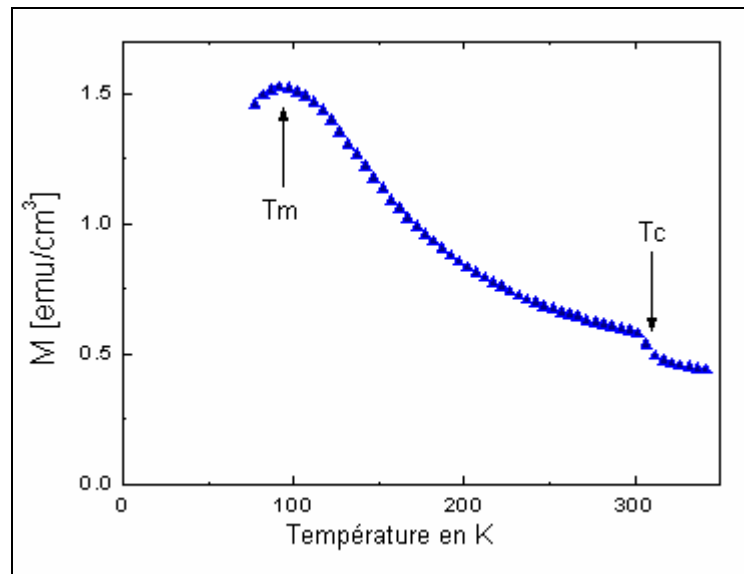


Figure V-19 : Magnétisation d'un film de NiMnGa en fonction de la température

La figure V-19 donne l'évolution de la magnétisation d'un film de NiMnGa de $3\mu\text{m}$ en fonction de la température. On relève sur cette courbe deux discontinuités. La diminution abrupte de la magnétisation à 322K est due au fait que nous atteignons la température de Curie de notre matériau. Cette température est très proche de la température ambiante ce qui explique les faibles valeurs de magnétisation relevées sur le cycle d'hystérésis présenté plus haut. Le second épaulement situé à 100K pourrait être le signe d'un passage d'une phase austénite vers une phase martensite [29]. La température de transition de phase peut alors être estimée à $T_m=100\text{K}$. Pour pouvoir relever un effet magnétostrictif sur nos films, il est donc nécessaire de translater vers de plus hautes températures T_m et T_c , afin que nos films soient en phase martensite à température ambiante. Ceci est possible, comme expliqué § V.3.1, en adaptant la composition de notre matériau.

V.4.3) Synthèse

Dans cette partie du cinquième chapitre traitant des films de NiMnGa, nous avons décrit cet AMMF, puis présenté ce que nous pourrions qualifier d'étude préliminaire de sa croissance sous forme de films minces. Nous avons ainsi pu donner quelques pistes intéressantes pour une étude plus approfondie de ce matériau, comme par exemple l'utilisation de la puissance de dépôt pour ajuster la composition du matériau. Une analyse EDS couplée à des mesures par rayon X montre une conservation de la composition des films ainsi qu'une cristallisation proche de l'orientation [220] du Ni_2MnGa . Enfin des mesures de magnétisation ont montré un fonctionnement ferromagnétique de nos films. Cependant grâce

à une analyse en fonction de la température, nous avons pu conclure qu'une adaptation de la composition de notre matériau sera nécessaire afin que notre AMMF soit dans sa phase martensite à température ambiante.

V.5) Conclusion

Dans ce cinquième chapitre nous avons abordé la croissance d'un nouveau type de matériau intelligent, les alliages magnétiques à mémoire de forme. Nous avons présenté le principe de fonctionnement de ces matériaux. Nous avons, dans un premier temps, étudié la croissance de films de Fe_3Pt et nous sommes parvenus à obtenir un matériau présentant un effet ferromagnétique. Ce matériau ne présentant pas de phase martensite à température ambiante nous n'avons pas pu mesurer de déformation sous l'effet d'un champ magnétique. Cependant l'étude du Fe_3Pt nous a permis de nous familiariser avec le domaine nouveau des alliages magnétiques à mémoire de forme, et nous avons alors pu mettre à profit l'expérience acquise lors de cette étude dans l'élaboration d'un autre matériau, le NiMnGa .

Dans un second temps nous avons décrit les diverses propriétés de l'AMMF NiMnGa . Une étude préliminaire a permis de réaliser des films de NiMnGa cristallisés et présentant des propriétés ferromagnétiques. Les méthodes de mesure mises en place lors de l'étude de Fe_3Pt tel que l'analyse par VSM, nous ont permis de déduire que nous devons faire varier la composition du NiMnGa afin que celui-ci présente une température de transition de phase plus élevée.

Dans le cadre de notre application d'actionneur pour la contrôle santé, les potentialités de déformation et d'actionnement du NiMnGa sont donc des plus intéressantes. Une étude plus approfondie de la croissance de ce matériau reste cependant nécessaire afin de pouvoir obtenir un matériau présentant des propriétés optimales dans la gamme de température d'utilisation de nos actionneurs. Il est important de noter que dans l'hypothèse d'une utilisation future de ce matériau, une étude de la commande par champ magnétique sera nécessaire. En effet, générer des champs magnétiques permettant l'actionnement de ce type de matériau, via des bobines intégrables à notre design d'actionneur peut être l'objet d'une étude à part entière.

Bibliographie

- [1] **GIRAUD F.**, *Matériau électroactifs : Propriétés et utilisations*, available on web : <http://frederic.giraud.polytech-reseau.net/pages/pages/docs/matelectro.pdf>
- [2] **ENKOVAARA J., AYUELA A., ZAYAK A.T., ENTEL P., NORDSTRÖM L., DUBE M., JALKANEN J., IMPOLA J., NIEMINEN R.M.**, *Magnetically driven shape memory alloys*, *Materials Science and Engineering A*, 378, 52–60, 2004.
- [3] **WINZEK B., SCHMITZ S., RUMPF H., STERZL T., HASSDORF R., THIENHAUS S., FEYDT J., MOSKE M., QUANDT E.**, *Recent developments in shape memory thin film technology*, *Materials Science and Engineering A*, 378, 40–46, 2004.
- [4] **JAMES R.D., WUTTIG M.**, *Philos. Mag.*, A 77, p.1273, 1998.
- [5] **KAKESHITA T., TAKEUCHI T., FUKUDA T., TSUJIGUCHI M., SABURI T., OSHIMA R., MUTO M.**, *Giant magnetostriction in an ordered Fe₃Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*, *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 10, 2000.
- [6] **WUTTIG M., LI J., CRACIUNESCU C.**, *Scripta Mater.*, vol. 44, p. 2393, 2001.
- [7] **SOZINOV A., LIKHACHEV A.A., LANSKA N., ULLAKKO K.**, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. n°80, p1746, 2002.
- [8] **MURRAY S.J., MARIONI M., ALLEN S.M., O'HANDLEY R.C., LOGRASSO T.A.**, *Appl. Phys. Lett.*, vol n° 77, p886, 2000.
- [9] **OHTSUKA M., SANADA1 M., MATSUMOTO M., ITAGAKI K.**, *Magnetic-field induced shape memory effect in Ni₂MnGa sputtered films*, *Materials Science and Engineering A* 378, pp.377–383, 2004.

[10] **DAHMANE Y.**, *Elaboration et propriétés de nano-fils de CoPt et FePt électro-déposés*, Thèse physique, Grenoble I, 2007.

[11] **KAKESHITA T., TAKEUCHI T., FUKUDA T., TSUJIGUCHI M., SABURI T., OSHIMA R., MUTO M.**, *Giant magnetostriction in an ordered Fe₃Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*, Applied Physics Letters, vol. 77, n° 10, 2000

[12] **WIERMAN K.W., PLATT C.L., HOWARD J.K.**, *Impact of stoichiometry on L10 ordering in FePt and FePtCu thin films*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, n°278 pp.214–217, 2004.

