

N° D'ORDRE : 4005

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

Par Christophe CASTILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

Etude de MEMS piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie.

Application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide

Après avis de :

Mr. E. CATTAN

Professeur à l'université de Valenciennes

Rapporteur

Mr. C. PIJOLAT

Professeur à l'école des Mines de Saint-Etienne

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée par :

Mr. S. HEINRICH

Professor at Marquette University (USA)

Examineur

Mr. A. BOSSEBOEUF

Directeur de recherche CNRS (Paris)

Examineur

Mr. D. GUYOMAR

Professeur à l'INSA de Lyon

Examineur

Mme. I. DUFOUR

Professeur à l'université de Bordeaux I

Examineur

Mr. M. MAGLIONE

Directeur de recherche CNRS (Bordeaux)

CoDirecteur de thèse

Mr. C. LUCAT

Directeur de recherche CNRS (Bordeaux)

CoDirecteur de thèse

TABLE DES MATIERES.....	3
INTRODUCTION GENERALE.....	9
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES DANS LES MICROSYSTEMES.....	13
PARTIE I. LES MEMS PIEZOELECTRIQUES : TRAVAUX ANTERIEURS.....	15
<i>A. ACTIONNEURS</i>	<i>16</i>
1. Actionneurs de type micropoutre appelé « cantilever »	16
2. Actionneurs de type membrane	18
3. Les céramiques massives	19
<i>B. CAPTEURS.....</i>	<i>21</i>
1. Capteurs à base de micropoutres	21
2. Capteurs basés sur l'utilisation des ondes de surface	23
3. Capteurs à base de céramiques PZT massives.....	25
<i>C. TRANSDUCTEUR POUR LA RECUPERATION D'ENERGIE</i>	<i>25</i>
PARTIE II. LA PIEZOELECTRICITE	26
<i>A. HISTOIRE</i>	<i>26</i>
<i>B. DEFINITIONS DES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES.....</i>	<i>28</i>
1. Piézoélectricité.....	28
2. Pyroélectricité	29
3. Ferroélectricité.....	30
<i>C. FORMALISME ET GENERALITE SUR LA PIEZOELECTRICITE</i>	<i>31</i>
1. Notations générales.....	31
2. Rôle de la symétrie	32
<i>D. LES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES.....</i>	<i>33</i>

1. Structure pérovskite ABO_3	33
2. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$	34
3. Caractéristiques piézoélectriques et dopage des PZT	35
4. Elaboration des poudres de PZT	36
5. Polarisation	37
PARTIE III. TECHNIQUES DE MICROFABRICATION DU PZT :.....	38
1. Dépôt des matériaux piézoélectriques en couche mince	38
<i>B. COUCHES EPAISSES</i>	<i>41</i>
1. Co-cuits basse température ou LTCC	41
2. Jet-d'encre ou Ink-Jet	41
3. MicroPen ou « Direct Write »	42
CONCLUSION.....	43
 CHAPITRE II : COMPOSANTS PIEZOELECTRIQUES LIBEREES EN COUCHE EPAISSES SERIGRAPHIEES	 45
PARTIE I. COMPOSANTS PIEZOELECCTRIQUES EN COUCHE EPAISSE.....	48
<i>A. CARACTERISTIQUES DES COUCHES EPAISSES DE PZT</i>	<i>48</i>
<i>B. MICROFABRICATION STANDARD DE COUCHES SERIGRAPHIEES.....</i>	<i>49</i>
1. L'encre de sérigraphie	50
2. Le dépôt par sérigraphie	52
3. Traitement thermique des couches épaisses	54
4. Densification et libération.....	56
5. Conclusion	57
PARTIE II. FAISABILITE DE COUCHES EPAISSES LIBEREES.....	58
<i>A. PROCEDE DE LA « COUCHE SACRIFICIELLE ».....</i>	<i>58</i>

1. Fondamentaux de la couche épaisse sacrificielle	58
2. Choix des matériaux	59
<i>B. MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE DE LA COUCHE SACRIFICIELLE</i>	<i>62</i>
1. Elaboration de l'encre de la couche sacrificielle	62
2. Sérigraphie de la couche sacrificielle	64
3. Cuisson et élimination	65
PARTIE III. FAISABILITE DE COMPOSANTS PIEZOELECTRIQUES LIBERES	66
<i>A. CHOIX DES MATERIAUX.....</i>	<i>66</i>
1. Choix du matériau piézoélectrique	66
2. La nature des électrodes.....	69
<i>B. REALISATION DES COMPOSANTS SERIGRAPHIES</i>	<i>70</i>
1. Choix de la géométrie.....	70
2. Choix des écrans et des émulsions.....	70
3. Sérigraphie des différentes couches.....	71
4. Pressage des couches sérigraphiées	72
5. Traitement thermique.....	73
6. Libération de la structure	73
7. Polarisation du composant piézoélectrique	75
PARTIE IV. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES	75
<i>A. CARACTERISATIONS CHIMIQUES.....</i>	<i>75</i>
1. Etude RX menée sur le matériau piézoélectrique.....	76
2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage	76
3. Etude de la réactivité entre PZT et SrCO_3 avec la microsonde de Castaing	77
4. Analyse de la surface à l'aide d'un profilomètre.....	78
<i>B. CARACTERISATION ELECTRIQUE</i>	<i>80</i>
1. Principe de l'analyse.....	80

2. Comparaison électrique des échantillons solidaires et libérés du substrat	81
3. Influence de la libération : étude à basse fréquence	85
4. Modélisation numérique : comportement des modes transverses (31)....	87
CONCLUSION.....	90

CHAPITRE III : MICROSTRUCTURATION DE POUTRES PIEZOELECTRIQUES EN TECHNOLOGIE COUCHE EPAISSE.....93

PARTIE I. CONCEPTION ET REALISATION DU MICROSYSTEME.....95

<i>A. LES POUTRES DANS LES MICROSYSTEMES : INTERET ET ENJEUX</i>	<i>95</i>
1. Principe de transduction	96
2. Méthodes de fabrication	96
<i>B. MICROPOUTRES SERIGRAPHIEES</i>	<i>97</i>
1. Fabrication de l'encre sérigraphiable « piézoélectrique »	98
2. Fabrication des dispositifs	101
<i>C. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET FONCTIONNELLES.....</i>	<i>104</i>
1. Etude RX du matériau piézoélectrique + verre {7515}	104
2. Etude microstructurale du composant piézoélectrique par analyse MEB	105

PARTIE II. CARACTERISATIONS MECANQUES ET ELECTRIQUES DES MICROCOMPOSANTS 107

<i>A. MODE EN FLEXION TRANSVERSE</i>	<i>107</i>
1. Théorie	107
2. Mesure du déplacement hors plan	111
<i>B. MODE 31-LONGITUDINAL.....</i>	<i>115</i>
1. Théorie	115
2. Etude électrique	117

3. Analyse du déplacement dynamique	119
<i>C. MODE EN EPAISSEUR</i>	122
1. Théorie	122
2. Mesures électrique	123
PARTIE III. ETUDE ANALYTIQUE ET MODELISATION	126
<i>A. MODELE ANALYTIQUE COMPLET DE LA STRUCTURE</i>	127
1. Résolutions analytiques s'appuyant sur des recoupements structuraux (MEB)	128
2. Discussion	129
<i>B. COEFFICIENTS PIEZOELECTRIQUES ISSUS DE L'ETUDE DES RESONANCES 31- LONGITUDINALES</i>	130
<i>C. CONFRONTATION ENTRE MODELE ANALYTIQUE ET SIMULATION</i>	132
1. Optimisation pour la structure L8x2	133
2. Résultats	134
CONCLUSION	139
 CHAPITRE IV : APPLICATIONS	141
 PARTIE I. INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERIEURS SUR LA STABILITE DE LA RESONANCE	144
<i>A. INFLUENCE DE LA PRESSION</i>	144
<i>B. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE</i>	145
 PARTIE II. REALISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ	148
<i>A. FONCTIONNALISATION DES MICROPOUTRES : DEPOT DE PEUT PAR PULVERISATION</i>	148
1. Principe et protocole	148
2. Fonctionnalisation du levier L8x3	149

<i>B. DETECTION DE TOLUENE</i>	<i>152</i>
1. Mesures.....	152
2. Améliorations	154
PARTIE III. VERS DES APPLICATIONS EN MILIEU LIQUIDE	156
<i>A. COUPLAGE FLUIDE/MODE 31-LONGITUDINAL.....</i>	<i>156</i>
1. Equation dynamique du fluide.....	158
2. Résolution du champ de vitesse du fluide	159
<i>B. MESURES EN MILIEU LIQUIDE</i>	<i>163</i>
1. Protocole expérimental	163
2. Propriétés des fluides employés.....	164
3. Influence de l'alumine	164
4. Mesures.....	165
5. Comparaison avec les modes transverses en flexion	168
CONCLUSION.....	170
CONCLUSION GENERALE.....	171
BIBLIOGRAPHIE.....	177
ANNEXES.....	191

- INTRODUCTION GENERALE -

La miniaturisation des circuits électroniques et des systèmes continuent à alimenter la révolution technologique responsable du changement fondamental du monde économique, de notre mode de vie et de travail, par l'accès à des équipements de plus en plus sophistiqués, performants et moins coûteux. Dans ce contexte, les travaux de recherche sur les Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) représentent un effort considérable pour transformer radicalement les dispositifs (micromécanique, microchimie, microthermique, microoptique, etc.) à l'échelle du micromètre par le biais de techniques de fabrication issues des technologies qui font le succès de l'industrie des circuits intégrés. Considérant l'essor de cette technologie et les nombreux avantages qu'ils représentent, les MEMS s'imposent dans la réalisation de microcapteurs ou de microactionneurs. En effet, outre les têtes de lecture magnétique et d'impression en jet-d'encre, les capteurs de pression, inertiels, chimiques, etc., des microsystèmes émergent pour des applications de type systèmes comme les lab-on-chip, microrelais, microconnecteurs RF ou optique, microsoupapes, etc. Ce vaste champ d'application suscite cependant de nouveaux intérêts en termes de technologies alternatives, la mise en place de procédés et matériaux pour palier les lacunes et défauts des microsystèmes.

Le développement des microactionneurs, basé initialement sur le mode d'actionnement électrostatique, qui ne permet pas de générer de fortes densités d'énergie, s'est heurté à un nombre limité de mode vibrations. Il s'est ensuite accéléré avec la possibilité d'intégrer des actionnements thermique, magnétique, piézoélectrique, etc., avec des films minces ou des films épais lorsque des énergies, déplacements ou forces plus importants sont requis. La technologie des circuits intégrés (photolithographie, dépôts de métaux, d'oxydes, dopage, etc.) associée à des techniques de microusinage de surface et de volume permet de répondre à beaucoup d'applications et les matériaux actifs apportent de nouveaux espoirs.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'actionnement piézoélectrique de structures réalisées à l'aide de la technologie couches épaisses et plus particulièrement sur la technique de dépôt par sérigraphie. Cette technologie de fabrication collective simple, fiable et à bas coût de production est largement utilisée pour la réalisation de circuits hybrides, de composants divers (varistances, etc.) et de capteurs pyroélectriques. La technologie de sérigraphie permet d'élaborer un composant microstructuré mono ou multicouches sur un substrat (alumine, wafer silicium, etc.) auquel il adhère, par dépôt d'une encre de sérigraphie élaborée à partir d'un matériau qui après traitement thermique confère à la couche les propriétés désirées. Par ailleurs, des études récentes de faisabilité de microsystèmes en couches épaisses ont conduit notre laboratoire à développer un nouveau procédé basé sur l'association de cette technologie à la méthode de la couche sacrificielle par analogie avec la technologie de microsystèmes. Des couches sérigraphiées libérées partiellement peuvent alors être

actionnées indépendamment du substrat sur lequel elles sont fabriquées.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la faisabilité de composants piézoélectriques à l'aide de la technologie couche épaisse sérigraphiée et de la méthode de la couche sacrificielle. Ce procédé permet la mise en forme simple de matériaux piézoélectriques en volume pour créer des structures autosupportées dans des gammes de tailles de l'ordre de quelques millimètres carrés sur quelques dizaines voire quelques centaines de micromètres. Il est question ici de s'intéresser au fonctionnement des structures autosupportées et de montrer leurs qualités pour des applications adaptées après en avoir optimisé les caractéristiques. Sur ces bases, la conception de nouveaux dispositifs de détection en milieu gazeux et l'étude de leur comportement en milieu liquide sont entreprises.

Le premier chapitre permet de rendre compte de la grande diversité des MEMS piézoélectriques à travers un certain nombre d'applications capteurs, actionneurs et récupération d'énergie par exemple. Les généralités sur la piézoélectricité nous éclairent sur le choix des matériaux piézoélectriques en fonction de leurs applications. De plus, Les différentes techniques de fabrication des microsystèmes brièvement présentées sont les méthodes Sol-Gel, MOCVD (« **M**etal **O**xide **C**hemical **V**apor **D**éposition »), pulvérisation, LTCC (« **L**ow **T**emperature **C**ofired **C**eramics), dépôt par jet d'encre, etc., la technologie couche épaisse sérigraphiée ayant été très peu utilisée dans ce domaine jusqu'à présent.

Le second chapitre porte sur la faisabilité en technologie couche épaisse de composants piézoélectriques libérés de type pont. Contrairement aux matériaux massifs, la fabrication de couches épaisses piézoélectriques nécessite généralement l'utilisation de substrats de natures variées tels que l'alumine, le silicium, l'inox, etc. Ces derniers, solidaires du matériau piézoélectrique et des électrodes déposées, peuvent avoir une influence néfaste. D'où l'intérêt de réaliser des structures actives découplées du substrat à l'aide de la technologie couche épaisse standard associée à la méthode de la couche sacrificielle, pour favoriser la mobilité du composant piézoélectrique. Après les différentes étapes de conception, de fabrication et de caractérisations physicochimiques, une étude comparative des propriétés électriques et une modélisation du dispositif accroché et libéré du substrat sont effectuées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons une étude sur les micropoutres ou « cantilever » piézoélectriques réalisées en technologie couche épaisse. Compte tenu de leurs applications potentielles, il est apparu nécessaire de concevoir une structure permettant de contrôler les mécanismes de couplages et favoriser des modes de résonance particuliers, avant de l'intégrer dans les microsystèmes. En effet, la géométrie et la symétrie des structures (matériau+électrodes) jouent un rôle essentiel et permettent, dans le cas des poutres, d'espérer des propriétés singulières, en particulier une vibration mécanique de la poutre parallèlement au substrat. Des caractérisations physicochimiques

et électromécaniques approfondies complétées par une modélisation du fonctionnement des micropoutres, sont abordées au cours de cette étude.

Enfin, le quatrième chapitre fait l'objet d'une présentation d'applications envisageables avec des micropoutres piézoélectriques sérigraphiées. Il est ici question de mettre à profit les aptitudes singulières de nos micropoutres pour la réalisation potentielle de capteurs de gaz et d'envisager leur utilisation en milieu liquide. Lors de l'adsorption de toluène, les modifications des propriétés de résonances de micropoutres préalablement fonctionnalisées avec un polymère spécifique sont étudiées après avoir mis en évidence l'influence de paramètres tels que la température et la pression. De plus, avant d'envisager des applications dans le domaine de la chimie haut-débit, des biocapteurs, de la microfluidique, nous avons entrepris une étude de l'influence du milieu liquide sur la fréquence de résonance des modes de vibrations atypiques des micropoutres développées dans cette étude.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES MATERIAUX

PIEZOELECTRIQUES

DANS LES MICROSYSTEMES

- CHAPITRE I -

La piézoélectricité est connue depuis de nombreuses années et a permis de réaliser des dispositifs de détection très intéressants comme les sonars ou les échographes. Initié par les travaux de Langevin, Cady, etc., les matériaux piézoélectriques sont également utilisés pour la réalisation de transducteurs. La découverte de matériaux performants appartenant à la famille des oxydes de Plomb, dont le Zircono-Titanate de Plomb (PZT) est le fer de lance, a permis d'envisager de nouvelles applications tournées vers l'actionnement et de réaliser des structures compactes compatibles avec la réalisation de MEMS (**M**icro **E**lectro **M**echanical **S**ystems) piézoélectriques.

Les MEMS piézoélectriques sont très intéressants dans le domaine des capteurs, des actionneurs, mais aussi dans celui des transducteurs pour la récupération d'énergie mécanique et/ou thermique permettant d'alimenter par exemple un système autonome sans fil. Quelques généralités sur les matériaux piézoélectriques justifient le choix du PZT pour cette étude. Par ailleurs, la miniaturisation croissante des dispositifs passe par des procédés de fabrications éclectiques comme le micro usinage de céramiques massives, les procédés de dépôts couches minces ou couches épaisses mieux adaptés à la microstructuration de dispositifs piézoélectriques.

PARTIE I. LES MEMS PIEZOELECTRIQUES : TRAVAUX ANTERIEURS

Dans le domaine de la recherche et du développement concernant les MEMS, de nombreux systèmes sont élaborés en technologie silicium. Cette technologie est bien adaptée à la réalisation de microstructures pouvant être activées par des systèmes électrostatiques, leur conférant ainsi des fonctionnalités de type actionneur et/ou capteur. L'intégration de structures piézoélectriques dans les MEMS permet de combiner les possibilités d'actionnement et de détection au sein d'une même structure tout en étant capable de générer de grandes forces. In fine, les limitations de ces microsystèmes proviennent essentiellement des procédés de fabrication permettant l'intégration de ces matériaux sur des structures de petites dimensions. Nous allons voir, à partir de différents exemples, qu'il existe plusieurs voies de fabrication de MEMS, basés sur la structuration de matériau piézoélectrique pour réaliser des actionneurs, des capteurs ou des systèmes de récupération d'énergie.

A. ACTIONNEURS

L'actionnement piézoélectrique consiste à transformer de l'énergie électrique en énergie mécanique en utilisant l'effet direct. En fonction des applications, le fonctionnement pourra être en mode statique ou dynamique et sera fonction de la forme de la structure. Dans la famille des MEMS, on distingue des actionneurs aux formes variées : des structures effilées telles que des poutres, des structures planaires appelées membrane avec un déplacement de surface ou des structures issues de l'usinage et du report de céramiques massives.

1. Actionneurs de type micropoutre appelé « cantilever »

a) *Déplacement et orientation de micromiroirs*

Cette application a principalement été développée pour le domaine de l'optique et de l'information. Dans le domaine des télécommunications, les micromiroirs peuvent jouer le rôle d'obturateur avec une position ouverte et une autre fermée. Les travaux de Yee et al. [1] montrent qu'il est possible de réaliser à partir de cantilevers et d'une structure réfléchissante en or un miroir pour réaliser des systèmes optiques auto alignés ou des têtes de lectures pour le stockage de l'information. L'actionneur piézoélectrique génère une déformation en flexion induisant un déplacement hors plan de la structure réfléchissante (Figure I. 1).

La méthode de fabrication a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques issues de la technologie silicium combinées à des méthodes de dépôts sol gel pour réaliser des dépôts de 360 nm de PZT. La fabrication de ce type de structure est complexe et demande la maîtrise de l'ensemble des étapes de fabrication.

Par l'asservissement de chacun des actionneurs ce dispositif permet d'orienter, d'ajuster ou de corriger finement l'orientation d'un faisceau laser.

b) *Tête de lecture des disques durs*

Des disques durs, fonctionnant seulement avec des moteurs VCM (**V**oice **C**oil **M**otor) utilisant la force magnétique engendrée par des bobines, ne possèdent pas la précision nécessaire pour un fonctionnement de plus en plus rapide et des fréquences sans cesse augmentées. Les travaux de Jing et al. [2] montrent l'intérêt d'utiliser un actionneur DSA (**D**ual-**S**tage **A**ctuator) pour améliorer la précision des déplacements obtenus par VCM (Figure I. 2).

L'actionnement piézoélectrique permet alors d'améliorer les fréquences de travail pour obtenir

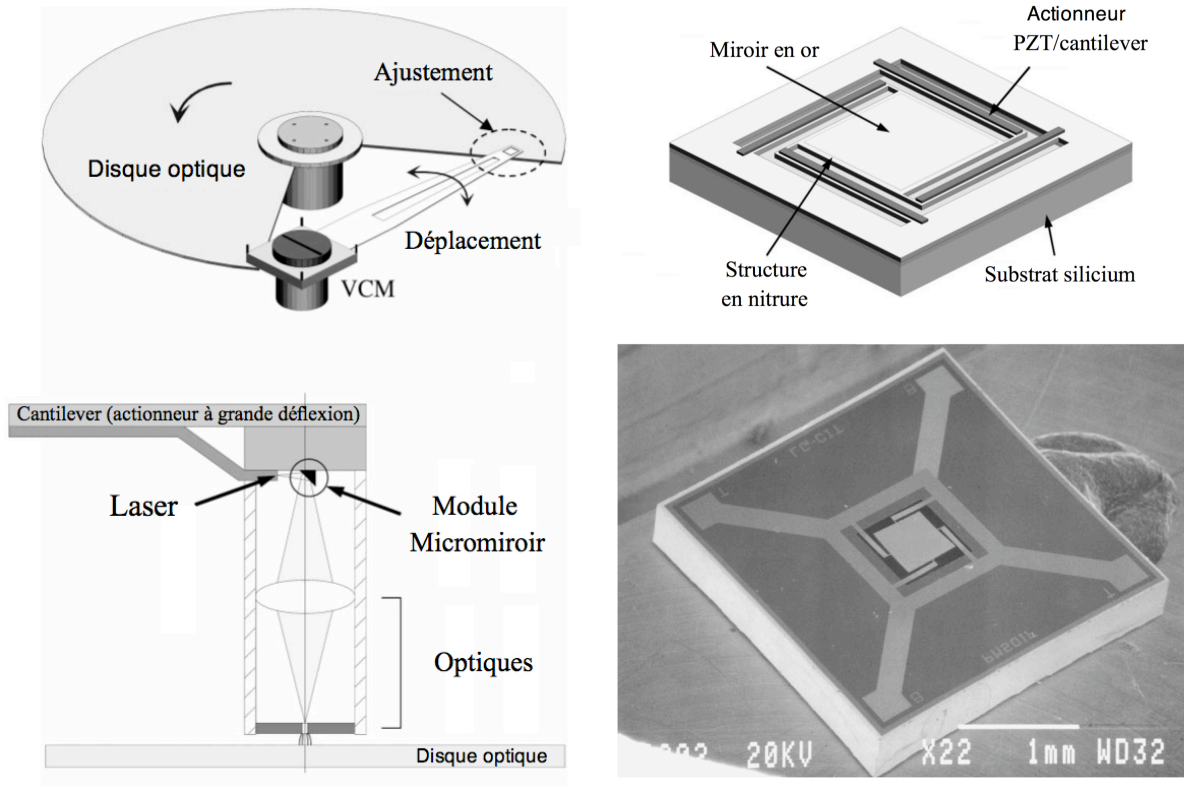


Figure I. 1 Micromiroir composé d'une structure réfléchissante en or et de cantilevers PZT.

des temps d'accès aux données les plus courts possibles. Comparé à l'actionnement électrostatique, l'élément piézoélectrique permet de travailler à plus haute fréquence, d'avoir des raideurs plus importantes et d'éliminer les problèmes de striction à hautes tensions.

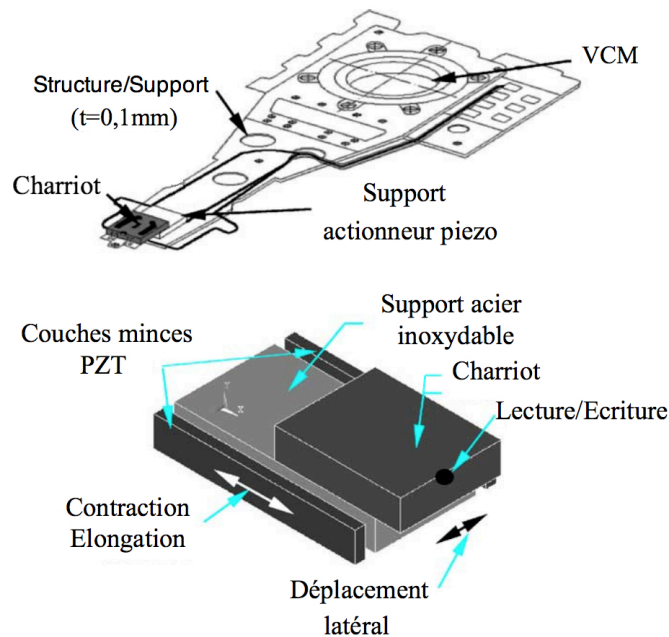


Figure I. 2 Tête de lecture avec élément piézoélectrique pour les ajustements de précision.

2. Actionneurs de type membrane

Les actionneurs de type membrane sont apparus pour palier le manque de force ou de déplacements engendrés par les couches minces piézoélectriques. On utilise la piézoélectricité pour déformer une couche mince en silicium. Ce type de structure s'avère particulièrement intéressant dans le domaine des générateurs d'ondes acoustiques en milieu liquide ou encore des mélangeurs par ondes acoustiques. Elles sont en général fabriquées à partir d'un wafer silicium qui est usiné par la face arrière afin d'obtenir des épaisseurs de quelques centaines de nanomètres aux endroits désirés. L'usinage peut être réalisé par des procédés standards de micro fabrication comme ceux décrits dans la troisième partie.

a) Micropompes ou valve pour la microfluidique

Les « laboratoires intégrés sur puces » (Lab-on-chip) sont développés depuis une dizaine d'années pour diminuer les quantités de fluides à analyser et le temps d'analyse. Pour contrôler efficacement in situ les écoulements des fluides, de nombreux développements visent à fabriquer des clapets ou des micropompes. Le principe est décrit sur la figure I. 3 où le mouvement du fluide dans la chambre est imprimé par la variation du volume de la chambre créé par surpression ou dépression.

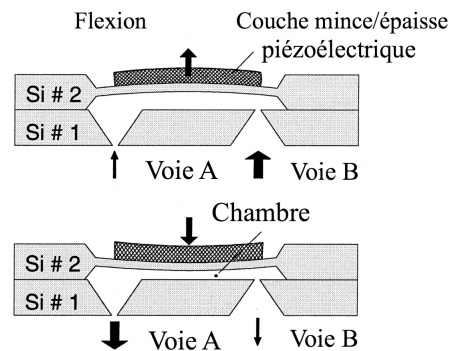


Figure I. 3 Schéma de principe d'une micropompe constituée d'une membrane de silicium et d'une structure piézoélectrique.

Parmi les nombreuses techniques de fabrication, l'usinage de silicium combiné au report de céramique massive peut-être utilisé [3]. Ce type de fabrication nécessite en particulier de bien contrôler l'accrochage entre les deux matériaux qui n'est pas toujours évident compte tenu des contraintes générées par le matériau piézoélectrique. Pour contourner ce problème, des dépôts de couches minces ou épaisses peuvent être réalisés, donnant lieu à des structures moins efficaces en termes de couplage électromécanique mais plus facilement intégrables dans les procédés de fabrication.

b) *Actionneur de type jet-d'encre*

Ces structures utilisent un actionnement piézoélectrique qui permet de déposer localement des matériaux conditionnés sous forme de fluide et de réaliser des dépôts sur des surfaces planes ou courbes sans contact avec le substrat. Grishin et al. [4] décrivent les différentes configurations existantes dans ce type d'application et plus particulièrement une configuration complexe fonctionnant sur des modes en cisaillement dont l'illustration est présentée en figure I. 4. La structure piézoélectrique est issue d'une céramique massive de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3$ dans laquelle sont gravés des canaux de largeur et de profondeur respectives de $75\mu\text{m}$ et $360\mu\text{m}$. Par ailleurs, les dimensions latérales sont de plusieurs dizaines de millimètres sur quelques millimètres d'épaisseur.

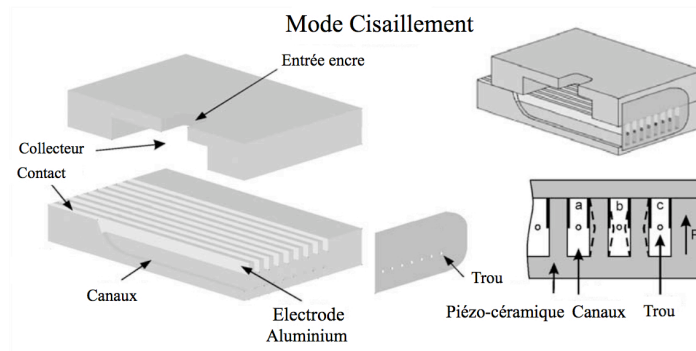


Figure I. 4 Schéma d'un injecteur utilisé dans la technologie jet-d'encre.

3. Les céramiques massives

De nombreux travaux ont été réalisés sur le report de céramiques massives pour obtenir des systèmes générant de grandes forces. Pour combiner l'aspect céramique et la réalisation de MEMS, la fabrication comporte une partie usinage de ladite céramique et une partie collage sur un substrat dédié.

a) *Actionneur rotatif pour des applications médicales*

Dans le domaine de la recherche médicale et dentaire, les céramiques piézoélectriques comme le $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) peuvent s'avérer très intéressantes pour réaliser des dispositifs de nettoyage de précision. Dans le cas où une force très importante doit être exercée par le dispositif, plutôt que l'utilisation des couches minces ou épaisses, l'utilisation de céramiques massives permettant d'avoir de bons rendements piézoélectriques se justifie. Ainsi, Friend et al [5] ont élaboré un actionneur pouvant générer au bout d'une pointe conique un mouvement de précession à la fréquence de 190 kHz et à la vitesse de 295 mm/s sous 27 Volts (Figure I. 5).

b) *Moteur rotatif actionné par une céramique*

Certains groupes de recherche allient les nouvelles techniques de micro usinage de surface du

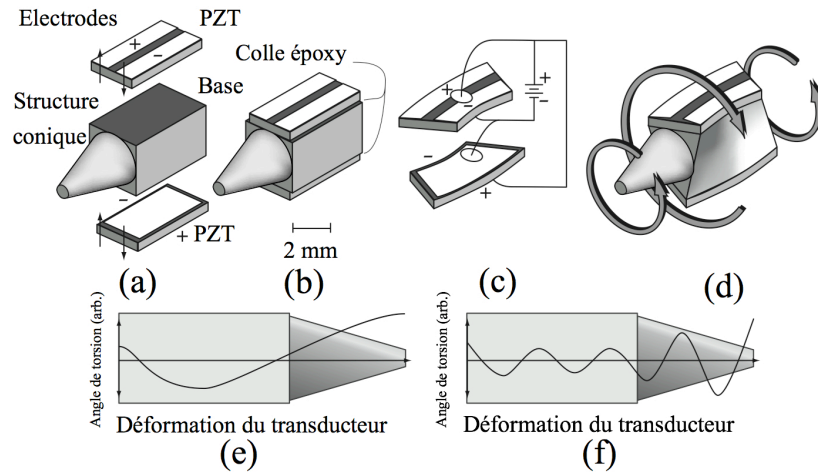


Figure I. 5 (a) Concept du transducteur rotationnel, (b) assemblage, (c) déformation des actionneurs PZT, (d) fonctionnement rotationnel, (e) et (f) déformations pour des fréquences différentes.

silicium et du polysilicium avec des céramiques massives de PZT pour avoir encore une fois des forces d'actionnement importantes. On peut citer le travail de Kaajakari et al. [6] sur la réalisation d'un moteur rotatif actionné par une céramique massive. Le dispositif repose sur des concepts déjà éprouvés à l'échelle macroscopique mais qu'il est très difficile de miniaturiser compte tenu du nombre de parties qui le constituent. La figure I. 6 montre l'entraînement d'une poulie à des vitesses angulaires variables à l'aide d'un micro actionneur, une céramique de PZT collée sous le dispositif, fonctionnant avec des tensions d'alimentation de 3 à 10 Volts. Ce travail démontre qu'il est possible de combiner les procédés pour créer des MEMS piézoélectriques.

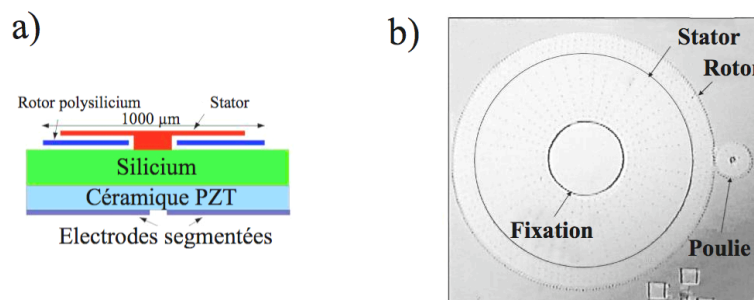


Figure I. 6 (a) Détails structural du micro moteur, (b) Photographie du moteur actionnant une poulie.

c) Bilan

Les exemples précédents s'appuient sur la qualité du matériau piézoélectrique pour générer de grandes forces. Ensuite, la combinaison avec d'autres procédés de fabrication tel que le collage ou le micro usinage (de volume ou de surface) permet d'obtenir des dispositifs aux fonctions variées. D'autres travaux font état de report de céramiques massives et de leur microusinage pour actionner et détecter les déformations de structures réfléchissantes jouant le rôle de miroirs par le biais d'une

déformation de structure (effet bilame). Pour générer de grandes déformations et donc obtenir un panel d'orientations importantes, des céramiques massives de PZT sont utilisées [7]. Ce travail concerne le report de PZT massif sur un wafer silicium par collage époxy auquel il est nécessaire d'ajouter de la gravure humides (KOH) et des procédés de dépôts (électrodes). Le dispositif intègre une centaine de cellules, de 1,8mmX1,8mm, pour une taille totale avoisinant les 400mm² et une épaisseur de PZT de l'ordre de quelques dizaines de micromètres obtenue par gravure humide.

B. CAPTEURS

1. Capteurs à base de micropoutres

Certains dispositifs utilisent la piézoélectricité pour détecter, grâce à l'effet direct seul ou combiné à l'effet inverse, et actionner grâce à l'effet inverse. On note un net intérêt pour ce type d'applications comme l'atteste le nombre de travaux sur le sujet. Comme dans le domaine des actionneurs, les voies de fabrication ne sont pas figées et découlent de la microélectronique ou de procédés de fabrication alternatifs.

Depuis la mise au point de l'AFM [8]. (**A**tomic **F**orce **M**icroscope)(Figure I. 7), les micropoutres silicium permettent de sonder très précisément la surface de matériaux et peuvent également être utilisées pour sonder les propriétés viscoélastiques d'un gaz ou d'un liquide ou pour détecter et quantifier la présence d'espèces chimiques. Dans le cas de la microscopie à champ proche, la piézoélectricité sert uniquement à l'actionnement de la structure silicium tandis que la détection est réalisée à partir d'un appareillage optique [9]. Cette méthode permet d'obtenir des résolutions adaptées à l'observation de surface à l'échelle atomique, au détriment d'une certaine simplicité rendant difficile toute tentative de miniaturisation du dispositif complet. L'intégration de couches piézoélectriques ou piézorésistives a finalement permis dans certain cas de s'affranchir de dispositifs optiques complexes, permettant de miniaturiser les fonctions sensibles et motrices directement sur le levier. Finalement, des couches piézoélectriques ou piézorésistives sont intégrées directement sur la structure [10].

A cet effet, on peut citer les travaux de D. W. Chun et al. [11] sur des micropoutres silicium SiN_x/Pt/PZT/Pt/SiO₂ actionnées par une couche mince piézoélectrique déposée par la technique sol-gel puis mises en forme avec la technologie RIE (Figure I. 8). La détection se fait via l'analyse du premier mode de résonance de la structure qui est un mode en flexion. L'ajout d'une masse, en l'occurrence de l'or déposé par évaporation, induit une variation linéaire de la fréquence de résonance sur la plage étudiée. De plus, la sensibilité du dispositif augmente lorsque les dimensions sont diminuées et ce jusqu'à atteindre une sensibilité de 1 Hz/pg pour une micropoutre de 30x10µm² et de 1,6 µm d'épaisseur.



Figure I. 7 Micro Poutre AFM actionnée en XYZ à l'aide d'une couche mince piézoélectrique.

A partir de procédés similaires, J. H. Lee et al. [12] ont montré qu'il était possible de détecter des biomolécules grâce à la fonctionnalisation de la poutre avec un antigène. L'accrochage des espèces à détecter gène/anticorps s'effectue en milieu liquide mais la détection est réalisée en atmosphère sèche après séchage de la structure durant quelques minutes. Cette contrainte pourrait être contournée avec l'utilisation d'un élément piézoélectrique plus puissant pour palier l'amortissement induit par le fluide. En effet, J. H. Park et al. [13] ont obtenu des sensibilités inférieures à 1 Hz/pg en remplaçant les couches minces par des couches épaisses piézoélectriques ($400 \times 380 \times 35 \mu\text{m}^3$) déposées par sérigraphie sur du silicium. Selon cette étude, il est utile d'avoir des couches épaisses, de plusieurs dizaines de micromètres, pour pouvoir travailler en milieu liquide. Un procédé similaire à la figure I. 8 est employé pour réaliser ces structures.

Depuis une quinzaine d'année, les chercheurs étudient le couplage dynamique existant entre le microlevier et le fluide qui l'entoure. Quand le microlevier vibre dans le fluide, ce dernier oppose une résistance au déplacement. Elle se compose de deux termes dus aux forces d'inertie et aux forces visqueuses (dissipatives). Finalement, cette influence se traduit expérimentalement par un décalage de la fréquence de résonance de la structure et par une modification de son facteur de qualité. Ces études sont très intéressantes puisqu'elles permettent de caractériser les milieux liquides pour en déduire un certain nombre de paramètres à la manière d'un rhéomètre ou plus précisément d'un micro rhéomètre sur une gamme de fréquence plus large (masse volumique et viscosité dynamique) [14]. L'étude en milieu liquide vise aussi à concevoir des structures fonctionnant correctement en milieu liquide pour réaliser des capteurs biologiques in situ. Ces applications sont toujours en développement dans de

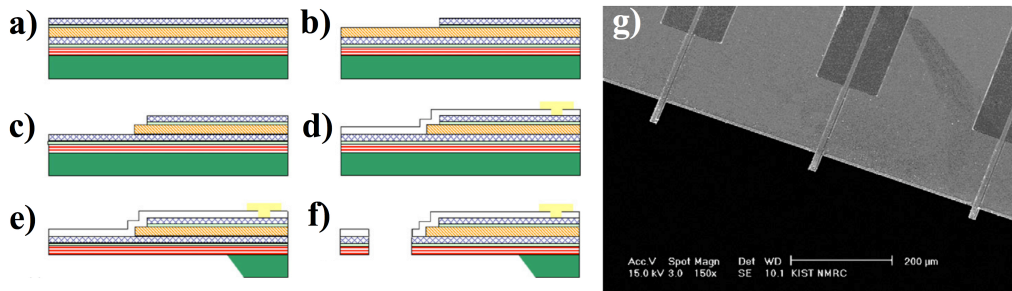


Figure I. 8 Fabrication de micropoutres avec une couche mince PZT : (a) pour actionnement/détection $\text{SiN}_x/\text{Si}/\text{SiN}_x/\text{Ta}/\text{Pt}/\text{PZT}/\text{Pt}$, (b) et (c) usinage Ta/Pt et PZT par ICP, (d) dépôt de SiO_2 et Or; (e) usinage chimique avec KOH de Si, (f) usinage de $\text{SiN}_x/\text{Pt}/\text{SiO}_2$ par RIE, (g) photographie après fabrication.

nombreux laboratoires et motivent de nombreux chercheurs dans des domaines pluridisciplinaires (physique, chimie, biologie). Jusqu'à présent les investigations ont surtout porté sur l'étude des micropoutres silicium en régime dynamique. Les modes de fonctionnement généralement utilisés sont les modes en flexion de la structure [15] et leur comportement est relativement bien connu. Ces structures présentent toutefois un inconvénient majeur en milieu liquide puisque le couplage dynamique structure/fluide est important [16].

Expérimentalement, ce fait se traduit par une nette diminution du facteur de qualité de la résonance hors-plan et donc par une forte diminution des sensibilités de détection. Pour diminuer l'influence du fluide, il peut être intéressant de travailler avec d'autres modes de résonance comme par exemple avec les modes de déformation dans le plan ; la notion hors plan ou plan faisant référence au déplacement par rapport au substrat [17].

Comme nous le verrons un peu plus tard, notre étude vise à développer des structures piézoélectriques non couplées au substrat qui auront la possibilité de se mouvoir librement dans le plan, sous forme de déformations dans le plan et hors-plan. Dès lors, on comprend tout l'intérêt de développer ce type de dispositifs puisque la piézoélectricité permet de mettre en résonance mécanique la structure qui peut nous renseigner sur le milieu environnant.

2. Capteurs basés sur l'utilisation des ondes de surface

Ce type de dispositifs est particulièrement utilisé pour réaliser de la détection en milieu liquide. Comparé aux micropoutres résonantes, les dimensions et les fréquences de travail sont élevées compliquant leur intégration et leur utilisation. L'interaction entre les ondes de surface et le liquide situé au dessus donne lieu à de nombreuses études comme en atteste le nombre de travaux sur le sujet référencés dans l'article [18]. Ce couplage permet d'étudier la nature du liquide (viscosité et densité), de détecter via le même procédé et même d'effectuer un mélange en microfluidique. Les ondes

acoustiques de surface peuvent aussi être utilisées pour évaluer l'état de surface, la porosité, les délaminations. La présence de fissures ou autre signes de fatigues dans les matériaux.

a) *Systèmes FPW (Flexural Plate Wave)*

Depuis la réalisation au Japon au début des années 80 des premiers filtres à ondes acoustiques de surface, les recherches ont permis d'utiliser et d'améliorer ces dispositifs pour faire de la détection ou de l'actionnement. Ainsi, P. K. Sekhar et al. [19] ont présenté un dispositif à base d'une couche mince de PZT couplée à des électrodes interdigitées pour exciter et détecter facilement des ondes acoustiques de surface comme le montre la figure I. 9.