[13] **CAO J.W., CAI J., LIU Y., YANG Z.**, *Preparation of (0 0 1) oriented L10 phase FePt thin films by alternate sputtering*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, web resource, 2005.

[14] **KLIMOV A., TIERCELIN N., PREOBRAZHENSKY V., AND PERNOD P.**, *Inhomogeneous Spin Reorientation Transition (SRT) in Giant Magnetostrictive TbCo₂/FeCo Multilayers*, IEEE Transaction on Magnetics, Vol.42, n° 10, 2006.

[15] **ADAPTMAT**, site de la société : www.adaptamat.com

[16] **GLAVATSKA N., GLAVATSKY I., MOGILNY G., GAVRILJUK V.**, *Magneto-thermal shape memory effect in Ni–Mn–Ga*, Appl. Phys.Lett. 80 p3533, 2002.

[17] **KOKORIN V.V., WUTTIG M.**, *Magnetostriction in ferromagnetic shape memory alloys*, J. Magn. Magn. Mater. 234 p.25, 2001.

[18] **MAÑOSA L., GONZÁLEZ-COMAS A., OBRADÓ A.P.E., CHERNENKO V., KOKORIN A.E.C.V.V.**, *Anomalies related to the TA₂-phonon-mode condensation in the Heusler Ni₂MnGa alloy*, Phys. Rev. B 55 p.11068, 1997.

[19] **KOKORIN V.V., MARTYNOV V.V., V. A. CHERNENKO**, *Stress - induced martensitic transformations in Ni₂MnGa*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 26, Issue 2 p.175, 1992.

- [20] PONS J., CHERNENKO V.A., SANTAMARTA R., CESARI E., *Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys*, Acta Mater. 48 p.3027, 2000.
- [21] ZASIMCHUK I.K., KOKORIN V.V., MARTYNOV V.V., TKACHENKO A.V., CHERNENKO V.A., Phys. Met. Metall. 69 p.104, 1990.
- [22] MURRAY S.J., MARIONI M., ALLEN S.M., O'HANDLEY R.C., LOGRASSO T.A., *6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga*, Appl. Phys. Lett. 77 p.886, 2000.
- [23] HECZKO O., SOZINOV A., ULLAKKO K., *Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy*, IEEE Trans. Magn., Vol.36 p.3266, 2000.
- [24] SOZINOV A., LIKHACHEV A.A., LANSKA N., ULLAKKO K., *Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase*, Appl. Phys. Lett., Vol.80 , p.1746, 2002.
- [25] OHTSUKA M., SANADA1 M., MATSUMOTO M., ITAGAKI K., *Magnetic-field induced shape memory effect in Ni₂MnGa sputtered films*, Science and Engineering A 378 (2004) 377–383, 2003.
- [26] PATIL S. I., DENG TAN, LOFLAND S. E., M. BHAGAT S., *Ferromagnetic resonance in Ni–Mn–Ga films*, Applied Physics Letters, Vol.81, Num. 7, pp.1279-1281, 2002.
- [27] ZHU T.J., LU L., LAI M.O. AND DING J., *Growth and magnetic properties of NiMnGa thin films prepared by pulsed laser ablation*, Smart Mater. Struct., n°14, pp.293–296 2005.
- [28] DONG J. W., CHEN L. C., AND PALMSTRØM C. J., JAMES R. D., MCKERNAN S., *Molecular beam epitaxy growth of ferromagnetic single crystal (001) Ni₂MnGa on (001) GaAs*, Applied physic letters, Vol. 75, n° 10, 1999.

[29] TELLO P. G., CASTANO F. J., O'HANDLEY R. C., AND ALLEN S. M., ESTEVE M., CASTANO F., *Ni–Mn–Ga thin films produced by pulsed laser deposition*, Journal of Applied Physics, Vol.91, pp. 8234-8237, 2002.

Conclusion générale

Notre recherche a porté sur la réalisation d'actionneurs de forte puissance pour le contrôle santé de structures dans l'aéronautique et plus particulièrement de radôme d'avion. Nous nous sommes basés sur une précédente étude confirmant la possibilité d'augmenter la densité de puissance disponible au niveau de ces actionneurs en utilisant des actionneurs multicouches constitués d'un empilement de films minces « intelligents ».

Notre travail avait pour premier objectif d'améliorer la qualité cristalline des films minces de PZT et de PMNT afin d'accroître leurs propriétés électriques et surtout piézoélectriques. Notre second objectif était de comparer ces deux matériaux afin de déterminer lequel est le plus adapté à la réalisation d'actionneurs multicouches. Enfin notre troisième objectif était de mettre en évidence les potentialités et de nous initier à la croissance d'un nouveau type de matériau : les alliages magnétiques à mémoire de forme.

Alors que les dépôts de films de PZT par pulvérisation cathodique étaient classiquement réalisés sur des électrodes de platine, nous avons fait croître ces films sur des électrodes inférieures de LNO. Nous avons également utilisé ce matériau pour la réalisation des électrodes supérieures. L'utilisation du LNO par rapport au Pt se traduit par un changement d'orientation du réseau cristallin de la direction (111) à la direction (100) favorable à une augmentation des propriétés piézoélectriques. Afin d'améliorer les propriétés du PMNT, nous avons tenté d'obtenir des films texturés via une croissance in situ du matériau sur une structure Si/SiO₂/TiO_x/Pt. Cependant des problèmes de reproductibilité dus à la dilatation des cibles nous ont empêchés de poursuivre nos investigations dans cette voie. Nous sommes donc revenus à des « dépôts à froid + recuits » mais cette fois sur une structure SrTiO₃/LNO. Faire croître nos films sur un substrat mono-cristallin nous a permis d'obtenir à la fois une électrode inférieure de LNO et un film de PMNT épitaxiés dans la direction (100).

Une fois ces améliorations de la qualité cristalline du matériau obtenues, il nous a été nécessaire pour notre application relative aux actionneurs de déterminer les coefficients piézoélectriques des films minces. Nous avons alors mis en place un banc de mesure par interférométrie optique. Après un travail d'instrumentalisation, d'automatisation et de mise en place de protocoles expérimentaux, il a été possible de déterminer les coefficients piézoélectriques d_{33eff} et d_{31eff} , mais également d'estimer le module d'Young et le coefficient e_{31eff} de nos films.

Ces films ont ensuite été qualifiés électriquement (polarisation, permittivité), et piézoélectriquement. Il est tout d'abord apparu que l'utilisation du LNO plutôt que du Pt pour la réalisation des électrodes inférieures des films de PZT entraînait une amélioration des propriétés et notamment des coefficients piézoélectriques qui ont tous augmentés de plus de 30%. Une étude menée parallèlement à la notre a montré que l'utilisation du LNO permettait d'obtenir des films de PMNT possédant également des propriétés diélectriques et piézoélectriques accrues. Nous avons alors pu comparer les deux matériaux dans leur configuration optimale, c'est-à-dire muni d'électrodes (inférieures et supérieures) de LNO. Il est apparu que les propriétés de ces matériaux étaient très proches avec un léger avantage pour le PMNT qui possède des coefficients piézoélectriques transverses plus élevés. Des études plus approfondies et systématiques restent cependant nécessaires pour confirmer cette légère supériorité du PMN-PT sur le PZT. A ceci s'ajoute un comportement moins hystérétique du PMNT qui fait donc de ce matériau un alliage de choix pour les applications visées dans ce travail. Cependant les meilleures propriétés diélectriques et piézoélectriques ont été obtenues sur les films de PMNT épitaxiés déposés sur substrat de STO et avec des électrodes de LNO, avec notamment un gain au niveau du coefficient $d_{33\text{eff}}$ de l'ordre de 70%. Ce qui rend le PMNT déposé sur STO/LNO le meilleur candidat à la réalisation d'actionneurs couches minces pour le contrôle santé.