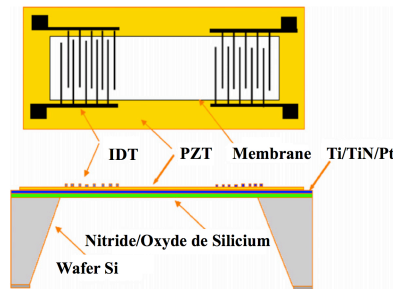


Figure I. 9 Illustration d'un système FPW à base de couche mince de PZT.

Il existe deux zones où des électrodes interdigitées servent à la génération et à la détection des ondes de surface. Ce type de système nécessite d'adapter les couches minces pour générer des ondes de surface dites ondes de Lamb sans générer d'onde de volume dites ondes de Rayleigh. Les recherches s'orientent donc vers des dispositifs de plus en plus fins pour augmenter la densité d'énergie des ondes dans la membrane et favoriser la sensibilité du détecteur. Pour améliorer ces dispositifs il faut toutefois prendre garde à la qualité du matériau qui doit être le plus uniforme possible et présenter des caractéristiques piézoélectriques élevées.

b) *Système à écrans tactiles*

Sur les bases de ce qui a été présenté précédemment, des systèmes ont été développés pour détecter et localiser la position d'un doigt sur un écran. Cette application est particulièrement intéressante dans le domaine de l'électronique puisqu'elle permet de supprimer des parties mécaniques comme les touches ou encore de rendre les appareils plus compacts et plus « séduisant » comme a pu le faire Apple avec le téléphone portable iPhone. Pour se rendre compte du succès que cela suscite, il suffit de voir le nombre de brevets déposés en quelques années parmi lesquelles on peut citer la référence 20.

3. Capteurs à base de céramiques PZT massives

L'utilisation simple de disques PZT massifs polis permet de générer des ondes acoustiques à quelques centaines de kHz grâce au mode radial qui peut se révéler sensible à l'environnement en terme de composition et de propriétés. Cette démonstration a été réalisée sur un dispositif millimétrique ($\varnothing$ 20 mm, épaisseur 0,4 mm) [21] pouvant être toutefois réduit grâce à divers procédés. La diminution de la taille augmente les capacités d'intégration de la structure, les fréquences de travail et les sensibilités. Dans ce cas, Tao Li et al. [22] ont montré qu'il était possible de réaliser une sonde à base de céramique PZT de taille micrométrique ($\varnothing$ 200 μ m, épaisseur 50 μ m) intégrée à la pointe d'une aiguille. Ces dimensions sont obtenues grâce à un usinage particulier reposant sur l'utilisation d'ultrasons et de décharges électriques. Sur la figure I. 10 est représenté le principe de fonctionnement de la sonde permettant d'examiner in situ les tissus organiques dans lesquels elle est plongée. Ainsi, ces travaux montrent que la nature du tissu organique influence la fréquence de résonance et l'impédance du transducteur piézoélectrique.

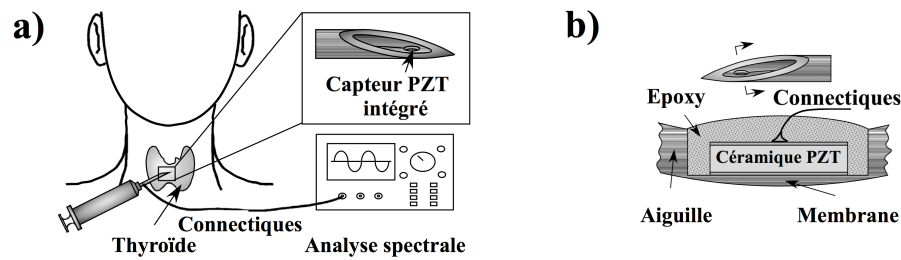


Figure I. 10 Principe de fonctionnement de la sonde au cours d'une biopsie.

C. TRANSDUCTEUR POUR LA RECUPERATION D'ENERGIE

Il s'agit d'un domaine voué à jouer un rôle très important dans les dispositifs de surveillance, pour sonder l'environnement, l'état des matériaux (**Structure Health Monitoring**) ou pour alimenter et contrôler aisément des réseaux de capteurs autonomes. Certains auteurs affirment que des structures autonomes (**Wireless**) alimentées par des transducteurs piézoélectriques permettraient d'augmenter la fiabilité vis à vis des systèmes filaires existants [23] puisque les fils et les connectiques sont souvent victimes de dysfonctionnements. De plus, il s'agit de faire évoluer les systèmes vers des fonctionnements plus autonomes et à faible puissance. Ainsi, la récupération d'énergie peut permettre d'augmenter la durée de vie des batteries en les rechargeant et/ou en les remplaçant totalement. Les voies d'utilisation sont nombreuses, ce qui rend difficile une présentation exhaustive sur le sujet. Bien entendu, ces systèmes ne sont pas standardisés et selon les besoins ont préféré utiliser une technologie appropriée. Ici, le but est de transformer de l'énergie environnante disponible en énergie exploitable par un dispositif électronique, c'est à dire en énergie électrique. Cette énergie peut revêtir différentes

formes comme le vent, les rayons lumineux, la chaleur, les vibrations d'une structure, etc. Dans notre cas, des éléments piézoélectriques et pyroélectriques peuvent servir de transducteur pour convertir les vibrations et/ou les variations de chaleur en énergie électrique [24]. Plusieurs systèmes peuvent prétendre jouer ce rôle comme les systèmes électromagnétiques [25] et électrostatiques [26].

L'énergie vibratoire se propage dans différents milieux avec des énergies et des fréquences caractéristiques de la source et du milieu de propagation. Dans l'optique de développer des systèmes pour la récupération de telles énergies, Roundy et al. [27] ont référencé ces sources et leurs énergies pour pouvoir réaliser des systèmes compétitifs dans le domaine des capteurs autonomes vis à vis des batteries lithium. Il s'avère que la piézoélectricité est un moyen de transduction très efficace dans le cadre de ces applications et ne nécessite pas d'alimentation secondaire à l'instar des systèmes électrostatiques. Dans le cadre des MEMS, les travaux de Y.B. Jeon et al. [28] montrent qu'il est possible de réaliser des structures piézoélectriques pour extraire de l'énergie dans des proportions similaires à ce qui se fait pour les batteries lithium ion à dimensions égales, c'est à dire avec une densité d'énergie de $0,74 \text{ mWh/cm}^2$ à 14 kHz . Les détails de ce dispositif, présentés sur la figure I. 11, montrent que la poutre piézoélectrique fonctionne suivant le mode {3-3} ayant un facteur de couplage plus élevé que le mode {3-1}. Malgré tout, ce type de structure s'avère difficile à réaliser pour des sources réellement disponibles, car la majorité des sources connues ont des fréquences de l'ordre de la centaine de Hertz.

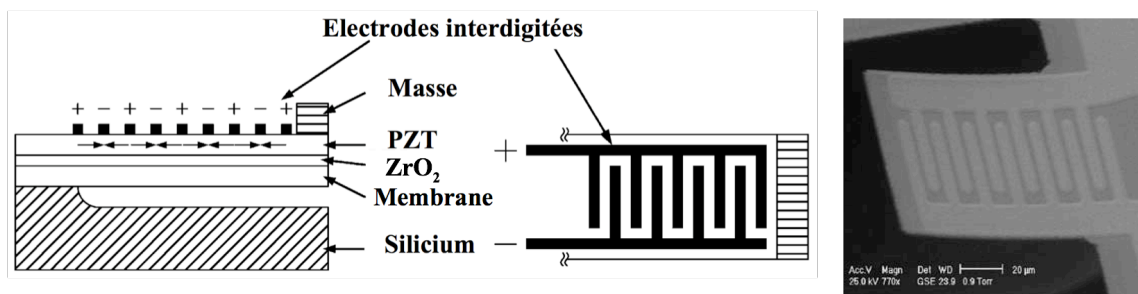


Figure I. 11 (a) Principe de fonctionnement d'une structure fonctionnant avec des électrodes interdigitées ; (b) Image électronique de la structure après réalisation.

PARTIE II. LA PIEZOELECTRICITE

A. HISTOIRE

Depuis le 18^{ème} siècle et l'observation du physicien Allemand Aepinius, inventeur du condensateur électrique, on connaît la Tourmaline pour ses capacités lorsqu'elle est chauffée à être électrisée, il s'agit de la **pyroélectricité**. La **piézoélectricité** est découverte un peu plus tard, en 1880

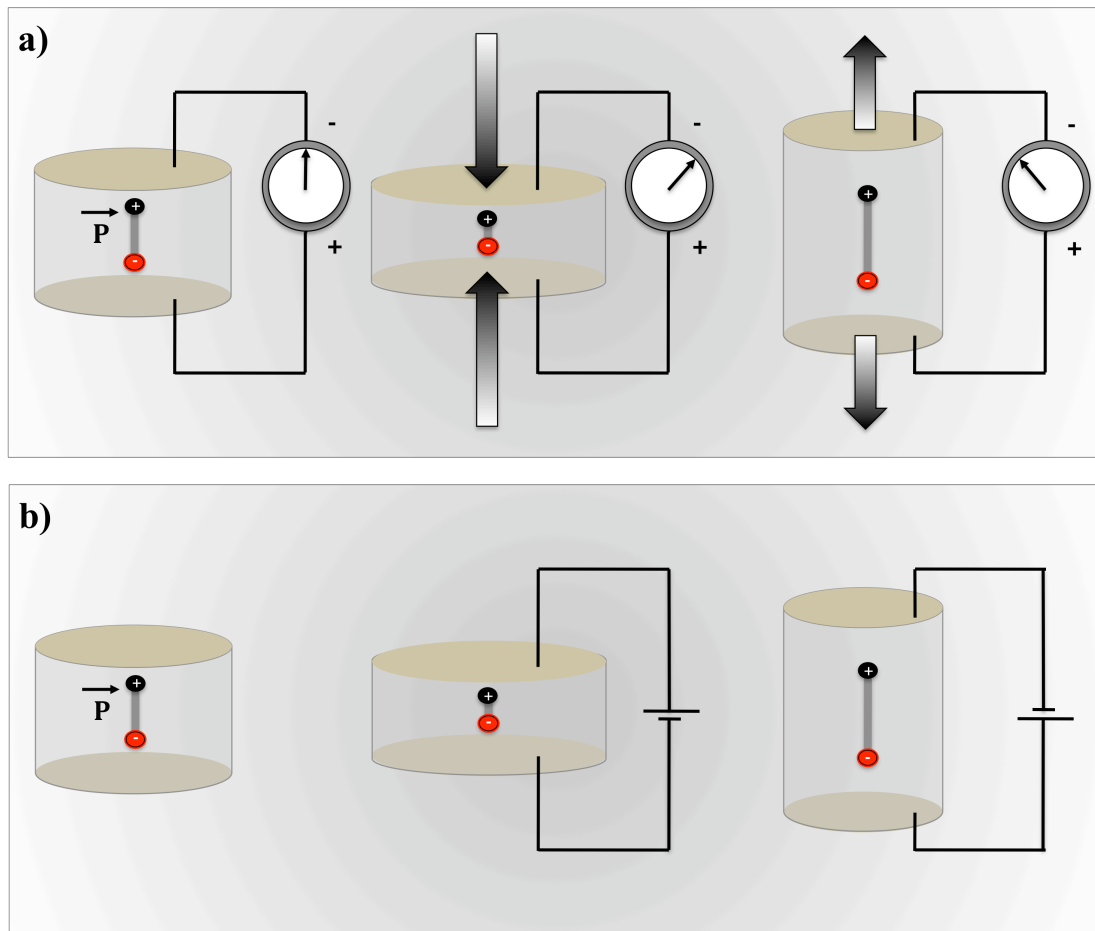


Figure I. 12 Illustration de l'effet direct (a) et de l'effet inverse (b).

par Pierre et Jacques Curie suite à des travaux de Pierre Curie sur la **pyroélectricité** et sa relation avec la symétrie cristalline. Grâce à l'analyse de la symétrie, ils prédirent que les cristaux de quartz, de tourmaline, de topaze, de sucre et de sel de Rochelle sont piézoélectriques. L'effet piézoélectrique direct est la création d'une polarisation sous l'effet d'une contrainte mécanique (Figure I. 12-a). L'existence de l'effet inverse fut prédite l'année suivante par Gabriel Lippman sur la base de calculs thermodynamiques, et immédiatement vérifiée par les frères Curie en 1881 (Figure I. 12-b). C'est également en 1881 qu'Hermann Hankel suggéra l'utilisation du terme piézoélectricité du grec **piézein** signifiant presser, appuyer. Pierre et Jacques Curie montrent que le phénomène est réversible avec le quartz.

La première application de la piézoélectricité découle des travaux de Paul Langevin, montrant que l'on pouvait générer des **ondes ultrasonores** par le biais d'un **transducteur** en quartz, il sera nommé transducteur de Langevin. Cette application originale sera par la suite développée pour l'industrie des sonars. Cady a proposé d'utiliser un résonateur quartz comme filtre ou référence fréquentielle et a beaucoup œuvré pour la diffusion de la connaissance sur le sujet.

De 1920 à 1940, les découvertes et les applications sur le sujet furent réalisées sur des cristaux

naturels. De 1940 à 1965, les recherches entrent dans une nouvelle ère, celle des céramiques piézoélectriques, avec la synthèse de nouveaux matériaux à base de poudre d'oxydes métalliques qui dévoilent des permittivités jusqu'à 100 fois plus importantes que dans les cristaux cités précédemment. Certains de ces matériaux appartenant à la famille des ferroélectriques possèdent également de bonnes propriétés piézoélectriques. Les plus connus sont le titanate de baryum (BaTiO_3) et les zirconates de plomb et de titane (PZT) qui seront découverts un peu plus tard et utilisés principalement pour des applications militaires. Les performances et la facilité de structuration de ces matériaux ont permis de réaliser bon nombre de dispositifs de puissance, comme les sonars de puissance ou les Sonobuoy pour la surveillance marine.

De 1965 à 1985, le Japon joue un rôle prépondérant et insuffle un certain renouveau. La collaboration université-industrie débouche sur la création de nouvelles applications et de nouveaux marchés pour le grand public. Elles se situent surtout dans le domaine de l'électronique avec la création de filtres à onde acoustique de surface (SAW) présents dans les télévisions, les radios, les équipements de communications, etc. sur la base de matériaux tels que LiNbO_3 et LiTaO_3 . On peut aussi noter leur utilisation dans le domaine de l'électronique haute fréquence avec la réalisation de dispositifs à base de films semi-conducteurs piézoélectriques mais aussi de polymères piézoélectriques.

A partir de 1985 et ce jusqu'à aujourd'hui, les industriels du monde entier ont été sensibles au succès commercial remporté par les entreprises Japonaises et ont apporté un nouveau souffle à ce type de produits. En parallèle, la recherche de nouvelles applications et le désir de créer des systèmes miniaturisés ont ouvert la voie à de nombreux axes de recherches : la piézoélectricité entre alors dans le monde des micro-nanotechnologies.

B. DEFINITIONS DES MATERIAUX PIEZOELECTRIQUES

1. Piézoélectricité

A l'état naturel il existe de nombreux matériaux piézoélectriques dont les plus connus sont le quartz, la topaze, la tourmaline, la berlinite, etc. Le formalisme nécessaire pour sa description est celui de la physique cristalline. A partir de considérations sur la structure cristalline et les opérations de symétrie, on peut déduire un certain nombre de propriétés telle que la présence ou non de la piézoélectricité et de la pyroélectricité pour certaines classes de symétrie cristalline. En effet, il a été montré que seul les cristaux possédant une maille élémentaire non centro-symétrique étaient piézoélectriques et pouvaient donc être pyroélectriques. La figure I. 13 liste les 32 classes cristallines en fonction de leurs symétries et de leurs propriétés.

Pour un matériau, la piézoélectricité est la manifestation d'un couplage électromécanique avec

l'apparition de charges électriques ou plus précisément d'une polarisation électrique sous l'influence d'une contrainte. Cette polarisation est proportionnelle aux contraintes subies par le matériau et elle s'inverse lorsque la déformation s'inverse :

$$\mathbf{D} = d\mathbf{T} \quad (1.)$$

où $\mathbf{D}$ (C.m^{-2}) est appelé induction électrique. Cette grandeur, exprimant le nombre de charges créées sur les faces du matériau par unité de surface, est fonction de la contrainte $\mathbf{T}$ (N.m^{-2}).

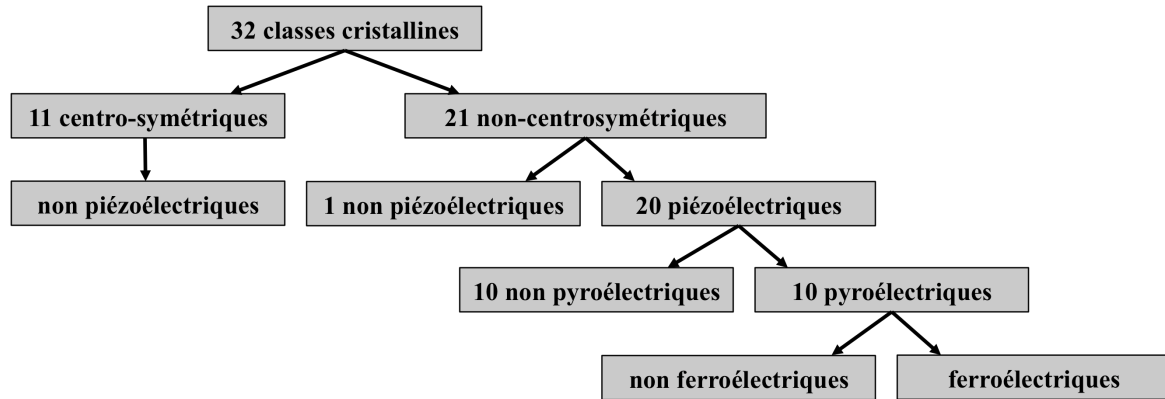


Figure I. 13 Classification des cristaux selon leurs symétries.

Le phénomène se décline aussi par la génération d'une déformation $\mathbf{S}$ en fonction du champ électrique $\mathbf{E}$ (équation 2). Il s'agit de l'**effet inverse** par opposition avec l'**effet direct** décrit un peu plus haut.

$$\mathbf{S} = d^t\mathbf{E} \quad (2.)$$

2. Pyroélectricité

Parmi les 20 classes de symétrie piézoélectrique, 10 possèdent en plus la caractéristique d'être pyroélectriques. Comme son nom l'indique, **pyro** provient du Grec et signifie feu indiquant qu'il s'agit d'un phénomène couplant des effets thermique et électrique. En fait, il s'agit de l'apparition de charges libres symbolisées par $\mathbf{D}$ lorsque la température Θ varie.

$$\mathbf{D} = p\Delta\Theta \quad (3.)$$

Le signe de l'induction électrique dépend du signe de $\Delta\Theta$ et p est le coefficient pyroélectrique exprimé en $\text{C.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

On trouve ce type de matériau dans des dispositifs de détection où la pyroélectricité est utilisée comme capteur passif de rayonnements dans l'infrarouge.

3. Ferroélectricité

Il s'agit d'une sous-famille des matériaux pyroélectriques qui ont la propriété particulière d'avoir une polarisation modifiable dans certaines conditions et sous un champ électrique excitateur. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le domaine du stockage de l'information où l'information est stockée grâce à l'état de polarisation comme en atteste les mémoires non volatiles dénommées FRAM (**F**erroelectric **R**andom **A**ccess **M**emory). Le premier matériau ferroélectrique découvert est le **sel de Rochelle**, c'est un tartrate de sodium et de potassium hydraté. Ensuite, on peut citer des céramiques comme le **titanate de baryum**, précurseur des céramiques actuelles, les **titanates de plomb** utilisés dans l'imagerie haute résolution. Un peu plus tard sont découvertes les céramiques de **PZT** (plomb, zirconate et titanate) et ses nombreux dérivés. Parmi eux, il y a le **PMN-PT** qui possède le plus grand coefficient piézoélectrique connu mais qui a l'inconvénient d'être sous forme mono-cristalline. Il existe aussi des matériaux tels que **LiNbO₃** et **LiTaO₃** permettant de réaliser des structures exploitant la propagation d'onde de surface. Pour être complet, des polymères ou copolymères partiellement cristallisés de type **PVDF** permettent d'élargir le domaine d'application grâce à des structures plus souples.

A la différence des piézoélectriques « naturels » comme le quartz, ces diélectriques possèdent des permittivités électriques élevées et une signature électrique particulière : la courbe de polarisation en fonction du champ électrique représente un cycle d'hystérésis (Figure I. 14), d'où le nom de ferroélectrique par analogie au ferromagnétisme. Leur polarisation électrique peut changer de sens lorsque le champ électrique appliqué devient supérieur au champ coercitif.

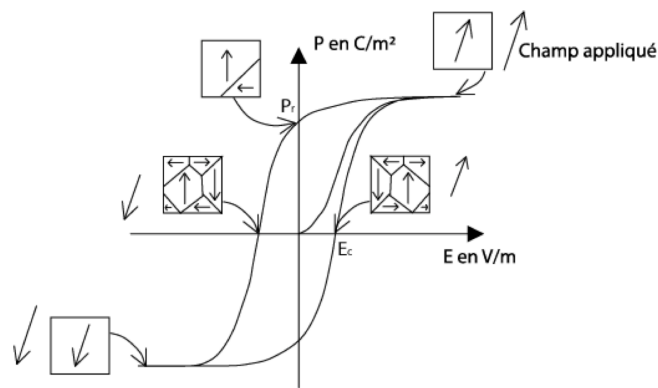


Figure I. 14 Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique.

La température de Curie (T_C) est une température de transition de phase au delà de laquelle le matériau ferroélectrique perd ses propriétés piézoélectrique et pyroélectrique pour devenir para électrique. Cette transition de phase correspond d'un point de vue de la symétrie cristalline au passage d'une maille centro-symétrique, état para électrique, à une maille non centro-symétrique, état ferroélectrique. En effet, immédiatement au-dessous de T_C , la distorsion de la maille primitive par

rapport à la configuration non polarisée est très faible, et il est alors possible, par application d'un champ électrique opposé à cette faible polarisation, de la diminuer ou même de l'inverser. A mesure que la température s'éloigne de T_C , la distorsion augmente, et il faut des champs de plus en plus forts pour inverser la direction de $\mathbf{P}$. Bien en dessous de la température de Curie, le retournement de la polarisation peut nécessiter une restructuration du cristal tellement drastique qu'elle est impossible même dans les champs les plus forts que l'on puisse atteindre.

C. FORMALISME ET GENERALITE SUR LA PIEZOELECTRICITE

1. Notations générales

Les équations tensorielles couplant $\{\mathbf{S}, \mathbf{E}, \mathbf{T}, \mathbf{D}\}$ s'écrivent de manière non contractées comme suit :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij} E_k \\ D_i &= \epsilon_{ij}^T E_j + d_{ikl} T_{kl} \end{aligned} \quad (4.)$$

Les indices supérieurs E et T indiquent que les grandeurs de souplesse $\mathbf{s}$ et de susceptance $\boldsymbol{\epsilon}$ sont obtenues à champ ou contrainte nulle. Il est important de noter que le tenseur $\mathbf{d}$ n'a pas d'indice supérieur et donc qu'il reste inchangé pour les deux effets. A partir de ces deux équations, on peut exprimer l'ensemble des grandeurs $\{\mathbf{S}, \mathbf{E}, \mathbf{T}, \mathbf{D}\}$ en fonction des tenseurs piézoélectriques. En notation matricielle, l'ensemble des relations en notations contractées s'expriment comme indiquées ci-dessous :

$$\begin{cases} S = s^T T + dE & \text{et} & D = \epsilon^T E + dT \\ E = \beta^T D - gT & \text{et} & S = s^D T + g^t D \\ D = \epsilon^S E + eS & \text{et} & T = c^E S - e^t E \\ E = \beta^S D - hS & \text{et} & T = c^D S - h^t D \end{cases} \quad (5.)$$

Les relations précédentes permettent de décrire totalement la piézoélectricité grâce à différents couples de tenseurs et il existe donc des relations permettant de lier les différents tenseurs :

$$\begin{cases} c^E = (s^E)^{-1} & e = dc^E & \epsilon^S = \epsilon^T - dc^E d^t \\ s^D = s^E - d^t \beta^T d & g = \beta^T d & \beta^T = (\epsilon^T)^{-1} \\ c^D = c^E + e^t \beta^S e & h = \beta^t e & \beta^S = (\epsilon^S)^{-1} \end{cases} \quad (6.)$$

Les matrices piézoélectriques exposées précédemment peuvent se simplifier en fonction de la symétrie cristalline. Chaque cristal ou matériau piézoélectrique peut être classé en fonction d'un des sept groupes de symétrie d'espace suivant : triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal, quadratique, hexagonal et cubique.

Tableau I. 1 Nomenclature des grandeurs utilisées dans la piézoélectricité.

Grandeurs	Noms	Unités	Dimensions
E	Champ électrique	V.m⁻¹	(3, 1)
D	Induction électrique	C.m⁻²	(3, 1)
S	Déformation relative	Ø	(6, 1)
T	Contrainte	N.m⁻²	(6, 1)
ε	Permittivité électrique	F.m⁻¹	(3, 3)
β	Imperméabilité diélectrique	m.F⁻¹	(3, 3)
s	Compliance	m².N⁻¹	(6, 6)
c	Raideur élastique	N.m⁻²	(6, 6)
d	Constante piézoélectrique: relie la charge à la contrainte à champ nul ou constant	C.N⁻¹ ou m.V⁻¹	(3, 6)
e	Constante piézoélectrique: relie la charge à la déformation à champ nul ou constant	C. m⁻²	(3, 6)
g	Constante piézoélectrique: relie la contrainte et le champ à induction nulle ou constante	m².C⁻¹	(3, 6)
h	Constante piézoélectrique: relie la déformation et le champ à induction nulle ou constante	N.C⁻¹ ou V.m⁻¹	(3, 6)

2. Rôle de la symétrie

La description du phénomène s'appuie sur le formalisme de la physique cristalline. On peut classer l'ensemble des mailles cristallines selon 7 groupes nommés : triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal, quadratique, tétragonal, hexagonale, cubique. Chaque maille cristalline possède des symétries qui réduisent le nombre de termes indépendants pour chaque matrice définies précédemment.

- Symétrie d'axe 3

Prenons un système possédant l'axe z comme axe de symétrie, noté axe 3. L'opération de symétrie peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$|\alpha_\theta| = \begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.)$$

En remplaçant θ par 60° ou 120° , on obtient la matrice de rotation correspondant à un axe de symétrie d'ordre 3. Grâce à cette matrice, on trouve les relations générales d'invariance des constantes piézoélectriques et des permittivités.

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (9.)$$

- Céramiques piézoélectriques

Les céramiques piézoélectriques peuvent être assimilées à des matériaux de classe de symétrie ∞/mm et possèdent donc 3 termes indépendants au lieu de 18 pour d et 2 pour ε au lieu de 9.

D. LES CERAMIQUES PIEZOELECTRIQUES

Les céramiques poly-cristallines **ferroélectriques** ont joué un grand rôle dans la « démocratisation » des matériaux piézoélectriques de par leur facilité de mise en forme et leurs remarquables propriétés piézoélectriques.

1. Structure pérovskite ABO_3

Il existe de très nombreuses familles de céramiques ferroélectriques dont l'une des plus importantes concerne les structures de type **pérovskite** pour la phase para électrique, c'est à dire au delà de la température de Curie. Le nom provient de la structure pérovskite de $CaTiO_3$ nommé communément structure ABO_3 (Figure I. 15).

Des composés tels que $PbZrTiO_3$, $BaZrTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaSnO_3$ ayant une structure cubique à

haute température, ne possèdent pas de moment dipolaire à haute température et ne sont donc pas piézoélectriques. En dessous de T_c , la maille primitive se déforme et peut passer de la symétrie cubique à une symétrie tétragonale ou orthorhombique. Même si les variations des paramètres de maille sont faibles, elles suffisent à créer un moment dipolaire permanent rendant le matériau piézoélectrique. La substitution sur les sites A ou B induit des changements drastiques des propriétés

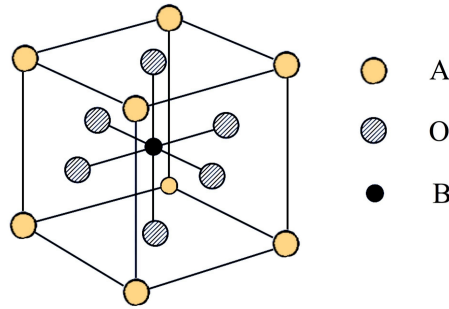


Figure I. 15 Maille cubique de type pérovskite ABO_3 .

physiques de ces matériaux. Des condensateurs à forte capacité volumique, des transducteurs piézoélectriques et des actionneurs ont ainsi pu être fabriqués. De nombreux composés ferroélectriques ont une composition similaire à $CaTiO_3$, résultant de la symétrie centro-symétrique à haute température. De nombreux composés ferroélectriques ont une composition de type ABO_3 au dessus de T_C , le site A pouvant contenir les cations Ba, Ca, Pb et le site B les cations Ti, Zr, Nb.

2. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$

Au dessus de la température de Curie, le matériau cristallise dans la phase cubique (Figure I. 16). En dessous de cette température, la distorsion engendre la présence de phases différentes qui dépendront du rapport Zr/Ti :

- Pour $x > 0.55$, le matériau possède un moment dipolaire permanent et cristallise avec une structure **rhomboédrique**.
- Pour $x < 0.45$, le matériau est plus riche en titane et sa structure est de type **quadratique**.
- Pour $0.45 < x < 0.55$, nous aurons un mélange des deux phases. C'est dans ce domaine que les propriétés piézoélectriques seront les plus intéressantes, on appelle cette zone la **zone morphotropique**.

Il est important de noter que le $PbZrO_3$ et le $PbTiO_3$ sont miscibles en toutes proportions. La zone AF est une phase anti ferroélectrique, non piézoélectrique.

On peut voir les différentes phases de la maille pérovskite avec des axes de polarisation n'ayant pas la même orientation. Dans le cas du système quadratique, phase riche en titane, la

polarisation est selon l'une des six directions de la maille cubique $\langle 100 \rangle$. Dans le cas du système rhomboédrique, riche en zirconium, il y a 8 axes de polarisation distincts correspondant aux axes $\langle 111 \rangle$ de la maille cubique. Sur la figure I. 17 sont représentées les distorsions des mailles cristallines avec la polarisation spontanée.

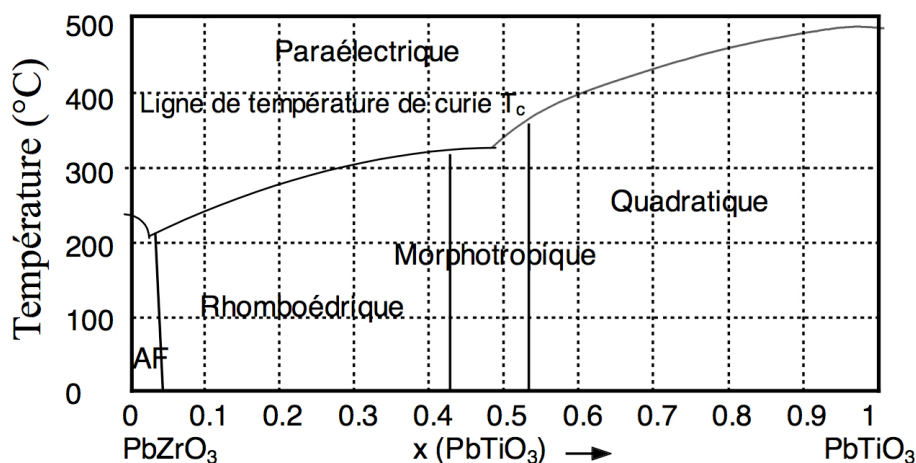


Figure I. 16 Diagramme de phase du $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$.

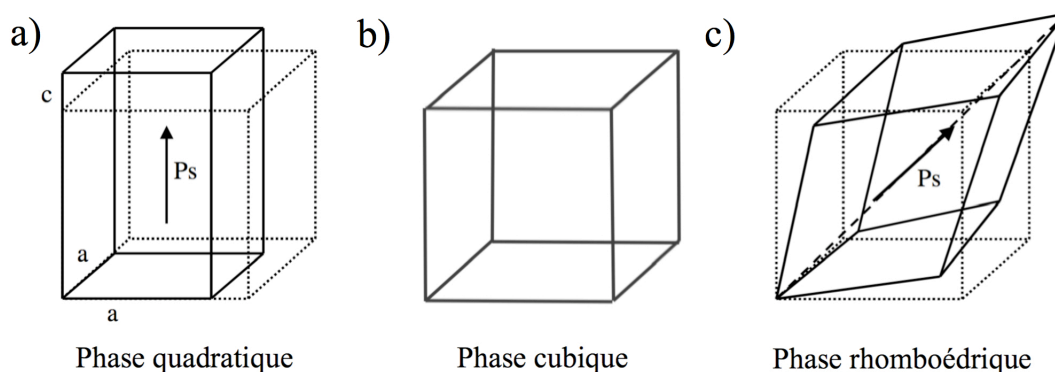


Figure I. 17 Différentes phases rencontrées pour le PZT ; (a) Phase quadratique ; (b) Phase cubique ; (c) Phase rhomboédrique.

3. Caractéristiques piézoélectriques et dopage des PZT

Il existe deux familles de PZT, ceux qui dits « doux » et les autres dits « dur » dont les caractéristiques électriques sont comprises dans les mêmes gammes de valeurs (Tableau I. 2) :

- PZT « doux » : ils sont choisis pour leurs grandes permittivités diélectriques et leurs coefficients de couplage élevés. En revanche, on observe une diminution du facteur de qualité mécanique, de la température de Curie et du champ coercitif. Pour obtenir ce type de matériau, les ions Pb^{2+} sont substitués par La^{3+} , les ions Zr^{4+} par Nb^{5+} ou Sb^{5+} et Ti^{4+} par W^{6+} .

Ces modifications engendrent la création de lacunes cationiques.

Tableau I. 2 Paramètres piézoélectriques du PZT massif.

T_c (°C)	ϵ_r	E_c (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	d_{33} (pC/N)	$-d_{31}$ (pC/N)	d_{15} (pC/N)
<350	200-4000	6-30	20-50	40-750	15-250	50-700

- PZT « durs » : à la différence des PZT « doux », ils comportent des facteurs de qualités plus élevés tout comme le champ coercitif. Par contre, ces augmentations s'accompagnent d'une diminution de la permittivité diélectrique, des pertes diélectriques, du coefficient de couplage, de la température de Curie et du champ coercitif. On peut par introduction des ions Na^+ et K^+ en site A et $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Mn}^{2+/3+}$, Ni^{2+} en B, provoquer ainsi la création de lacunes anioniques. Les céramiques sont plus dures à polariser du fait de leur champ interne élevé.

Les PZT présentent un très large spectre d'application dont les avantages et les inconvénients de leur utilisation sont résumés dans le tableau I. 3.

Tableau I. 3 Particularité des céramiques PZT.

	Avantages	Inconvénients
Famille PZT	✓Forts coefficients piézoélectriques ✓Facteur de qualité élevé ($Q>500$) ✓Composition ajustable ✓Formes variées : disques, cylindres, anneaux, parallélépipèdes	✓Vieillessement du à la réorganisation des grains ✓Non linéarité sous fortes contraintes ou forts champs électriques ✓Fragilité mécanique en traction

4. Elaboration des poudres de PZT

La méthode de fabrication la plus conventionnelle consiste à fritter une poudre d'oxyde à haute température, entre 1100°C et 1400°C. La qualité du procédé détermine la qualité de la céramique : il faut donc optimiser les paramètres de frittage, de température et de composition pour obtenir des matériaux aux propriétés électromécaniques optimales. Face à l'intérêt suscité par ce type de matériau, de nouveaux procédés d'élaboration ont été développés ces dernières années pour abaisser la température de réaction et avoir des grains de taille nanométrique, le tout avec une bonne homogénéité chimique. Par exemple, Hirashima et al. [29] ont synthétisé des poudres de PZT à 500°C grâce à la technique sol gel contenant des précurseurs de métal d'alkoxyde. Une autre variante du procédé sol gel consiste à obtenir des nanocristaux de PZT par la calcination à 900°C de sels de métal oxalate. Il existe d'autres procédés permettant d'obtenir du PZT sous forme de poudre très fine et monodispersée mais leur fabrication souvent complexe nécessite le bon contrôle de paramètres tels

que la température, le pH, etc. On peut aussi citer la synthèse hydrothermale qui permet d'obtenir des poudres de PZT pures en dessous de 150°C [30].

Mais pour obtenir des structures fonctionnelles, le matériau doit être mis en forme. Généralement, des matériaux massifs sous forme de pastille sont obtenus après pressage et frittage de la poudre de PZT. On peut aussi réaliser des dépôts de couches minces grâce à des poudres ayant des granulométries plus fines. Dans tout les cas, la structure finale sera composée de grains et de joints de grain jouant un rôle très important dans le transfert mécanique des efforts. Chaque grain est composé de domaines, c'est à dire de régions à l'intérieur desquelles la polarisation est uniforme et constante. Les caractéristiques électromécaniques dépendront de la forme, de la taille et de l'agencement de chaque domaine au sein du milieu. Statistiquement, les domaines orientés au hasard confèrent au matériau une polarisation nulle à l'échelle macroscopique. Pour acquérir des propriétés piézoélectriques, l'échantillon doit être polarisé sous champ électrique.

5. Polarisation

La polarisation des céramiques consiste à rendre le matériau piézoélectrique et donc à aligner dans une même direction l'ensemble des moments dipolaires comme l'illustre la figure I. 18. L'organisation cristallographique implique la quantification du moment dipolaire au sein d'un grain selon des directions particulières à 71°, 90°, 109° et 180°. Avec l'application d'un champ électrique intense, on peut réorienter les moments dipolaires. Le retournement des domaines à 180° induit une moindre déformation de la maille par comparaison avec les autres moments. En effet seul 65% des domaines seront réorientés pour un angle initial égal à 71° et 53% pour 90°.

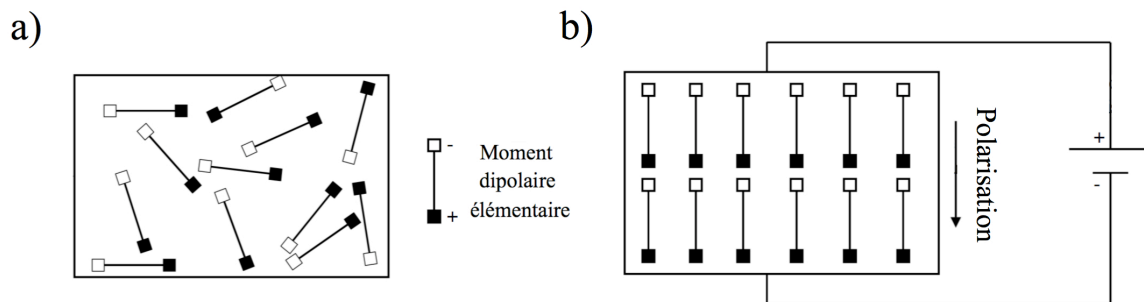


Figure I. 18 Etapes de polarisation des dipôles diélectriques d'une céramique ferroélectrique polycristalline (a) Non polarisée (b) Polarisée sous champ E .

Ce déséquilibre entraîne une certaine inertie et est à l'origine de la présence du cycle d'hystérésis de la courbe $P=f(E)$. Pour faciliter le processus, l'échantillon électrodé est soumis à un fort champ électrique à des températures proches de la température de Curie T_C , maintenu durant le refroidissement de la céramique. Juste en dessous de T_C , la distorsion de la maille primitive par

rapport à la configuration non polarisée est très faible, il est alors aisé d'aligner la polarisation de chaque domaine.

PARTIE III. TECHNIQUES DE MICROFABRICATION DU PZT :

Les techniques de micro fabrication permettent de structurer les MEMS en leur conférant les propriétés désirées pour leur utilisation dans le domaine des capteurs. L'alliance des procédés de mises en forme du silicium et des procédés dits couches minces permettent de réaliser des composants silicium intégrant le matériau piézoélectrique. Les couches minces sont des procédés de dépôts bien adaptés pour le silicium : Sol-Gel, MOCVD, etc. Cependant de nombreux autres procédés permettent de réaliser du dépôt de matériaux piézoélectriques comme les procédés dits couches épaisses : co-cuits basse température (LTCC), jet d'encre, MicroPen, sérigraphie, etc.

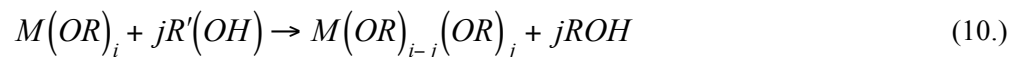
Dans certains cas, il est possible d'associer ces technologies afin d'obtenir des fonctionnalités variées : par exemple le micro-usinage d'une micropoutre de silicium avec le dépôt de couches piézoélectriques sérigraphiées assurant le rôle d'actionneur et/ou de détecteur.

1. Dépôt des matériaux piézoélectriques en couche mince

Les dépôts ont des épaisseurs comprises entre quelques dizaines de nm et quelques μm . Ces conditions imposent des substrats parfaitement plans comme le silicium. Les dépôts en couche mince ne sont pas réservés exclusivement au dépôt de matériaux piézoélectriques, on peut déposer des conducteurs, des isolants... De plus les dépôts sont effectués sur l'ensemble du substrat sans forme spécifique et il est nécessaire d'employer des techniques de gravures pour obtenir la forme désirée.

a) Procédé Sol-Gel

Le principe est d'étaler à la tournette sur le substrat une solution contenant un solvant et des agents précurseurs du PZT, il s'agit donc d'une méthode de dépôt chimique. Le solvant est ensuite évaporé et un deuxième traitement thermique permet de cristalliser la couche dans la phase ferroélectrique. On peut retrouver la présentation de cette technique dans les travaux de Kwok et al. [38]. Les agents précurseurs sont souvent des alkoxydes et ce sont alors des alcools qui sont utilisés comme solvants. L'équation 10 décrit la réaction chimique produite où R et R' sont des chaînes carbonées, M est l'ion métallique associé et (i, j) sont des entiers :



Un des points critiques de cette méthode concerne l'étape d'évaporation du solvant qui donne

souvent lieu à l'apparition de fissures. Comme pour la plupart des procédés de dépôt, le PZT est sous forme amorphe et il faut donc effectuer un recuit de cristallisation. Par exemple, Choi et al. [39] obtiennent une phase pérovskite à partir de 650°C avec un recuit de 30 minutes.