Dans la dernière partie de cette thèse, nous avons abordé la croissance d'un nouveau type de matériau intelligent : les alliages magnétiques à mémoire de forme. Nous avons présenté le principe de fonctionnement de ces matériaux et commencé à mettre en place un protocole de croissance par pulvérisation cathodique de deux de ces alliages : le Fe_3Pt et le NiMnGa . Dans le cas de Fe_3Pt , nous sommes parvenus à obtenir un matériau présentant un effet ferromagnétique. Cependant, ce matériau ne présentant pas de phase martensite à température ambiante nous n'avons pas mesuré de déformation sous l'effet d'un champ magnétique. En ce qui concerne le NiMnGa , une étude préliminaire a permis de réaliser des films cristallisés et présentant des propriétés ferromagnétiques. Nos travaux restent à approfondir principalement en ce qui concerne la composition des films afin qu'ils présentent une température de transition de phase plus élevée.

Enfin il nous paraît intéressant et opportun de réfléchir aux pistes suivantes afin de poursuivre nos investigations

- Améliorer la méthode de détermination du coefficient $e_{31\text{eff}}$ notamment en réduisant le rapport épaisseur du film / épaisseur du substrat afin d'affiner la détermination du module d'Young. Il serait également intéressant, dans le cadre de la détermination de ce coefficient, d'étudier la dépendance du module d'Young avec le champ électrique.
- Réaliser des actionneurs de plus de deux couches.
- Travailler à la mise au point du report des actionneurs sur les structures.
- Dans l'hypothèse d'une utilisation future des AMMF dans la réalisation de nos actionneurs, une étude de la commande par champ magnétique sera nécessaire. Générer des champs magnétiques permettant l'actionnement de ce type de matériau, via des bobines intégrables à notre design d'actionneur peut être l'objet d'une étude à part entière.

ANNEXE A

Mesures électriques sur films ***de PMNT élaborés par*** ***croissance in-situ***

A.1) Introduction :

Cette annexe présente les résultats des mesures électriques effectuées sur les films minces de PMNT élaborés par la méthode de pulvérisation cathodique à chaud, visant à obtenir une cristallisation in situ du matériau. Comme expliqué dans le chapitre II, les problèmes de reproductibilité des dépôts ne nous ont pas permis de mener une étude complète de ce type de film. Cependant certains films ont pu être qualifié électriquement.

A.2) Mesures diélectriques

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de PMNT réalisé dans les conditions présentées dans le chapitre II. L'épaisseur du film est de 600nm, il est déposé sur une structure classique Si/SiO₂/Pt et muni d'électrodes supérieures de platine d'un diamètre de 150μm.

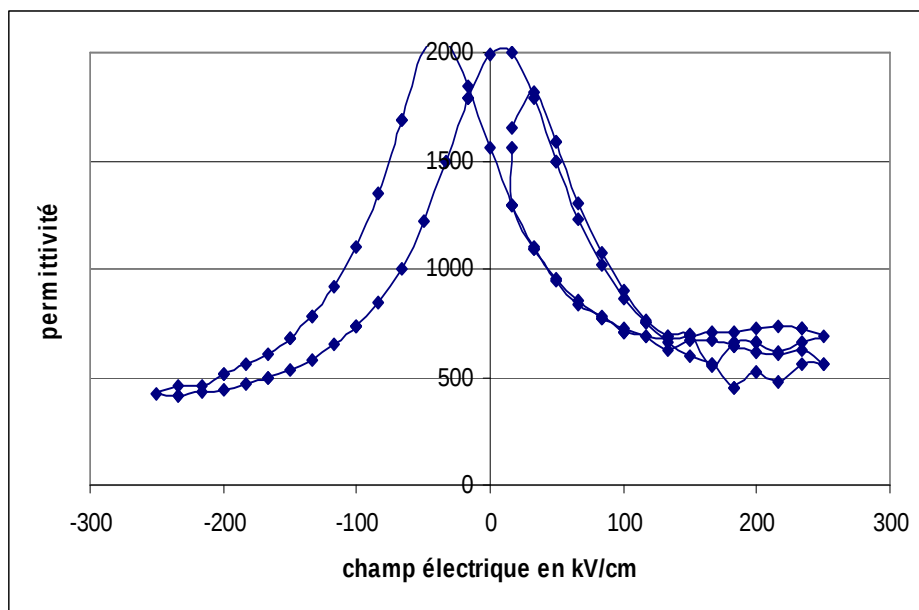


Figure A-1 : Evolution de la permittivité relative d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.

On constate tout d'abord que la valeur de permittivité maximale de 2000 est du même ordre de grandeur que pour des films de PMNT réalisés classiquement. On observe ensuite que l'hystérésis est un peu « gonflé » et présente des fluctuations pour les champs électriques supérieurs à 150kV/cm. Ceci est dû au fait que les pertes diélectriques sont élevées ($\tan \delta > 10\%$) notamment pour les forts champs électriques.

A.3) Mesures de polarisation

Des mesures de polarisation ont ensuite été effectuées sur l'échantillon présenté plus haut. Les résultats sont donnés figure A-2. Les valeurs de polarisation maximales relevées sur cet échantillon sont ici de $28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ce qui est faible pour un film de PMNT de cette épaisseur. On observe, comme dans le cas du cycle de permittivité, un gonflement de l'hystérésis notamment pour les champs électriques positifs. C'est là encore une illustration du problème de pertes diélectriques.

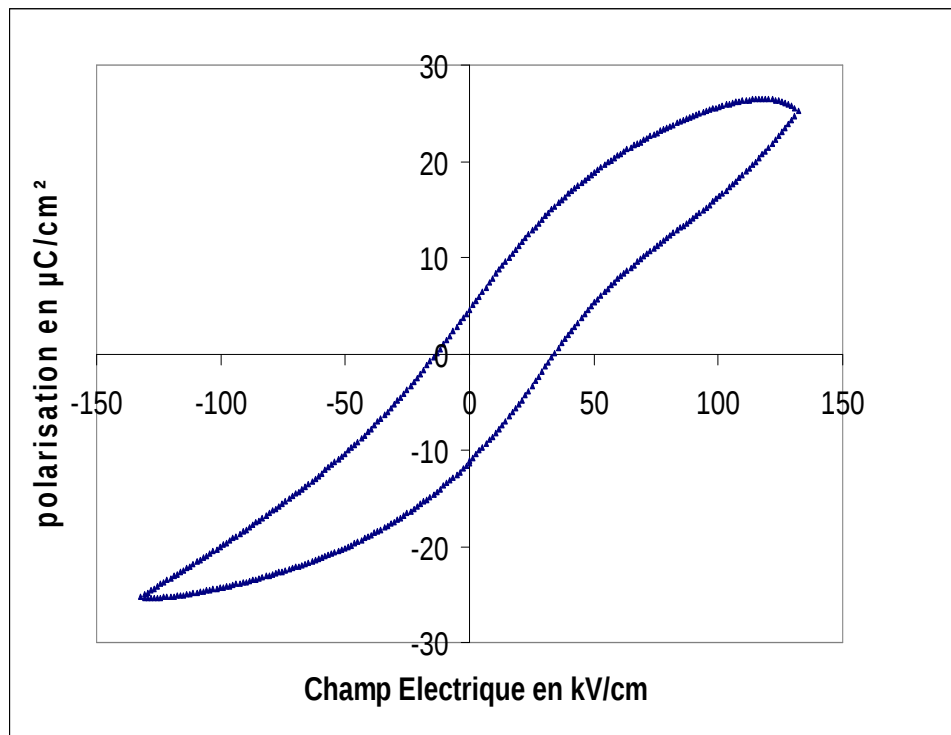


Figure A-2 : Evolution de la polarisation d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.