Cette technique est simple à mettre en œuvre et il est facile d'ajuster les quantités des différents constituants du PZT par le biais du dosage des précurseurs organométalliques. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la faible épaisseur d'un dépôt, de l'ordre de 50 nm, qui doit être réitéré pour atteindre des épaisseurs de quelques centaines à quelques milliers de nm. Ces étapes successives engendrent donc une augmentation des risques de craquelures et donc des risques de courts-circuits. Cette technologie est bien adaptée à la réalisation de mémoire ferroélectrique mais ne semble pas trop adaptée à la réalisation de microsystèmes car ils nécessitent des volumes plus importants pour pouvoir générer de grande énergies.

b) Dépôt en phase vapeur d'organo-métallique (MOCVD)

Autre méthode de la famille des dépôts chimiques, héritée de la microélectronique pour lesquelles de nombreux dépôts pouvaient être réalisées en **CVD** (« **C**hemical **V**apor **D**eposition »). Le but est de mettre en contact le composé à déposer qui est sous forme de vapeur avec le substrat. Pour le PZT, il faut amener les ions métalliques qui le composent (Pb, Zr, Ti) grâce à des organométalliques [40]. L'appareil nécessaire à la réalisation de ce genre de dépôt est complexe, de plus les précurseurs organométalliques sont extrêmement toxiques. Néanmoins, l'absence de recuit simplifie le procédé puisque les réactions de formation du PZT sont activées à des températures de l'ordre de 700°C. La vitesse des dépôts peut atteindre quelques centaines de nm par heure.

Comme la technologie sol-gel, il est facile de contrôler la composition et les dispositifs réalisés possèdent de hautes polarisations rémanentes, 50 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ pour des films épitaxiés sur un substrat SrTiO_3 . De plus, il a été réalisé des films minces de PZT à 440°C par une équipe de chez NEC, Tatsumi et al. [41], permettant de faire croître la couche mince sur une couche d'aluminium.

c) Pulvérisation

Contrairement aux deux autres méthodes de dépôts présentés précédemment, cette technique est dite physique et permet de déposer toute sorte de matériaux : métaux, matériaux réfractaires, diélectriques, céramiques. Le principe de la pulvérisation est de bombarder la surface du matériau à déposer par des ions, comme de l'argon, à des températures de l'ordre de la centaine de degrés et sous vide. Les particules éjectées, des atomes du matériau à déposer, vont ensuite se déposer sur le substrat. L'ionisation des atomes d'argon quand à elle est obtenue par leur collision avec des électrons accélérés entre l'anode et la cathode. Le matériau à déposer est placé à la cathode et le substrat est placé à la masse. La figure I. 23 détaille les parties essentielles composant le dispositif [42].

Le procédé décrit tel quel permet de déposer uniquement des matériaux conducteurs. Pour déposer les isolants comme le PZT, il faut alterner la tension d'excitation du plasma qui est classiquement à 13,56 MHz [43]. Ce procédé permet de réaliser des dépôts avec des vitesses assez élevées mais la bonne stœchiométrie des couches est plus difficile à ajuster que les techniques décrites précédemment.

Cette technique de déposition est la plus proche des procédés de microélectroniques et c'est la

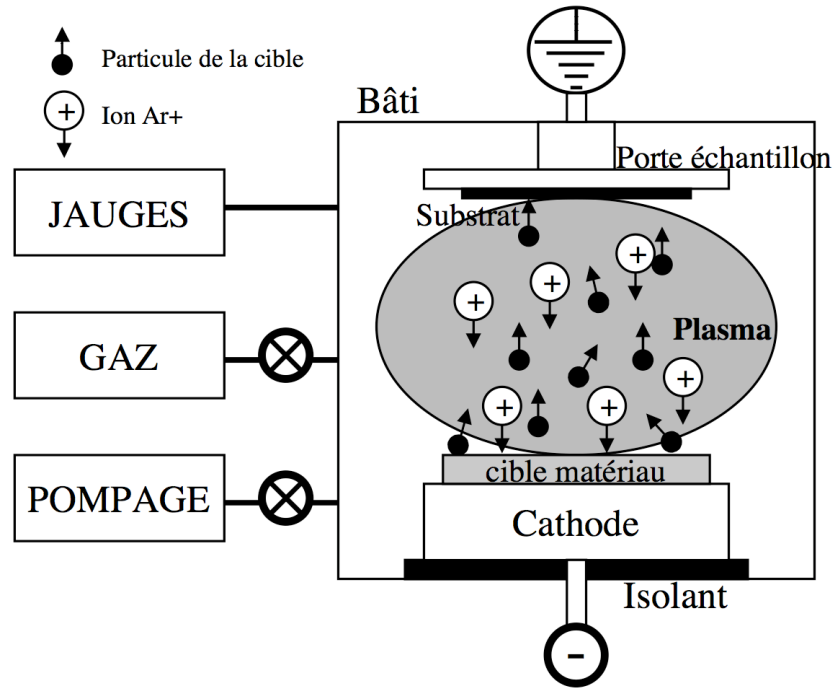


Figure I. 19 Schéma simplifié du fonctionnement d'un bloc de pulvérisation cathodique.

technique qui, dans le cas du PZT, impose le plus faible budget thermique. Cet aspect est particulièrement intéressant lorsque l'électronique de traitement du signal est intégrée sur le même substrat que le corps d'épreuve.

d) Bilan

Le dépôt des couches minces est complexe à mettre en œuvre pour les matériaux piézoélectriques. Pour pouvoir atteindre des épaisseurs assez conséquentes, les temps de fabrication et donc les coûts deviennent importants. Finalement, on retiendra surtout qu'il s'agit de techniques en perpétuelle évolution qui peuvent se révéler très puissantes dans le domaine des grandes séries. Par contre au vu des épaisseurs déposées, les dispositifs piézoélectriques ne sont pas forcément capables de générer d'importantes forces ou d'importants déplacements.

B. COUCHES EPAISSES

1. Co-cuits basse température ou LTCC

Apparue dans les années 90, la technologie LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) fait partie intégrante des technologies dites couches épaisses. Son rôle était d'apporter une solution au problème technologique posé par l'augmentation du nombre de composants par unité de surface dans les circuits électroniques. Le principe de ce procédé de fabrication est d'associer par laminage à chaud plusieurs « feuillets » de céramiques fines (de 50µm à 350µm) sur lesquelles des couches de matériaux (conducteurs, résistances, capacité, etc.) ont été préalablement déposées par sérigraphie. Les principales étapes du procédé sont :

- découpage des feuilles de céramiques à partir de grandes plaques ou rouleaux
- mise en forme individuelle et perçage des via pour les connexions électriques sur chaque feuille (découpage laser ou poinçonnage)
- remplissage des via à l'aide d'une pâte conductrice
- le dépôt par sérigraphie des couches conductrices et résistives sur chaque feuille et étuvage à 120°C
- laminage à chaud des feuilles céramiques, c'est-à-dire leur empilement sous pression (classiquement 200 bars) et à chaud (70°C) pendant 10 minutes
- cuisson de l'assemblage à haute température (<1000°C) sous atmosphère contrôlée pour fritter les différentes feuilles et conférer aux couches leurs propriétés fonctionnelles
- recuit thermique éventuel pour relâcher les contraintes thermomécaniques
- découpage individuel des circuits

Ce procédé a ainsi été largement utilisé pour la fabrication de circuits hautes fréquences dans le domaine des télécommunications [57]. Depuis quelques années la technologie LTCC a également été appliquée à la fabrication de composants de type MEMS notamment dans le domaine de la microfluidique [58] ou pour créer des actionneurs à base de PZT pour lesquels il est nécessaire d'utiliser des techniques complémentaires telles que la sérigraphie pour déposer les connectiques et le matériaux piézoélectrique sur un substrat LTCC [68].

2. Jet-d'encre ou Ink-Jet

Il s'agit du même principe que celui utilisé pour les imprimantes classiques. Ici, il s'agit de la technique de dépôt qu'il ne faut pas confondre avec l'actionneur ink-jet. Le but est de pouvoir déposer des matériaux de différentes natures et de différentes formes à partir de poudres dispersées dans des

solutions optimisées contenant des solvants, dispersants, liants, etc. La solution contenant la poudre doit sécher rapidement lorsqu'elle est déposée et paradoxalement ne pas sédimenter lorsqu'elle est dans la buse ou dans l'appareil. Par exemple pour des couches à base de PZT, une fraction volumique de poudre (~10 %) permet de réaliser des dépôts corrects et correspond à une solution de viscosité 5.98 mPa.s et un rapport Re/We de 5.98 [59,60]. La préparation de l'encre est donc un paramètre complexe à contrôler. La figure I. 20 montre le type de structures réalisables, ici ce sont des colonnes de PZT de 170 μm de diamètre et de quelques millimètres de hauteur. Cette structuration permet en l'état de s'affranchir des étapes de gravure mais nécessite, dans le cas des colonnes par exemple, de placer des électrodes pour réaliser des composants fonctionnels. Une matrice polymère permet ensuite d'envisager leur utilisation pour générer des ondes en milieu liquide dans des directions préférentielles. D'autres matériaux peuvent également être déposés à l'aide cette technique (Résistances, conducteurs, etc.).

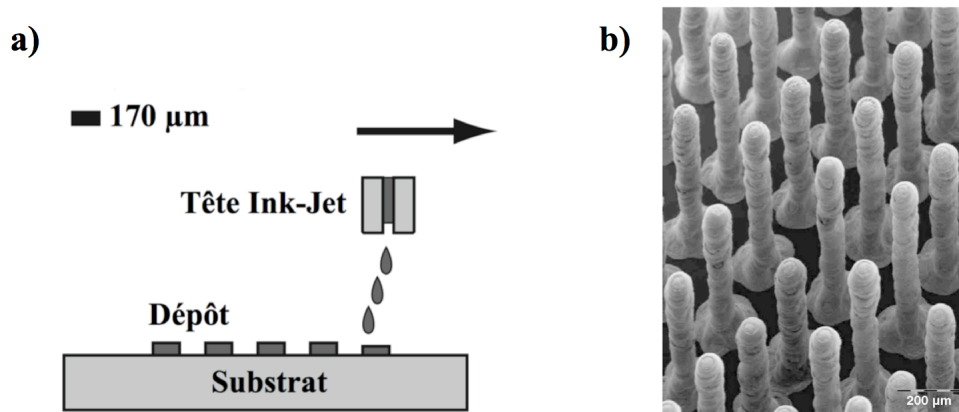


Figure I. 20 (a) Principe du dépôt par jet-d'encre ; (b) Image de colonnes de PZT illustrant les capacités de ce procédé pour réaliser des structures à haut rapport de forme.

3. MicroPen ou « Direct Write »

Comme précédemment, cette technologie offre la possibilité de déposer avec un micro capillaire, sans contact avec le substrat, un fluide contenant différents matériaux. L'une des particularités est de pouvoir réaliser des dépôts sur des surfaces irrégulières ou courbes. Le volume de matière expulsé est continu et son volume est contrôlé afin de pouvoir réaliser des structures complexes comme illustré sur la figure I. 21-a.

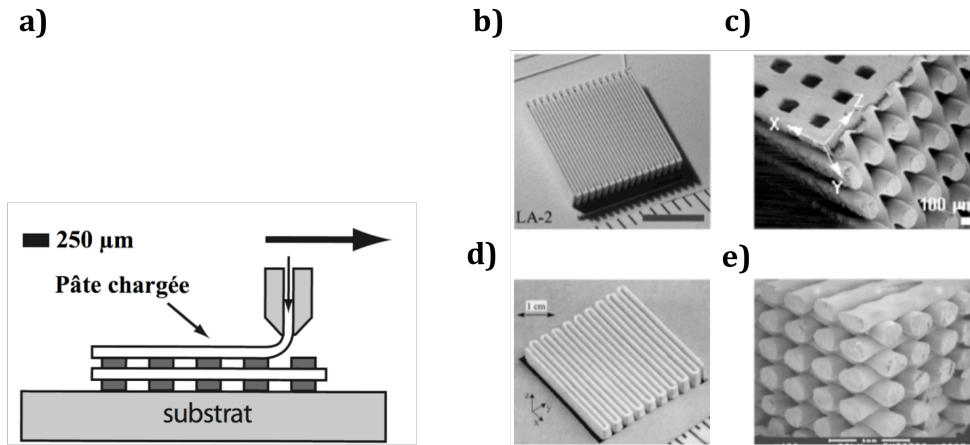


Figure I. 21 (a) Principe de l'écriture MicroPen ; (b-c-d-e) Clichés des différentes structures réalisables en matériau piézoélectrique.

Des structures composites PZT/polymère ont été réalisées grâce à cette technologie par J. A. Lewis [61]. A l'origine, le matériau actif est sous forme de poudre tout comme la technologie présentée précédemment. Le frittage à $1000^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ est effectué dans une atmosphère saturée en PbO et le procédé permet de structurer en volume le matériau piézoélectrique à partir de filaments de $250\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Les dimensions finales de ces structures sont millimétriques et la structuration particulière forme une sorte de squelette comme le montre les exemples en figure I. 21-(b-c-d-e).

CONCLUSION :

Nous venons de voir une variété d'applications de microsystèmes à base de structures piézoélectriques qui nécessitent des méthodes de fabrications adaptées pour la plupart à la technologie silicium. Notre attention s'est portée sur la réalisation de ces structures à l'aide de la technologie couche épaisse sérigraphiée qui permet de mettre directement en forme les matériaux sans passer par des étapes intermédiaires de gravure et d'obtenir des volumes importants comparés aux couches minces. Par conséquent, les déplacements et/ou les forces générées peuvent être relativement importantes face à ces dernières. Il est à noter que le procédé couche épaisse sérigraphié peut être utilisée conjointement avec la technologie silicium.

Nous nous proposons de réaliser des structures entièrement sérigraphiées en associant cette technologie couche épaisse standard à la méthode de la couche sacrificielle. En effet, cette technique mise au point au laboratoire nous a déjà permis de libérer les structures du substrat sur lequel elles sont fabriquées afin de pouvoir les actionner librement.

CHAPITRE II :

COMPOSANTS PIEZOELECTRIQUES

EN COUCHE

EPAISSES SERIGRAPHIEES

- CHAPITRE II -

Les couches épaisses sérigraphiées peuvent permettre de réaliser des empilements successifs de couches de natures, géométries et dimensions variées. Autre point clef, cette technologie ne nécessite pas de passer par des étapes intermédiaires de gravure pour définir la géométrie des couches. Les épaisseurs sont comprises entre quelques micromètres et quelques centaines de micromètres. Les dimensions latérales quant à elles sont de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres. Les dispositifs sérigraphiés peuvent s'avérer très intéressants dans le domaine des hautes fréquences où l'épaisseur des dépôts permet de générer et/ou détecter des ondes acoustiques de compression dans l'épaisseur à quelques dizaines de MHz pour réaliser, par exemple, de l'imagerie médicale [62]. Dans des domaines fréquentiels similaires, il a aussi été montré que l'on pouvait sérigraphier des structures empilées d'éléments piézoélectriques et que ces configurations permettaient de générer à quelques MHz des puissances acoustiques similaires à des céramiques massives [63] pour effectuer, par exemple, des mélanges de particules en micro fluidique où les écoulements laminaires ne favorisant pas les mélanges.

Contrairement aux matériaux massifs, la fabrication de couches épaisses ou de couches minces piézoélectriques nécessite l'utilisation de substrats supports de natures variées tels que l'alumine, le silicium, l'inox, etc. Ces derniers, solidaires du matériau piézoélectrique et des électrodes déposées, peuvent avoir une influence négative dans certaines applications où la sensibilité du capteur, la force et/ou le déplacement de l'actionneur, la récupération d'énergie mécanique/thermique du transducteur, etc. sont primordiales. D'où l'intérêt de réaliser des structures découplées du substrat et autosupportées sur lequel elles sont fabriquées pour favoriser la mobilité du composant piézoélectrique dans le plan ou hors-plan. Des structures actives partiellement libérées du substrat ont été obtenues en associant la technologie couche épaisse et la méthode de la couche sacrificielle. L'efficacité d'une telle technologie a déjà été démontrée pour la réalisation de micropoutres métalliques, d'actionneurs thermiques, cavités etc. [65].

Après avoir exposé quelques travaux sur les couches piézoélectriques, les procédés standards de sérigraphie et de libération des couches seront présentés. Une étude de faisabilité de nouveaux composants piézoélectriques libérés en pont est entreprise et comprend les différentes étapes de conception, de fabrication, de caractérisations physicochimiques, de caractérisations électriques. Finalement, une modélisation numérique des composants libérés autosupportés est proposée et permet de mieux appréhender l'influence de la libération sur les structures libérées piézoélectriques.

PARTIE I. COMPOSANTS PIEZOELECTRIQUES EN COUCHE EPAISSE

Les procédés de dépôts de couches « épaisses ou minces » permettent d'élaborer des composants de faibles dimensions, à bas coût énergétique et à hautes fréquences (quelques MHz). Bien qu'il soit possible de réaliser des structures complexes, la plupart des dispositifs obtenues à l'aide de ces technologies sont simples et consistent en une structure « capacitive » composé de deux parties :

- la couche structurale active qui est l'élément piézoélectrique
- les électrodes qui en fonction de leurs orientations vis-à-vis de l'axe de polarisation permettent de générer des modes de vibrations particuliers.

A. CARACTERISTIQUES DES COUCHES EPAISSES DE PZT

Les couches épaisses sérigraphiées permettent de réaliser des MEMS piézoélectriques sur différents types de substrats : alumine, silicium [64], LTCC [65], inox. Dans ce cas, d'une manière générale et contrairement aux PZT massif, l'utilisation du PZT n'est compatible qu'au prix d'un abaissement de sa température de frittage en dessous des 950°C. Pour ce faire, il est possible d'ajouter différents composés permettant de réaliser des frittages en phase liquide [66] ou d'aider au frittage grâce à l'ajout d'une phase vitreuse adaptée [67]. Il est possible de réaliser des structures piézoélectriques complexes et de faibles dimensions possédant des capacités d'actionnement ou de détection. Sur ces bases, KOCH et al. [68] ont réalisé une microvalve en silicium actionnée à l'aide d'une couche épaisse de PZT. Cependant de nombreuses études traitant de l'interaction du PZT avec le silicium ont montré la difficulté de réaliser ce type de structure [69,70]. Si l'on exclut ces problèmes de compatibilité, les procédés couches épaisses permettent de fabriquer des dispositifs avec des épaisseurs supérieures à celles que l'on peut obtenir en couche mince et permettent donc d'avoir des structures finales capables de générer de plus grandes forces ou de plus grands déplacements. Toutefois, l'influence du substrat ne se limite pas qu'à une interaction physico-chimique. Son rôle est aussi mécanique : il modifie le comportement de l'élément piézoélectrique comme le montre l'étude d'un transducteur réalisé en couche épaisse piézoélectrique sur alumine [71]. Cette liaison modifie la mobilité de la couche piézoélectrique transverse au plan du substrat, rendant difficile la mesure du paramètre piézoélectrique d_{31} . La présence du substrat de part son épaisseur rend les mesures de ce paramètre difficile et force à adopter des stratégies de mesures compliquées comme celles décrites dans les articles [72, 73] qui sont basées sur des mesures s'appuyant sur l'effet direct.

L'équation 11 montre que le substrat provoque une diminution du coefficient d_{33} selon le coefficient de Poisson ν et le module de Young E du substrat.

$$d_{33,efficace} = d_{33} - \frac{2d_{31}\left(s_{13}^E + \left(\nu_{substrat} / E_{substrat}\right)\right)}{s_{11}^E + s_{12}^E} \quad (11.)$$

Ces mesures, effectuées sur des poutres constituées du substrat et de la couche piézoélectrique, consistent à appliquer une force sinusoïdale sur le matériau et à récolter les charges créées par effet piézoélectrique. Une autre méthode de mesure consiste à étudier la propagation des ondes acoustiques avec un analyseur de réseau placé aux bornes du matériau piézoélectrique, et d'en déduire directement les paramètres. Ainsi, V. Ferrari et al [74] ont établi le modèle de Mason d'une structure résonante sérigraphiée sur substrat d'alumine et montré l'influence de l'épaisseur du substrat sur ces résonances. Après avoir dûment caractérisé électriquement le système, ils prennent en compte l'influence d'une résistance de charge (une couche sensible) et en déduisent la relation entre les variations de la masse de la couche et les variations de la fréquence de résonance. Ce travail montre également qu'il est possible de réaliser des balances gravimétriques à partir de composants piézoélectriques sur alumine. Cette application pose cependant certains problèmes : le fait de devoir travailler à hautes fréquences (quelques MHz) et la faiblesse du facteur de qualité (~ 60).

De plus, l'étude des couches épaisses piézoélectriques révèle des caractéristiques piézoélectriques réduites de plus de 50% vis à vis des céramiques massives de même composition. Outre l'effet du substrat, il est important de garder à l'esprit que le procédé de mise en forme est très différent. L'un des premiers paramètres qui différencie les couches épaisses sérigraphiées des céramiques massives est la compacité, respectivement 70% et ~100%. A ce propos, S. N. Gwirc et Al. [74] ont montré que l'on pouvait prendre en compte l'influence de la porosité, de l'ajout d'agent de frittage, le substrat pour expliquer la diminution du coefficient d_{33} par rapport à une céramique massive.

Afin de s'affranchir de l'influence du substrat sur le paramètre d_{33} , nous nous proposons de libérer les couches piézoélectriques du substrat sur lequel elles ont été fabriquées à l'aide de la technique de sérigraphie associée à la méthode de la couche épaisse sacrificielle.

B. MICROFABRICATION STANDARD DE COUCHES SERIGRAPHIEES

Le procédé couche épaisse standard basé sur la technique de dépôt par sérigraphie est une technique de fabrication collective de microcomposant à faible coût, largement utilisée en microélectronique hybride pour la réalisation d'interconnexions, de composants passifs (conducteurs, résistances, isolants, etc.) en couche épaisse et pour l'encapsulation de circuits hybrides. Il permet également de valoriser les propriétés de nombreux matériaux et de développer des applications dans le domaine des composants passifs (varistances, éléments chauffant, etc.) et des capteurs.

Cependant, l'adhérence des différentes couches sur le substrat peut être un élément bloquant pour l'actionnement de structures. La solution proposée par notre laboratoire est de découpler les éléments de structure du substrat sur lequel ils ont été fabriqués, par l'association de la technologie standard de sérigraphie et la méthode de la couche sacrificielle que nous présenterons également.

1. L'encre de sérigraphie

On peut différencier deux familles d'encre :

- celles qui sont dites "minérales" et dont la cuisson s'effectue généralement entre 500°C et 1100°C
- celles qui sont dites "polymères", développées pour des applications basses températures et dont la consolidation est acquise par polymérisation.

Il existe un grand nombre d'encres différentes parmi les deux familles présentées ci-dessus. Les premières sont constituées d'une charge minérale, sous forme d'une poudre, dispersée dans une phase organique. Dans la seconde famille, il existe plusieurs possibilités. On peut opter pour des structures entièrement polymères dans lesquelles l'encre n'aura à priori qu'une composante organique ou des structures polymère chargées pour lesquelles on inclut une autre phase, sous forme de poudre, de nature variée (minérale...).

a) Phase minérale

C'est la partie qui différencie chaque encre puisqu'elle définit la fonction finale de la couche sérigraphiée. Elle contient (Figure II. 1) :

- le matériau actif sous forme de poudre. Il possède généralement une granulométrie de 0,1 à 10 microns. Il confère à la couche sérigraphiée ses propriétés (isolant, conducteur, magnétique, piézoélectrique, etc.). Les encres conductrices commerciales les plus utilisées aujourd'hui sont fabriquées à partir de poudres d'argent, d'or, de platine, et très souvent d'alliages de ces métaux (Ag-Pt, Ag-Pd-Pt, Au-Pd, etc.). Les encres diélectriques sont généralement basées sur des verres de type borosilicate ou aluminosilicate. Enfin, les encres résistives sont généralement constituées de verres auxquels on ajoute des poudres conductrices ou semi-conductrices de type oxydes de ruthénium, de bismuth, de rhodium, de palladium, etc.
- les ajouts ou dopants introduits en faible quantité sous forme de poudre. Ils peuvent avoir plusieurs rôles dont ceux de modifier les propriétés physico-chimiques de la couche, de favoriser l'adhérence, etc.
- les liants minéraux composés généralement de frites de verre qui se ramollissent à

l'approche de la température maximale de cuisson. Leur faible viscosité permet alors d'une part de mouiller les grains afin d'assurer leur cohésion et d'autre part de combler les vides engendrés par le départ des liants organiques. De plus, ils assurent au refroidissement l'adhérence de la couche sur le substrat.

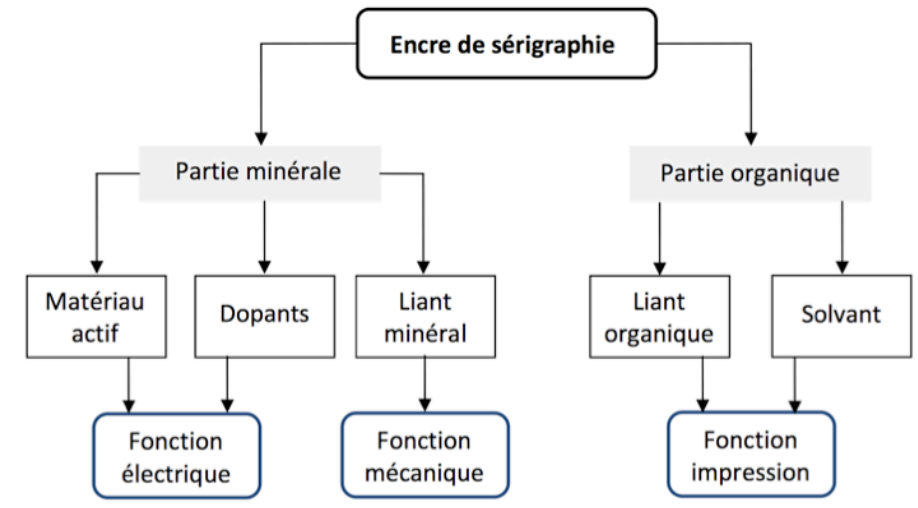


Figure II. 1 Composition d'une encre de sérigraphie.

b) Phase organique

Dans une encre minérale, la phase organique doit remplir plusieurs fonctions :

- donner les caractéristiques rhéologiques adaptées aux encres de sérigraphie. Ces propriétés sont dues essentiellement aux solvants de type terpinéol, acétate de butyl carbitol, etc. qui permettent de dissoudre les liants organiques et d'ajuster la viscosité de l'encre. Leur élimination est effectuée à basse température dans une étuve à 120°C.
- après l'étuvage, l'encre sérigraphiée doit garder sa cohésion. Ce rôle est assuré par des composés de type éthylcellulose ou résine acrylique. Leur élimination s'étale de 150°C à 500°C.

Dans la famille des encres dites « polymères », les liants organiques sont remplacés par des résines thermodurcissables, jouant un rôle très important sur la cohésion de la structure. La différence majeure avec les encres classiques est l'étape de polymérisation de la résine qui donne à la couche sérigraphiée sa structure définitive. Il existe plusieurs types d'encre :

- résines phénoliques pour de bonnes propriétés diélectriques mais qui sont également utilisées comme encres conductrices lorsqu'elles sont chargées avec des poudres

métalliques

- résines époxy ayant des propriétés semblables aux résines phénoliques et qui possèdent en plus l'aptitude à être utilisées sur des substrats souples
- résines polyimides qui ont des résistances à la température supérieures aux deux premières.

2. Le dépôt par sérigraphie

Le principe est de déposer l'encre sur un substrat au travers d'un écran sur lequel des motifs ont été créés par photolithographie d'un film polymère photosensible (Figure II. 2).

La qualité du dépôt final est gouvernée par plusieurs paramètres :

- la rhéologie de l'encre
- les propriétés de l'écran
- les réglages de la sérigraphieuse avec la vitesse de la raclette, le hors-contact qui est la distance écran-substrat, etc.

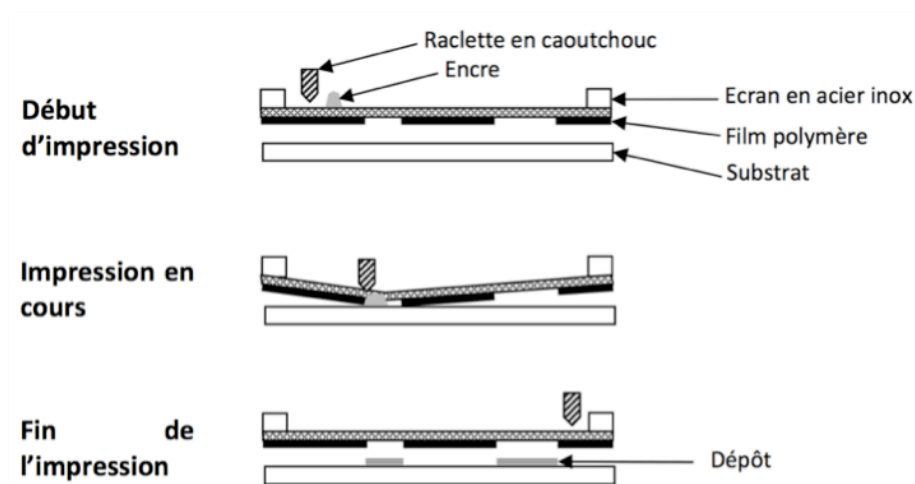


Figure II. 2 Illustration du dépôt par sérigraphie.

a) Propriétés rhéologiques de l'encre

La rhéologie est la science des écoulements et permet de comprendre le comportement de l'encre de sérigraphie. Pour satisfaire sa fonction, l'encre doit avoir les caractéristiques suivantes :

- fluidité lors de son passage au travers de l'écran
- respect dimensionnel du dépôt une fois que le motif est sérigraphié sur le substrat
- un bon lissage de l'encre

L'ensemble de ces caractéristiques se retrouve pour des encres au comportement pseudo plastique, où la viscosité de l'encre varie avec la vitesse de cisaillement. On peut donc décrire le procédé en fonction du cisaillement caractéristique de chacune des étapes, comme décrit sur la figure II. 3. En effet le gradient de vitesse (s^{-1}) varie fortement pour les étapes suivantes :

- avant utilisation avec l'étape d'homogénéisation effectuée avec une simple spatule ($10^{-2} < D \text{ (s}^{-1}\text{)} < 1$)
- lors du déplacement de la raclette à la surface de l'écran ($1 < D \text{ (s}^{-1}\text{)} < 10$)
- passage de l'encre au travers des mailles ($10 < D \text{ (s}^{-1}\text{)} < 100$)
- lissage des couches après dépôts ($10^{-1} < D \text{ (s}^{-1}\text{)} < 1$)

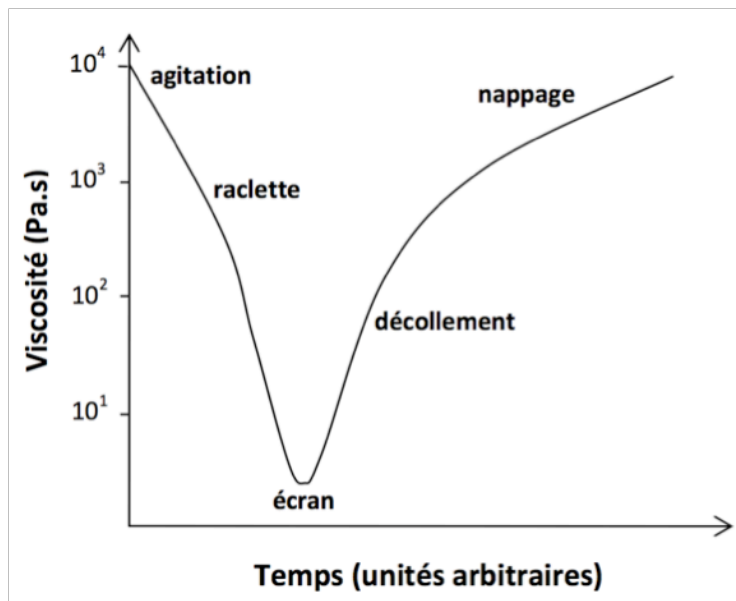


Figure II. 3 Variation de la viscosité de l'encre au cours d'un dépôt par sérigraphie.

b) L'écran de sérigraphie

De manière générale, les écrans sont constitués d'un tissage en acier inoxydable ou en nylon monté sur un cadre en acier. Selon l'utilisation, plusieurs paramètres varient :

- le nombre de fils par pouce exprimé en « mesh »
- diamètre du fil qui dépend de la toile utilisée (standard, forte ou ultra-mince)
- la zone de passage de l'encre, défini par l'espace entre les fils, doit être 3 à 5 fois supérieure au diamètre maximal des particules solides présentes dans l'encre.

Les écrans les plus utilisés en microélectronique sont répertoriés dans le tableau II. 1.

Les motifs de sérigraphie sont réalisés sur ces toiles où des films polymères photosensibles commerciaux d'épaisseur comprise entre quelques microns et 100 μm sont déposés. Un typon

photographique représentant les motifs désirés est placé entre la source d'ultraviolet et l'écran pour la phase de polymérisation de la résine aux endroits désirés. Après l'insolation, dont les temps d'exposition varient en fonction des toiles et des émulsions, la révélation de la résine non insolée s'effectue dans l'eau pour obtenir les motifs nécessaires au dépôt comme présenté sur la figure II. 4. Il s'agit d'émulsions photosensibles de type positive.

En première approximation, l'épaisseur du dépôt e_d peut être reliée aux caractéristiques de l'écran par la relation [75] :

$$e_d = 0.5E_t + E_f \quad (12.)$$

où E_t et E_f représentent respectivement l'épaisseur de la toile de l'écran et la surépaisseur d'émulsion.

Une fois le dépôt effectué, la qualité de la structuration de la couche dépendra essentiellement du traitement thermique.

3. Traitement thermique des couches épaisses

Il se compose de deux étapes distinctes et varie en fonction de l'encre :

- pour une encre minérale, l'étuvage et la cuisson
- pour une encre polymère, l'étuvage et la polymérisation.

a) L'étuvage

Un étuvage de 15 min. à 120°C dans une étuve ventilée permet d'éliminer les solvants présents dans l'encre. Pour prévenir l'apparition de fissures, notamment dans le cas où les dépôts sont épais, la montée en température doit être contrôlée.

b) La cuisson

Elle confère à la couche épaisse sérigraphiée l'ensemble de ses propriétés finales. Contrairement aux fours classiques utilisés dans l'industrie, de type four à passage, nous utilisons un four plus souple d'utilisation mis au point au laboratoire (Figure II. 5). Il possède une zone de chauffe à gradient vertical de température dont les principales caractéristiques sont illustrées ci-après :

- compatibilité avec le prototypage, souplesse d'utilisation
- meilleur contrôle des profils de cuisson grâce à au contrôle en temps réel de la position de l'échantillon au sein du gradient thermique
- meilleur contrôle des atmosphères de cuisson (azote, air, oxygène, etc.)

Tableau II. 1 Caractéristiques des écrans usuels.

Type d'écran (meshs)	Diamètre du fil (μm)	Vide de maille (μm)	Epaisseur de la toile (μm)	Epaisseur du dépôt humide (μm)
70	51	266	211	185-230
105	75	160	162	144-178
200	41	86	94	81-97
325	30	51	66	58-71
400	25	38	56	50-61

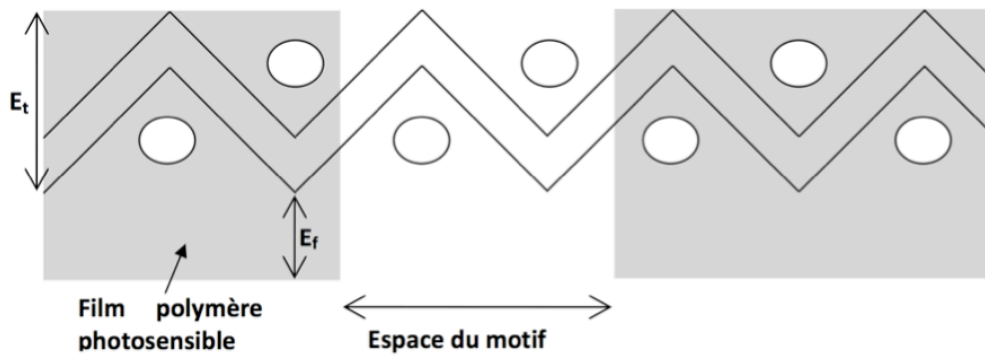


Figure II. 4 Coupe d'une toile d'épaisseur E_t recouverte d'un film de polymère de surépaisseur E_f .

Généralement, un cycle de cuisson dure environ une heure et comprend trois étapes (Figure II. 6):

- une montée en température à une vitesse comprise entre $30^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, maintenue jusqu'à la température de palier. Durant cette étape, il y a tout d'abord l'élimination des liants organiques, de la température ambiante à 500°C environ. Pour avoir une bonne qualité de combustion, l'atmosphère de cuisson doit être riche en oxygène et la circulation gazeuse doit être suffisante. Au delà de ces températures et ce jusqu'à la température de palier, les processus de ramollissement des verres et de frittage s'amorcent.
- un palier de cuisson de 10 et 15 min. généralement entre 850°C et 950°C , ajusté en fonction de chaque matériau. Lors de cette étape, le frittage se poursuit tandis qu'une interaction chimique entre le substrat et la couche est initiée par la présence des liants vitreux ou oxydes.
- une descente en température à une vitesse comprise entre 30 et $50^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. La phase vitreuse en se solidifiant assure le scellement de la couche sur le substrat.



Figure II. 5 Four de cuisson automatisé à gradient vertical.

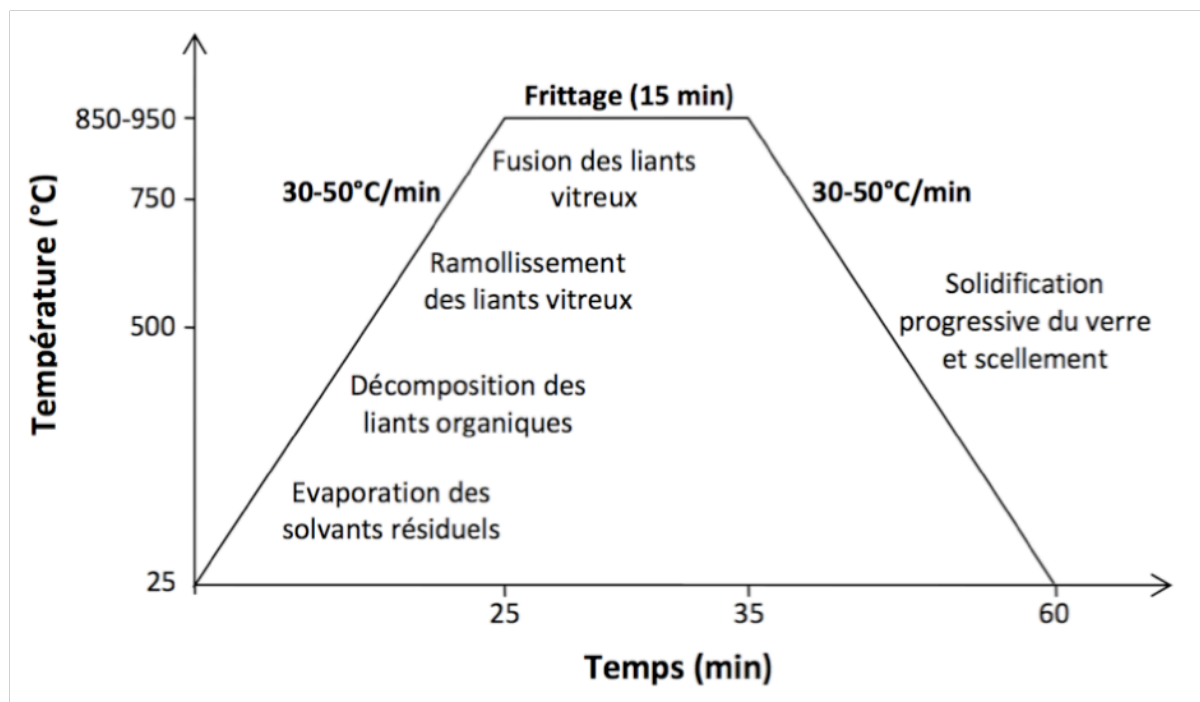


Figure II. 6 Cycle de cuisson typique d'une encre de sérigraphie minérale.

4. Densification et libération

Cette technique permet de fabriquer des composants mono ou multicouches dont l'adhérence au substrat est souhaitée. Au début principalement utilisé comme simple outil de fabrication de composants passifs, la technologie couche épaisse a connu une première évolution vers la mise en valeur des propriétés de matériaux par la fabrication de composants divers (capteurs, varistances,

éléments chauffants, etc).

Une deuxième évolution a consisté à ajouter une étape supplémentaire au procédé standard : un pressage mécanique de la couche avant cuisson afin d'augmenter sa compacité [76].

De plus, l'actionnement des couches indépendamment du substrat représentait un verrou technologique que nous avons contourné par la mise au point d'un procédé permettant de découpler les couches du substrat sur lequel elles sont fabriquées [77].

Plus spécifiquement, cette technologie peut être employée pour déposer des couches piézoélectriques simplement grâce à une encre chargée en matériau piézoélectrique. Des ajouts s'avèrent nécessaire pour abaisser la température de cuisson et/ou densifier les structures piézoélectriques [78].

5. Conclusion

La réalisation de MEMS piézoélectriques est un enjeu économique important en raison du nombre d'applications qui en découlent. La double fonctionnalité de ces matériaux peut être exploitée pour réaliser des actionneurs, des capteurs ou des transducteurs pour transformer l'énergie mécanique en énergie électrique. Leur fabrication n'est toutefois pas aisée et nécessite l'utilisation de nombreux procédés technologiques aux particularités très variées.