A.4) Mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33\text{eff}}$

Ce film de PMNT déposé à chaud a également subi une série de mesures piézoélectriques. Le cycle d'hystérésis du coefficient $d_{33\text{eff}}$ en fonction du champ électrique appliqué est présenté figure A-3. La valeur maximale obtenue est de $60 \text{ pm}/\text{V}$, ce qui est plus faible que les valeurs mesurées sur les films de PMNT réalisés à froid (cf chapitre IV, figure IV-16).

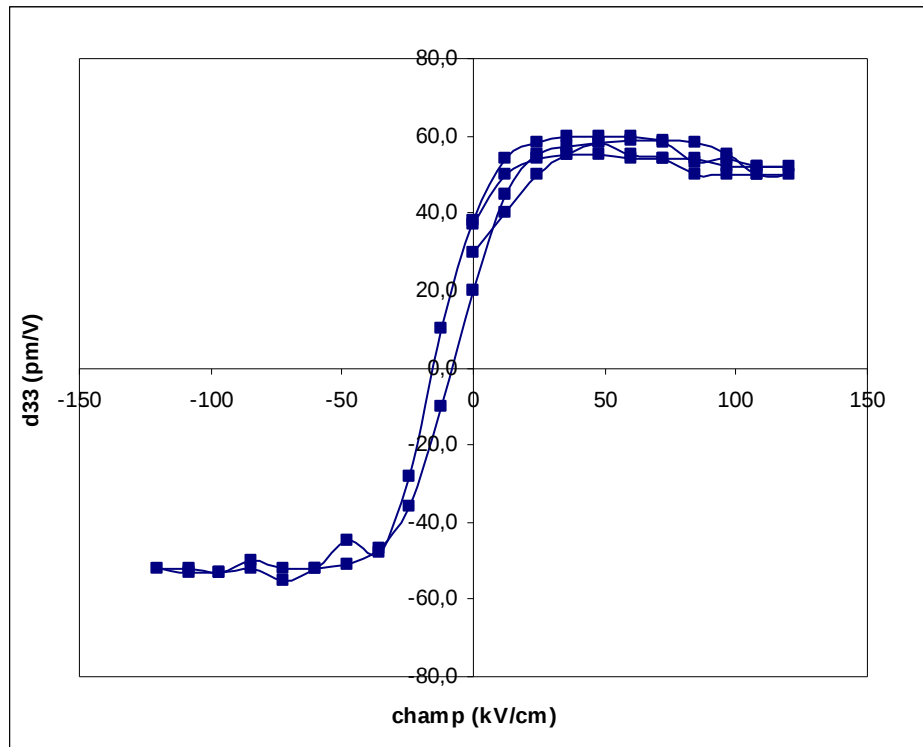


Figure A-3 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33eff} d'un film mince de PMNT déposé à chaud en fonction du champ électrique appliqué pour un film mince de 600nm.

A-5) Conclusion

Les quelques mesures électriques effectuées sur les films minces de PMNT déposés à chaud ne montrent pas un accroissement sensible des propriétés du matériau par rapport à des films élaborés à froid puis recuits. En effet, seules les propriétés diélectriques présentent des valeurs comparables voir légèrement supérieures à celles des couches minces de « PMNT à froid ». Les valeurs de polarisation et de d_{33eff} sont elles plus faibles.

Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence un problème de pertes diélectriques. Une des origines de ce problème pourrait être la présence d'une interface de mauvaise qualité entre le PMNT et l'électrode supérieure de platine. En effet comme nous l'avons vue sur la photo MEB figure II-16, nos films de PMNT ayant subi une croissance in-situ présente une surface à la rugosité élevé.

ANNEXE B

Programme d'automatisation

du banc de mesure

piézoélectrique

L'instrumentation et l'automatisation du banc de mesure piézoélectrique ont été réalisées en utilisant le logiciel Labview 7.1. Ce logiciel de programmation graphique permet de piloter divers équipements reliés à un ordinateur via des ports GPIB, USB ou encore COM. Dans cette annexe est rassemblée les neuf pages de code que nous avons réalisées afin de piloter à la fois l'interféromètre Polytec et l'Impédancemètre HP4192. On trouvera également la « face avant » du programme qui permet à l'utilisateur de faire varier certains paramètres (Tension, fréquence, pas...) selon la mesure qu'il souhaite effectuer.

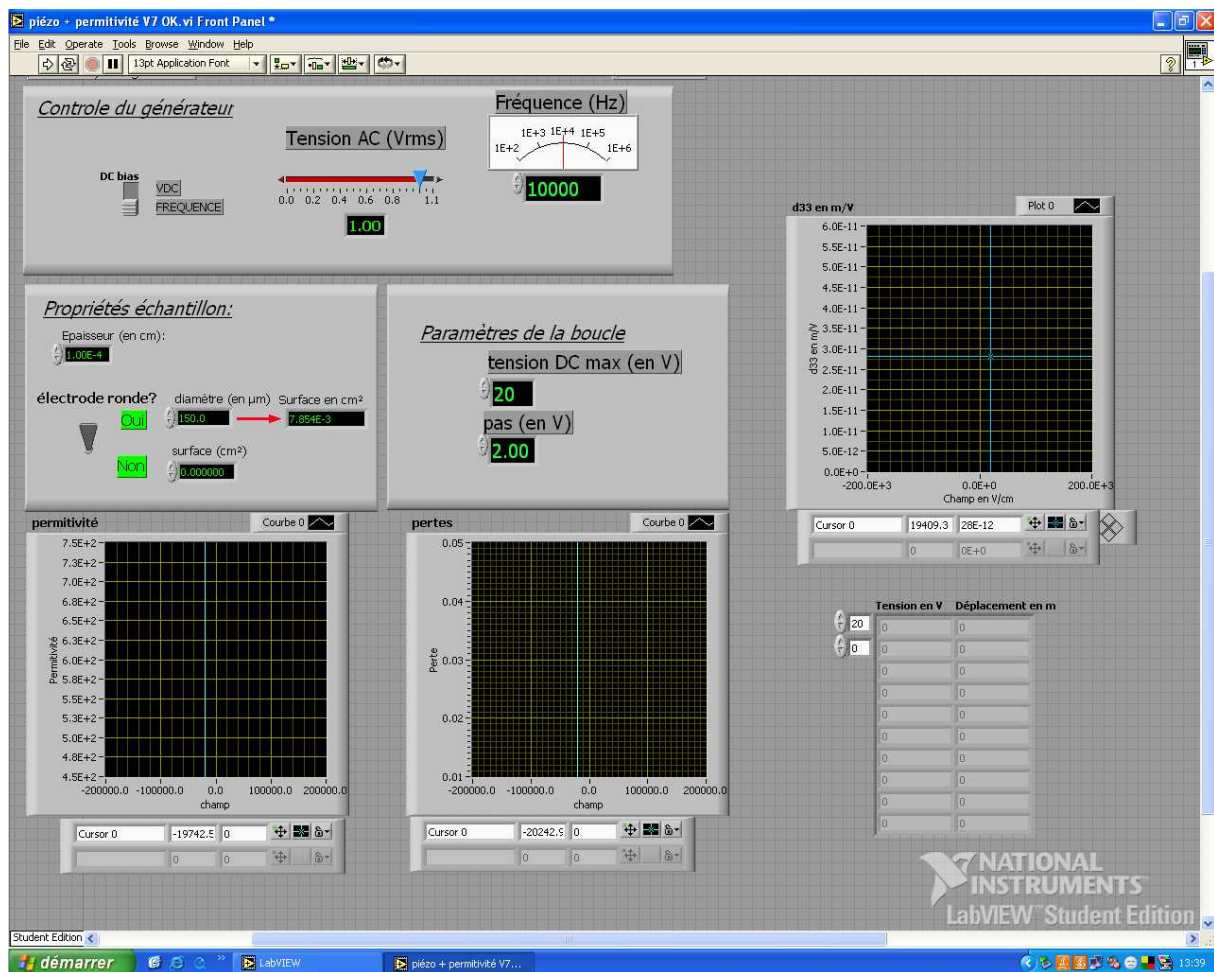
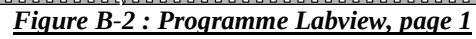