Dans le cadre de la micro structuration sur silicium, il est possible d'intégrer des couches minces piézoélectriques. Les avantages en termes de miniaturisation sont grands mais les inconvénients de réactivités entre le substrat et les matériaux piézoélectriques sont importants. Afin de diminuer ces problèmes, des dépôts intermédiaires sont utilisés pour isoler le silicium du PZT sous la forme de couches tampons ou des électrodes. De plus, il est possible de diminuer la réactivité entre les matériaux en abaissant les températures de frittage des matériaux piézoélectriques de 1200°C à 800°C grâce à des ajouts.

Généralement, les caractéristiques piézoélectriques et mécaniques de ces couches minces ne permettent de générer que de faibles forces et/ou déplacements. Une augmentation sensible de ces derniers peut, par exemple, être obtenue avec des dépôts plus épais sérigraphiés. Cette technologie couche épaisse, adaptée à la réalisation à faible coût de petites et moyennes séries de circuits électroniques, permet de réaliser des structures de dimensions latérales minimales de 100x100µm² sur des épaisseurs de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres. La relative simplicité du procédé rend possible l'utilisation de cette technique de dépôt sur tout type de matériau à la condition qu'il soit plan. La polyvalence de cette technologie est donc très intéressante pour la réalisation des MEMS en règle générale et notamment de MEMS piézoélectriques. Pour ces derniers, la cristallisation du PZT est obtenue sans avoir recours à des couches intermédiaires comme celles employées pour les couches minces piézoélectriques.

PARTIE II. FAISABILITE DE COUCHES EPAISSES LIBEREES

Le procédé de libération de couches épaisses sérigraphiées a été développé au sein du laboratoire IMS. Le principe est de désolidariser partiellement une couche épaisse « structurale » de son support en y déposant préalablement une couche temporaire d'épaisseur calibrée appelée couche sacrificielle qui, après frittage ou cofrittage de l'ensemble, est éliminée par dissolution dans une solution.

A. PROCÉDE DE LA « COUCHE SACRIFICIELLE »

Ce procédé comporte trois étapes (Figure II. 7) :

- le dépôt puis la consolidation de la « couche sacrificielle »
- le dépôt des couches structurales qui peuvent être de différentes natures suivi de la cuisson
- l'élimination de la « couche sacrificielle ».

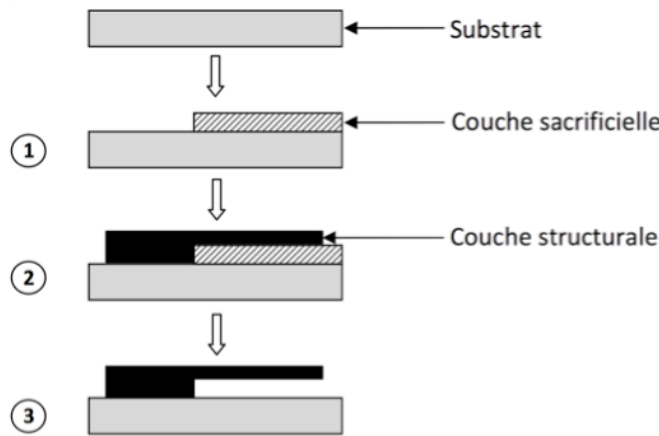


Figure II. 7 Etapes du procédé de la couche sacrificielle.

1. Fondamentaux de la couche épaisse sacrificielle

Pour jouer correctement son rôle, la couche sacrificielle doit :

- servir de support mécaniquement stable pendant les dépôts ultérieurs des couches structurales
- se comporter comme un support mécaniquement stable durant l'ensemble de la cuisson de la couche structurale
- présenter une compatibilité ou incompatibilité chimique avec les couches structurales, notamment pendant la cuisson
- avoir des propriétés thermomécaniques compatibles avec celles des couches

structurales et du substrat

- posséder un bon état de surface

De plus, les différents constituants de la couche sacrificielle doivent pouvoir être mis sous forme d'encre sérigraphiable et être éliminés le plus facilement possible par voie chimique et/ou physique en fin de procédé, sans altération des couches structurales.

2. Choix des matériaux

En fonction des critères définis précédemment, une encre à base d'encre polymère thermodurcissable et de poudre minérale a été développée. En effet, quelle que soit la base polymère choisie, sa température de stabilité thermique n'excède pas 300°C, signifiant qu'un tel matériau ne peut pas seul jouer le rôle de support mécaniquement stable durant le procédé de cuisson, qui a généralement lieu entre 750 et 950°C pour des encres classiques. Au-delà de 300°C, le rôle de la phase minérale est de supporter mécaniquement la structure durant l'ensemble de la cuisson et être stable jusqu'à 950°C. Il est intéressant de noter la robustesse, la planéité et la nature peu absorbante de la base polymère vis-à-vis des couches structurales déposées ultérieurement.

a) Choix de la base polymère

Parmi les polymères thermodurcissables pouvant servir de base à une encre de sérigraphie, la résine époxy semble offrir le meilleur compromis :

- une bonne compatibilité chimique avec les autres matériaux
- une application compatible avec la sérigraphie
- une bonne tenue en température

Généralement, les résines époxy [79] utilisées dans l'industrie sont basées sur le prépolymère DiGlycidylEther de Bisphénol A (DGEBA) et différents types de durcisseurs tels que des amines aliphatiques, des amines aromatiques et des anhydres d'acide. Par rapport aux autres durcisseurs, les anhydres d'acide possèdent plusieurs avantages :

- réaction faiblement exothermique
- faible retrait durant la polymérisation
- faible viscosité
- bonne compatibilité chimique avec les autres matériaux et bonne tenue en température

Parmi les différents produits commercialisés, nous avons choisi la résine mono composant que nous appelons EPO 1 car elle possède l'ensemble des caractéristiques demandées. Cependant, l'anhydride d'acide réagissant fortement avec l'eau pour former des composés acides qui n'ont plus les

mêmes propriétés vis à vis du pré-polymère DGEBA, nous limite à l'emploi de matériaux non hygroscopiques.

Une analyse thermogravimétrique sous air (ATG) a été réalisée à l'aide d'une thermobalance SETARAM TAG 2400 sur des échantillons de résine polymérisés à 125°C pendant 25 minutes (Figure II. 8). Après un départ des solvants vers 100°C, une zone de décomposition comprise entre 275°C et 450°C est observée. Cette analyse confirme donc l'utilité d'avoir une charge minérale afin de conserver un support pour les couches structurales et fonctionnelles au delà des 450°C. Grâce à ces observations, nous pouvons ajuster les profils de cuisson permettant éliminer les gaz de combustion sans occasionner de déformations ou de fractures des couches structurales.

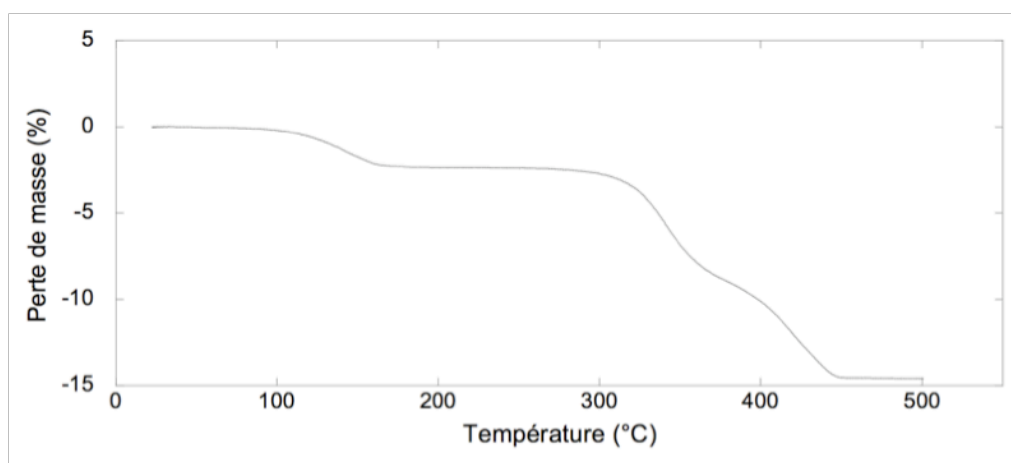


Figure II. 8 Analyse thermogravimétrique sous air de la résine époxy EPO 1 polymérisée.

b) Choix de la partie minérale

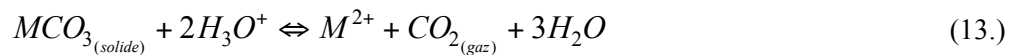
Des travaux antérieurs ont montré la simplicité et l'efficacité de l'élimination de la phase minérale par voie humide Ceci a conduit au choix de sels ioniques dont la solubilité dans l'eau peut être prévue par des règles s'appuyant sur le caractère acido-basique des ions constituant le solide [80].

Afin de rester compatible avec un maximum d'encres de sérigraphie généralement cuites entre 850 et 950°C, le matériau choisi doit avoir une température de fusion d'au moins 950°C. Le critère de tenue à haute température (950°C) élimine la plupart des sels solubles. Seuls deux familles peuvent fournir des matériaux à la fois solubles dans l'eau et suffisamment réfractaires : les sels de potassium et les sulfates. Parmi les sels de potassium seuls le sulfate de potassium K_2SO_4 ($T_f=1069^\circ C$) et le phosphate de potassium K_3PO_4 ($T_f=1069^\circ C$) ont des points de fusion suffisamment élevés. Parmi les sulfates, les composés ayant un point de fusion suffisamment élevé sont : le sulfate de césium Cs_2SO_4 ($T_f=1005^\circ C$), le sulfate de magnésium $MgSO_4$ ($T_f=1127^\circ C$), le sulfate de rubidium Rb_2SO_4 ($T_f=1050^\circ C$), le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ ($T_f=1040^\circ C$), le sulfate de béryllium $BeSO_4$

($T_f=1127^\circ\text{C}$) et le sulfate de cadmium CdSO_4 ($T_f=1000^\circ\text{C}$).

Etant fortement solubles dans l'eau, tous ces composés présentent l'inconvénient d'être hygroscopiques. L'humidité contenue dans la poudre et dans l'atmosphère peuvent ensuite avoir un effet néfaste sur le comportement rhéologique de la résine époxy. En effet, l'agent durcissant de type anhydride utilisé dans notre résine époxy est extrêmement sensible à la présence d'eau avec laquelle il réagit fortement. Des essais de fabrication d'encre ont été effectués avec NaCl et MgSO_4 . Fortement hygroscopiques, ces poudres ont permis de vérifier l'impact de l'humidité sur le comportement de la résine époxy à travers des mesures de viscosité. Dans les deux cas (époxy/ NaCl et époxy/ MgSO_4), le comportement de l'encre est de type rhéoépaississant : la viscosité de l'encre augmente drastiquement avec la vitesse de cisaillement jusqu'à atteindre une valeur infinie rendant impossible toute utilisation de cette encre en sérigraphie. Ceci nous a mené à envisager l'utilisation de composés moins sensibles à l'humidité qualifiés de « très faiblement solubles » mais dont on peut, dans certains cas, facilement augmenter la solubilité. Parmi ces composés, les carbonates et les oxydes sont les seules familles où l'on trouve des matériaux à haut point de fusion. Dans le cas des carbonates, seuls les carbonates de métaux alcalins sont fortement solubles dans l'eau mais en revanche leurs températures de fusion dépassent difficilement 800°C . Pour trouver des carbonates ayant de plus hauts points de fusion, il faut se tourner vers les carbonates d'alcalino-terreux MCO_3 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ou Ba) dont les températures de fusion sont données dans le tableau II. 2. Par rapport à d'autres matériaux plus réfractaires comme les oxydes, l'intérêt de ces composés apparaît à l'étape de dissolution.

Même si leur solubilité dans l'eau est faible, il est possible grâce à une légère acidification du milieu d'augmenter les vitesses de dissolution. La réaction acido-basique est présentée ci dessous avec M l'élément appartenant à la colonne II de la classification périodique.



Selon le principe de Le Chatelier, il y a un déplacement de l'équilibre dû à la disparition du dioxyde de carbone défini par (1) vers la droite qui contribue à maintenir une vitesse de réaction constante jusqu'à l'élimination totale du carbonate. Il a été mis en évidence que le carbonate de strontium (SrCO_3) était un excellent candidat pour les applications envisagées ($T < 1000^\circ\text{C}$) puisque les températures standards de la sérigraphie sont inférieures à 1000°C . De plus, ce matériau ne présente pas de danger pour la santé.

Tableau II. 2 Température de fusion et de décarbonatation des principaux carbonates d'alcalino-terreux.

Carbonates	Température de fusion (°C) [81]	Température de décarbonatation
MgCO₃	350	400
CaCO₃	850	600
SrCO₃	1100	850
BaCO₃	1740	1050

B. MISE EN ŒUVRE DU PROCEDE DE LA COUCHE SACRIFICIELLE

1. Elaboration de l'encre de la couche sacrificielle

La mise en encre fait intervenir deux constituants, la poudre minérale et la phase organique, devant être traités avec la même attention.

a) Poudre minérale

La poudre minérale choisie est SrCO₃ (Carlo Erba Reagenti, pureté : 99%). Pour des raisons de stabilité mécanique, la couche sacrificielle doit être la plus compacte possible durant la cuisson et particulièrement après le départ de la phase organique. En effet, l'efficacité de l'élimination finale n'est pas basée sur la morphologie de la couche mais sur la nature du matériau. Ainsi, la poudre doit être préparée à la mise en encre en s'attachant à respecter les conditions requises pour toute poudre incorporée dans une encre de sérigraphie [78] :

- tailles de particules inférieures à quelques µm pour traverser les mailles de l'écran
- grains à forme sphérique ou sphéroïdale
- les agglomérats doivent être éliminés pour ne pas nuire à l'état de surface de la couche sacrificielle.

Une étude granulométrique a révélé la présence d'une population de particules centrées autour de 0,7 µm et une autre autour de 5,5µm. Toutefois, il est à noter la présence d'agglomérats de particules dont la taille est centrée autour de 580µm (Figure II. 9-a.). Pour supprimer ces agglomérats, un tamisage à 31 µm a été effectué sur la poudre de départ (Figure II. 9-b.). Si l'on rajoute des ultrasons pendant l'analyse on peut même observer un décalage du pic correspondant à la population

initialement centrée autour de $5,5\ \mu\text{m}$ (Figure II. 9-c.). Après les diverses étapes, la poudre présente une répartition granulométrique quasi unimodale après destruction des agglomérats, centrée autour de $3\ \mu\text{m}$ (Figure II. 9-c.), compatible avec la préparation d'une encre de sérigraphie.

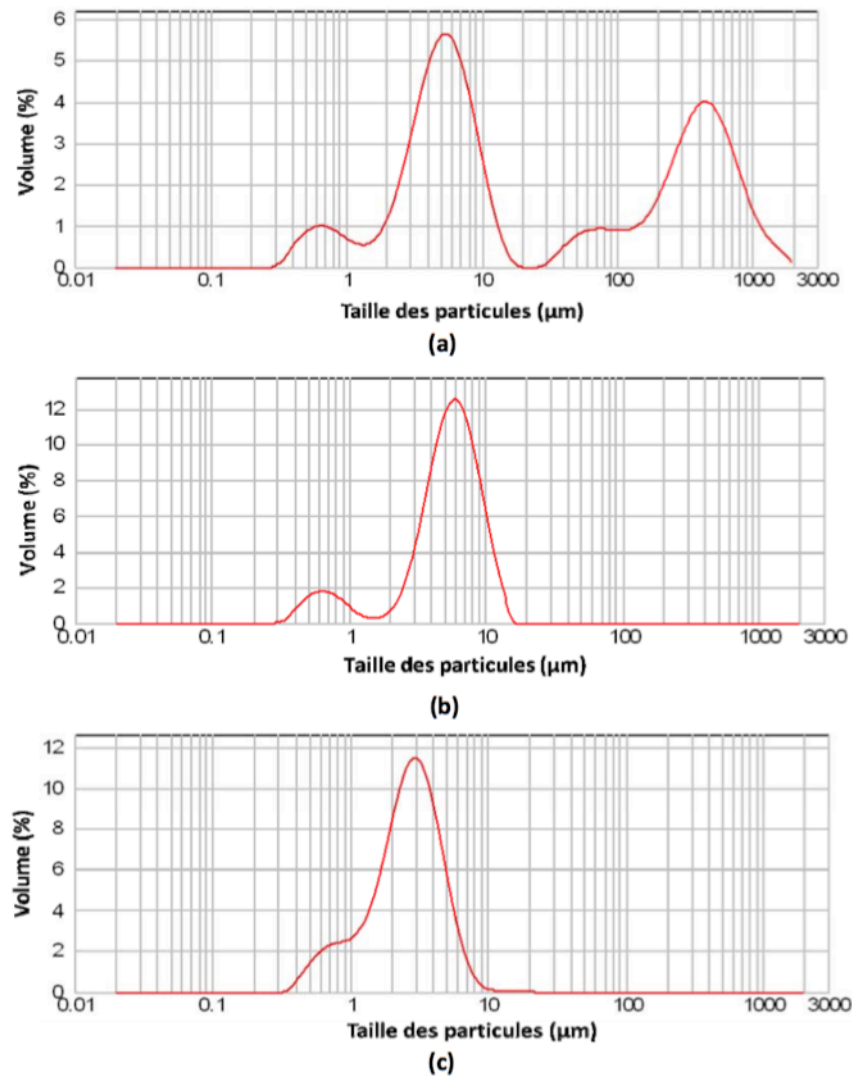


Figure II. 9 Analyses granulométriques de la poudre SrCO_3 (a) avant traitement, (b) après tamisage à $31\ \mu\text{m}$, (c) après tamisage à $31\ \mu\text{m}$ et sous ultrasons.

b) Mise en encre de la couche sacrificielle

Tout d'abord, il faut maintenir la qualité de la poudre et surtout éviter que des agglomérats ne se reforment. On doit donc réaliser l'encre rapidement et placer la poudre dans une étuve durant la préparation des autres constituants.

La première étape consiste à ajouter progressivement dans un mortier en agate la poudre de SrCO_3 à l'encre époxy EPO en mélangeant au fur et à mesure à l'aide d'un pilon. La proportion de 55% massique de SrCO_3 a été optimisée par des essais visant à minimiser la quantité de phase

organique qui peut provoquer, par son départ lors du traitement thermique, l'apparition de porosité résiduelle dans les couches structurales. A la fin de cette étape, l'encre de la couche sacrificielle est alors prête à être employée.

Des mesures de viscosité réalisées à l'aide d'un viscosimètre plan-cône CARRIMED permettent de comparer la viscosité en fonction du cisaillement pour l'encre sacrificielle SrCO_3 et deux autres encres commerciales optimisées pour la sérigraphie (Figure II. 10) : une encre argent (ESL 9912, ANNEXE) et une encre or (ESL 8836, ANNEXE). Pour qu'une encre soit sérigraphiable, sa viscosité doit être inférieure ou égale à 50 Pa.s sous un cisaillement supérieur ou égal à 100 s^{-1} , qui correspond au passage de l'encre à travers les mailles de l'écran.

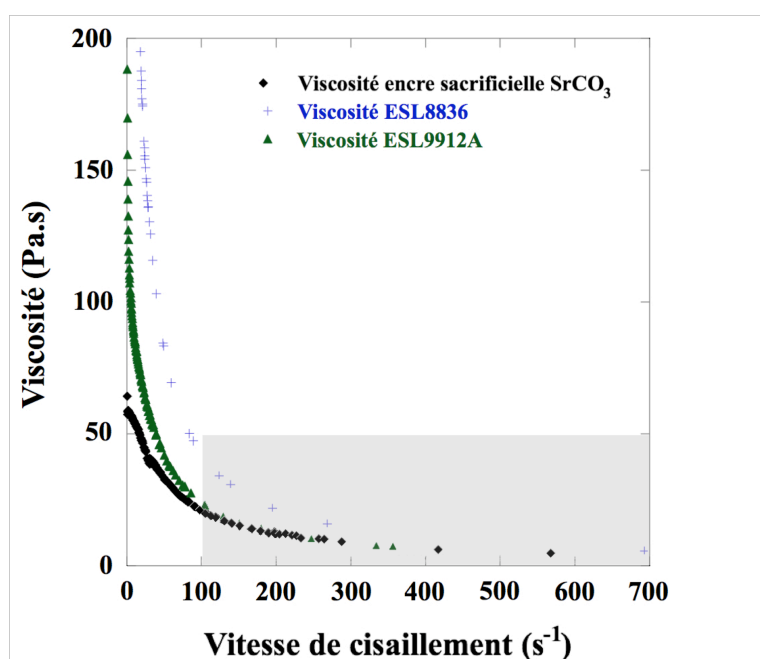


Figure II. 10 Mesure de viscosité des encres « SrCO_3 sacrificielle », Ag ESL9912A et Au ESL8836.

2. Sérigraphie de la couche sacrificielle

Pour montrer la faisabilité du dépôt de la couche sacrificielle, nous avons réalisé simplement des dépôts sur un substrat d'alumine comme illustré sur la figure II. 11.

Nous avons sérigraphié l'encre de la couche sacrificielle à travers un écran de 70 MESH, permettant ainsi de déposer une couche épaisse de dimensions $3 \times 8 \times 0,040 \text{ mm}^3$. Après 15 mn de nappage, la polymérisation du dépôt s'effectue en étuve à 125°C pendant 25 mn.

A l'aide d'un profilomètre laser Altisurf (Altiprobe), des cartographies de la surface de la couche après polymérisation ont pu être réalisées. Les résultats présentés sur la figure II. 12-a et la figure II. 12-b montrent un état de surface du dépôt compatible au rôle de support des couches structurales.

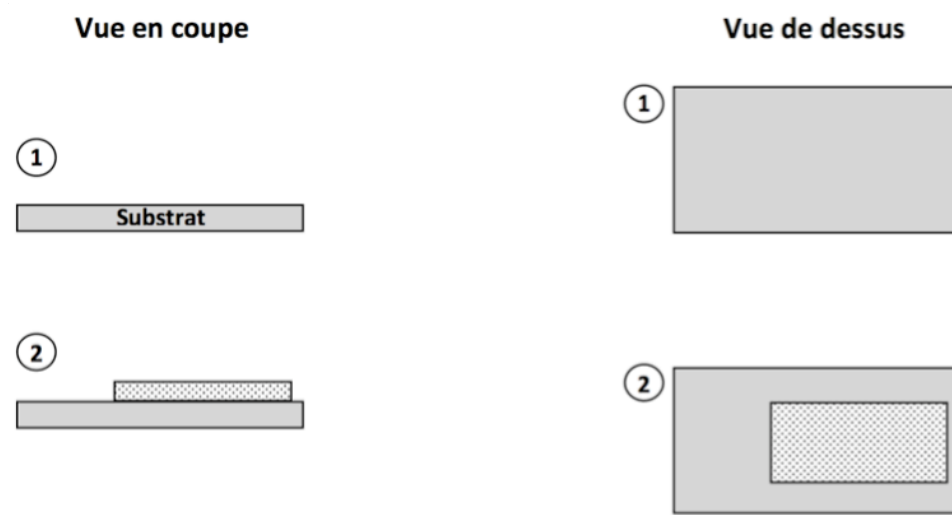


Figure II. 11 Dépôt d'une couche d'encre sacrificielle SrCO_3 .

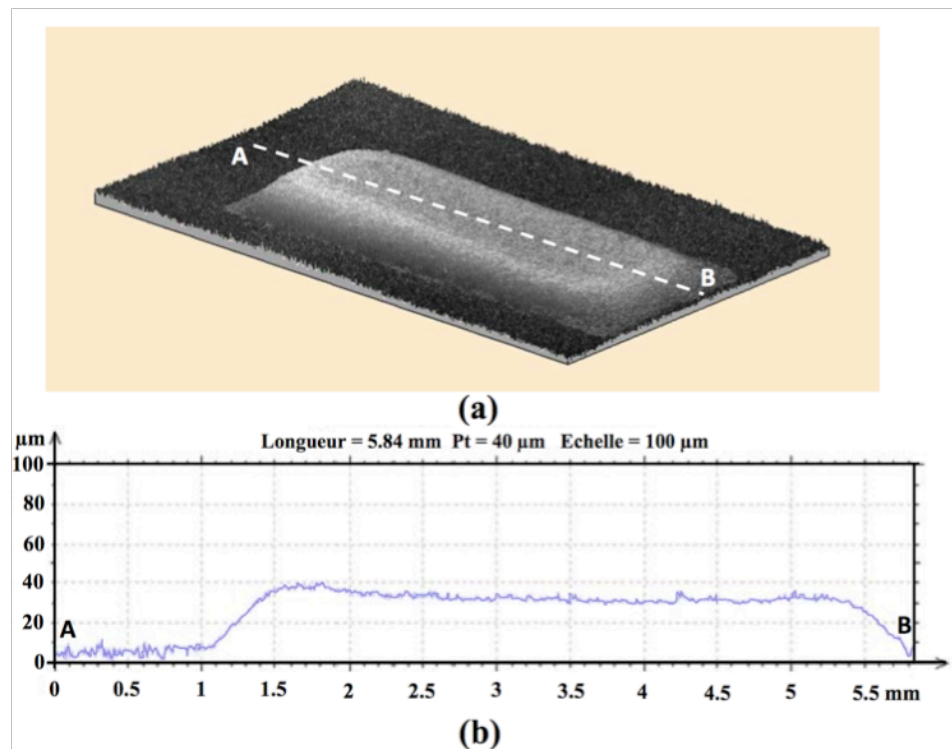


Figure II. 12 Mesures de profilométrie effectuées sur une couche sacrificielle déposée à partir d'une encre [SrCO_3 tamisée / Résine EPO 1] broyée pendant 12h : (a) image de synthèse reconstituée à partir de profils de surface, (b) profil AB.

3. Cuisson et élimination

Après l'étape de polymérisation, la cuisson est réalisée avec un profil de température adapté (Figure II. 13). Une montée lente de quelques 1°C.mn^{-1} à 10°C.mn^{-1} est effectuée de la température ambiante à 450°C où l'échantillon est maintenu pendant 10mn. Ainsi, la décomposition thermique de la résine se produit le plus lentement possible pour ne pas dégrader les couches structurales jusqu'à

450°C où le taux de décomposition thermique est optimal. Puis, une rampe de 20°C.mn⁻¹ permet d'atteindre 850°C où un palier de 15 mn est effectué avant de redescendre à la température ambiante avec un gradient de 20°C.mn⁻¹. La couche de SrCO₃ est ensuite éliminée en quelques minutes dans une solution d'acide phosphorique de concentration 0,5mol.L⁻¹.

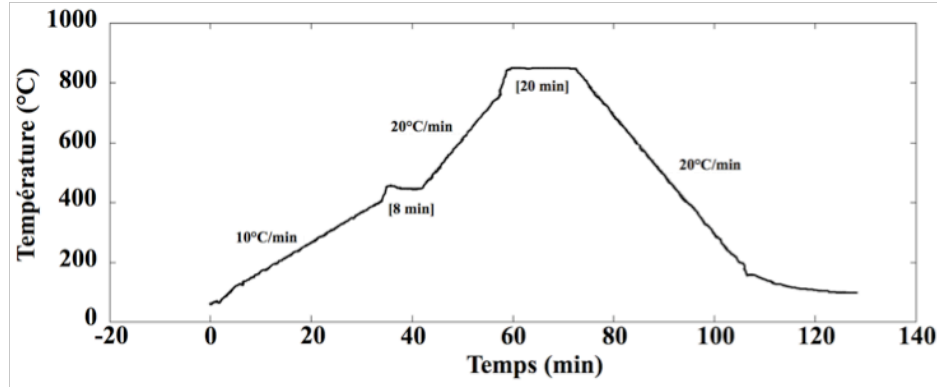


Figure II. 13 Profil de cuisson de la couche sacrificielle

PARTIE III. FAISABILITE DE COMPOSANTS PIEZOELECTRIQUES LIBERES

Afin de mieux comprendre quels sont les bénéfices liés à la libération du composant piézoélectrique, des structures libérées et non libérées sont réalisées. Dans le cas où le composant ne doit pas être libéré, le dépôt de couche sacrificielle n'est pas effectué.

A. CHOIX DES MATERIAUX

1. Choix du matériau piézoélectrique

Il convient, au même titre que pour les systèmes « silicium-couche épaisse PZT » d'adapter la température de cuisson du matériau piézoélectrique, habituellement 1200°C pour les céramiques, à la technologie couche épaisse pour laquelle les températures sont de préférence en dessous de 950°C.

Pour abaisser la température de frittage, nous avons choisi de synthétiser le matériau piézoélectrique. Le procédé de frittage de PZT à basse température mis au point pour les céramiques massives [82], est utilisé au cours de cette étude de faisabilité. La préparation du matériau piézoélectrique est très classique puisqu'il s'agit d'une synthèse par voie solide. Pour diminuer la température de frittage et avoir des densifications similaires à celles obtenues à haute température, l'eutectique utilisé PbO-PbF₂ permet d'avoir une phase liquide à plus basse température, augmentant ainsi la réactivité aux joints de grains de PZT. Cette méthode permet de diminuer les températures de frittage et d'obtenir des densités supérieures à 98%. Elle permet également de compenser les pertes de

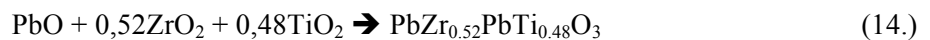
PbO. De plus, l'additif choisi ne laisse pratiquement pas de résidus après cuisson car PbF_2 est hydrolysé dans une atmosphère riche en oxygène et en humidité. La composition de l'eutectique choisi $0,54\text{PbO} + 0,46\text{PbF}_2$ permet de fritter en phase liquide à basse température (800°C à 900°C).

Préalablement, des tests sur des céramiques massives ont été réalisés avec une poudre commerciale PZ26 (Ferroperm), à laquelle différents pourcentages d'eutectique ont été rajoutés. Les densités de 6g.cm^{-3} et les coefficients piézoélectriques d_{31} de l'ordre de -30 pC.N^{-1} , inférieurs à ceux obtenus sur des céramiques par Othaka et al. [85], peuvent être corrélés à un mauvais frittage. Contrairement au PZ26, l'élaboration d'une chamotte beaucoup plus réactive permet un frittage en phase liquide plus aisé. Ceci nous a conduit à utiliser une poudre de chamotte à laquelle est ajouté l'eutectique.

Par ailleurs, comme ont pu le montrer Jaffe et Cook [83], le diagramme de phase de PZT révèle une composition particulière pour laquelle les coefficients piézoélectriques « **d** » sont élevés. Cette composition, constituée d'un mélange de la phase tétragonale et de la phase rhomboédrique, se situe dans la zone morphotropique autour de la composition Zr/Ti égale à 52/48.

a) Préparation de la chamotte

Elle est préparée à partir de poudre de PbO , ZrO_2 et TiO_2 commerciales selon les proportions suivantes :



Après avoir séché et pesé les poudres, ces dernières sont broyées, homogénéisées et étuvées. Le mélange est ensuite comprimé sous forme de pastilles qui sont placées sur de la zircone poreuse puis introduites dans des nacelles en alumine saturées au PbO . Le tout est placé dans un four « pollué » également au PbO . Le cycle de chauffe comporte une montée lente en température de 3°C.mn^{-1} jusqu'à la température de palier de $750^\circ\text{C.mn}^{-1}$. La durée du palier est de 12 heures sous atmosphère d'oxygène. La descente s'effectue avec une cinétique très lente par refroidissement naturel lié à la coupure du chauffage du four. La qualité de la chamotte est contrôlée par diffraction des rayons X (Figure II. 14) sur la poudre obtenue par broyage des pastilles à la pulvérisette pendant 30mn. Le spectre met en évidence la structure quadratique caractéristique du PZT.

b) Elaboration de l'encre piézoélectrique

La poudre de chamotte PZT additionnée de 3% du fondant $0,54\text{PbO}+0,46\text{PbF}_2$ est ensuite homogénéisée en solution aqueuse contenant le dispersant Dolapix (0,5% vol.mass.) dans un broyeur planétaire durant $\frac{1}{2}$ heure. La poudre séchée est prête à être mise en encre dans un liant organique. Afin de vérifier les propriétés piézoélectriques de la poudre synthétisée, nous avons réalisé

préalablement une céramique massive. La poudre, contenant le liant (Coatex, 15% vol.mass.), est compactée avec une presse uniaxiale. Les pastilles sont ensuite frittées sous flux d'O₂ dans le même four que celui utilisé lors de la réalisation de la chamotte, avec le profil de température suivant :

- montée 100°C.h⁻¹ jusqu'à 300°C puis palier 1h pour éliminer le liant
- montée 300°C.h⁻¹ jusqu'à 920°C et palier de 3h, suivi d'une descente par refroidissement naturel du four.

L'analyse RX de la céramique met en évidence la structure quadratique de PZT (Figure II. 15). Il est à noter qu'aucune phase trigonale, caractéristique de la phase morphotrope, n'a été observée. Des mesures de densité ont permis d'estimer une compacité de la céramique de 87%.

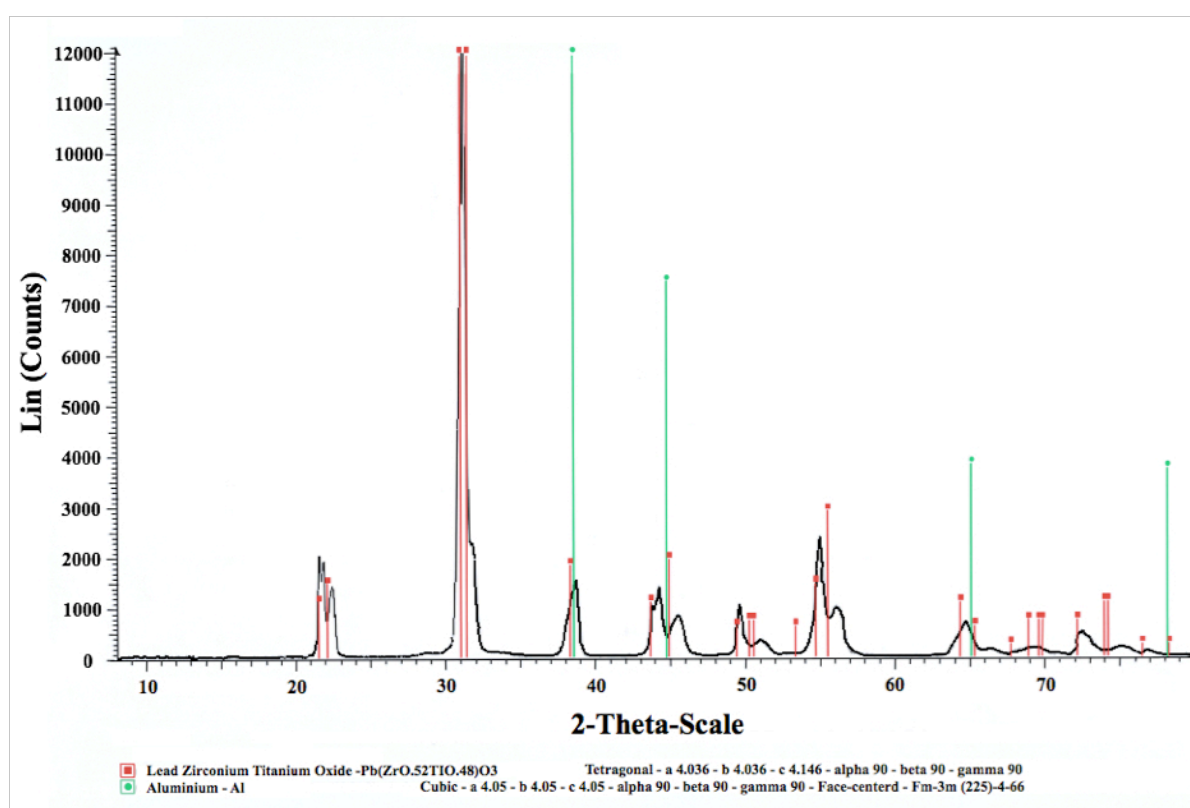


Figure II. 14 Analyse par diffraction de rayons X effectuée sur la chamotte de PZT 52/48 placée dans un porte échantillon en aluminium.

L'encre de sérigraphie est composée de la poudre chamottée de PZT et du liant organique ESL 400 selon les proportions massiques 75/25 respectivement. Sur la figure II. 16 est reportée la répartition granulométrique de la poudre montrant une répartition des grains bimodale, avec une première population centrée autour de 0,65µm et l'autre population autour de 8,5µm (d_{50} =6,92 µm et d_{90} =16,3 µm). La pâte contenant les deux constituants est ensuite mélangée dans un mortier en agate puis homogénéisée avec un plateau tournant dont le rôle est de cisailer fortement l'encre.

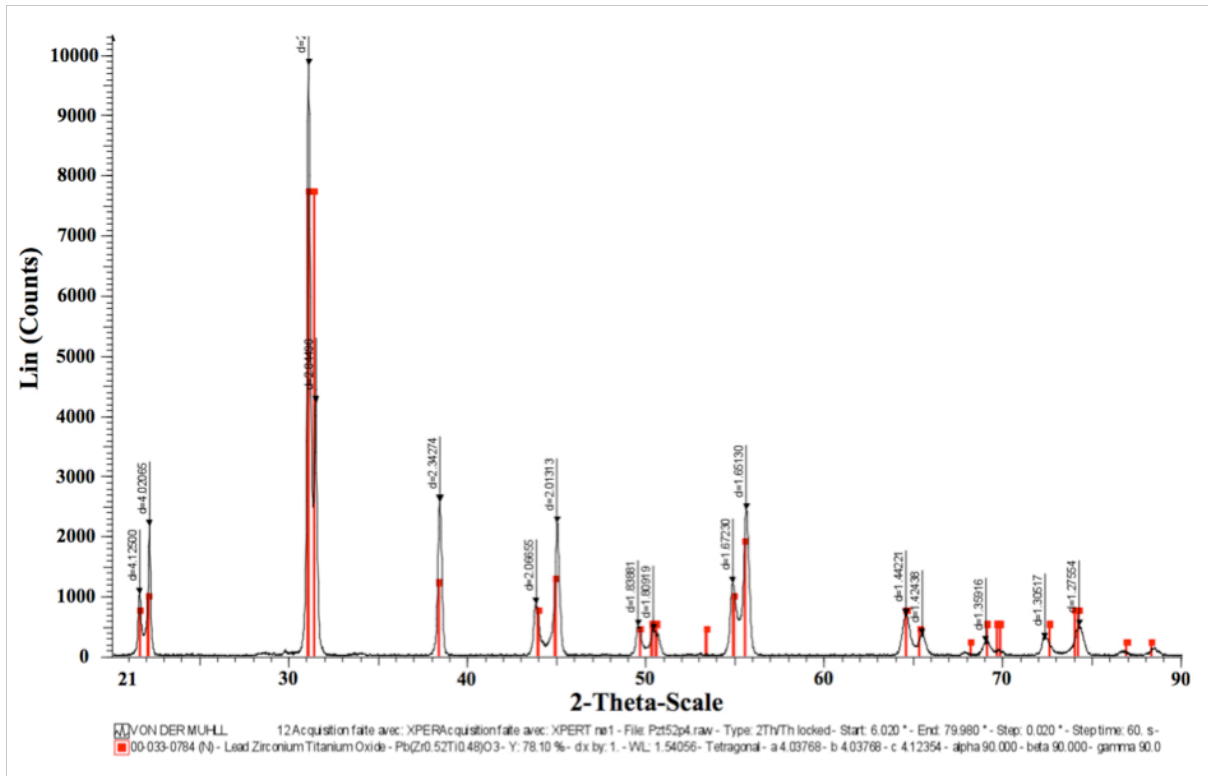


Figure II. 15 Analyse par diffraction de rayons X effectuée sur une céramique massive broyée de PZT 52/48 contenant 3% massique de PbO-PbF_2 et fritté à 920°C durant 3 heures.

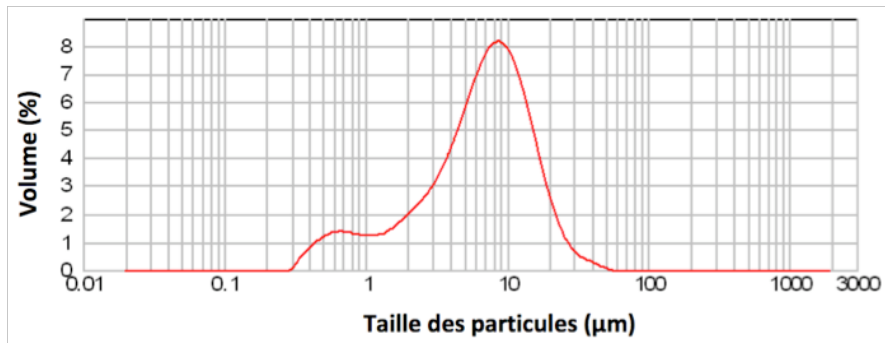


Figure II. 16 Analyse granulométrique de la poudre chamottée de PZT de composition 52/48 après passage aux ultrasons

2. La nature des électrodes

Des études préliminaires ont montré que l'or était un bon choix pour la réalisation des électrodes [84,77,85,86]. En effet, l'or est un métal noble connu pour sa faible réactivité physico-chimique vis à vis des constituants présents et pour sa stabilité à des températures de cuisson comprises entre 850°C et 950°C . Nous avons donc choisi d'utiliser une encre commerciale **ESL8836** (ANNEXE), optimisée pour notre procédé et dont les principales caractéristiques sont :

- d'avoir une bonne adhérence grâce aux oxydes et aux verres introduits dans l'encre
- de permettre des dépôts très fins.

Contrairement aux procédés couches minces, l'électrode inférieure n'est pas à l'origine de la cristallisation du PZT.

B. REALISATION DES COMPOSANTS SERIGRAPHIES

1. Choix de la géométrie

Deux géométries ont été choisies pour valider le procédé (Figure II. 17) : on peut noter la fabrication collective de quatre échantillons comportant les deux motifs, carré et rectangulaire, sur une alumine de 1'x1'. La réalisation de ce type de composant nécessite un certain nombre de précautions dont la plus importante est d'éviter le court-circuit entre les électrodes au travers du PZT, c'est à dire pour des films piézoélectriques de quelques centaines de μm . L'ancrage des pistes d'or de part et d'autre de la structure permet d'auto-supporter la structure et d'alimenter électriquement la structure. La ductilité de l'or est très intéressante puisque les pistes peuvent se déformer sans être rompues.