Figure B-1 : Face avant



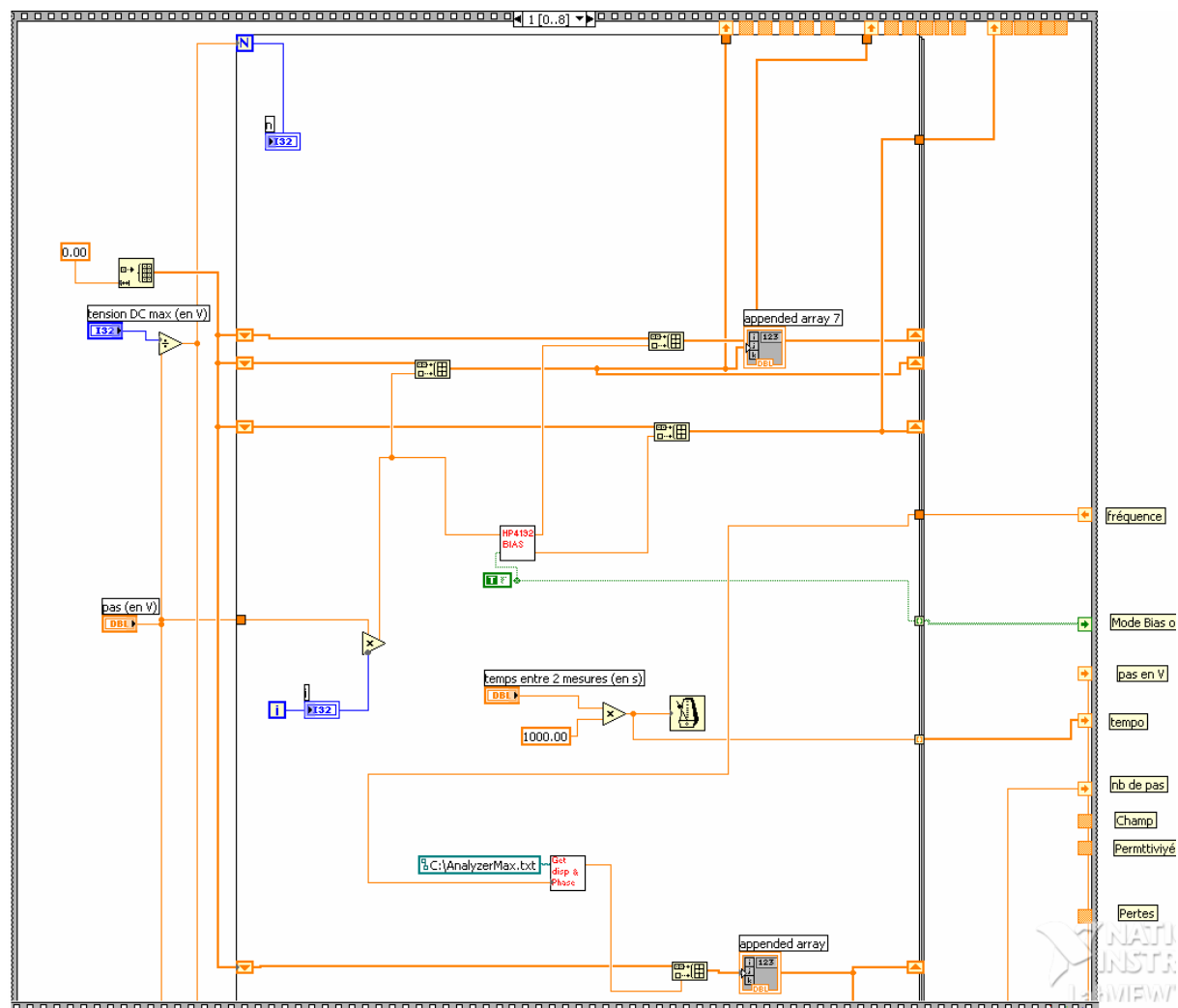


Figure B-3 : Programme Labview, page 2

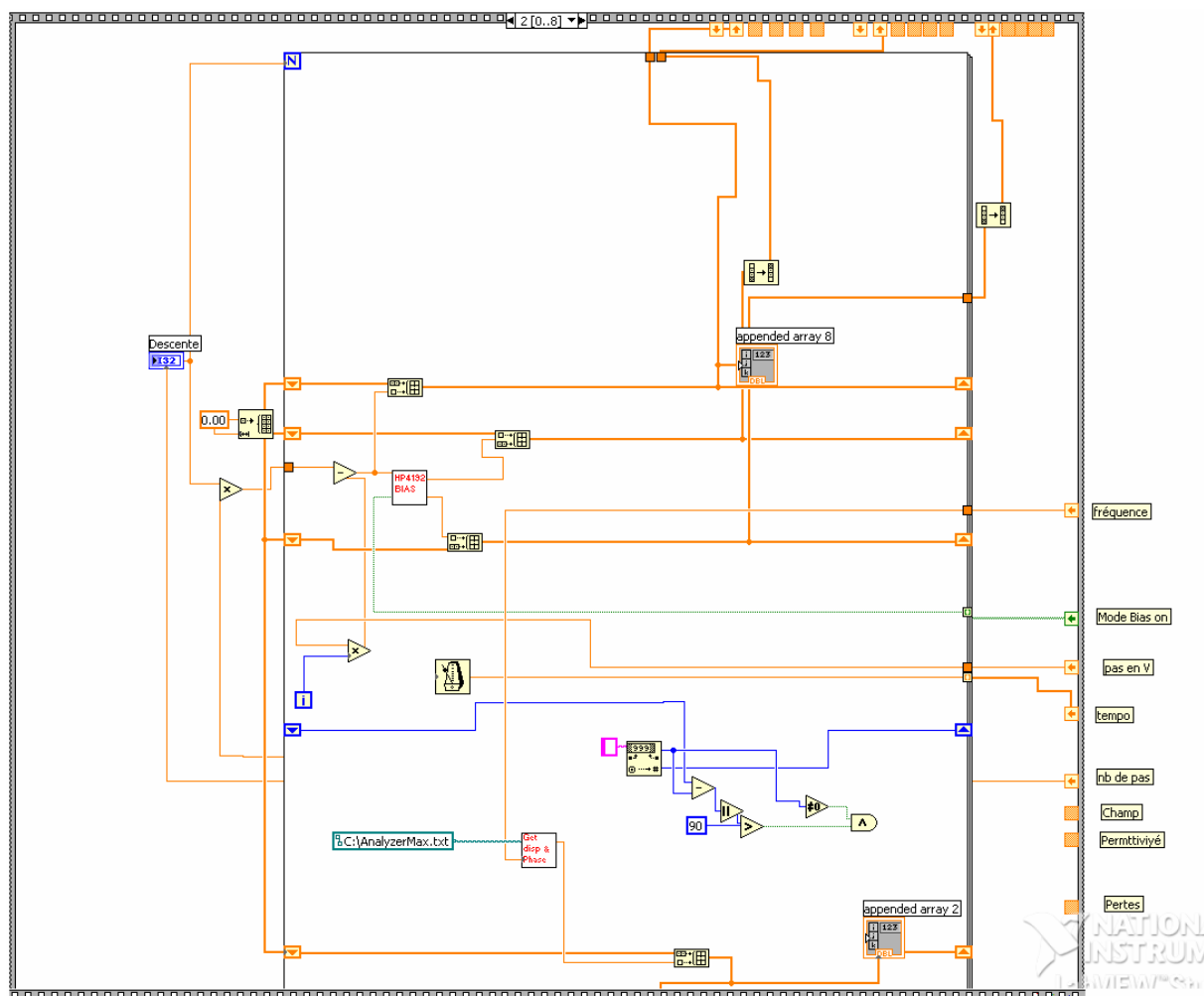


Figure B-4 : Programme Labview, page 3

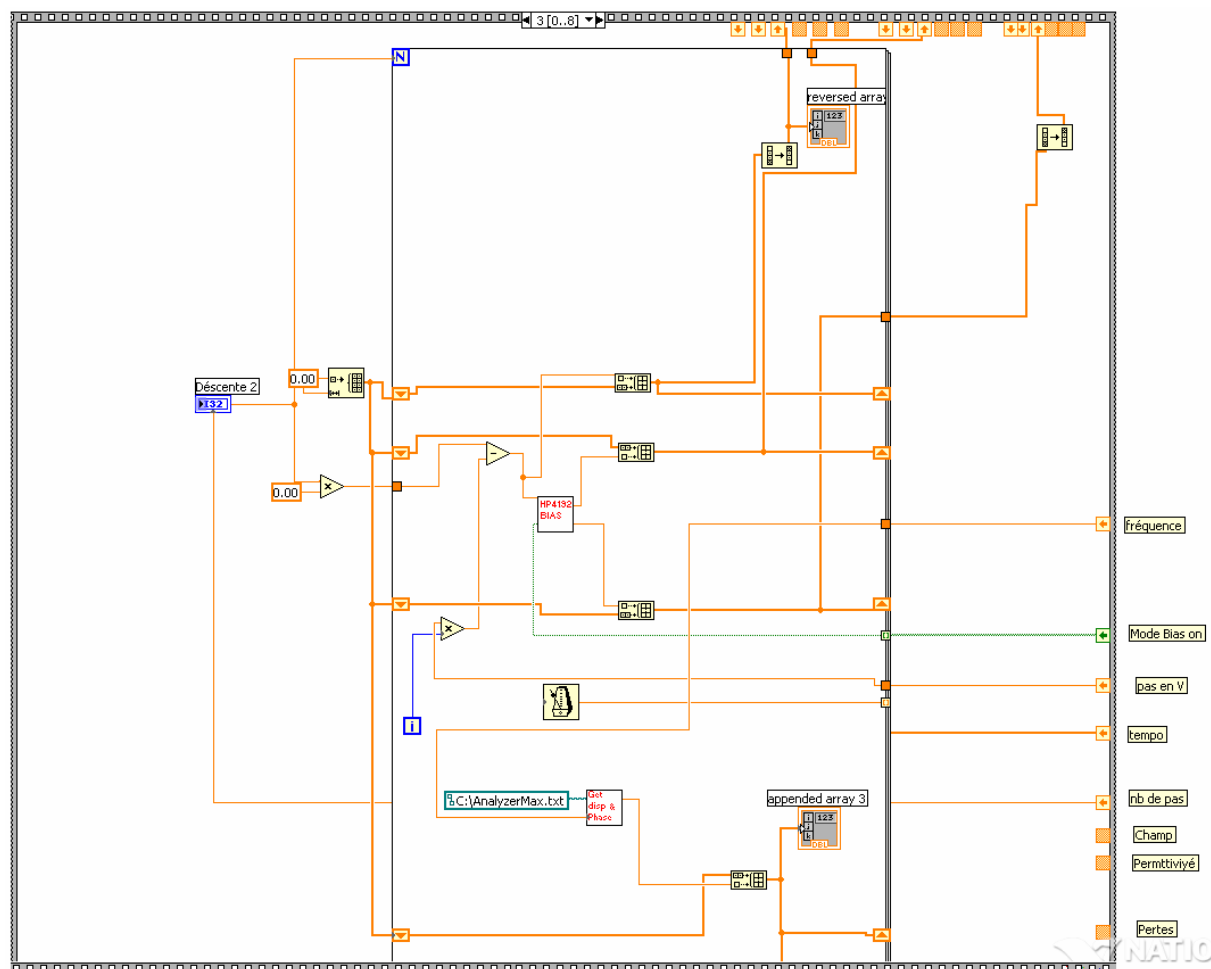


Figure B-5 : Programme Labview, page 4

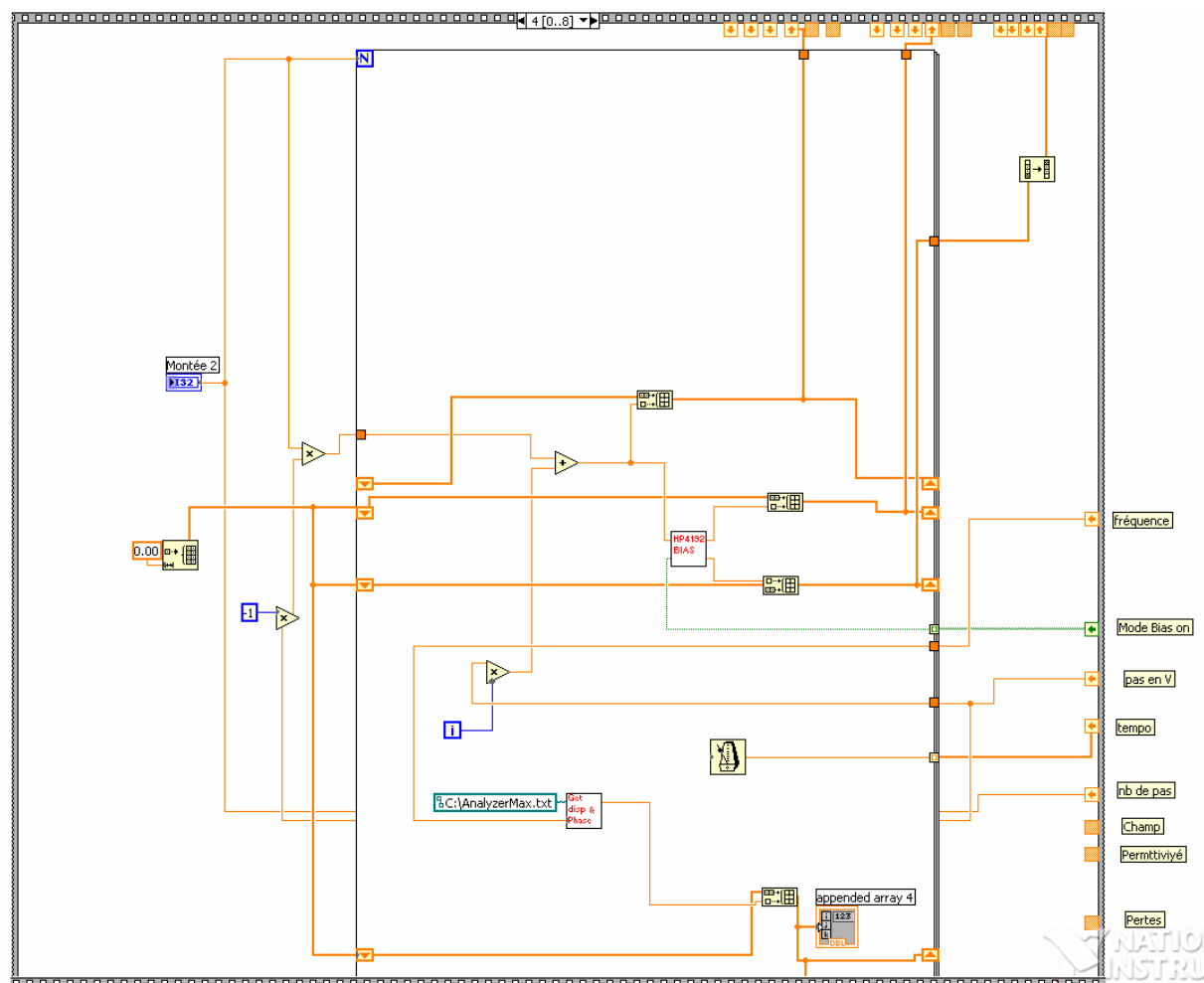


Figure B-6 : Programme Labview, page 5

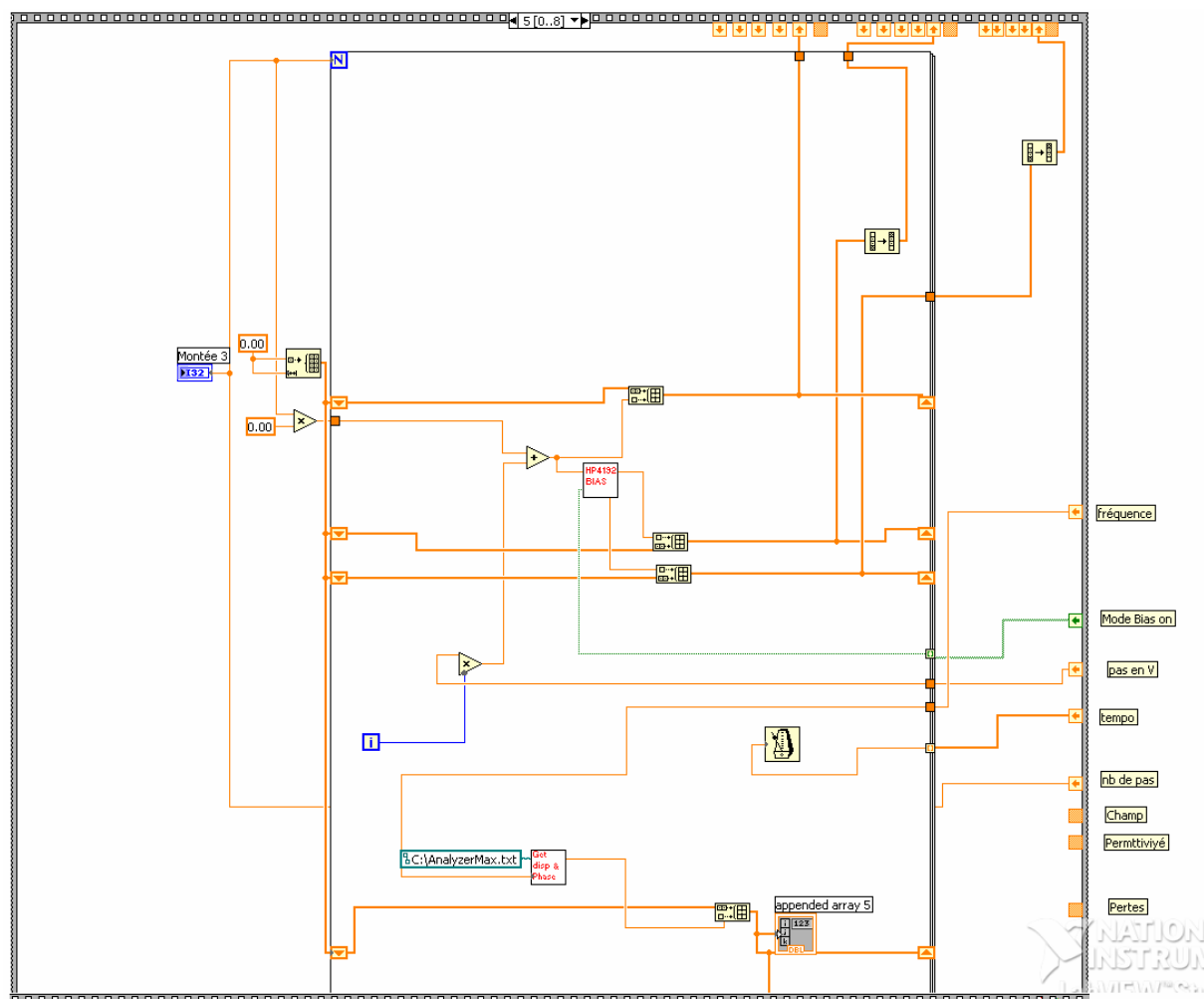


Figure B-7 : Programme Labview, page 6

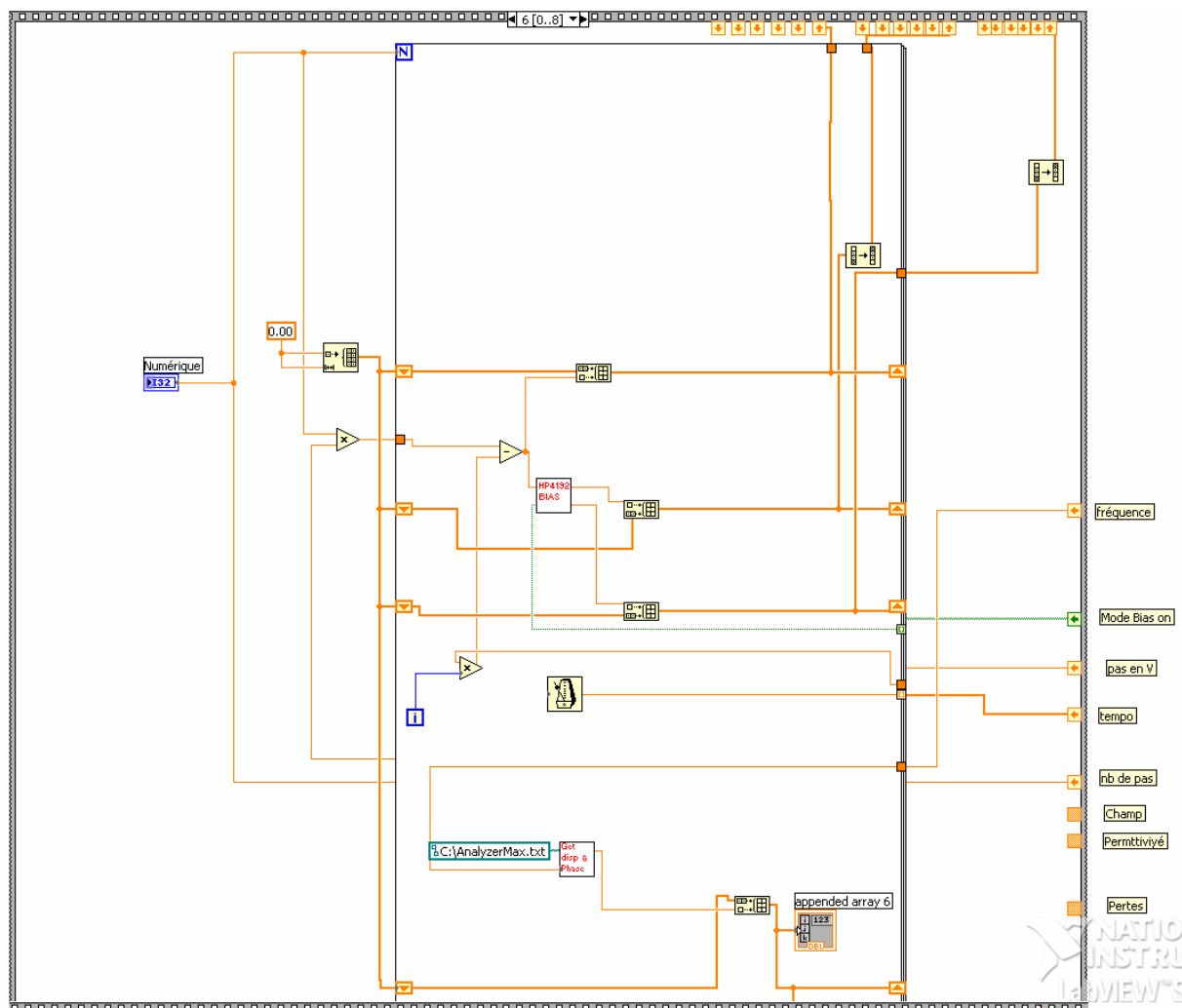


Figure B-8 : Programme Labview, page 7

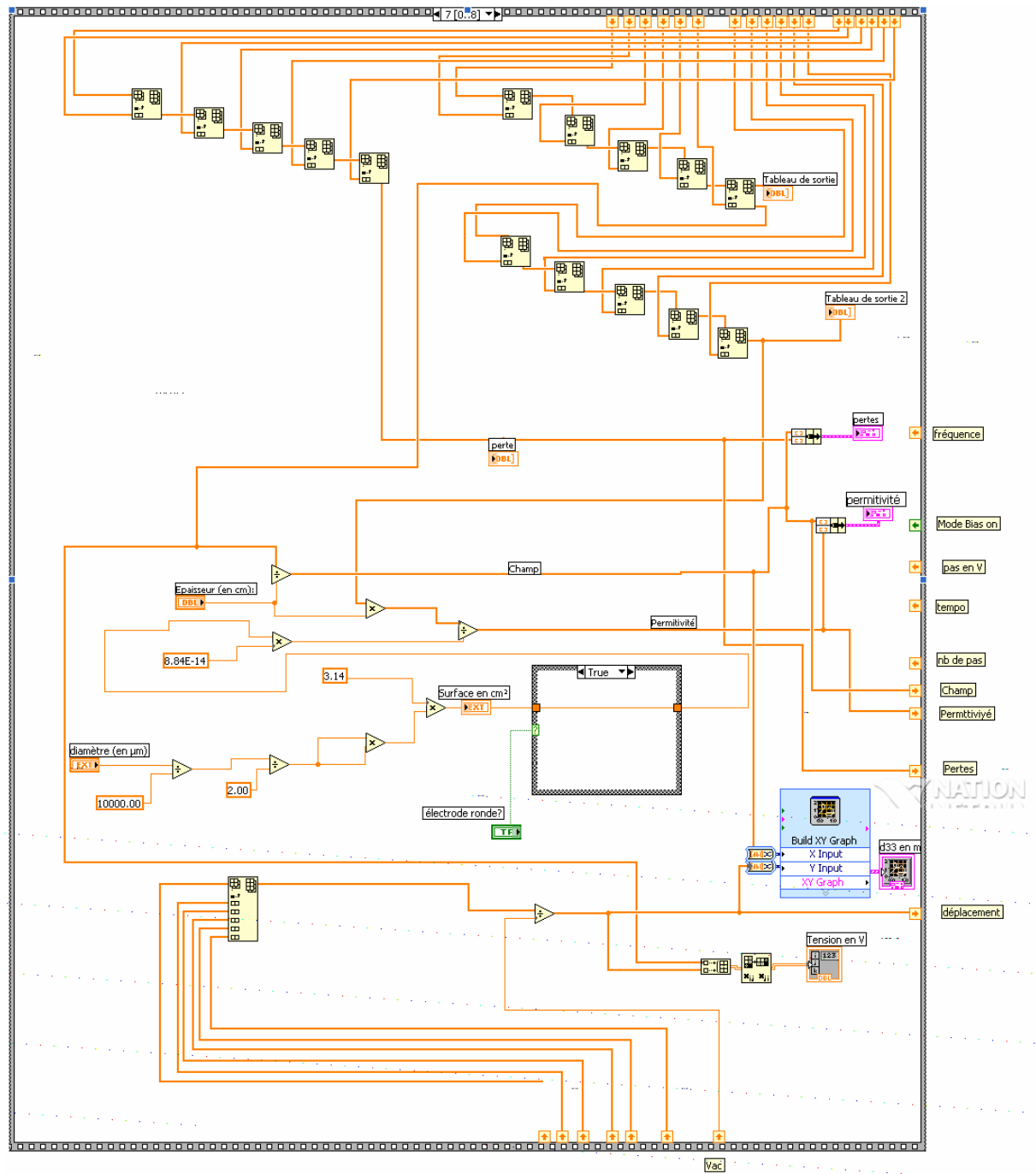


Figure B-9 : Programme Labview, page 8



Résumé

Cette thèse traite de l'étude de matériaux intelligents pour la réalisation d'actionneurs multicouches pour le contrôle santé de structure dans l'aéronautique. Le travail a porté particulièrement sur l'optimisation