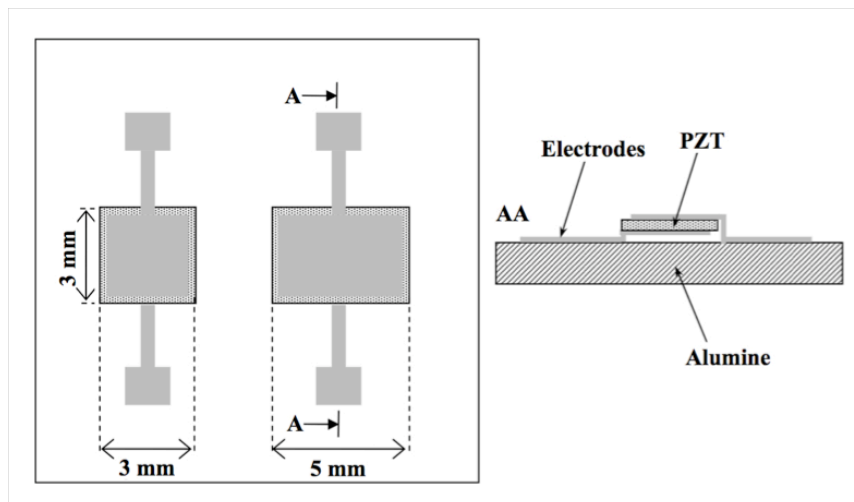


Figure II. 17 Schéma des composants piézoélectriques.

2. Choix des écrans et des émulsions

Ces choix sont guidés par les épaisseurs finales des couches requises pour cette application. Compte tenu de la porosité généralement observée pour les couches sérigraphiées et de la géométrie « sandwich » du composant, il a été décidé de déposer des films PZT de quelques dizaines de microns pour s'affranchir des problèmes éventuels de court-circuit entre les électrodes. Pour réaliser ce type de dépôt, nous avons choisi un écran de 70 MESH et une épaisseur d'émulsion de 100 μm . Dans la pratique, un dépôt permet d'obtenir une couche de 100 μm après étuvage (Figure II. 18-d).

Concernant les électrodes, la problématique est très différente. Leur rôle est d'alimenter électriquement la couche de PZT pour la polariser et la connecter à des appareils de mesures lors de la caractérisation. Pour rendre l'élément piézoélectrique le plus mobile possible, il faut donc diminuer au maximum l'influence mécanique des électrodes et par conséquent diminuer leur épaisseur. Un écran 325 MESH sur lequel a été déposée une émulsion de 30 μ m permet de déposer une épaisseur de 10 μ m environ après étuvage. Le dépôt des électrodes nécessite trois motifs : le premier dépôt sur l'alumine concerne la connectique des électrodes inférieures et supérieures (Figure II. 18-a), le second celui des l'électrode inférieure (Figure II. 18-c) et le troisième celui des électrodes supérieures (Figure II. 18-e).

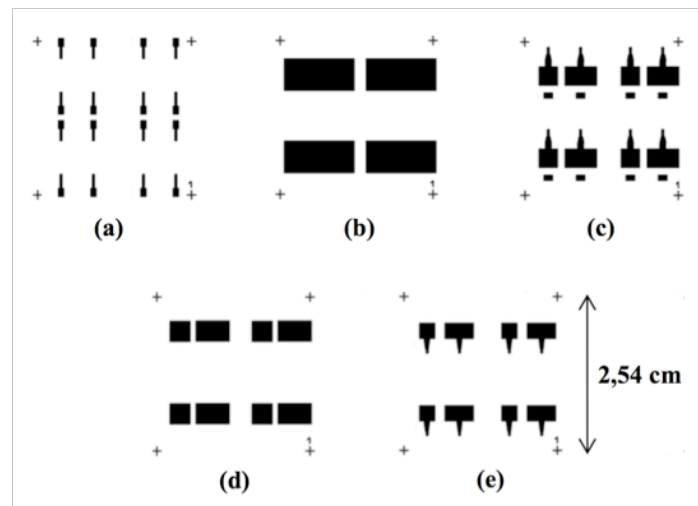


Figure II. 18 Typons utilisés pour le dépôt (a) des pistes conductrices en or, (b) de la couche sacrificielle, (c) de l'électrode inférieure, (d) de la couche piézoélectrique, (e) de l'électrode supérieure en or

Concernant la couche sacrificielle, un écran 70 MESH comportant une émulsion de 50 μ m est utilisé. Des dépôts de couches sacrificielles de l'ordre de 30 μ m doivent être obtenues après polymérisation. Leur forme simple consiste à recouvrir l'alumine selon les zones destinées à être libérées (Figure II. 18-b).

3. Sérigraphie des différentes couches

Les différentes étapes du procédé de fabrication des composants piézoélectriques libérés sont rappelées en figure II. 19 :

- n°1 : dépôt des plots de connexions Au (ESL8836) à l'aide d'un écran 400 MESH puis étuvage de 15 minutes à 120°C dans une étuve ventilée
- n°2 : dépôt de la couche sacrificielle à l'aide d'un écran de 70 MESH puis polymérisation de cette couche pendant 20 minutes dans l'étuve
- n°4 : dépôt de l'électrode inférieure Au (ESL8836) à l'aide d'un écran 400 MESH

puis étuvage de 15 minutes à 120°C dans une étuve ventilée

- n°5 : dépôt de la couche de PZT en trois passages à partir de l'encre PZT avec un écran 70 MESH pour obtenir une épaisseur finale après cuisson d'environ 100 μm . Entre chaque passage, les couches sont étuvées durant une trentaine de minute à 120°C
- n°7 : dépôt de l'électrode supérieure d'or ESL8836 à l'aide d'un écran 400 MESH puis étuvage de 15 minutes à 120°C dans une étuve ventilée
- n°8 : élimination de la couche sacrificielle après co-cuisson des couches.

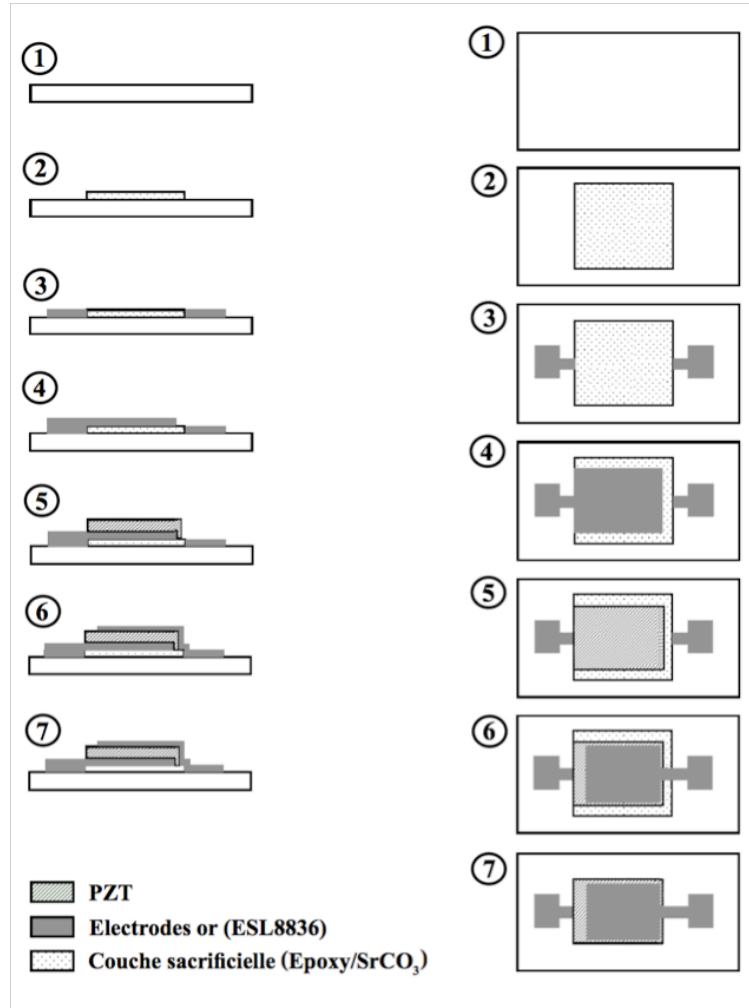


Figure II. 19 Fabrication des composants piézoélectriques libérés

4. Pressage des couches sérigraphiées

Il a été montré qu'il est possible d'améliorer la densification des céramiques par infiltrations de matériaux en solution au travers des couches [87] ou bien des couches épaisses par pressage uniaxial ou isostatique du composant avant cuisson. Des composants pyroélectriques à base de $\text{Pb}(\text{Ti}_{0,04}, \text{Zr}_{0,68}, \text{Fe}_{0,14}, \text{Nb}_{0,14})\text{O}_3$ contenant jusqu'à 5%vol. mass. d'eutectique ($0,54\text{PbO}+0,46\text{PbF}_2$) ont ainsi été réalisés [88]. Ainsi, un pressage uniaxial des couches épaisses sous 1,4GPa permet d'obtenir

des coefficients pyroélectriques similaires à ceux obtenus pour une céramique massive de même composition.

Dans notre cas, le pressage des échantillons à 100MPa a été réalisé à l'ICMCB avec une presse isostatique (Figure II. 20-a). Le principe est de placer les échantillons, protégés par un film polymère (Figure II. 20-b), dans un fluide qui transmet de manière uniforme la pression exercée par un piston.

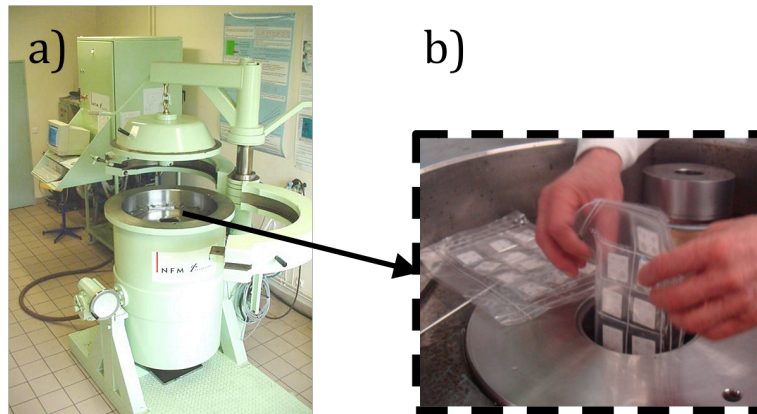


Figure II. 20 Pression des couches avant cuisson (a) Presse isostatique ; (b) Echantillons encapsulés dans des films polymères.

5. Traitement thermique

Cette étape confère aux couches épaisses leurs propriétés structurales et fonctionnelles. Afin d'optimiser le traitement thermique, un four à gradient vertical entièrement automatisé (Figure II. 21-a) est utilisé pour gérer le profil de cuisson suivant :

- montée de $10^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ de l'ambiante à 250°C
- montée de $3^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ de 250°C à 450°C pour permettre l'élimination lente de la résine époxy
- montée de $15^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ de 450°C à 920°C
- palier de 15 minutes à 920°C
- descente de $10^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ jusqu'à l'ambiante

A haute température, l'évaporation de PbO peut-être compensée par l'ajout d'un excès de PbO, ou bien, comme dans notre cas, par le fondant PbO-PbF₂. Par ailleurs, l'échantillon est placé dans une enceinte saturée en PbO (Figure II. 21-b).

6. Libération de la structure

L'élimination de la couche sacrificielle est effectuée dans une solution d'acide phosphorique

0,5mol.L⁻¹ durant 2 heures. Il est à noter que plus la surface de la structure est grande plus le procédé de libération est long. Il est possible d'accélérer notablement les vitesses de réactions en augmentant la température de la solution d'acide phosphorique et/ou en plaçant l'échantillon et la solution acide dans un bac à ultrasons en prenant garde de ne pas endommager les structures.

La figure II. 22 montre les composants piézoélectriques au cours des différentes étapes de fabrication. La figure II. 22-d montre plus particulièrement le résultat de la libération effective des composants.

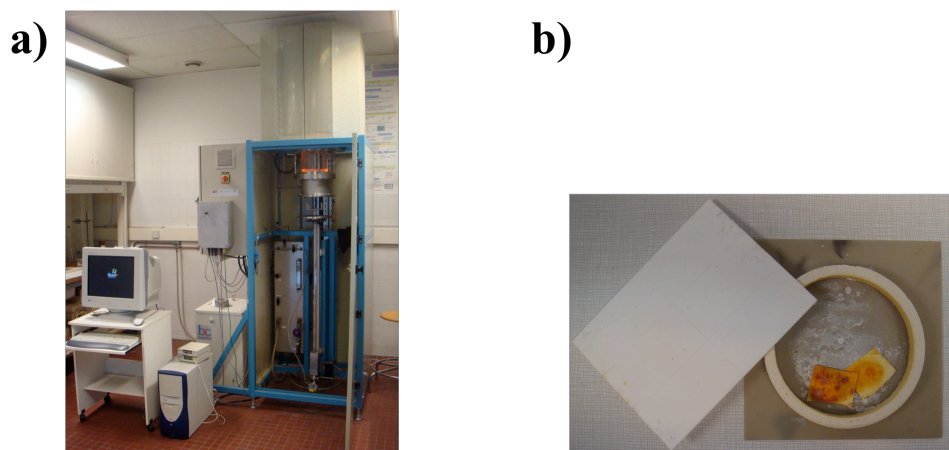


Figure II. 21 Traitement thermique dans (a) un four à gradient vertical et dans (b) nacelle saturée en PbO.

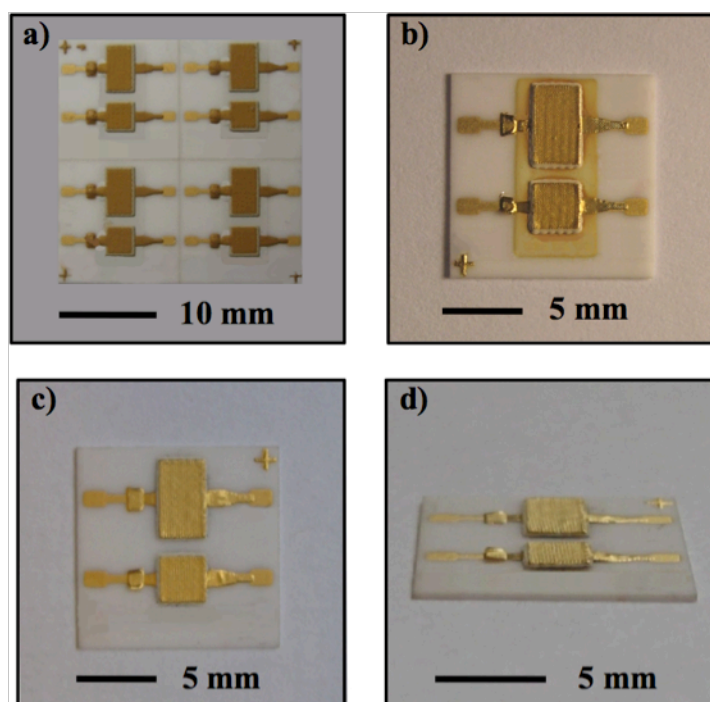


Figure II. 22 Photographies de composants piézoélectriques libérés (a) fabrication collective avant cuisson, (b) après cuisson, (d) et (c) libérés.

7. Polarisation du composant piézoélectrique

Une fois élaboré, l'opération de polarisation consiste à chauffer le composant piézoélectrique au voisinage de la température de Curie puis à appliquer un champ électrique, maintenu lors du refroidissement. Les dipôles conservent ainsi leur orientation, parallèle au champ électrique, même lorsque celui-ci est supprimé.

L'échantillon, nettoyé dans l'éthanol puis dans l'acétone, est étuvé environ 30 minutes pour éliminer le maximum d'impureté. La polarisation se fait en plaçant l'échantillon dans une cellule thermostatée couplée à une pompe à vide qui permet d'éliminer l'humidité (Figure II. 23). L'enceinte est ensuite remplie d'hélium qui est un bon fluide caloporteur. Des mesures électriques effectuées sur une céramique de composition identique au film épais montrent que la température de Curie de l'échantillon massif est voisine de 375°C. Les échantillons sont donc chauffés à 300°C et un champ électrique de $5 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ est appliqué une fois l'enceinte thermalisée. Au bout de 15 minutes, la cellule est refroidie sous champ jusqu'à la température ambiante. Au delà de ces valeurs de champs électriques, le matériau a tendance à se dégrader.

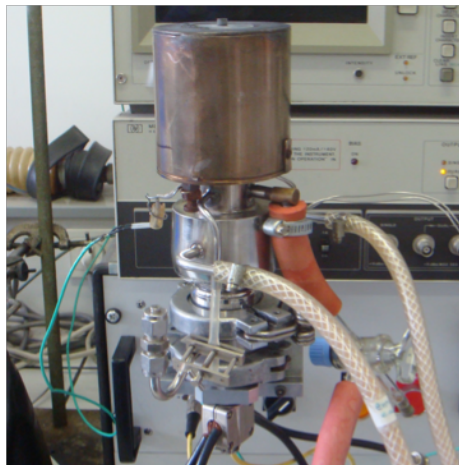


Figure II. 23 : Cellule sous vide pour la polarisation des échantillons.

PARTIE IV. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

A. CARACTERISATIONS CHIMIQUES

Plusieurs paramètres doivent être vérifiés :

- le frittage correct de la couche piézoélectrique à l'aide d'analyse cristallographique RX,

- le type de microstructure et son intégrité pour vérifier l'absence de fissures ou dislocations par analyse MEB,
- la réactivité entre le carbonate de strontium et les oxydes de plomb et sa réactivité vis à vis du PZT par microsonde de Castaing.

1. Etude RX menée sur le matériau piézoélectrique

Cette étude consiste à vérifier que la formulation utilisée est adaptée au frittage basse température des couches piézoélectriques. Le spectre de rayons X de la couche piézoélectrique confirme, comme pour les céramiques de même composition, la présence de la phase quadratique $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52},\text{Ti}_{0,42})\text{O}_3$ (Figure II. 24).

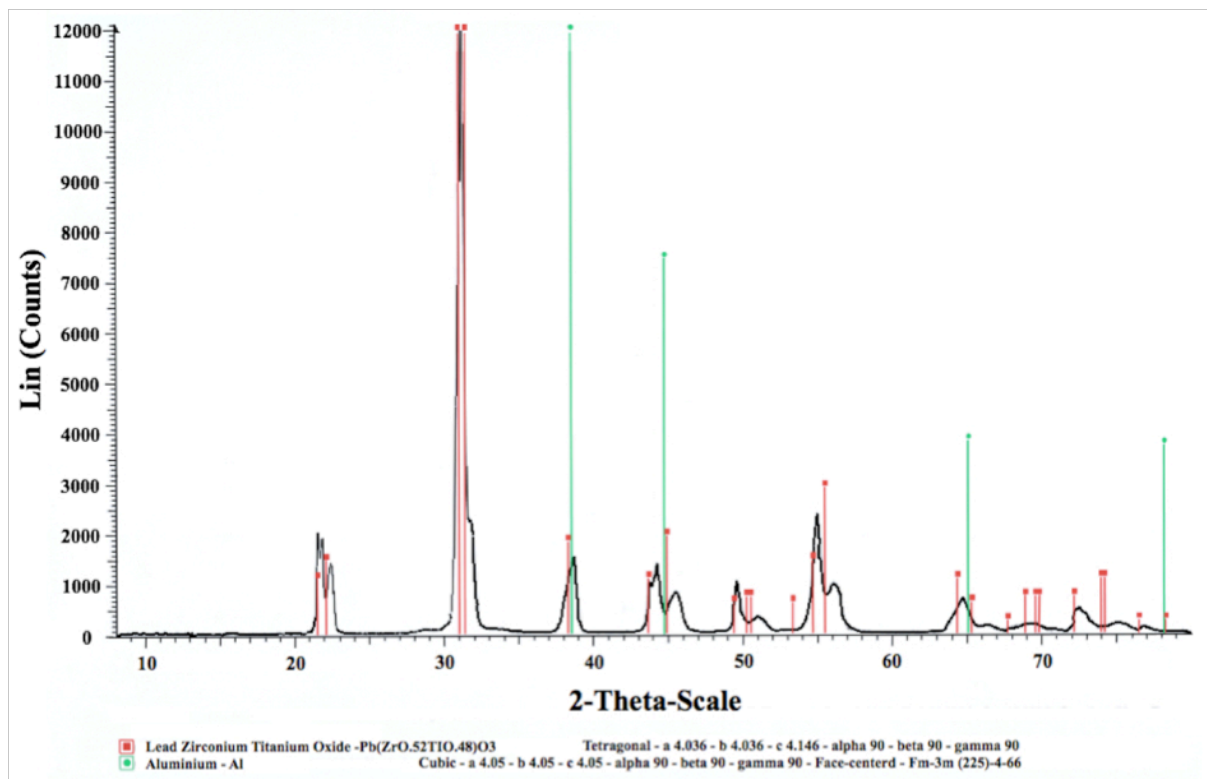


Figure II. 24 Analyse par diffraction de rayons X effectuée sur une couche épaisse de PZT 52/48 contenant 3% massique de PbO-PbF_2 et placée sur un porte échantillon en aluminium.

2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Les analyses MEB sont effectuées suivant deux microsections comme indiqué sur la figure II. 25 : la première est la zone médiane (Figure II. 25-b) tandis que la seconde est une section en dehors du plan des plots d'ancrage (Figure II. 25-c). Il est intéressant d'observer la régularité de l'espace créé entre le composant piézoélectrique et le substrat après dissolution de la couche sacrificielle. Les dimensions transverses de l'échantillon sont déterminées à partir de la figure II. 25-d :

- $30\mu\text{m}$ pour l'espace séparant l'alumine du composant

- 15 μm pour l'épaisseur de l'électrode inférieure
- 100 μm d'épaisseur pour la couche piézoélectrique
- 12 μm pour l'épaisseur de l'électrode supérieure.

Un grossissement x1600 permet d'apprécier la microstructure du PZT avec une taille moyenne des grains de PZT d'environ 2 μm , témoignant du frittage de la poudre de PZT qui présentait une granulométrie submicronique. De plus, cette image permet de se rendre compte de la porosité caractéristique des couches épaisses. L'analyse numérique de l'image permet de discrétiser les tons clairs et foncés pour séparer respectivement les zones de matière et les zones de vide. Cette analyse a été menée sur plusieurs zones et en supposant une distribution isotrope des pores. Une compacité de 70% a été déterminé, valeur qui est en accord avec les résultats donnés dans la littérature [89]. Connaissant les paramètres de maille (Figure II. 24) et la masse du PZT52/48, la densité de nos couches est estimée à 5,6 g.cm⁻³.

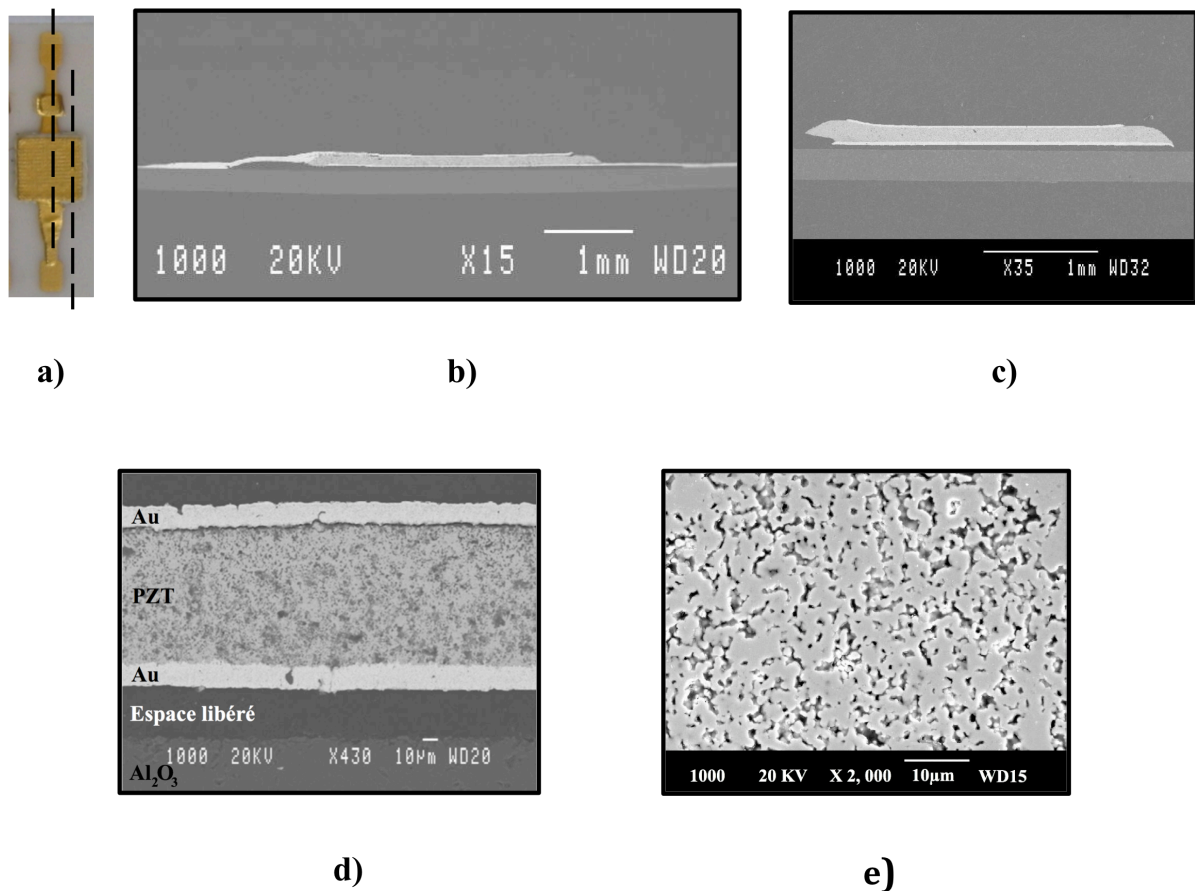


Figure II. 25 Composant piézoélectrique après cuisson et libération (a) photographie indiquant les zones de coupe, (b) et (c) coupes transversales, (d) grossissement x430, (e) grossissement x1600.

3. Etude de la réactivité entre PZT et SrCO₃ avec la microsonde de Castaing

Dans un premier temps, la réactivité entre les deux composés aux températures de cuisson a

été vérifiée simplement en mélangeant les poudres PZT et SrCO_3 . L'analyse par diffraction aux rayons X du composé obtenu (Figure II. 26) révèle la présence de Sr_2PbO_4 . Pour étudier plus finement l'interaction entre la couche sacrificielle et le composant piézoélectrique, des analyses par microsonde de Castaing ont été effectuées (Figure II. 27 et Figure II. 28). Ces analyses ne révèlent aucune présence de strontium dans la couche de PZT avant ou après dissolution de la couche sacrificielle. Cette observation peut être corrélée à la présence de l'électrode d'or entre les deux matériaux, cette dernière jouant le rôle de barrière de diffusion.

4. Analyse de la surface à l'aide d'un profilomètre

L'état de surface de la couche a été étudié à l'aide d'un profilomètre laser Altisurf5 (Altiprobe). La cartographie de l'électrode supérieure (Figure II. 29-a) et de l'électrode inférieure (Figure II. 29-b) sont représentatives de l'état de surface de chacune des faces. Pour l'électrode supérieure, la figure II. 29-c montre une rugosité de $Ra_{inf}=1,4\mu\text{m}$. La rugosité de l'électrode inférieure reportée sur la figure II. 29-d est plus faible, $Ra_{inf}=1,2\mu\text{m}$. Finalement, plus l'épaisseur et le nombre de dépôt sont importants plus les couches ont un état de surface irrégulier.

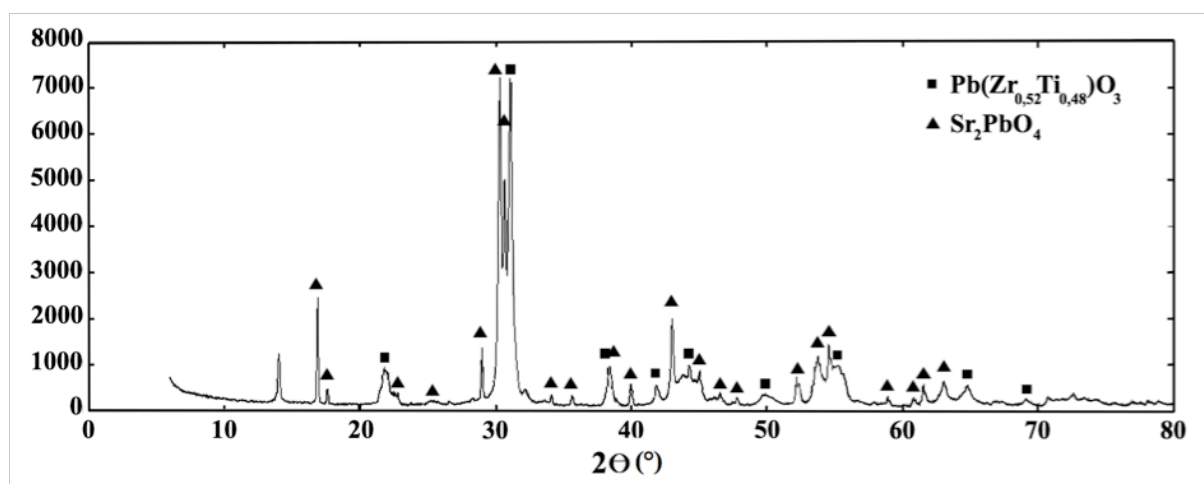


Figure II. 26 Analyse par diffraction de rayons X effectuée sur un mélange PZT/ SrCO_3 cuit à 920°C sous air.

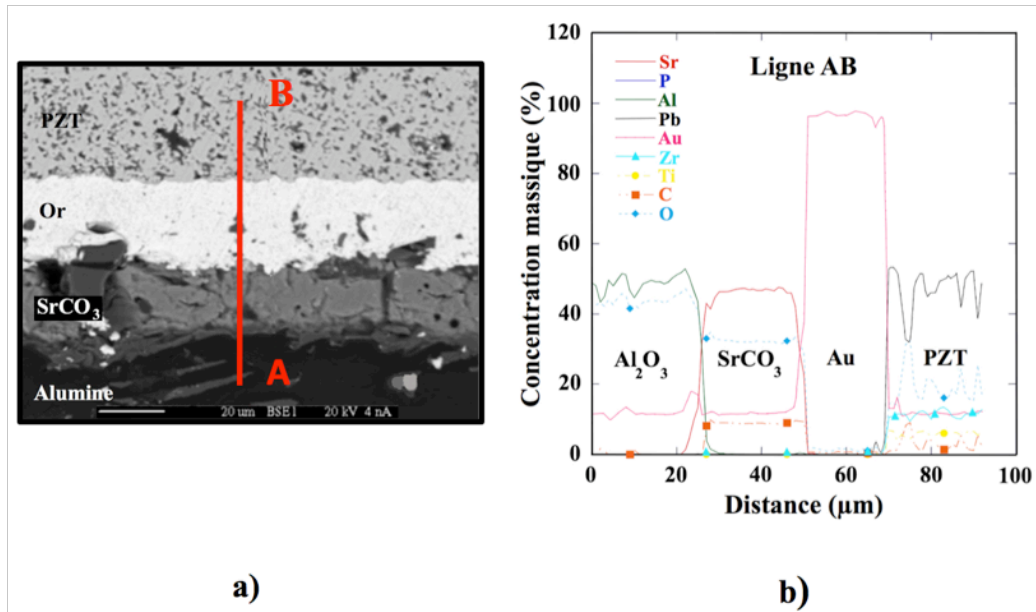


Figure II. 27 Analyse à la microsonde de Castaing d'un composant piézoélectrique cuit mais non-libéré : (a) Coupe MEB de la zone analysée et (b) dosage le long de la ligne AB.

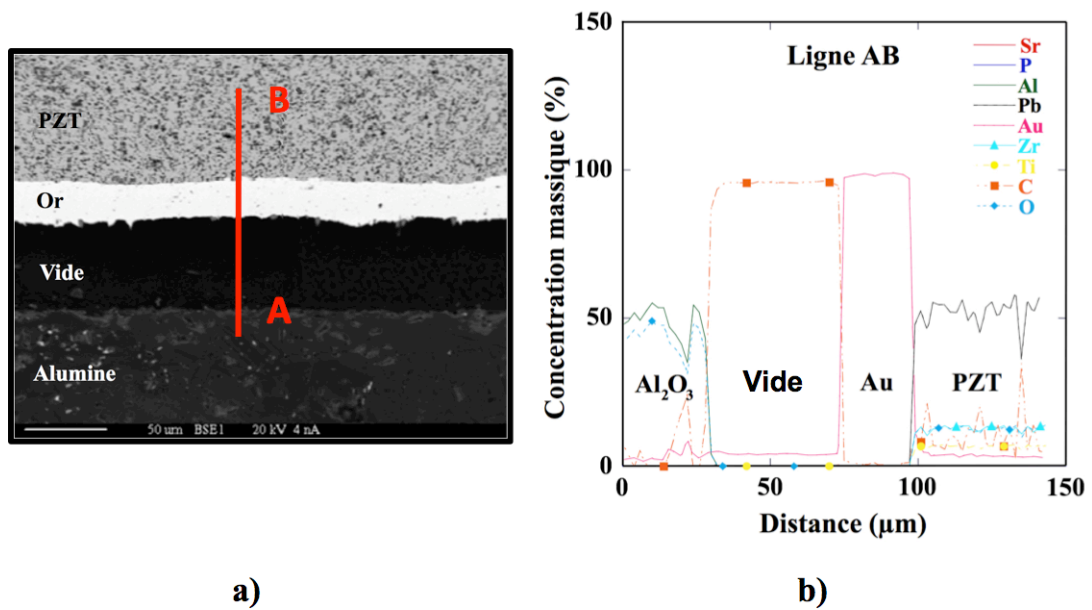


Figure II. 28 Analyse à la microsonde de Castaing d'un composant piézoélectrique cuit et libéré : (a) Coupe MEB de la zone analysée et (b) dosage le long de la ligne AB.

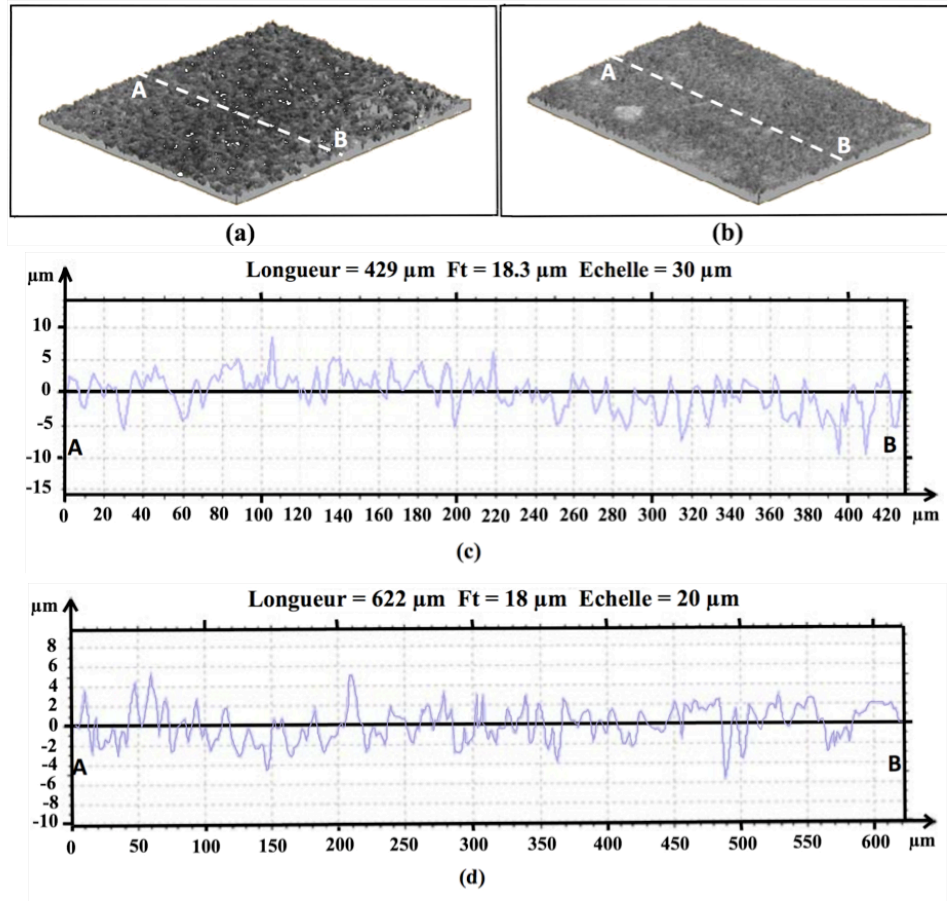


Figure II. 29 Mesures de profilométrie effectuées sur un composant piézoélectrique PZT (a) image de synthèse reconstituée à partir de profils de surface supérieure, (b) image de synthèse reconstituée à partir de profils de surface inférieure, (c) profil AB de la surface supérieure, et (d) profil AB de la surface inférieure.

B. CARACTERISATION ELECTRIQUE

1. Principe de l'analyse

L'étude des matériaux piézoélectrique est effectuée avec un analyseur de réseau, dans notre cas un impédancemètre HP4194A d'Agilent (Figure II. 30). Le principe de l'analyse est d'étudier l'impédance complexe ou l'admittance complexe (inverse de l'impédance) pour des fréquences comprises entre 800 Hz et 20 MHz et sous faibles tensions de mesures (200mV). Au delà de cette fréquence, de fortes perturbations de la mesure sont liées aux connections non blindées. Ces mesures sont effectuées sous faibles sollicitations $2 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ (soit 200 mV pour 100 μm d'épaisseur) pour ne pas perturber les résultats de la mesure. Lorsque la fréquence d'excitation approche une fréquence de vibration propre de l'échantillon, des pics sont observés au niveau des parties réelles G (conductance) et imaginaires B (susceptance) de l'admittance.



Figure II. 30 Impédancemètre HP4194A utilisé pour les mesures électriques.

Il est possible d'étudier le comportement d'une structure en vibration grâce au modèle de Mason. Le matériau piézoélectrique peut être représenté par le circuit électrique général (Figure II. 31) dans lequel R_0 symbolise les pertes diélectriques, R_p les pertes mécaniques, R_c les pertes de charges, C_0 la capacité propre et C_1 la souplesse de l'élément vibrant. L'inductance L_1 caractérise la masse dynamique.

Le circuit série constitué par L_1 et C_1 est appelé **branche motionnelle**. Il caractérise la partie vibratoire de l'élément et l'impédance de l'élément vibrant est donnée par la relation suivante :

$$z_m = R_p + R_c + jL_1\omega + \frac{1}{jC_1\omega} \quad (15.)$$

2. Comparaison électrique des échantillons solidaires et libérés du substrat

Afin de comprendre l'influence de la libération des couches piézoélectriques, nous avons réalisé avec les mêmes conditions d'élaboration des dispositifs sérigraphiés directement sur l'alumine ou désolidarisés partiellement de l'alumine. L'étude présentée concerne des échantillons de petite taille en considérant que les résultats peuvent être extrapolés pour l'autre dimension. Comme on a pu le voir précédemment, la technologie couche épaisse permet de réaliser des transducteurs pour générer ou détecter à des fréquences de quelques MHz, caractéristiques de l'épaisseur des dispositifs. Bien que

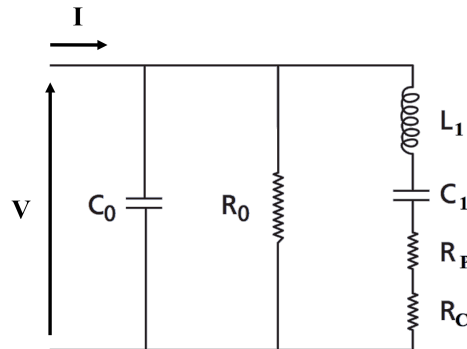


Figure II. 31 Modèle simplifié de Mason : circuit électrique général.

la forme choisie ne soit pas commune, il existe de nombreux dispositifs comme celui présenté en figure II. 32-(a-c) où l'échantillon possède aux fréquences de résonance, des singularités électriques (impédance ou admittance) correspondant aux régimes de résonance mécanique de la structure. Dans le cas des ondes planes, le système est en résonance lorsque la dimension du milieu dans lequel se propage l'onde et la longueur d'onde caractéristique du milieu respectent certaines conditions. Sous champ électrique et pour des fréquences particulières, le matériau est le siège de vibrations stationnaires induites par l'effet piézoélectrique.

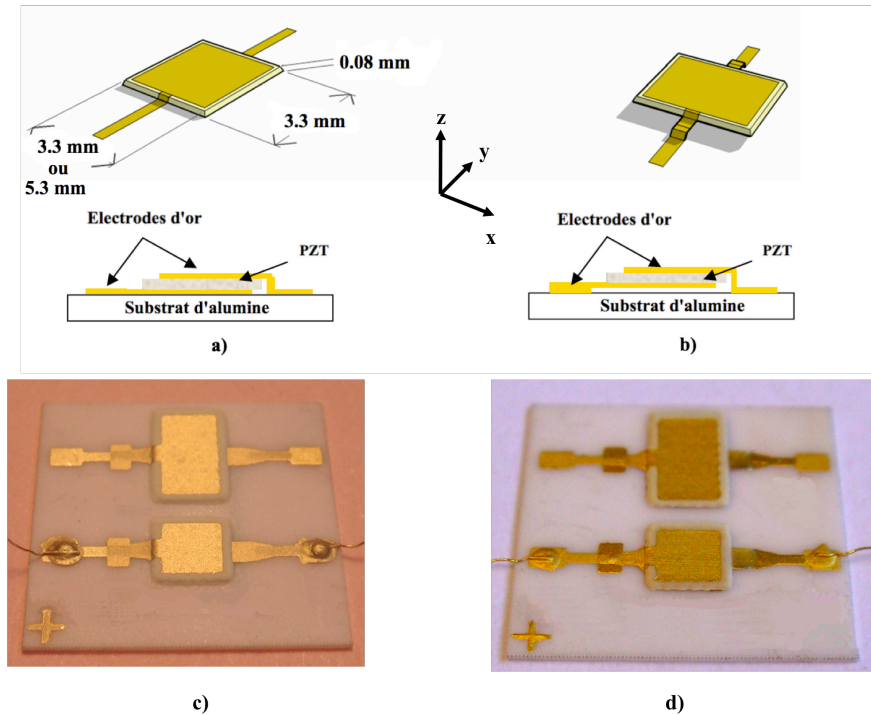


Figure II. 32 Echantillons sérigraphiés, (a) et (c) directement sur de l'alumine, (b) et (d) sur une couche sacrificielle et libéré.

a) Echantillons sérigraphiés sur alumine

L'analyse fréquentielle de l'admittance d'un échantillon solidaire du substrat est reportée sur la figure II. 33 où nous observons deux pics de résonance qui sont caractéristiques de ce type de structure. Des travaux de Ferrari et al. [74], proches de notre étude, ont été réalisés avec le matériau piézoélectrique commercial Pz26 (Ferroperm) déposé sur une alumine de 254 μ m d'épaisseur. La comparaison des spectres de résonances montre un comportement similaire. Dans notre cas, la première résonance piézoélectrique et la première harmonique sont respectivement situées à 5,47Mhz et 13,4MHz alors que pour Ferrari et al., ces dernières se trouvent respectivement à 6,8MHz et 15,2MHz (Figure II. 34). Les différences observées (fréquences de résonance, amplitude, facteur de qualité, etc.) sont probablement liées aux matériaux et procédés d'élaboration employés pour chaque étude.

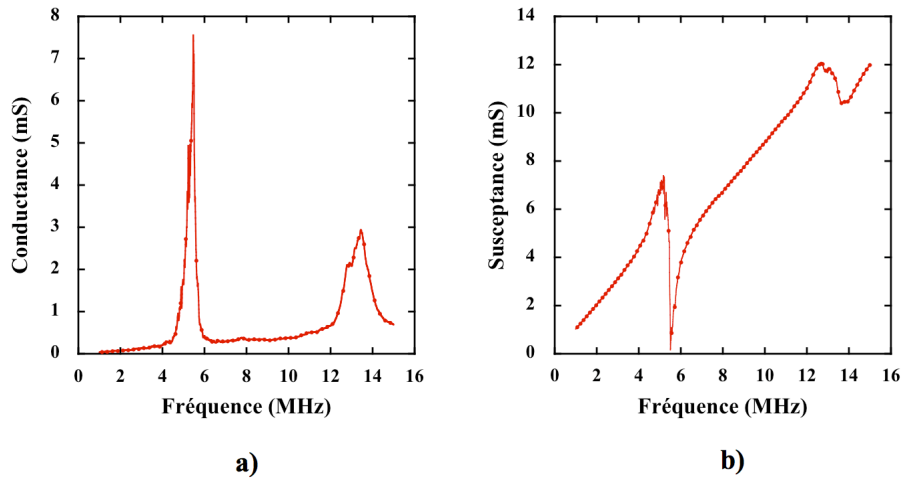


Figure II. 33 Spectre d'admittance d'un échantillon classique carré, (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

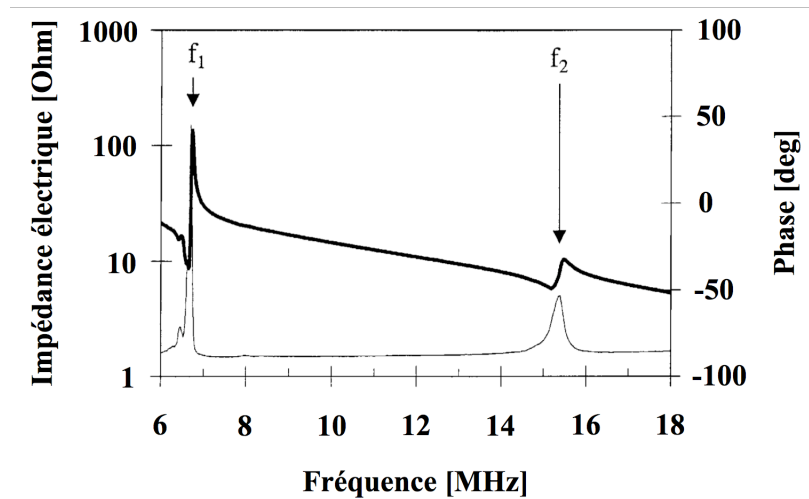


Figure II. 34 Analyse de l'impédance électrique d'un échantillon sérigraphié sur alumine avec le mode fondamental et la seconde harmonique (D'après Ferrari et al.).

b) Échantillons libérés

Sur un échantillon carré, similaire à celui présenté en figure II. 32-(b-d), nous avons effectué le même type de mesures que précédemment. La figure II. 35 montre la partie réelle et imaginaire du spectre d'admittance sur une large gamme spectrale avec la présence d'un pic de résonance à 9,6MHz. Contrairement au cas précédent, l'échantillon ne subit aucune contrainte apparente de la part du substrat et le modèle de Mason équivalent ne contient pas l'impédance de charge du substrat qui est remplacé par celle de l'air. Par comparaison aux dimensions latérales millimétriques de l'échantillon, l'épaisseur de l'échantillon est de dimension micrométrique ($\sim 100 \mu\text{m}$). On peut donc en déduire qu'il

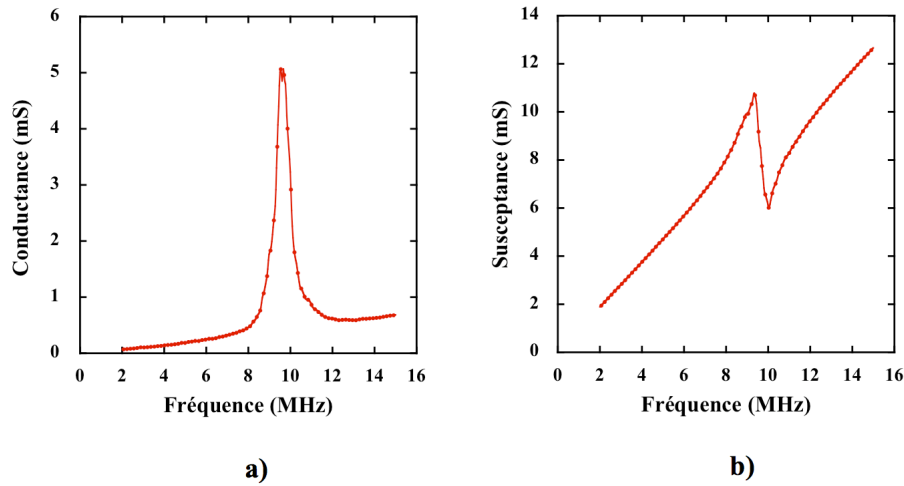


Figure II. 35 Spectre d'admittance d'un échantillon libéré carré fabriqué à partir du procédé couche épaisse sacrificielle, (a) partie réelle et (b) partie imaginaire

s'agit d'une onde se propageant le long de l'épaisseur de l'échantillon selon l'axe de polarisation. En première approximation, l'influence des électrodes est faible en regard du rapport des épaisseurs du PZT et de celle des électrodes.

Après polarisation, les modes de résonances observés pour les échantillons sérigraphiés nous permettent d'en conclure que le procédé de fabrication de la couche épaisse sacrificielle est compatible avec la réalisation de dispositifs piézoélectriques.

A partir des spectres d'admittance, on peut en déduire les caractéristiques diélectriques « R_0 et C_0 » qui dépendent de la fréquence. Ainsi le tableau II. 3 montre que les pertes diélectriques sont d'autant plus grandes que la fréquence est élevée, en accord avec les résultats obtenus sur des céramiques massives. Dans le même esprit nous avons une diminution de la capacité propre de la structure qui est surtout visible pour les basses fréquences, c'est à dire entre 1kHz et 500kHz. Ensuite il semble que la valeur de la capacité propre soit peu modifiée dans la gamme de fréquence comprise entre quelques centaines de kHz et quelques dizaine de MHz (puisque à 15MHz, $C_0=133\text{pF}$), indiquant que l'élément piézoélectrique est assez stable de ce point de vue. On note toutefois une forte variation de ce dernier paramètre pour les basses fréquences puisque à 1kHz $C_0=3,4\text{nF}$.

De manière générale, les résonances sont caractérisées par leur fréquence de résonance, fréquence pour laquelle l'amplitude du signal est maximum, et par le facteur de qualité Q qui traduit la largeur du pic et que l'on définit comme suit :

$$Q = \frac{f_{res}}{\Delta f} \quad (16.)$$

où f_{res} est la fréquence de résonance et Δf est la largeur à mi-hauteur du pic. Dans le cas où il s'agit d'une résonance électrique, on multiplie par $1/\sqrt{2}$.

Les pics de résonance des modes en épaisseur présentées en figure II. 33 et en figure II. 34 ne sont pas très propres et il est donc difficile d'en extraire leurs facteurs de qualité Q qui sont toutefois estimés entre 10 et 20.

Tableau II. 3 Caractéristiques diélectriques de l'échantillon carré classique et de l'échantillon carré libéré à différentes fréquences.

	Fréquence	1 kHz	460 kHz	2 MHz
Classique	R_0 (k Ω)	600	120	30
	C_0 (pF)	730	160	155
	$tg \delta$	0,4	0,019	0,037
Libéré	R_0 (k Ω)	240	50	16
	C_0 (pF)	3400	185	154
	$tg \delta$	0,2	0,037	0,032

Jusqu'ici, les résultats montrent clairement l'influence du substrat lorsque l'on utilise le procédé de la couche épaisse sérigraphiée. Le comportement électromécanique de composants piézoélectriques réalisés sur alumine est bien connu comme en atteste les études présentées un peu plus haut. Nous avons donc retrouvé le même type de comportement pour nos composants obtenus sans l'utilisation d'une couche sacrificielle. Par contre, les éléments libérés sont caractérisés par une autre signature laissant supposer que seule la structure électrodes-PZT propage l'onde élastique de compression dans la direction de l'axe z (3). Maintenant, nous allons révéler une différence beaucoup plus significative à des fréquences atypiques pour ce type de composant.

3. Influence de la libération : étude à basse fréquence

Pour vérifier l'hypothèse d'une mobilité accrue dans le plan (Oxy) des structures piézoélectriques partiellement découplées du substrat d'alumine, nous avons effectué des mesures à basses fréquences sur les deux types d'échantillons (Figure II. 36 et Figure II. 37). L'élément sérigraphié directement sur l'alumine ne possède aucune résonance tandis qu'une résonance à 460kHz est observée pour l'élément libéré. En revanche, les lignes de base liées aux caractéristiques diélectriques sont assez proches pour les deux échantillons. Ainsi, l'admittance est peu sensible à la

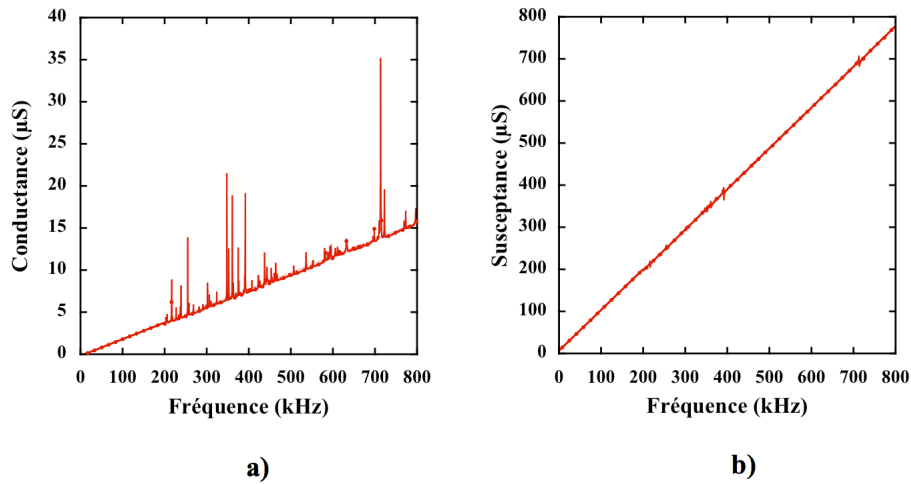


Figure II. 36 Spectre d'admittance à basse fréquence d'un échantillon carré non-libéré (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

libération puisque les deux spectres sont très similaires : une variation de la susceptance entre 0 et 800 μS est observée dans les deux cas. La libération augmente C_0 et diminue R_0 car les lignes de bases sont différentes signifiant que le procédé de la couche épaisse modifie les caractéristiques diélectriques des échantillons. De plus amples investigations sont nécessaires pour quantifier l'influence du procédé sur les caractéristiques diélectriques du PZT.

On en déduit donc finalement que le procédé de libération ne nuit pas de manière significative aux propriétés diélectriques du PZT mais que les pertes y sont tout de même sensibles.

Les modes de résonances en épaisseur observés précédemment présentent de faibles facteurs de qualité. En effet, le dépôt des couches piézoélectriques a été réalisé à partir de toiles métalliques au maillage grossier dont les dépôts gardent des traces avec une topographie de surface qui reflète celle de la toile. Ces irrégularités d'épaisseur de l'ordre de quelques microns peuvent entraîner un élargissement conséquent du pic de résonance.

A haute fréquence, la valeur de $Q=15$ pour les pics observés précédemment alors que $Q=120$ dans le cas du mode transverse représenté à la figure II. 38. On peut donc raisonnablement espérer l'utilisation de cette résonance comme sonde dédiée à la détection gravimétrique comme cela a été démontré pour les balances à quartz.

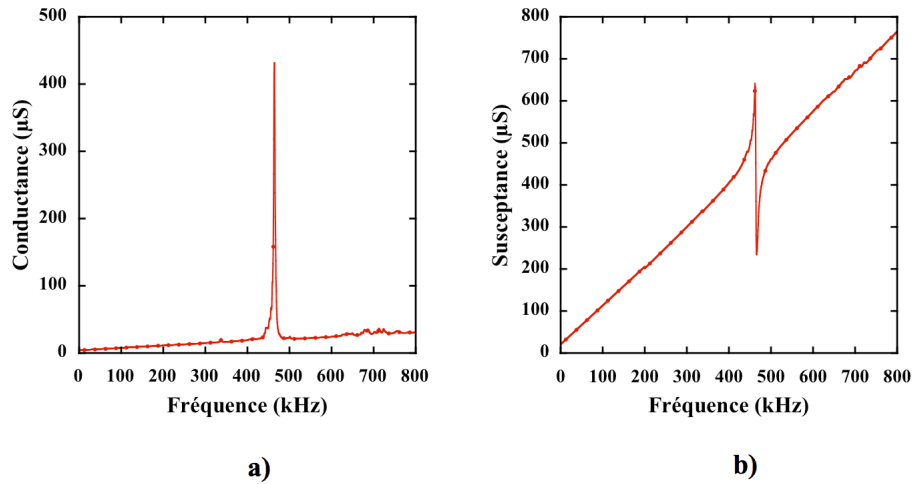


Figure II. 37 Spectre d'admittance à basses fréquences d'un échantillon carré libéré fabriqué à partir du procédé couche épaisse sacrificielle (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

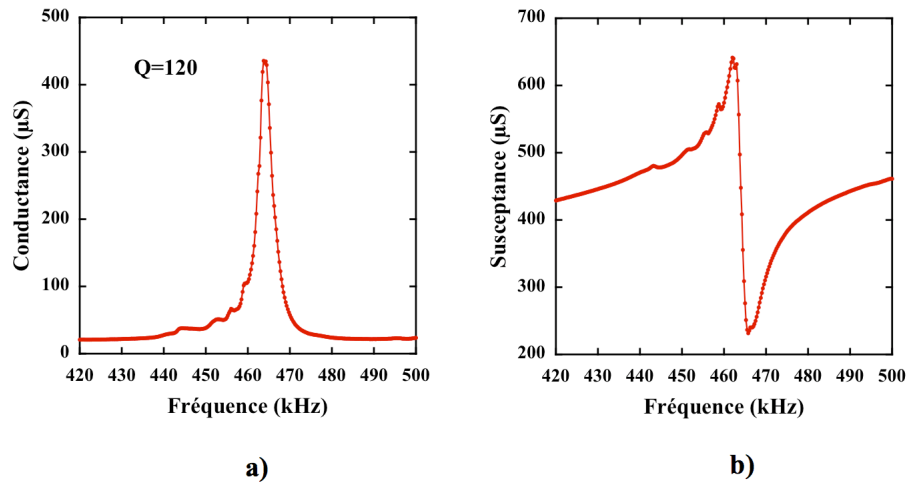


Figure II. 38 Résonance à 463kHz d'un échantillon carré libéré (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

4. Modélisation numérique : comportement des modes transverses (31)

a) Mode Fondamental Transverse (31) d'échantillon carré

Compte tenu des résonances piézoélectriques pour lesquelles les ondes acoustiques de compression se propagent perpendiculairement à l'axe de polarisation, il nous apparaît intéressant de comprendre le comportement des structures libérées.

En première approximation, nous supposons que le mode de résonance présent dans notre structure ressemble au mode radial fondamental rencontré dans les disques minces pour lequel un

modèle analytique bien connu est établi [103] (Figure II.39).

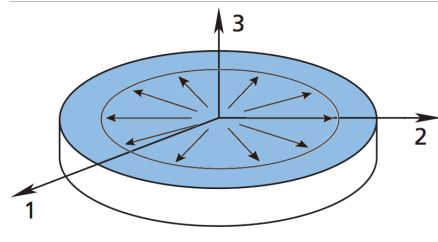


Figure II. 39 Illustration du mode fondamental radial.

La vitesse de l'onde se propageant selon le rayon du disque est donnée par :

$$v_{31,p}^{(n)} = \frac{2n-1}{\sqrt{\rho s_{11}^E (1-\nu^E)}} \text{ avec } n=1, 2, \dots \quad (17.)$$

où ν^E est le coefficient de Poisson de la structure. Une étude menée sur de nombreux matériaux piézoélectriques montre que $\nu^E \sim 0,3$. Pour le mode radial fondamental ($n=1$) de fréquence $f_{31,p}^{(1)}$, l'échantillon est le siège de vibrations stationnaires où la longueur d'onde équivaut à deux fois le diamètre du disque. Pour un échantillon carré $f_{31,p}^{(1)}=460$ kHz, $\rho=5,6$ g.cm⁻³ et en assimilant sa forme à un disque de 3mm de diamètre, $v_{31,p}^{(1)}=2760$ m.s⁻¹ et $s_{11}^E=3,3 \times 10^{-11}$ Pa⁻¹. Ainsi l'équation 17 permet d'estimer $E=30$ GPa ($=1/s_{11}^E$).

Les céramiques massives ont typiquement des coefficients $v_{31,p}^{(1)}$ et E respectivement 3000 m.s⁻¹ et 70 GPa. Compte tenu des différences liées au procédé de fabrication, ces résultats sont tout à fait cohérents avec des travaux de caractérisations mécaniques menées sur des couches épaisses sérigraphiées de PZT [77]. En effet, ce travail montre que la porosité et les agents d'aide au frittage diminuent les caractéristiques mécaniques.

Pour valider la démarche présentée ci dessus, le logiciel COMSOL multiphysics a été employé pour qualifier les résonances 31 transverses (Figure II. 40). Comme attendu, la dynamique de ces résonances ressemble fortement aux modes planaires des disques décrits précédemment. A partir des images MEB, il est possible d'extraire les épaisseurs et d'évaluer les densités. Les paramètres mécaniques du PZT sont ajustés pour refléter les observations expérimentales, c'est à dire la fréquence de résonance du mode 31 transverse. Cette résonance se situe à 461 kHz pour un module de Young de 43 GPa (relatif à s_{11}). Ces résultats permettent de confirmer la démarche précédente puisque les paramètres établis à partir du modèle analytique et du modèle numérique donnent des résultats similaires.

b) Influence de la géométrie

Les mesures à basses fréquences effectuées sur des échantillons de forme rectangulaire

montrent également une résonance transverse (Figure II. 41). Par contre cette résonance est diminuée par rapport aux échantillons de géométrie carrée et le facteur de qualité $Q=200$ est plus élevé (Figure II. 42). Cependant, il convient de pondérer ce dernier point puisque l'amplitude de la conductance à la résonance est d'un ordre de grandeur plus faible. A partir des données acquises sur les échantillons de géométrie carrée, des simulations numériques ont été réalisées sans modifier les paramètres piézoélectriques. La simulation présentée en figure II. 43 montre un mode transverse proche de la fréquence expérimentale avec une fréquence de résonance estimée à 411,7 kHz au lieu de 413 kHz, reflétant correctement le comportement du dispositif.

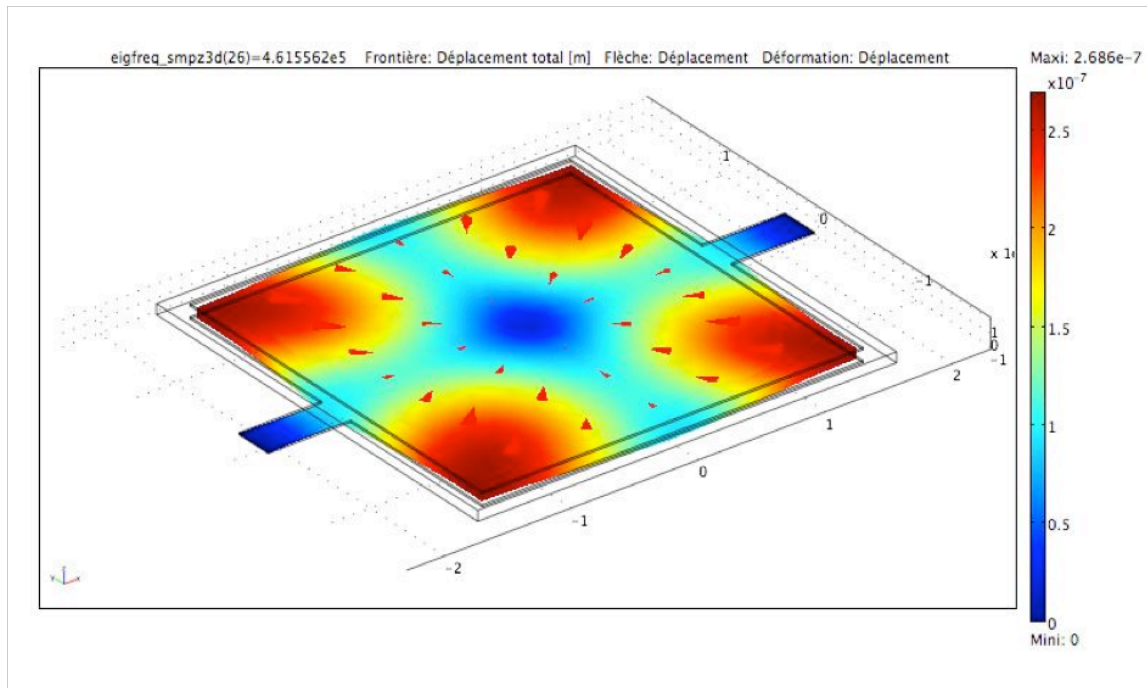


Figure II. 40 Modélisation du premier mode de résonance du composant piézoélectrique carré.

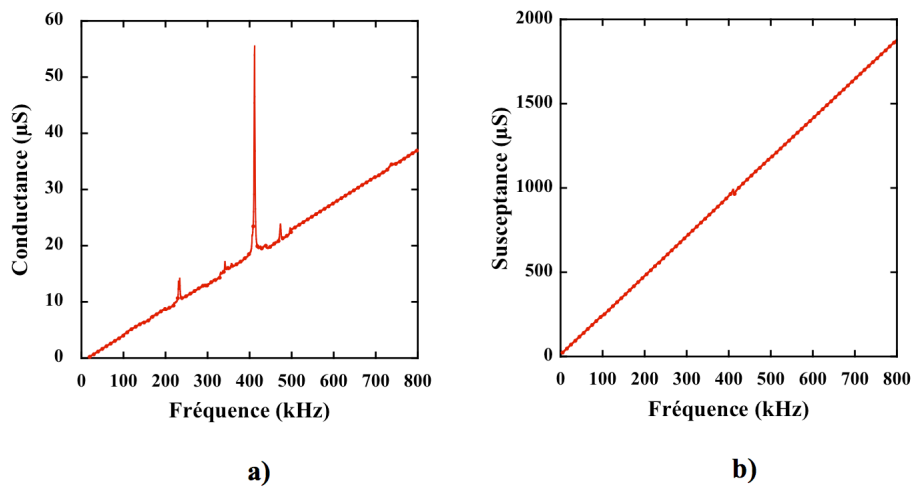


Figure II. 41 Spectre d'admittance à basses fréquences d'un échantillon libéré rectangulaire fabriqué à partir du procédé couche épaisse sacrificielle (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

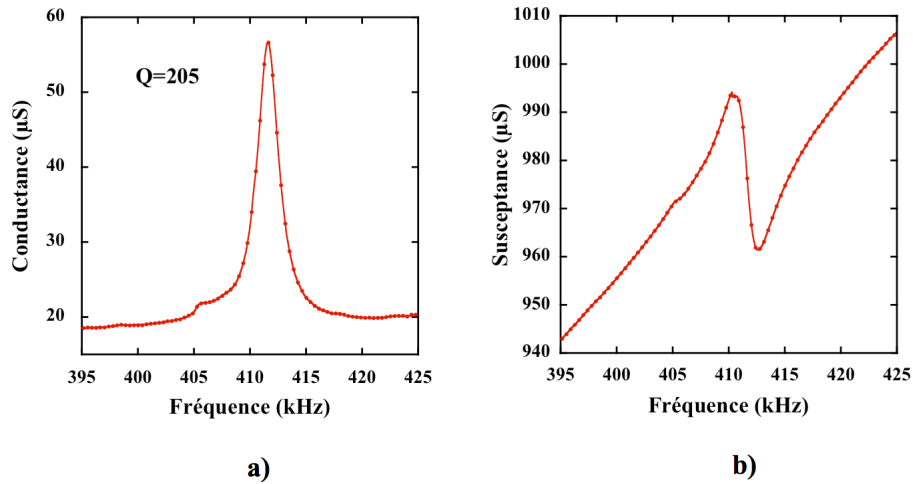


Figure II. 42 Résonance à 413.7 kHz d'un échantillon rectangulaire libéré, (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

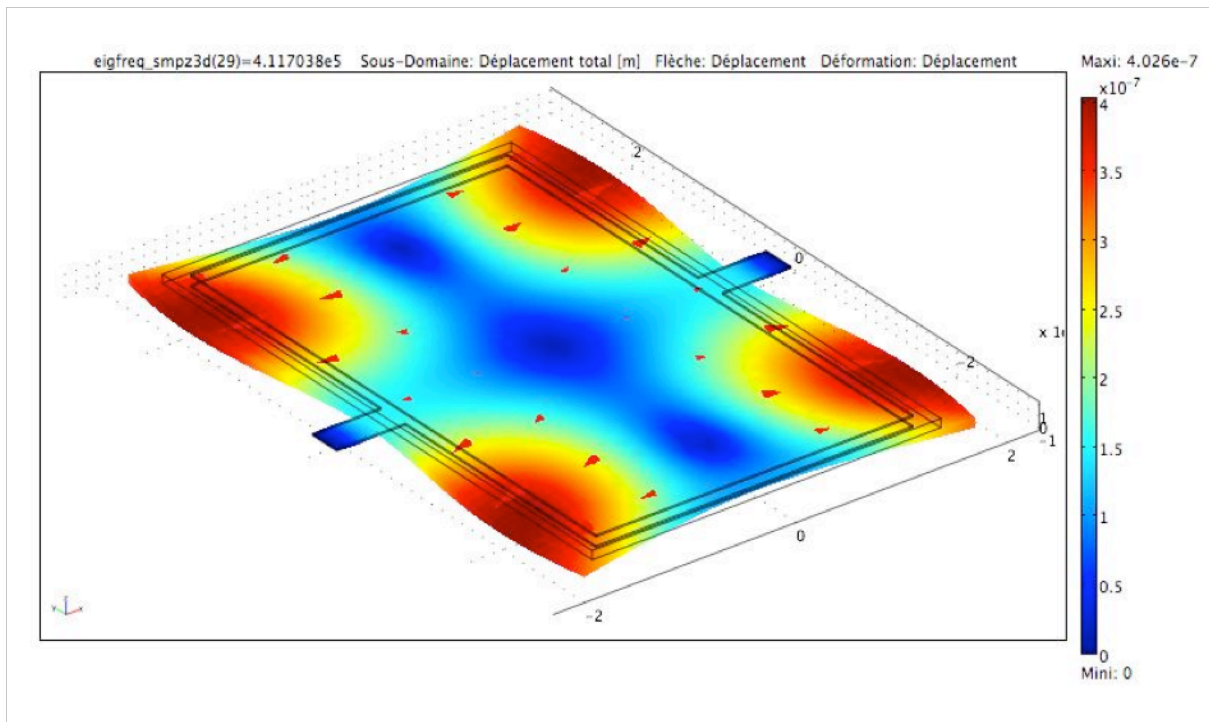


Figure II. 43 Modélisation du premier mode de résonance à 411,7 kHz du composant piézoélectrique rectangulaire.

CONCLUSION

Nous venons de démontrer la faisabilité de structures piézoélectriques libérées en couche épaisse sur la base de la seule association de technique de sérigraphie et de la couche sacrificielle. Après avoir étudié la microstructure des structures en pont et celles sérigraphiées directement sur

substrat, nous avons vérifié le bon comportement piézoélectrique de nos échantillons qui se caractérise par la présence de résonances à basse fréquence. La principale différence de comportement des deux types de structures vient de la présence supplémentaire de modes de résonance transverse (31) à basse fréquence uniquement pour les échantillons libérés dont le facteur de qualité est plus élevé que les modes en épaisseurs.

Une modélisation numérique des structures en pont met en évidence le comportement complexe des résonances transverses (31) lié à la géométrie et aux points de fixation. Afin de simplifier et d'améliorer la génération de ces résonances nous nous proposons d'étudier une structure de type micropoutre qui doit permettre de découpler fortement ces modes.

CHAPITRE III :
MICROSTRUCTURATION DE POUTRES
PIEZOELECTRIQUES
EN TECHNOLOGIE COUCHE EPAISSE

- CHAPITRE III -

De nombreux travaux attestent de l'intérêt des dispositifs en forme de poutre ou « cantilever » et des avancées technologiques apportées dans le domaine des capteurs, actionneurs. Sur ces bases nous avons décidé d'adapter notre procédé couche épaisse à la réalisation de microsystemes piézoélectriques sérigraphiés.

Après avoir montré la possibilité de libérer des composants piézoélectriques à l'aide de la méthode de la couche sacrificielle, l'objectif majeur de ce travail est d'étudier la faisabilité de micropoutres sérigraphiées à base de matériau piézoélectrique. Il est alors apparu nécessaire de concevoir une structure permettant de contrôler les mécanismes de couplages et favoriser des modes de résonance particuliers, avant de l'intégrer dans les microsystemes.

Bien sûr, il n'est pas question au cours de cette étude d'optimiser la composition du matériau piézoélectrique mais plutôt de s'intéresser à la faisabilité et à l'exploration du fonctionnement électromécanique de micropoutres en couche épaisse sérigraphiées.

A l'aide du procédé développé précédemment, nous avons réalisé des structures piézoélectriques sous forme de micropoutres. Puis, des caractérisations physicochimiques et électromécaniques approfondies complétées par une modélisation du fonctionnement des micropoutres, sont abordées au cours de cette étude.

PARTIE I. CONCEPTION ET REALISATION DU MICROSYSTEME

A. LES POUTRES DANS LES MICROSYSTEMES : INTERET ET ENJEUX

Du fait de leur extrême sensibilité vis-à-vis des facteurs extérieurs comme la température, la pression, l'humidité, les bruits acoustiques, etc., les micropoutres, ont suscité beaucoup d'intérêt. Deux équipes, l'une de Oak Ridge National Laboratory (USA) et l'autre de IBM Zurich (Suisse) [90,91], ont montré en 1994 qu'il est possible d'utiliser cette grande sensibilité pour réaliser des capteurs physiques ou chimiques. Dès lors, de nombreux travaux sur le sujet ont montré l'aptitude de tels capteurs tant en milieu gazeux qu'en milieu liquide.

1. Principe de transduction

On peut classer les dispositifs sensibles à base de micropoutres selon deux catégories :

- la mesure de la déformation induite par des contraintes
- et la mesure de la variation de fréquence de résonance mécanique.

La mesure de la déformation induite par des contraintes en surface est très souvent utilisée et nécessite de travailler avec des leviers souples, en jouant sur l'épaisseur du levier ou sur la souplesse du matériau qui le compose. Ainsi les contraintes apparaissant en surface peuvent déformer facilement la micropoutre.

A contrario des microleviers rigides sont par définitions moins souples et il est donc plus intéressant d'utiliser les résonances mécaniques pour sonder un milieu ou détecter un stimulus. Classiquement, on étudie l'influence d'une perturbation telle qu'un ajout de masse, la température, la pression, etc., sur la résonance mécanique de la poutre. Par exemple, comme la fréquence de résonance mécanique d'une micropoutre dépend, entre autres, de la masse de la structure, il est possible de mesurer toute variation de masse de la structure en observant sa fréquence de résonance.

Pour réaliser un capteur chimique, une couche dite sensible est déposée généralement sur la surface la plus accessible et la plus grande pour la fonctionnaliser. Cette couche, choisie en fonction de ses affinités avec les gaz à détecter, voit sa masse augmenter en présence des gaz par des phénomènes d'absorption. Cette variation de masse induite entraîne donc une variation de la fréquence de résonance de la structure.

2. Méthodes de fabrication

La recherche et le développement dans le domaine des MEMS sont motivés par les nombreux dispositifs fabriqués avec succès grâce aux procédés de microusinage du silicium. Bien que cette technologie soit parfaitement adaptée à la réalisation de microstructures, les capacités de détection et d'actionnement intégrés sont limitées à un nombre restreint de systèmes. L'intégration de matériaux piézoélectriques est donc très prometteuse pour la détection et la génération de grandes forces, en utilisant simultanément l'effet piézoélectrique direct et inverse. De plus, cette intégration simplifie les dispositifs comme on a pu le voir dans le premier chapitre.

Dans le cas des structures hybrides, la technologie couche épaisse donne la possibilité d'augmenter le volume de matériau piézoélectrique pour actionner efficacement des structures et obtenir des réponses électromécaniques importantes [13]. De part leur construction, ces structures ne peuvent être actionnées que selon certains modes particuliers, comme des modes en flexion ou plus rarement des modes en torsion. Comme nous le verrons plus tard, des équations relativement simples

permettent d'expliquer le comportement de la structure lorsque les déformations sont de faibles amplitudes [15]. On peut donc adapter ces modèles mécaniques au cas où l'on dépose une couche sensible et comprendre son influence sur la fréquence de résonance ou le facteur de qualité.

Comme il a été montré précédemment, la technologie utilisée permet de réaliser des composants piézoélectriques libérés du substrat grâce à l'association du procédé couche épaisse standard et de la méthode de couche sacrificielle. Ces résultats nous encouragent à utiliser ce procédé pour la réalisation de micropoutres piézoélectriques sérigraphiées. En revanche, à la différence des composants précédents, les nouvelles structures piézoélectriques ne comportent qu'un seul point d'encastrement. Il semble alors possible de solliciter des résonances particulières pour générer des ondes acoustiques perpendiculairement à l'axe de polarisation (selon l'épaisseur), soit une propagation de l'onde dirigée selon la longueur de la poutre dans un plan parallèle au substrat.

Par comparaison avec les microsystèmes silicium actionnés par un dispositif externe ou à l'aide d'une couche piézoélectrique, des modes de résonance plus purs et fortement couplés peuvent être raisonnablement espérés avec notre nouvelle structure piézoélectrique. De plus, selon les travaux de Kanda sur la topographie de surface [92], il est à noter que les résonances longitudinales sont plus sensibles que les modes en flexion classiques.

B. MICROPOUTRES SERIGRAPHIÉES

Le matériau piézoélectrique et les additifs éventuels doivent être choisis pour satisfaire aux exigences du procédé de mise en forme et des propriétés requises pour les micropoutres, fortement influencées par la rigidité du matériau piézoélectrique, son encastrement, son adhérence au substrat, sa microstructure, etc.

A la différence des dispositifs du second chapitre pour lesquels l'encastrement est assuré par les électrodes d'or, ici les micropoutres doivent être solidement ancrées sur le substrat d'alumine. En technologie couche épaisse, ceci peut être assuré par un phase vitreuse et/ou différents additifs minéraux préalablement introduits dans l'encre de sérigraphie pour faciliter l'adhérence de la couche au substrat et améliorer la cohérence mécanique des dépôts sérigraphiés. La présence du verre n'est pas toujours souhaitable à cause de sa réaction chimique potentielle avec les matériaux actifs et/ou sa présence aux joints de grains. Un bon compromis doit généralement être trouvé entre les propriétés mécaniques, électriques, l'adhérence au substrat, etc., et les propriétés finales de la couche sérigraphiées. Les travaux de M. Koch et al. [71] montrent que l'ajout de 5% du volume massique d'un verre à base de borosilicate dans une encre piézoélectrique améliore la microstructure du composant et permet également d'abaisser la température de frittage jusqu'à 850°C tout en conservant de bonnes caractéristiques piézoélectriques.

Nous pouvons donc penser que l'ajout d'une phase vitreuse peut être bénéfique, d'une part à l'ancrage de notre structure sur le substrat et d'autre part à un abaissement de la température de cuisson, sans nuire aux propriétés piézoélectriques attendues de la micropoutre.

1. Fabrication de l'encre sérigraphiable « piézoélectrique »

a) Choix des poudres

Pour augmenter les propriétés piézoélectriques des dispositifs, nous avons choisi d'abandonner la poudre utilisée précédemment (caractérisée par un $d_{31}=10\text{pC.N}^{-1}$) pour la poudre commerciale Pz26. Ce matériau commercialisé par la société Ferroperm présente des caractéristiques intéressantes pour notre étude [93]. En effet, cette poudre est utilisée par de nombreux laboratoires travaillant sur les composants piézoélectriques et conduit à d'excellentes propriétés piézoélectriques. Les données du tableau II. 1 sont obtenues sur une céramique massive frittée sans ajouts entre 1260°C et 1300°C pendant 1h [69]. La poudre Pz26 possède les caractéristiques d'un matériau PZT « dur » avec un bon facteur de résonance mécanique et une température de Curie élevée. De plus, elle est caractérisée par de bonnes propriétés électromécaniques et de faibles pertes diélectriques. Concernant la phase vitreuse, une fritte de verre nommé {7515} à base de (Pb, B, Si) est utilisée. Les caractéristiques, température de ramollissement $T_g=430^\circ\text{C}$ et coefficient d'expansion thermique (CTE) $\alpha_{7515} = 8,7.10^{-6}\text{K}^{-1}$, sont compatibles avec le traitement thermique des couches.

b) Préparation de l'encre

A partir des constituants décrits ci-dessus, il faut ajuster les quantités de chacun des composants pour conserver de bonnes propriétés piézoélectriques et ne pas trop diminuer la permittivité diélectrique [77]. Nous avons donc choisi un mélange Pz26 (93% mass.) et {7515} (7%mass.). De plus, pour favoriser le frittage, il est possible d'adapter la granulométrie du Pz26 ($\varnothing\sim 3\mu\text{m}$) et celle du {7515} ($\varnothing\sim 1\mu\text{m}$) [70]. La figure III. 1 montre l'étude granulométrique menée sur le Pz26 et le {7515} avec une distribution bimodale pour les deux poudres.

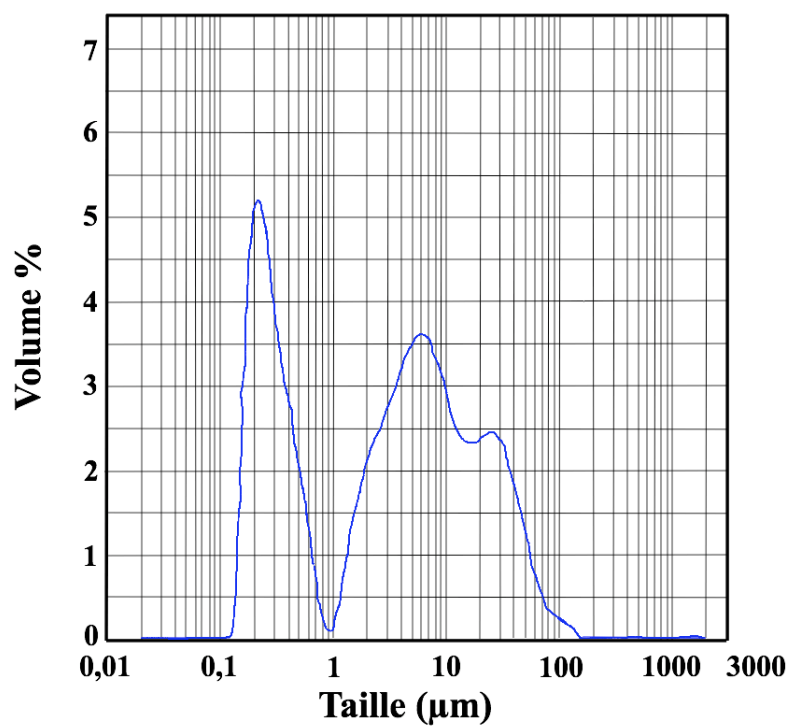
Pour alléger les notations, l'encre piézoélectrique à base de Pz26 et de {7515} et le matériau qui en résulte seront indicés dans la suite Pz26.