des propriétés électriques et notamment piézoélectriques de films micrométriques de PZT et de PMNT. Ainsi, différents coefficients piézoélectriques de ces matériaux ont pu être étudiés grâce à la mise en place d'un banc de mesure par interférométrie laser. Il est apparu qu'en utilisant des électrodes de LNO, il était possible d'accroître leurs coefficients $d_{33\text{eff}}$, $d_{31\text{eff}}$, $e_{31\text{eff}}$ mais également leur permittivité. Des films minces de PMNT ont ensuite été épitaxiés sur des substrats de STO, ce qui a eu pour conséquence une nouvelle augmentation des propriétés du matériau.

Enfin, l'étude des potentialités et de la croissance d'alliage magnétique à mémoire de forme, a été entreprise. Il est apparu que la mise au point de ce nouveau type de matériau pourrait être une voie intéressante pour la réalisation d'actionneurs couches minces à haute densité d'énergie.

Title : Study of thin films of high strain potentiality materials bound to the realization of multilayer actuators for the health control of aeronautic structures

Abstract

This thesis deal with the study of smart materials bound to the realisation of multilayer actuator for the health control of aeronautic structures. The work has focussed on optimizing the electrical properties, and particularly piezoelectric properties , of micrometer films of PZT and PMNT. Thus, different piezoelectric coefficients of these materials have been studied through the establishment of a bench of measurement by laser interferometry. It was found that by using LNO electrodes, it was possible to increase their coefficients $d_{33\text{eff}}$, $d_{31\text{eff}}$, $e_{31\text{eff}}$ but also their permittivity. Thin films of PMNT were then growth on STO substrates. We obtain epitaxial films which has resulted in a further increase of the material properties.

Finally, the study of the potentialities and the growth of magnetic shape memory alloy, has been undertaken. It appeared that the development of this new type of material could be an interesting path for the realization of thin films actuators with high energy density.

Discipline : Electronique

Mots-clés :

Keywords :

Université des Sciences et technologie de Lille 1
Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologies
Département Opto-Acousto-Electronique
Equipe Matériaux et Intégration en Micro-électronique et pour les Micro-systèmes
Cité scientifique, Bat. P3
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - FRANCE