Tableau III. 1 Poudre Pz26 caractérisée par de faibles taux de vieillissement et peu de pertes

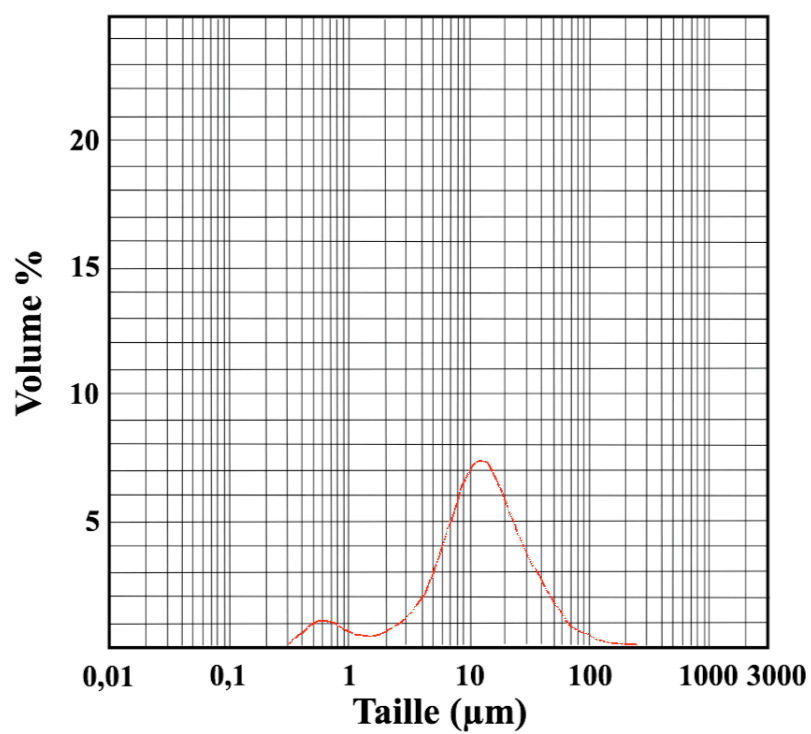
Principales caractéristiques du PZ26			
	Symboles	Unité	Pz26
Propriétés électriques			
Permittivité diélectrique relative à 1 kHz	ϵ_{33}^T		1300
Pertes diélectriques à 1 kHz	$\tan \delta$		3×10^{-3}
Température de Curie	T_C	°C	330
Propriétés électromécaniques			
Facteurs de couplages	K_P		0,57
	K_t		0,47
Coefficient de charge piézoélectrique	d_{33}	pC/N	290
Propriétés mécaniques			
Facteur de qualité mécanique	$Q_{m,t}$		>1000
Masse volumique	ρ	g.cm ⁻³	7,70

Avant de peser et mélanger les poudres, celles-ci sont étuvées durant 30 minutes pour éliminer l'humidité. La composition choisie (1,4g {7515} + 18,6g {Pz26}) est mélangée manuellement dans un mortier en agate durant 15 minutes puis dispersée dans un liant organique commercial (ESL 400) ajouté par petite quantité. Une fois que l'encre satisfait au critère de viscosité compatible avec la sérigraphie, un plateau tournant est utilisé pour cisailer et homogénéiser correctement l'encre qui est conditionnée dans un flacon hermétique puis placée dans un réfrigérateur.

Pour la réalisation des électrodes, l'encre d'or 8836 commercialisée par la société ESL permet de déposer des couches dont l'épaisseur est comprise entre 5µm et 10µm.



a)



b)

Figure III. 1 Granulométrie du (a) {7515} et du (b) Pz26

2. Fabrication des dispositifs

a) Géométrie des structures piézoélectriques

Le but est de réaliser des structures suspendues en forme de poutres partiellement encastrées ou fixées sur le substrat comme le montre la figure III. 2. Ici, nous réalisons des poutres de différentes longueurs pour explorer et vérifier les lois d'échelle régissant le fonctionnement des résonances mécaniques. A la différence des structures de forme carré étudiées au second chapitre, nous espérons solliciter des modes de résonance traduisant l'aptitude de la structure à se contracter et à s'allonger dans un plan parallèle au substrat suivant une mode de propagation le long de la poutre.

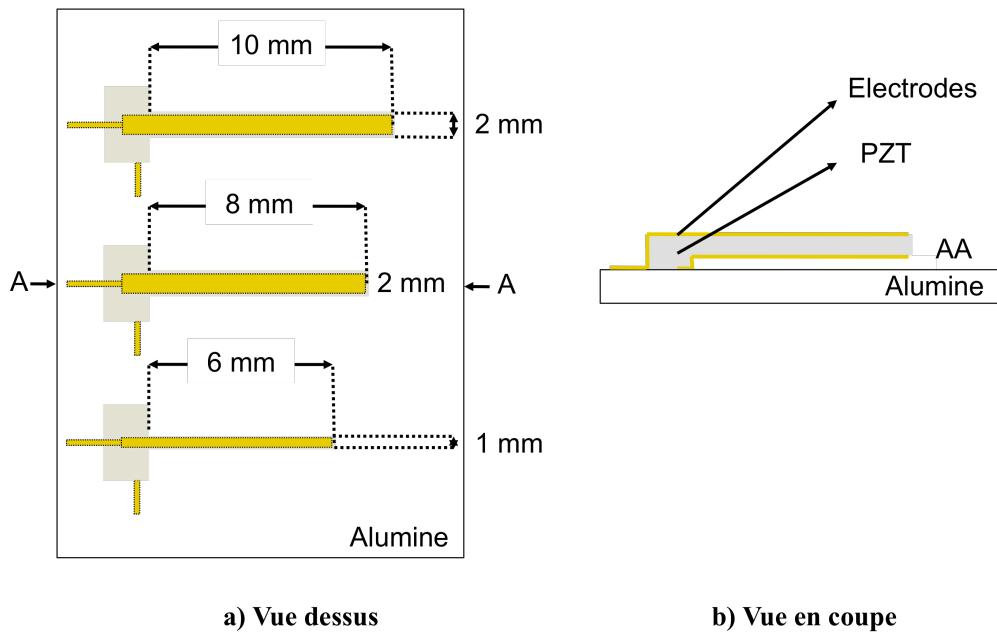


Figure III. 2 Schéma des composants piézoélectriques (a) vue de dessus, (b) vue en coupe

b) Les typons, les écrans et les émulsions

D'un point de vue plus concret, la géométrie de chacune des couches est guidée par le cahier des charges mais aussi par les limites de fabrication liées à la technologie couche épaisse. Comme on a pu le montrer dans le chapitre précédent, il faut réaliser des typons pour chacune des couches (Figure III. 3). Pour mener à bien la fabrication des micropoutres, certaines conditions doivent être respectées :

- la surface de la couche sacrificielle doit être suffisante pour que le dépôt des couches supérieures ne déborde pas sur le substrat (Figure III. 3-(b))
- les dimensions des électrodes inférieures et supérieures doivent être inférieures à celles de la couche piézoélectrique (Figure III. 3-(c) et -(e)) et des piste conductrices d'or permettent l'alimentation des dispositifs (Figure III. 3-(a))
- en aucun cas les électrodes ne doivent être en contact. (Figure III. 3-(d))

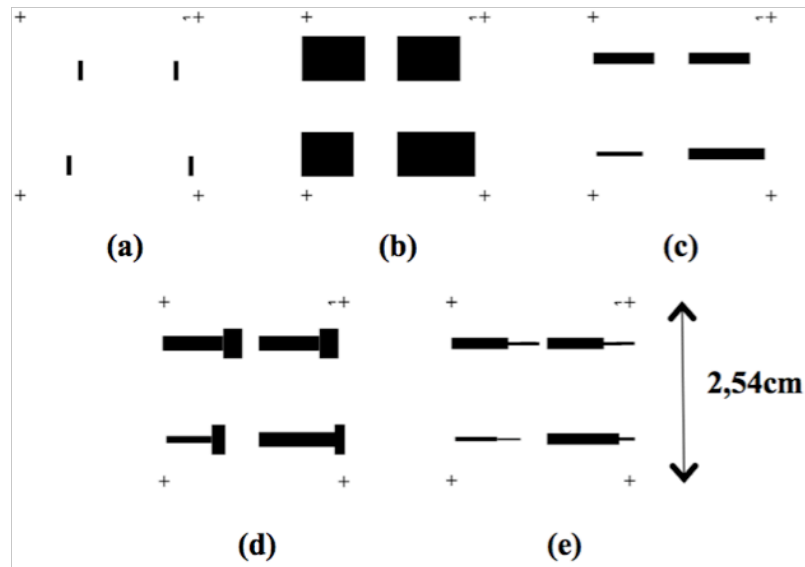


Figure III. 3 Typons utilisés pour le dépôt (a) des pistes conductrices en or, (b) de la couche sacrificielle, (c) de l'électrode inférieure (connectée aux pistes conductrices), (d) de la couche piézoélectrique, (e) de l'électrode supérieure en or

Le choix des écrans s'effectue en fonction des épaisseurs de couche souhaitées :

- la couche sacrificielle doit être facilement accessible pour que l'élimination soit efficace. Nous avons donc choisi d'utiliser un écran 70MESH allié à une double épaisseur d'émulsion afin d'obtenir des dépôts de l'ordre 40 μ m après un étuvage à 120°C. Un second dépôt permet d'atteindre des épaisseurs de 60 μ m.
- les dépôts des pistes conductrices (prise de contact) et des électrodes doivent être de la plus faible épaisseur possible. Plusieurs points complémentaires étayent ce choix : sur le plan mécanique les électrodes diminuent la mobilité de la couche piézoélectrique. Par ailleurs, elles induisent des contraintes thermomécaniques durant la co-cuisson de l'ensemble de la structure ($\alpha_{Au} = 16.10^{-6}K^{-1}$ $\alpha_{Pz26} = 2.10^{-6}K^{-1}$) [94]. Cette grande différence des coefficients d'expansion thermique entraîne une contrainte de la couche de Pz26 par les électrodes lors du refroidissement, pouvant ainsi provoquer une déformation de la structure. Des contraintes trop importantes peuvent mener au flambage de la poutre ou à la fissuration au niveau de l'encastrement. Pour limiter ce genre de problème, il est possible de réaliser des dépôts d'or très fins avec un écran de 400 MESH et une émulsion de 15 μ m. Dans ces conditions, l'or ESL 8836 permet d'obtenir des films de faible épaisseur comprise entre 5 μ m et 10 μ m
- pour la couche de PZT, la règle n'a pas changé. Une forte épaisseur de dépôt est recommandée pour générer suffisamment d'énergie. On choisira donc le même type

d'écran que celui utilisé pour la couche sacrificielle. Le nombre de dépôt sérigraphiés est fonction de l'épaisseur finale espérée après cuisson, de l'ordre de 50 μ m pour 1 dépôt, 80 μ m pour 2 dépôts et 100 μ m pour 3 dépôts.

Nous convenons pour la suite de ce travail d'une nomenclature pour l'appellation des échantillons en tenant compte des paramètres géométriques (Tableau III. 2).

Tableau III. 2 Nomenclature récapitulant nom et dimensions (longueur L et largeur b) de chaque structure

Dénomination	L [mm]	b [mm]	Nbre de dépôt (PZT)
L10x2	10	2	2
L8x2	8	2	2
L8x3	8	2	3
L6x2	6	1	2

c) De la sérigraphie des couches à la micropoutre piézoélectrique

Hormis la différence des motifs et de la composition de l'encre piézoélectrique, on suit le même protocole que celui décrit dans le chapitre précédent. Après avoir déposé les différentes couches, un pressage isostatique de 1000bars est effectué sur les échantillons préalablement étuvés puis insérés dans un sachet étanche. Cette étape de pressage, bien que difficile à quantifier expérimentalement par des analyses microscopiques, améliore le processus de frittage.

L'échantillon étant placé dans une enceinte saturée en PbO pour limiter la perte en oxyde de plomb du PZT, la consolidation de la structure est obtenue dans un four à gradient vertical avec le profil de cuisson suivant :

- montée de 10°C/min de l'ambiante à 250°C
- montée de 3°C/min de 250°C à 450°C pour éliminer la résine époxy
- montée de 15°C/min de 450°C à 850°C palier de 15 minutes à 850°C

- descente de 10°C/min jusqu'à l'ambiante.

La libération de l'échantillon est ensuite effectuée dans une solution d'acide phosphorique de concentration 0,5mol.L⁻¹. De part la forme de la structure, l'élimination est assez rapide, environ 30min.

Sur la figure III. 4, les structures réalisées ne présentent pas de déformations significatives telles que du flambage ou autres défauts et se situent à une distance régulière du substrat.

Enfin, l'échantillon est polarisé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les composants piézoélectriques étudiés précédemment. Durant cette étape, nous avons pu appliquer des champs électriques de l'ordre de 5kV.mm⁻¹.

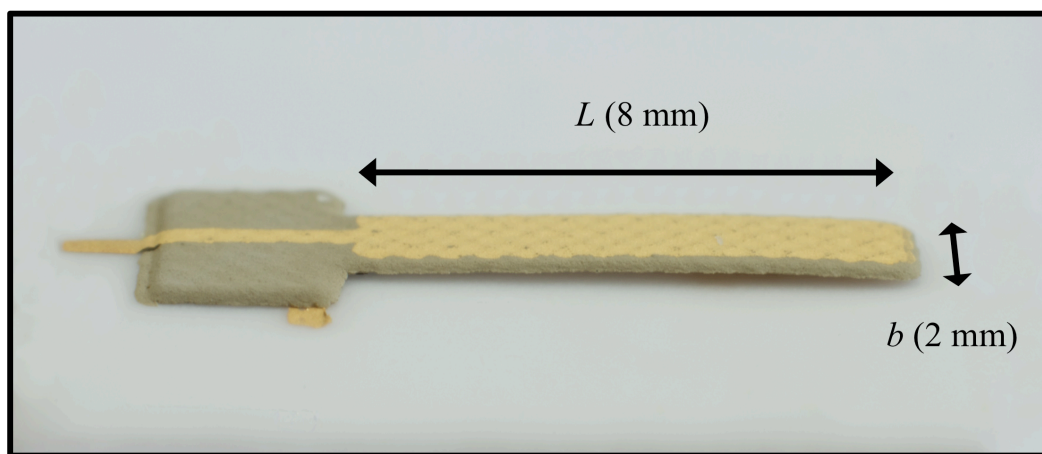


Figure III. 4 Micropoutre piézoélectrique obtenue avec le procédé couche épaisse sacrificielle.

C. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET FONCTIONNELLES

1. Etude RX du matériau piézoélectrique + verre {7515}

Ces analyses sont effectuées sur des couches piézoélectriques obtenues à partir de l'encre Pz26 qui est à base de Pz26 et de verre {7515}. Afin de respecter au mieux la comparaison entre de simples couches déposées sur le substrat et le matériau contenu dans les poutres après la fabrication complète, nous avons traité les couches piézoélectriques selon le même protocole. Elles ont subi l'étape de pressage isostatique à 1000bars puis l'étape de cuisson à 850°C. La figure III. 5 représente le spectre de diffraction de rayons X sur lequel nous pouvons distinguer la structure de l'alumine, le substrat, et la composition morphotropique 52/48 du PZT, le Pz26.

On a donc ici pu vérifier que le Pz26 était correctement cristallisé à des températures relativement basses (850°C) et que l'ajout de {7515} à hauteur de 7% massique ne modifiait pas sensiblement sa structure cristalline. Concernant le matériau piézoélectrique, nous avons toute les raisons de penser que sa formulation est adaptée à notre procédé de fabrication.

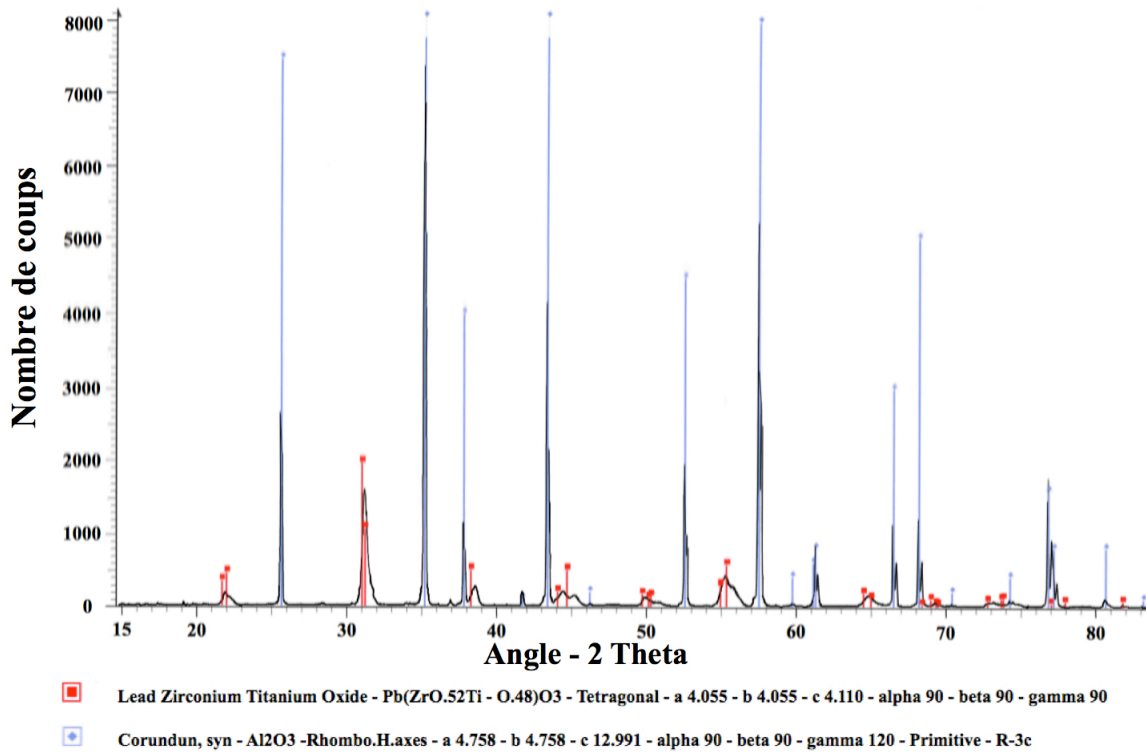


Figure III. 5 Spectre de diffraction de rayons X d'une couche piézoélectrique (Pz26+ {7515}) sérigraphiée sur un substrat d'alumine.

2. Etude microstructurale du composant piézoélectrique par analyse MEB

La figure III. 6 montre que des épaisseurs de 75µm et 95µm obtenues respectivement pour 2 dépôts et 3 dépôts de Pz26 ne varient pas linéairement en fonction du nombre de dépôts. L'épaisseur des électrodes est de 6µm. Par analyse de la microstructure (Figure III. 7) et par traitement d'image, nous avons pu estimer une compacité de 70% pour la couche de Pz26 en supposant que le composant était isotrope. Cette dernière correspond à des valeurs typiques découlant de notre technologie. Le dernier point clef concerne le scellement de la structure sur l'alumine qui doit permettre de rigidifier l'encastrement afin de diminuer les pertes d'origine mécanique. La figure III. 8-a rend compte de la bonne qualité générale de l'encastrement avec l'absence de fissures ou autres défauts et la figure III. 8-b permet d'apprécier l'adhérence de l'or ou du Pz26 sur l'alumine, avec une diffusion chimique (couleur claire) entre les différentes couches. Cette diffusion correspond à la migration d'éléments de la phase vitreuse et/ou d'oxydes et verres contenus dans l'encre de sérigraphie pour améliorer l'adhérence des couches au substrat.

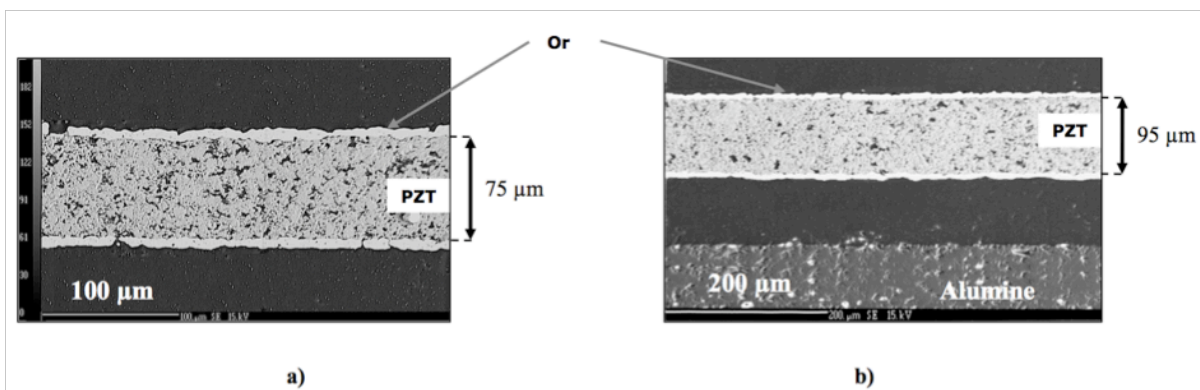


Figure III. 6 Images MEB (a) de la partie libérée de la micropoutre L8x2 et (b) poutre L8x3 avec le substrat d'alumine

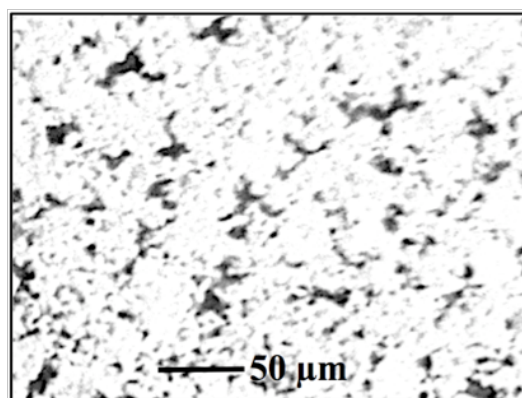


Figure III. 7 Microstructure du Pz26 montrant la porosité de la couche

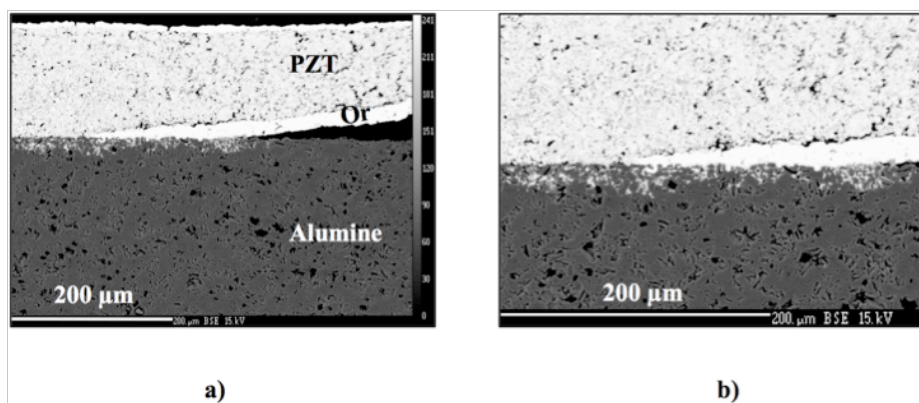


Figure III. 8 Analyse MEB de (a) l'encastrement et (b) du scellement de la micropoutre sur l'alumine.

PARTIE II. CARACTERISATIONS MECANQUES ET ELECTRIQUES DES MICROCOMPOSANTS

Après avoir réalisé des poutres piézoélectriques de longueurs (6mm, 8mm et 10mm) et de largeurs (1mm et 2mm) différentes, nous avons entrepris des caractérisations mécaniques et électriques de nos structures. Nous montrons qu'il est possible d'établir les lois mécaniques gouvernant les différents modes de résonance et de vérifier les lois d'échelle grâce aux différentes dimensions des échantillons. Ces études portent sur différentes bandes spectrales à basses fréquences et à hautes fréquences. Avec des outils adaptés, nous avons pu observer des modes de résonance en flexion transverse (« transverse bending mode »), des modes de résonances où la propagation est perpendiculaire à l'axe de polarisation (orientée selon la longueur de la poutre) et des modes en épaisseur. Les seconds sont similaires à ceux qui sont observés dans les précédentes structures et que l'on nommait modes transverses 31.

En effet, dans le chapitre précédent, nous avons montré que la libération de la structure piézoélectrique entraînait l'apparition de modes de résonance transverses lors de l'application du champ électrique parallèlement à l'axe de polarisation. Cependant, pour les micropoutres et pour ne pas prêter à confusion avec les modes en flexion transverse étudiés ci-dessous, nous avons choisi de changer leur dénomination pour les appeler modes 31-Longitudinaux en référence à la direction de propagation de l'onde selon l'axe de polarisation et selon la longueur de la poutre.

A partir des lois établies et des observations expérimentales, il est possible de calculer les paramètres structuraux de chacune des couches tels que les modules de Young, etc. Les modèles analytiques établis et les résultats obtenus sont ensuite confrontés à des simulations numériques pour valider notre démarche.

A. MODE EN FLEXION TRANSVERSE

1. Théorie

Avant d'aborder les mesures, il convient de présenter les outils pour comprendre le fonctionnement. On peut extrapoler tout système de résonance avec le système mécanique « masse-ressort » représenté sur la figure III. 9 et le mode fondamentale en flexion transverse est illustré sur la figure III. 10.

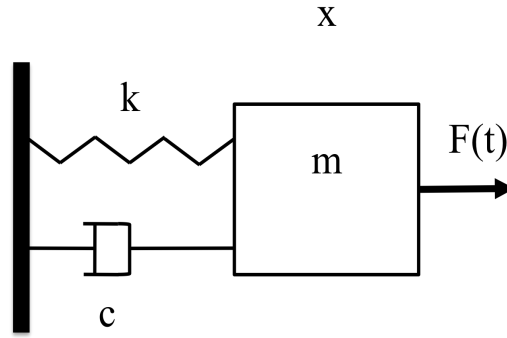


Figure III. 9 Système Masse – Ressort – Amortisseur.

L'équation du mouvement de ce système s'écrit comme suit :

$$m \frac{d^2}{dt^2} x + c \frac{d}{dt} x + kx = F(t) \quad (18.)$$

où m est la masse, c l'amortissement, k la constante de raideur du ressort et x le déplacement de la masse. $F(t)$ est la force lorsque le système est excité. La fréquence propre de vibration f_{nat} d'un levier non amorti et sans une force excitatrice est donnée par l'équation suivante :

$$f_{nat} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (19.)$$

où m^* est la masse efficace qui dépend du mode et de l'ordre étudié.

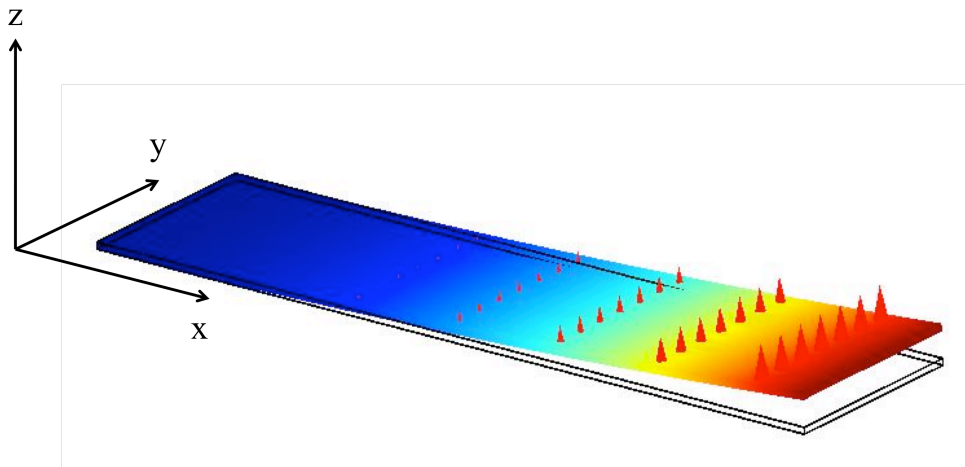


Figure III. 10 Illustration du mode fondamental ($n=1$) en flexion transversale d'une poutre fine.

Notations :

Les grandeurs physiques ou mécaniques de la structure sont indicées par « Poutre ». Ceux concernant un matériau en particulier comme l'or ou le PZT sont indicés par les terminologies « Au » et « PZT ». Pour que la présentation suivante soit la plus claire possible, les notations sont détaillées et se réfèrent aux mêmes grandeurs :

- L , b et h représentent respectivement la longueur (axe x ou 1), la largeur (axe y ou 2) et l'épaisseur (axe z ou 3).
- m et ρ représentent respectivement la masse et la masse volumique
- f et ω représentent la fréquence et la pulsation d'excitation.

La figure III. 11 représente la structure multicouche des composants fabriqués. Par abus de langage, nous définissons le module de Young du PZT qui est une fausse affirmation au sens strict du terme puisque par définition le matériau piézoélectrique est anisotrope. Notons qu'il en est de même pour le silicium qui est également anisotrope et pour lequel les expressions des fréquences de résonances sont couramment utilisées en employant le module de Young approprié (130GPa ou 170GPa suivant l'orientation cristalline). Par la suite, nous emploierons souvent ce terme définissant les propriétés élastiques du matériau le long de l'axe x . Comme les déformations de la poutre et donc du PZT, même en hors-plan, sont faibles comparées à la longueur de la structure on peut supposer que le module de Young ainsi défini est équivalent à la compliance c_{11}^E .

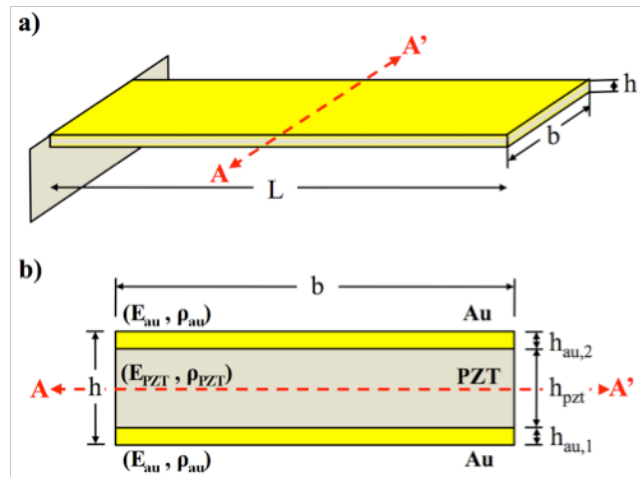


Figure III. 11 Représentation schématique de la structure en fonction des paramètres et des matériaux

On peut définir l'équation sans force d'excitation et sans amortissement en 1-dimension :

$$\hat{E}_{Poutre} I_{Poutre} \frac{\partial^4 w(x,t)}{\partial x^4} + \mu_{Poutre} \frac{\partial^2 w(x,t)}{\partial t^2} = 0 \quad (20.)$$

où $w(x,t)$ représente la déflexion orientée dans le cas de modes en flexion transverse le long de l'axe z , au point x et à l'instant t . μ est la masse par unité de longueur de la micropoutre et I est le moment quadratique de la section d'abscisse x par rapport à l'axe z .

Il est possible de résoudre l'équation 20 en mode fréquentiel et d'en déduire les valeurs propres notées $\lambda^{(n)}_{Flexion}$ à l'ordre n . Les conditions aux limites utilisées sont les suivantes :

- pas de déplacement à l'encastrement
- pas de pente à l'encastrement
- pas de moment fléchissant à l'extrémité libre
- pas de contrainte de cisaillement à l'extrémité libre.

Finalement, une équation transcendante exprime la condition de résonance, dictant les valeurs possibles de $\lambda^{(n)}_{Flexion}$:

$$1 + \cos \lambda^{(n)}_{Flexion} \cosh \lambda^{(n)}_{Flexion} = 0 \quad (21.)$$

Le tableau III. 3 présente les solutions de l'équation 21.

Tableau III. 3 Valeurs approchées de $\lambda^{(n)}_{Flexion}$ pour les trois premiers modes

Ordre du mode en flexion	1 ^{er}	2 nd	3 ^{ème}
$\lambda^{(n)}_{Flexion}$	1,875104	4,694091	7,854757

Les fréquences propres du mode en flexion qu'on assimilera par la suite aux fréquences de résonances en régime forcé (avec force d'excitation et faibles pertes $Q \gg 10$) peuvent donc s'exprimer comme suit :

$$f^{(n)}_{Flexion} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\lambda^{(n)}_{Flexion}}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{\hat{E}_{Poutre} I_{Poutre}}{\rho_{Poutre} b h_{Poutre}}} \quad (22.)$$

où $\hat{E}$ représente le module de Young effectif de la structure et permet d'inclure l'influence de la largeur. Deux cas limites se distinguent :

- un module de Young effectif équivalent au module de Young E du matériau lorsque la longueur L est largement supérieure à la largeur b ,
- un module de Young effectif $\hat{E} = E/(1-\nu^2)$ lorsque largeur et longueur sont comparables.

Nous nous situons clairement dans le premier cas puisque dans le cas le plus défavorable nous avons une largeur de 2 mm pour une longueur de 8 mm.

Le modèle précédent a été développé pour une monocouche homogène, nous allons donc généraliser ce modèle pour qu'il soit applicable à notre structure c'est à dire en prenant en compte les trois couches :

$$E_{Poutre} I_{Poutre} = E_{Pz26} I_{Pz26} + E_{Au} (I_{Au,1} + I_{Au,2}) \quad (23.)$$

On exprime donc finalement l'équation 22 [95] :

$$f_{Flexion}^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\lambda_{Flexion}^{(n)}}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{E_{Pz26} I_{Pz26} + E_{Au} (I_{Au,1} + I_{Au,2})}{b \rho_{Pz26} h_{Pz26} + b \rho_{Au} (h_{Au,1} + h_{Au,2})}} \quad (24.)$$

où b est estimé identique entre les électrodes et le Pz26.

2. Mesure du déplacement hors plan

a) Technique employée : vibromètre laser MSA500 (Polytec)

Les vibromètres laser permettent grâce à la réflexion ou diffraction d'un faisceau laser incident focalisé sur la structure de détecter la dynamique de cette surface par effet Doppler (Figure III. 12). Il est donc principalement constitué d'une source laser et d'un interféromètre (exemple interféromètre de Mach-Zehnder), permettant de mesurer l'effet Doppler dû à la vibration entre le signal émis et le signal réfléchi.

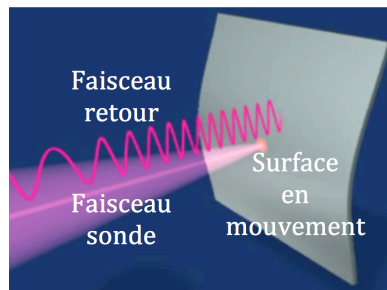


Figure III. 12 Mesure de déplacement hors plan

On se base sur la fréquence et le déphasage de l'onde pour en déduire le déplacement. En principe, le LDV (Laser Doppler Vibrometer) peut mesurer directement le déplacement ainsi que la vitesse de vibration. Dans le cas du déplacement, la fréquence Doppler n'est pas transformée en tension directement proportionnelle à la vitesse ; à la place le LDV compte les franges d'interférences « sombres-claires » sur le détecteur. En utilisant cette technique d'interpolation et une démodulation

digitale, les vibromètres lasers peuvent atteindre une résolution inférieure au picomètre. La démodulation en déplacement est plus adaptée pour les mesures basses fréquences et la démodulation en vitesse est préférable pour les hautes fréquences.

Classiquement, les micropoutres silicium sont utilisées via leurs modes de résonance en flexion transverse, en torsion ou plus rarement en flexion latérale. Nous avons donc cherché à étudier la présence ou non de modes de résonance similaires pour comparer les différentes structures. Dans notre cas, la méthode d'actionnement piézoélectrique combinée à la symétrie de la structure ne favorise pas l'existence de modes de résonance en flexion. Grâce à la résolution de l'appareil, on peut toutefois les observer (Figure III. 13).

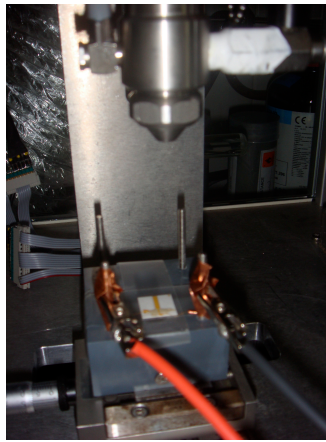


Figure III. 13 Analyse du déplacement de nos MEMS grâce au vibromètre MSA500 (Polytec).

b) Mesure de déplacement hors plan à basse fréquence

Le principe est de mesurer la déflexion en bout de poutre où le déplacement est maximal (pour le mode fondamental). Ces mesures ont été réalisées sur les 4 différents types de poutres libérées décrites dans le tableau III. 2 pour lesquelles les épaisseurs sont reportées sur la figure III. 6 (poutres L8x2 et L8x3).

La figure III. 14 rassemble les analyses effectuées au vibromètre sur les différentes structures. Pour vérifier qu'il s'agit bien de mode de résonance en flexion, il faut étudier la distribution entre chacun des pics et voir si cette distribution suit la même loi que l'équation 22 et les valeurs propres correspondantes. A partir de l'équation 24 et du tableau III. 3, la loi suivante est établie :

$$\frac{f_{Flexion}^{(k)}}{f_{Flexion}^{(i)}} = \left(\frac{\lambda_{Flexion}^{(k)}}{\lambda_{Flexion}^{(i)}} \right)^2 \quad (25.)$$

Nous vérifions les données entre les modes présumés 1 et 2 puis 1 et 3 de chacune des

structures. Les résultats sont référencés dans le tableau III. 4 et montrent clairement qu'il s'agit de modes en flexion. De plus, la dynamique du premier mode en flexion est précisée par des analyses du déplacement en différents points. Les valeurs mesurées ont moins de 5% de différence avec les valeurs théoriques, signifiant que le modèle employé et les conditions aux limites sont respectées.

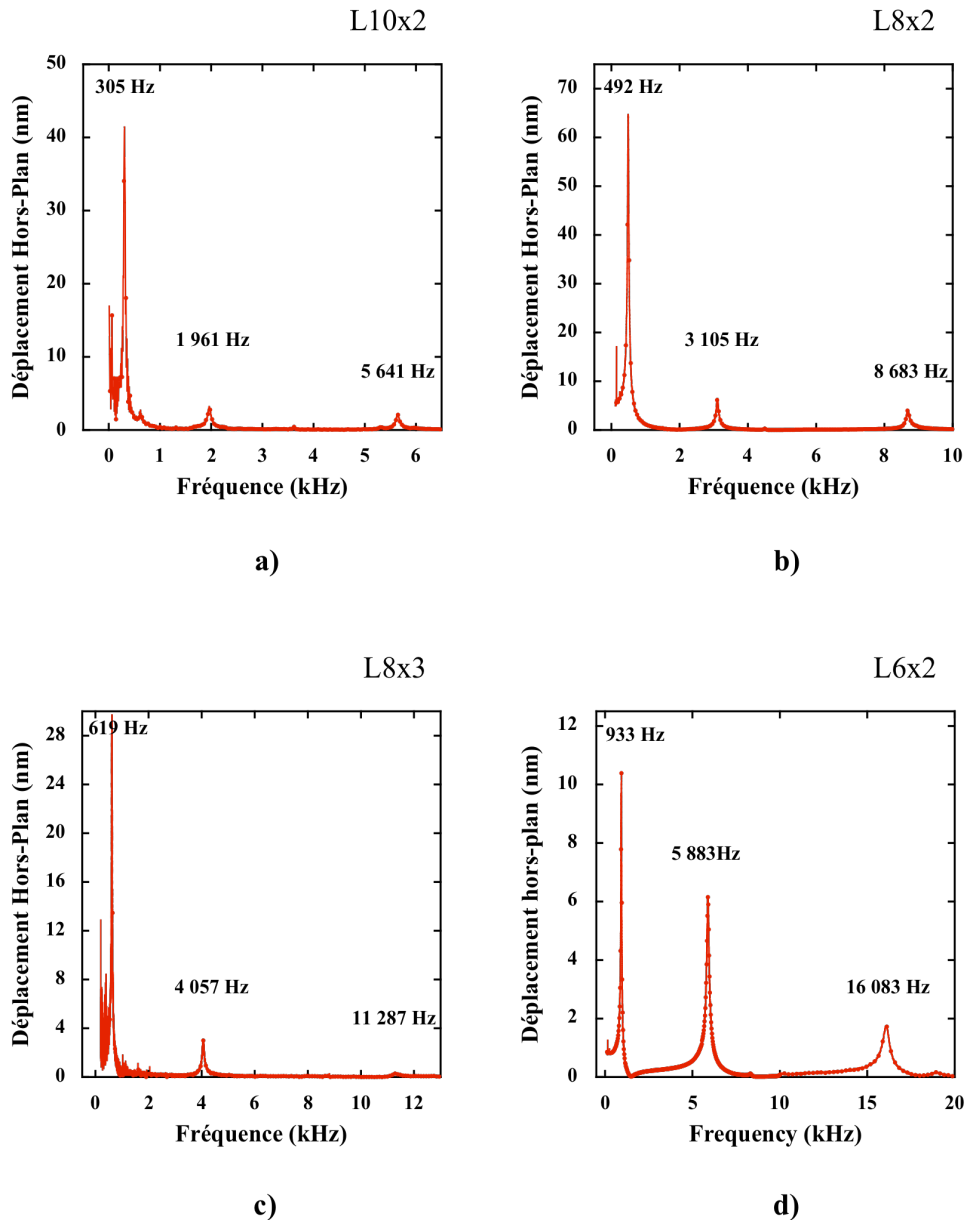


Figure III. 14 Mesures Hors-Plan du déplacement en bout de poutre.

Nous pouvons conclure que l'encastrement de nos structures ne souffre pas de défauts mécaniques et que les déformations des poutres dans cette région sont pratiquement inexistantes. Il ressort de cette étude la qualité de la poutre L8x2 dont les valeurs sont très proches des valeurs théoriques.

De plus, en fonction des paramètres globalisés de la poutre, l'équation 22 peut s'écrire :

$$f_{Flexion}^{(n)} = \left(\lambda_{Flexion}^{(n)} \right)^2 \frac{h_{Poutre}}{L_{Poutre}^2} \sqrt{\frac{E_{Poutre}}{12\rho_{Poutre}}} \propto \frac{h}{L^2} \quad (26.)$$

Cette dernière équation, établie en supposant que chacune des poutres est composée d'un seul matériau caractérisé par E_{Poutre} et ρ_{Poutre} , ne reflète pas strictement la réalité. Cependant, elle permet de regarder l'influence des paramètres géométriques en supposant que les paramètres globalisés de chacune des structures sont proches. En première approximation, cette hypothèse signifie que le procédé de fabrication permet de réaliser des structures aux comportements similaires.

Tableau III. 4 Comparaison entre valeurs théoriques et valeurs mesurées.

	$f_{Flexion}^{(2)} / f_{Flexion}^{(1)}$	$f_{Flexion}^{(3)} / f_{Flexion}^{(1)}$
Rapport théorique (éq. 25)	6,27	17,55
L10x2	6,43	18,50
L8x2	6,31	17,65
L8x3	6,55	18,23
L6x2	6,30	17,23

Malgré de légères différences, le tableau III. 5 vérifie que les paramètres E_{Poutre} , ρ_{Poutre} , sont proches pour les structures L10x2, L8x2, L8x3 et L6x2 puisque les lois d'échelle sont respectées.

Même si nous pouvons observer jusqu'au troisième mode en flexion, nous remarquons que les amplitudes de déformations sont très faibles. Des déplacements de quelques dizaines de nanomètres sont observés sur la figure III. 14 pour des tensions d'excitation de quelques centaines de millivolts. Cette observation permet de dire que les structures réalisées sont relativement symétriques puisqu'elles donnent lieu à de faibles couplages électro-mécaniques, raison pour laquelle nous n'avons pas de signature électrique visible sur l'impédancemètre. Donc pour favoriser ces modes, il faut « dissymétriser » la structure pour obtenir un effet connu sous le nom d'effet bilame. Ainsi à défaut de privilégier les modes en flexion, la symétrie de nos structures favorise d'autres modes de résonances tels que les modes de résonance se propageant perpendiculairement à l'axe de polarisation (axe z ou 3) appelé dans cette étude mode 31-Longitudinal.

Tableau III. 5 Influence de la longueur et de l'épaisseur sur les modes fondamentaux en flexion transverse où a et b réfèrent à chacune des structures.

Relation entre (a) et (b)	$\left[L^2(a).h(b) \right] / \left[L^2(b).h(a) \right]$	$f_{Flexion}^{(1)}(b) / f_{Flexion}^{(1)}(a)$
(L10x2) et (L8x2)	1,56	1,61
(L8x2) et (L8x3)	1,23	1,26
(L8x2) et (L6x2)	1,78	1,9
(L10x2) et (L6x2)	2,78	3,06

B. MODE 31-LONGITUDINAL

Contrairement à des dispositifs carrés ou légèrement rectangulaires de forme pont, la grande différence entre la longueur et la largeur des micropoutres fabriquées entraîne un bon découplage entre les modes 31-Longitudinaux et les modes se propageant suivant la largeur.

1. Théorie

Cette étude concerne la caractérisation électrique des premiers modes de résonance piézoélectrique de la structure. Les modes en flexion observés précédemment n'ont pas une signature suffisante pour les observer à l'analyseur de réseau car les déplacements mécaniques sont faibles. De part la forme des échantillons et les connaissances acquises précédemment, les modes de résonance observés et illustrés sur la figure III. 15 correspondent donc aux modes de résonance 31-Longitudinaux pour lesquels un couplage piézoélectrique est observé (coefficients tels que le k_{31} et le d_{31}).

Dans un premier temps, nous allons établir les relations générales et globales concernant ce mode. D'après les normes IEEE [96], des céramiques piézoélectriques effilées polarisées selon l'épaisseur permettent de caractériser ces modes. Le même cheminement est suivi pour nos structures. La figure III. 16 récapitule les mesures effectuées sur les quatre structures et montre les trois premiers modes observables.

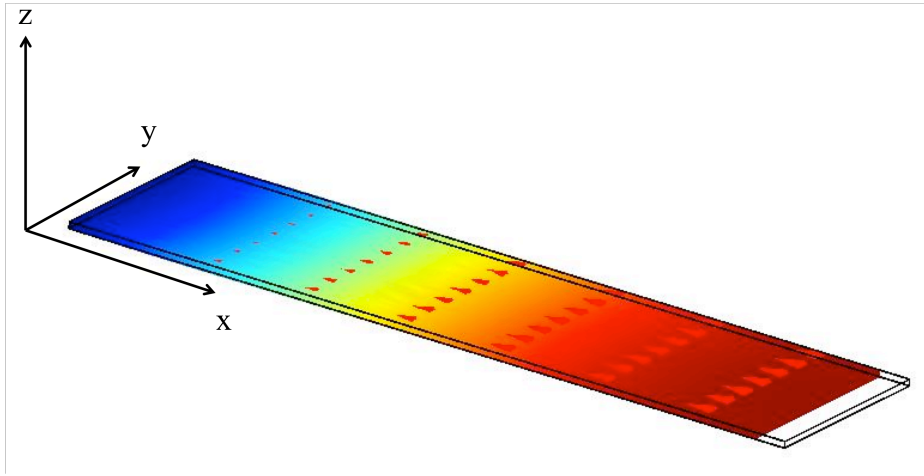


Figure III. 15 Illustration du mode fondamental ($n=1$) pour la résonance piézoélectrique longitudinale (selon z).

Dans le cas d'un parallélépipède de longueur L , de largeur b et d'épaisseur h nous avons la vitesse de propagation des ondes 31-longitudinales et leur fréquence f_{31} le long de la structure qui s'écrivent comme suit :

$$v_{31} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{Poutre} s_{11}^E}} \quad (27.)$$

$$f_{31}^{(n)} = \frac{\lambda_{31}^{(n)}}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (28.)$$

où $k = \frac{Ebh}{L}$ ne doit pas être confondu avec le coefficient de couplage du mode 31. Il s'agit ici de la raideur de la structure pour le type de déformations considérées. On exprime cette raideur en fonction du module de Young dans le sens de la longueur, qui pour le PZT est l'inverse de la souplesse s_{11}^E .

Les valeurs propres de $\lambda_{31}^{(n)}$ sont différentes des valeurs propres correspondantes aux modes en flexion transversale et obéissent à la loi suivante :

$$\lambda_{31}^{(n)} = \frac{2n-1}{2} \pi, \quad n = 1, 2, \dots \quad (29.)$$

L'équation 28 peut se réécrire en prenant les précautions d'usage qui ont permis d'établir la relation 26.

$$f_{31}^{(n)} = \frac{2n-1}{4L} \frac{1}{\sqrt{\rho_{Poutre} s_{11,Poutre}^E}} \propto \frac{1}{L} \quad (30.)$$

Contrairement au mode en flexion transverse, l'équation 30 est proportionnelle à l'inverse de L et non par à l'inverse de L^2 .

2. Etude électrique

a) Etude à basse fréquence (25kHz à 300kHz)

Comme nous l'avons vu dans le second chapitre, les résonances piézoélectriques peuvent être observées électriquement. La figure III. 16 présente l'analyse de l'admittance des premiers pics observables de chaque poutre.

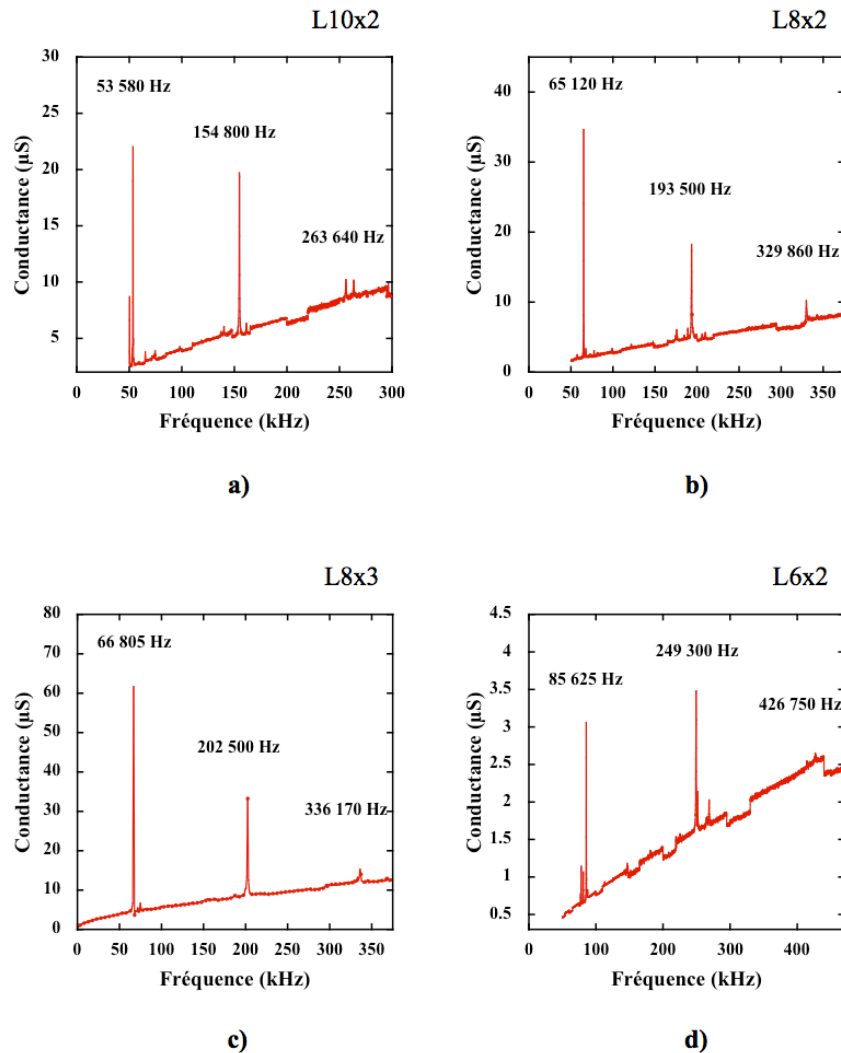


Figure III. 16 Analyse des premiers pics observables à basse fréquence.

Le tableau III. 6 évalue le rapport entre les fréquences de résonance de chacune des

harmoniques et le compare aux rapports des valeurs propres données par l'équation 29. Les mesures sont en bon accord avec les valeurs théoriques signifiant que les résonances observées sont en adéquation avec les modèles établis.

Tableau III. 6 Comparaison entre valeurs théoriques et valeurs mesurées.

	$f_{31}^{(2)} / f_{31}^{(1)}$	$f_{31}^{(3)} / f_{31}^{(1)}$
Rapport théorique : $\lambda^{(i)} / \lambda^{(k)}$	3	5
L10x2	2,91	4,92
L8x2	2,97	5,06
L8x3	3,03	5,03
L6x2	2,91	4,98

A partir de l'équation 30, il est intéressant de voir si les fréquences de résonances 31-Longitudinales évoluent de façon inversement proportionnelle à la longueur. Les résultats donnés dans le tableau III. 7 confirment la loi et permettent de dire que les ondes se propagent dans la partie libérée de l'échantillon avec une atténuation rapide dans la partie dite encastrée.

Tableau III. 7 Influence de la longueur sur les modes fondamentaux 31-Longitudinaux piézoélectriques où a et b réfèrent à chacune des structures.

Relation entre (a) et (b)	$L(b) / L(a)$	$f_{31}^{(1)}(a) / f_{31}^{(1)}(b)$
(L8x2) et (L10x2)	1,25	1,22
(L8x3) et (L8x2)	1	1,02
(L6x2) et (L8x2)	1,33	1,31
(L6x2) et (L10x2)	1,67	1,60

b) Etude du mode fondamental 31-Longitudinal

Classiquement, l'analyse électrique d'une résonance permet de déterminer les fréquences de résonance et les facteurs de qualité pour le mode fondamental de chacune des poutres (Tableau III. 8). Nous décelons dans ces résultats des facteurs de qualité très nettement supérieurs aux dispositifs présentés dans le second chapitre pour lesquels nous avons observé dans le meilleur des cas un facteur de qualité autour de 100. Le fait de privilégier un mode de résonance particulier semble donc adapté à la réalisation de structures résonantes ayant des facteurs de qualité assez élevés compte tenu de la structure de la couche piézoélectrique.

Tableau III. 8 Principales caractéristiques des résonances fondamentales du mode 31-Longitudinal pour les 4 structures

	$f_{31}^{(1)}$ (kHz)	Q
L10x2	53,532	300
L8x2	65,130	324
L8x3	66,860	196
L6x2	85,568	307

3. Analyse du déplacement dynamique

Les modes observés électriquement sont l'image du déplacement des structures dans la direction de x . Pour vérifier ces hypothèses nous avons effectué des mesures dynamiques de ce déplacement à l'aide du vibromètre laser MSA500.

a) Mesures

En plus de pouvoir mesurer avec une grande sensibilité les déplacements dits hors plan grâce à l'effet Doppler, il est possible avec le même appareil de mesurer le déplacement dans le plan par analyse vidéo. Les mesures présentées en figure III. 17 ont été réalisées avec un objectif X50 orienté au dessus du bout de chacune des 3 poutres alimentées par différentes tensions d'excitation. L'échantillon est immobilisé sur le support de l'appareil grâce à l'alumine ce qui permet de mesurer le déplacement réel car l'encastrement est fixe.

De ces mesures, il est possible d'extraire la fréquence de résonance et le facteur de qualité. Le tableau III. 9 référence l'ensemble des données pour les différentes tensions d'excitation. Lorsque la tension augmente, nous observons un décalage assez significatif vers les basses fréquences. Concernant le facteur de qualité, il dépend fortement de la tension d'alimentation V puisque pour $V = 200\text{mV}$ $Q \sim 200\text{-}300$ (mesures électriques) et pour $V = 9\text{V}$ $Q \sim 100$ (mesures optiques).

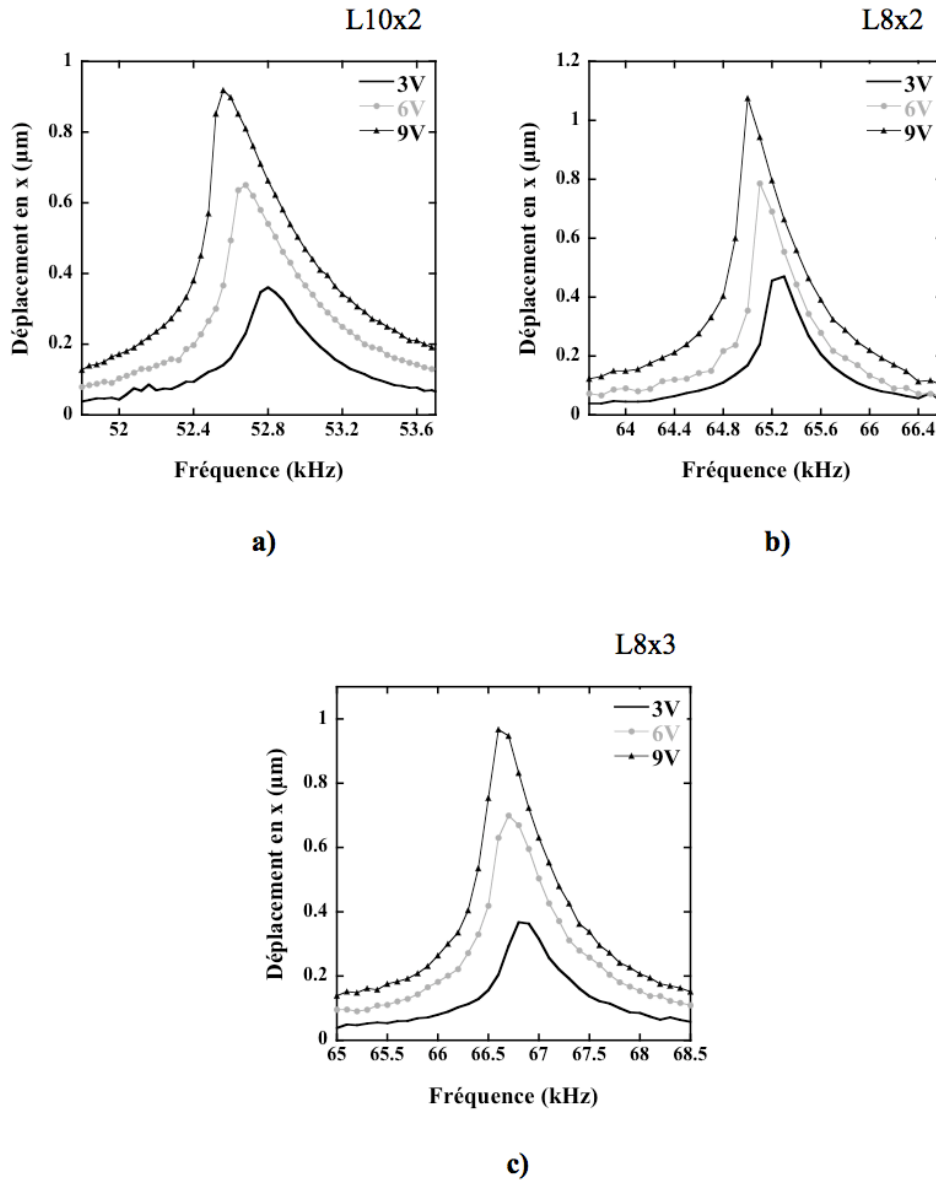


Figure III. 17 Mesure du déplacement suivant l'axe x aux fréquences de résonance fondamentale de $L10x2$, $L8x2$ et $L8x3$

b) Non linéarités des composants en fonction de la tension

L'apparition de ces non linéarités lorsque la force d'actionnement augmente est courante dans l'étude des vibrations mécaniques quel que soit le principe d'actionnement et le mode de vibration.

Dans l'approximation linéaire, l'amplitude de vibration Δx_{max} et l'amplitude maximum en pic de résonance $\Delta x_{max,res}$ sont liés au voisinage de la résonance par l'équation suivante [97] :

$$\Delta x_{max}^2(\omega) = \frac{\Delta x_{max,res}^2}{1 + \left(2Q \frac{\omega - \omega_{res}}{\omega_0} \right)^2} \quad (31.)$$

Tableau III. 9 Influence de la tension d'alimentation sur la réponse mécanique de la structure

	Tension	3V	6V	9V
L10x2	f_R (kHz)	52,800	52,670	52,560
	Q	150	105	95
L8x2	f_R (kHz)	65,250	65,100	65,000
	Q	165	150	125
L8x3	f_R (kHz)	66,850	66,700	66,630
	Q	110	90	80

où Q le facteur de qualité qui dépend globalement de l'expression de l'équation différentielle auquel obéit le résonateur. Le caractère non linéaire des oscillations conduit à une relation entre la fréquence de résonance et l'amplitude de vibration :

$$\omega_{res} = \omega_0 + \chi \Delta x_{max,res}^2 \quad (32.)$$

où χ est une constante qui peut être positive (cas du système amplitude-mollissant) ou négative (cas du système amplitude-durcissant mécanique). Dans les résonateurs mécaniques, l'effet durcissant est toujours présent mais peut sous certaines conditions se transformer en effet mollissant lorsque l'encastrement est moins rigide [98]. Dans l'étude des systèmes résonants à base de micropoutres silicium, on retrouve donc l'effet durcissant.

Dans le cadre des matériaux piézoélectriques, l'effet est connu et s'oppose à l'effet durcissant mécanique lorsqu'ils sont utilisés sous des champs électriques élevés ou sous fortes sollicitations. Une étude détaillée en régime statique et en régime dynamique, effectuée par R. Pérez et al. [99], sur des céramiques massives de Pz26, montre le caractère non linéaire de paramètre mécanique tel que s_{II}^E qui

augmente lorsque le champ électrique augmente. Il s'ensuit une diminution de la vitesse de propagation des ondes au sein du matériau d'où une diminution de la fréquence de résonance (équations 27 et 30).

Globalement, l'effet mollissant dû au matériau piézoélectrique est supérieur à l'effet mécanique durcissant.

A la résonance, la structure ne possède pas de composante de déplacement selon l'axe y , cette donnée fournie par les mesures faites au MSA-500 n'est pas représentée sous forme graphique puisqu'elle n'apporte aucune information supplémentaire. Par contre, nous observons une légère composante hors plan provenant des légères asymétries de nos structures. L'ordre de grandeur du déplacement selon z à la résonance longitudinale est équivalent à celui rencontré pour les modes en flexion, c'est à dire quelques dizaines de nanomètres tout au plus qu'il faut comparer à quelques centaines voire quelques milliers de nanomètres pour la composante selon x .

C. MODE EN EPAISSEUR

1. Théorie

Comme pour les modes de résonances longitudinaux 31-piézoélectriques, il est possible d'exploiter le mode fondamental selon l'épaisseur pour en déterminer des paramètres élastiques, électriques et piézoélectriques. Contrairement aux céramiques pour lesquelles l'influence des électrodes est négligeable, la densité de l'or et son épaisseur modifie la dynamique des modes en épaisseur. D'après les principes de la mécanique des ondes acoustiques, les modes en épaisseur se propagent uniquement au sein du Pz26 et les électrodes peuvent être considérées uniquement comme des masses. Les modes en épaisseur sont donc décrits par le système mécanique illustré en figure III. 18.

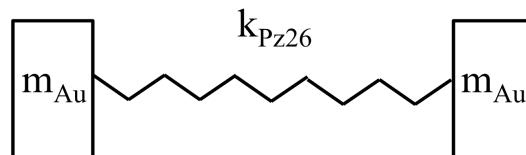


Figure III. 18 Modèle mécanique des modes en épaisseur

Pour ce système, il est possible de développer un modèle tenant compte de la masse des électrodes. L'équation mécanique du système s'écrit :

$$f_{33,AR}^{(n)} = \frac{\lambda_{33}^{(n)}}{2\pi h_{Pz26}} \sqrt{\frac{c_{33}^D}{\rho_{Pz26} + \left(\lambda_{33}^{(n)}\right)^2 \frac{2h_{Au}}{h_{Pz26}} \rho_{Au}}} \quad (33.)$$

où $\lambda_{33}^{(n)} = (2n-1) \pi$ avec $n = 1, 2 \dots$ est la valeur propre des modes en épaisseur à l'ordre n . Lorsque l'on ne prend pas compte de l'influence des électrodes, la constante élastique c_{33}^D est surévaluée.

Pour ces modes de résonance, la vitesse de propagation des ondes dans le matériau piézoélectrique, le coefficient de couplage en épaisseur, la permittivité relative et la constante élastique s'écrivent respectivement :

$$v_{33}^D = 2h_{Pz26} f_{33,AR}^{(0)} \quad (34.)$$

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2} \frac{f_{33,R}^{(0)}}{f_{33,AR}^{(0)}} \tan \left(\frac{\pi}{2} \left(\frac{f_{33,R}^{(0)}}{f_{33,AR}^{(0)}} - 1 \right) \right) \quad (35.)$$

$$\epsilon_{33}^S = \frac{h_{Pz26} C_0}{bL} \quad (36.)$$

$$c_{33}^D = \rho_{Pz26} \left(v_{33}^D \right)^2 \quad (37.)$$

Ici, les fréquences de résonance et d'antirésonance sont définies différemment du mode 31, $f_{33,R}^{(0)}$ est définie lorsque l'impédance est minimale et $f_{33,AR}^{(0)}$ est définie lorsque l'impédance est maximale. Cette différence provient du fait que dans le cas du mode en épaisseur (indiqué t), l'impédance de l'élément est déterminée et nous travaillons sur des modes à induction constante. De plus, ϵ_{33}^S est la permittivité relative à déformation constante et c_{33}^D est la constante élastique à champ constant.

2. Mesures électrique

Les figures III. 19-(a et b) présentent deux pics de résonances à 11,073MHz pour la poutre L8x2 et 9,057MHz pour la poutre L8x3 correspondant au mode fondamental en épaisseur de chacune des structures. La différence d'épaisseur induit une différence de fréquence de résonance. La figure III. 20 illustre les résultats bruts pour une structure, L8x3, à partir desquels on peut extraire les divers paramètres présentés plus haut.

Les caractéristiques diélectriques de chacun des échantillons ont pu être déterminées à partir de spectres analogues au précédent. Globalement, le tableau III. 10 montre que les pertes diélectriques

($\tan\delta \sim \text{qq}\%$) définies à 1kHz sont très élevées par comparaison au matériau massif ($\tan\delta \sim 0,3\%$). Ces différences peuvent s'expliquer par la porosité importante de nos couches et le traitement thermique basse température.

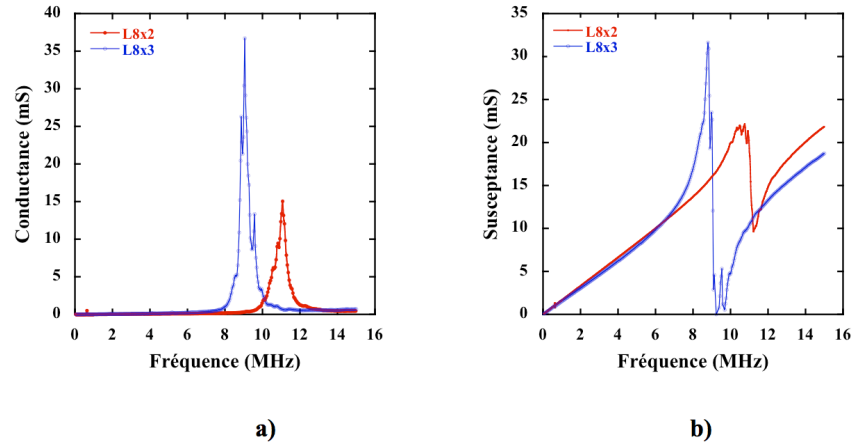


Figure III. 19 Spectre d'admittance sur une large bande spectrale pour deux échantillons de même longueur et d'épaisseurs différentes (a) partie réelle et (b) partie imaginaire.

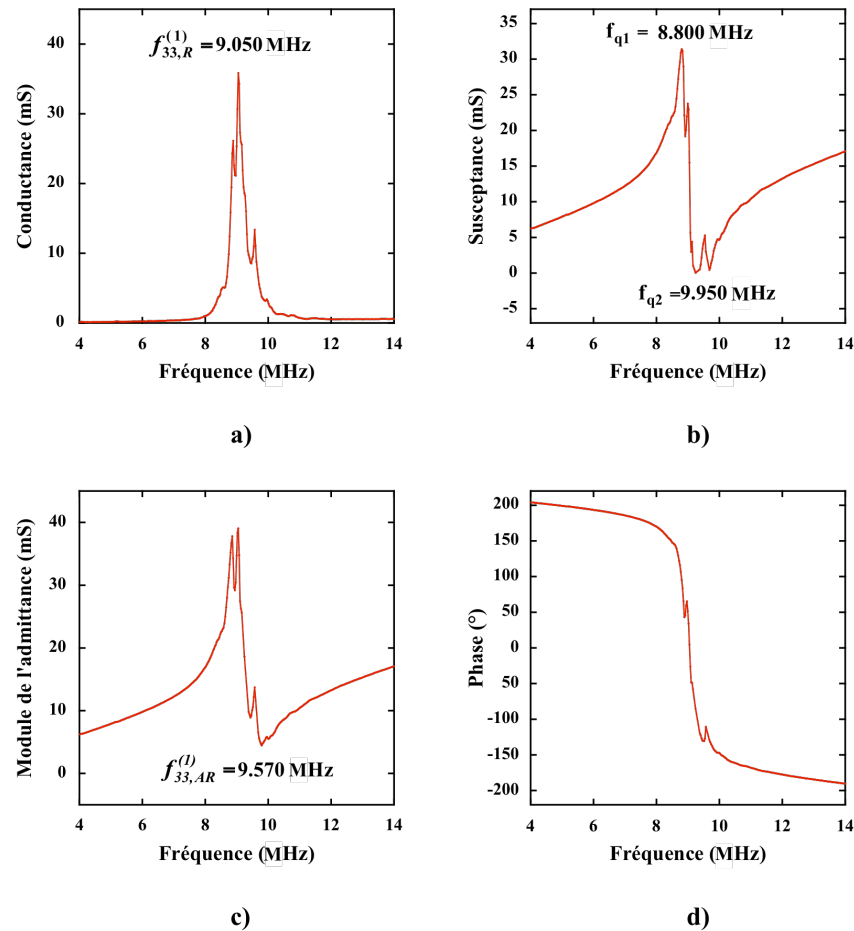


Figure III. 20 Mode fondamental en épaisseur pour L8x3 avec (a) la partie réelle de l'admittance, (b) la partie imaginaire de l'admittance, (c) le module de l'admittance, et (d) la phase.

la partie imaginaire de l'admittance, (c) le module de l'admittance et (d) la phase.

Tableau III. 10 Paramètres diélectriques des structures obtenues à partir du Pz26 pour les 4 structures.

Echantillons	Grandeurs	50 kHz	500 kHz	2 MHz	15 MHz
L10x2	R_0 (k Ω)	150	57	19	2
	C_0 (pC)	343	320	328	329
	$\tan \delta$	6,2%	1,7%	1,3%	1,2%
L8x2	R_0 (k Ω)	260	83	25	2,3
	C_0 (pC)	286	252	273	281
	$\tan \delta$	4,3%	1,5%	1,2%	1,6%
L8x3	R_0 (k Ω)	303	64	20	3
	C_0 (pC)	280	283	270	265
	$\tan \delta$	3,7%	1,7%	1,5%	1,3%
L6x2	R_0 (k Ω)	500	250	80	2,6
	C_0 (pC)	66	60	61	80
	$\tan \delta$	9,6%	2,1%	1,6%	5,1%

Des équations 34 et 37 et de la connaissance détaillée des paramètres structuraux, nous avons déterminé le coefficient c_{33}^D avec ou sans les électrodes d'or (Tableau III. 11). Les résultats obtenus sur les différentes structures sont homogènes et confortent donc notre modèle avec des coefficients de couplage k_t autour de 40% et des facteurs de qualité très faibles.

Comme on a pu le voir précédemment pour certains paramètres, le pz26 est bien connu sous sa forme massive (Tableau II. 1) et le tableau III. 12 référence les grandeurs relatives aux propriétés mécaniques. A partir de la relation 33, il possible de déterminer c_{33}^D en prenant compte des électrodes d'or. Lorsque les électrodes sont négligées ($h_{Au}=0\mu m$), les constantes élastiques c_{33}^D sont très

différentes du Pz26 massif tandis que lorsqu'elles sont prises en compte ($h_{Au}=6\mu\text{m}$), elles sont du même ordre de grandeur. Ce modèle analytique est en accord avec les mesures électriques et permet d'évaluer la constante élastique c_{33}^D .

Cependant, il est intéressant de noter que ces résonances possèdent des profils nettement moins propres, phénomène qui peut être lié aux irrégularités en épaisseur des couches sérigraphiées, rendant difficile l'utilisation de ces résonances en terme de résonateur. De plus, le dispositif n'est pas totalement désolidarisé du substrat à cause de l'encastrement, augmentant la complexité du modèle.

Tableau III. 11 Caractéristiques élastiques, électriques et piézoélectriques relatives au mode en épaisseur pour les différentes poutres.

	$tg\delta$	Q_m	v_{33}^D [m.s ⁻¹]	k_t	ε_{33}^S	$h_{Au}=0\mu\text{m}$ c_{33}^D [GPa]	$h_{Au}=6\mu\text{m}$ c_{33}^D [GPa]
L10x2	2,3%	16	1570	42%	170	13	93
L8x2	2,3%	17	1720	39%	190	16	106
L6x2	8,7%	4.4	1540	39%	160	13	102
L8x3	2%	18	1860	42%	230	19	78

Tableau III. 12 Constantes élastiques de céramiques de Pz26 (données fabricant).

Constantes élastiques	c_{11}^E	c_{33}^E	c_{11}^D	c_{33}^D
Unité GPa	77	50	83	91

PARTIE III. ETUDE ANALYTIQUE ET MODELISATION

Les mesures présentées dans la partie précédente montrent qu'il est possible de bien comprendre les comportements mécaniques et piézoélectriques des micropoutres, et d'en déduire des

lois analytiques.

Dans le cas de nos micropoutres, les facteurs de qualité des modes 31-Longitudinaux sont nettement supérieurs aux facteurs de qualité des modes en flexion transverse et des modes en épaisseur. Cette caractéristique est très importante dans le domaine des capteurs résonants.

A. MODELE ANALYTIQUE COMPLET DE LA STRUCTURE

Après avoir démontré les caractéristiques électromécaniques de nos structures, nous allons élaborer un modèle permettant d'exprimer le comportement mécanique pour les résonances en flexions transverses ainsi que pour les modes 31-Longitudinaux.

Dans le cadre des déformations longitudinales, la structure multicouche (Figure III. 11) se comporte mécaniquement comme trois ressorts placés en parallèle où chaque ressort représente une couche de matériau (électrodes et matériau piézoélectrique). On peut exprimer finalement toute résonance mécanique longitudinale comme un système composé d'une masse et d'un ressort :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Poutre}}{m_{eff}^{(n)}}} \quad (38.)$$

avec $k_{Poutre} = k_{Au,1} + k_{Pz26} + k_{Au,2} = \frac{b}{L} (h_{Au,1} E_{Au,1} + h_{Pz26} E_{Pz26} + h_{Au,2} E_{Au,2})$ est la raideur moyenne de la poutre valable pour les modes 31-longitudinaux.

Comme pour les équations du mode en flexion, bien que ce ne soit pas rigoureusement exact nous avons supposé que les épaisseurs $h_{Au,1}$ et $h_{Au,2}$ sont suffisamment proches (Figure III. 6) pour les considérer égales dans les équations.

Dans l'expression 38, $m_{eff}^{(n)}$ ne doit pas être confondue avec la masse réelle puisque en fonction du mode et de l'ordre, il y a un facteur correctif lié dans ce cas à $\lambda_{31}^{(n)}$ (relation 29).

$$m_{eff}^{(n)} = \frac{4}{\pi^2 (2n-1)^2} \text{ où } n = 1, 2, \dots \quad (39.)$$

Nous pouvons exprimer facilement $f_{31}^{(n)}$ en fonction des caractéristiques de chacune des couches.

$$f_{31}^{(n)} = \frac{\lambda_{31}^{(n)}}{2\pi L} \sqrt{\frac{h_{Pz26} E_{Pz26} + 2h_{Au} E_{Au}}{h_{Pz26} \rho_{Pz26} + 2h_{Au} \rho_{Au}}} \quad (40.)$$

Maintenant, nous allons utiliser les connaissances structurales acquises dans la partie « Etude structurale du composant : analyse MEB » et les expressions analytiques de chacun des modes fondamentaux en flexion (24) et en élongation (40). Finalement, il s'agit de résoudre le système d'équation défini ci-dessous pour le couple $[E_{PzT}, E_{Au}]$ en fonction du couple $[h_{PzT}, h_{Au}]$:

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{Flexion}^{(1)} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1,875104}{L} \right)^2 \sqrt{\frac{\left(\int_{-\frac{h_{Pz26}}{2}}^{\frac{h_{Pz26}}{2}} z^2 dz \right) E_{Pz26} + \left(\int_{-\frac{h_{Total}}{2}}^{\frac{h_{Total}+h_{Au}}{2}} z^2 dz + \int_{\frac{h_{Total}-h_{Au}}{2}}^{\frac{h_{Au}}{2}} z^2 dz \right) E_{Au}}{h_{Pz26}\rho_{Pz26} + 2h_{Au}\rho_{Au}}} \\ f_{31}^{(1)} = \frac{1}{4L} \sqrt{\frac{h_{Pz26}E_{Pz26} + 2h_{Au}E_{Au}}{h_{Pz26}\rho_{Pz26} + 2h_{Au}\rho_{Au}}} \end{array} \right\} \quad (41.)$$

1. Résolutions analytiques s'appuyant sur des recoupements structuraux (MEB)

a) Cas de la poutre L8x2

A partir du cliché MEB (Figure III. 6-a), nous connaissons l'épaisseur de la couche piézoélectrique ($h_{PzT}=75\mu\text{m}$) et l'épaisseur des électrodes d'or ($h_{Au}=6\mu\text{m}$).

Les masses volumiques sont estimée $\rho_{Pz26}=5,4\text{g.cm}^{-3}$ pour le Pz26 (70% de la valeur d'un échantillon massif à cause de la porosité des couches) et celle de l'or, $\rho_{Au}=17,9\text{g.cm}^{-3}$ pour l'or dont la porosité est faible. Pour rappel, les valeurs des fréquences de résonance sont $f_{Flexion}^{(1)}=492\text{Hz}$ tandis que $f_{31}^{(1)}=65130\text{Hz}$. Les modules de Young du Pz26 et de l'or sont déterminés en résolvant le système défini par 41. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III. 13.

Tableau III. 13 Détermination des modules de Young pour L8x2

L8x2	$h_{Pz26} [\mu\text{m}]$	$h_{Au} [\mu\text{m}]$	$E_{Pz26} [\text{GPa}]$	$E_{Au} [\text{GPa}]$
Valeurs	75	6	28,7	51

b) Cas de la poutre L8x3

Dans le cas de la poutre L8x3 où l'épaisseur de Pz26 est de $95\mu\text{m}$, les épaisseurs des électrodes sont inchangées, les fréquences de résonance $f_{Flexion}^{(0)}=619\text{Hz}$ et $f_{31}^{(0)}=65805\text{Hz}$, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III. 14.

Tableau III. 14 Détermination des modules de Young pour L8x3

L8x3	h_{Pz26} [μm]	h_{Au} [μm]	E_{Pz26} [GPa]	E_{Au} [GPa]
Valeurs	95	6	29,3	51,1

2. Discussion

Le modèle utilisé permet d'évaluer le module de Young du Pz26 et celui de l'or. Il est intéressant de voir que les valeurs sont proches dans chacun des dispositifs, signifiant que le modèle analytique utilisé est cohérent. La méthode de fabrication permet donc d'obtenir des structures possédant des caractéristiques mécaniques relativement homogènes.

Les résultats montrent des variations importantes comparées aux valeurs publiées dans la littérature. En effet comparé aux matériaux massifs, la technologie employée dans le cas présent conduit à des structures de plus faible compacité contenant des ajouts. Les travaux de Gwirc et Negreira [9] montrent que la porosité affaiblit les caractéristiques mécaniques de la structures par voie de conséquence. Le matériau Pz26 utilisé dans nos dispositifs est caractérisé par un module de Young de 77GPa ($=1/s_{11}^E$) dans la direction x et 50GPa ($=1/s_{33}^E$) dans la direction z (axe de polarisation) [7]. Pour notre étude, il faut comparer les 29GPa obtenus sur les échantillons au 77GPa de la céramique massive.

$$\bar{s}_{ii}^E = s_{ii}^E \left(1 - (P)^{2/3}\right)^{-1} \quad (42.)$$

La relation 42 donne l'influence de la porosité P sur la souplesse du matériau massif. Si les valeurs de P et du module de Young E_{Pz26} sont connues, il est possible de déterminer la valeur du module de Young du Pz26 en l'absence de porosité. La valeur $E_{Pz26}=52\text{GPa}$ calculée pour $P=0$ ne correspondant pas aux caractéristiques données par le fabricant (77GPa), on peut en conclure que la porosité n'est pas le seul facteur responsable de la diminution de la rigidité mécanique du Pz26. La prise en compte de l'effet du verre {7515}, de la température de cuisson, etc. sur la valeur du module de Young du Pz26 doit être envisagée pour expliquer cette différence.

Pour l'or, la problématique est à priori différente puisque la densification est nettement plus importante. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé la masse volumique de l'or massif. Le modèle analytique permet de calculer $E_{Au}=51\text{GPa}$, plus faible que les 70GPa du matériau massif. Comme pour la couche piézoélectrique, le procédé de fabrication ne permet pas d'obtenir des propriétés comparables à celles des échantillons massifs.

Le système d'équation défini précédemment nous a permis de calculer simultanément les

valeurs du couple $[E_{Pz26}, E_{Au}]$. Nous avons vérifié la cohérence de ce modèle grâce à l'homogénéité des solutions obtenues pour L8x2 et L8x3. Il est logique de penser que les caractéristiques des électrodes d'or ne sont pas affectées par la géométrie du dépôt et qu'il est donc possible de vérifier si grâce à ces valeurs, on obtient des valeurs cohérentes pour les paramètres géométriques $[h_{Pz26}, h_{Au}]$, la problématique est inversée à celle suivie pour les deux précédentes structures (L8x2 et L8x3).

A partir des données collectées sur les deux structures précédentes $[E_{Pz26}, E_{Au}] \sim [29GPa, 51GPa]$, nous allons déterminer grâce au modèle analytique le couple $[h_{Pz26}, h_{Au}]$. Dans le tableau III. 15, on peut voir que les épaisseurs de chacune des couches correspondent bien aux attentes puisqu'elles sont proches de celles mesurées sur L8x2.

Finalement l'ensemble des grandeurs mesurées ou calculées pour les trois microleviers, constitués de 2 couche de Pz26, présentent une bonne homogénéité ($h_{Pz26} \sim 75\mu m$, $h_{Au} \sim 6\mu m$).

Tableau III. 15 Corrélation des données avec L10x2 et L6x2.

	E_{Pz26} [GPa]	E_{Au} [GPa]	h_{Pz26} [μm]	h_{Au} [μm]
L10x2	29	51	74	4,5
L6x2			77	7,5

B. COEFFICIENTS PIEZOELECTRIQUES ISSUS DE L'ETUDE DES RESONANCES 31- LONGITUDINALES

A partir de l'étude des résonances 31-Longitudinales, il est possible d'extraire un certain nombre de paramètres tels que le coefficient piézoélectrique d_{31} en étudiant le mode fondamental ($n=1$). Cette étude est réalisée sur l'ensemble des micropoutres (Tableau III. 16). Notre objectif peut être atteint si le spectre de résonance est bien défini (Figure III. 21). La fréquence de résonance $f_{31,R}^{(0)}$ est déterminée pour le maximum de l'admittance et la fréquence d'antirésonance $f_{31,AR}^{(0)}$ est déterminée pour le minimum de l'admittance. La susceptance est utilisée pour déterminer le facteur de qualité de la structure à l'aide des fréquences quadrantales f_{q1} et f_{q2} qui sont définies respectivement pour le maximum et pour le minimum de la susceptance [100]. A partir de ces fréquences, il est alors possible d'exprimer le facteur de qualité Q_m .

$$Q_m = \sqrt{\frac{f_{q1} f_{q2}}{(f_{q1} - f_{q2})^2}} \quad (43.)$$

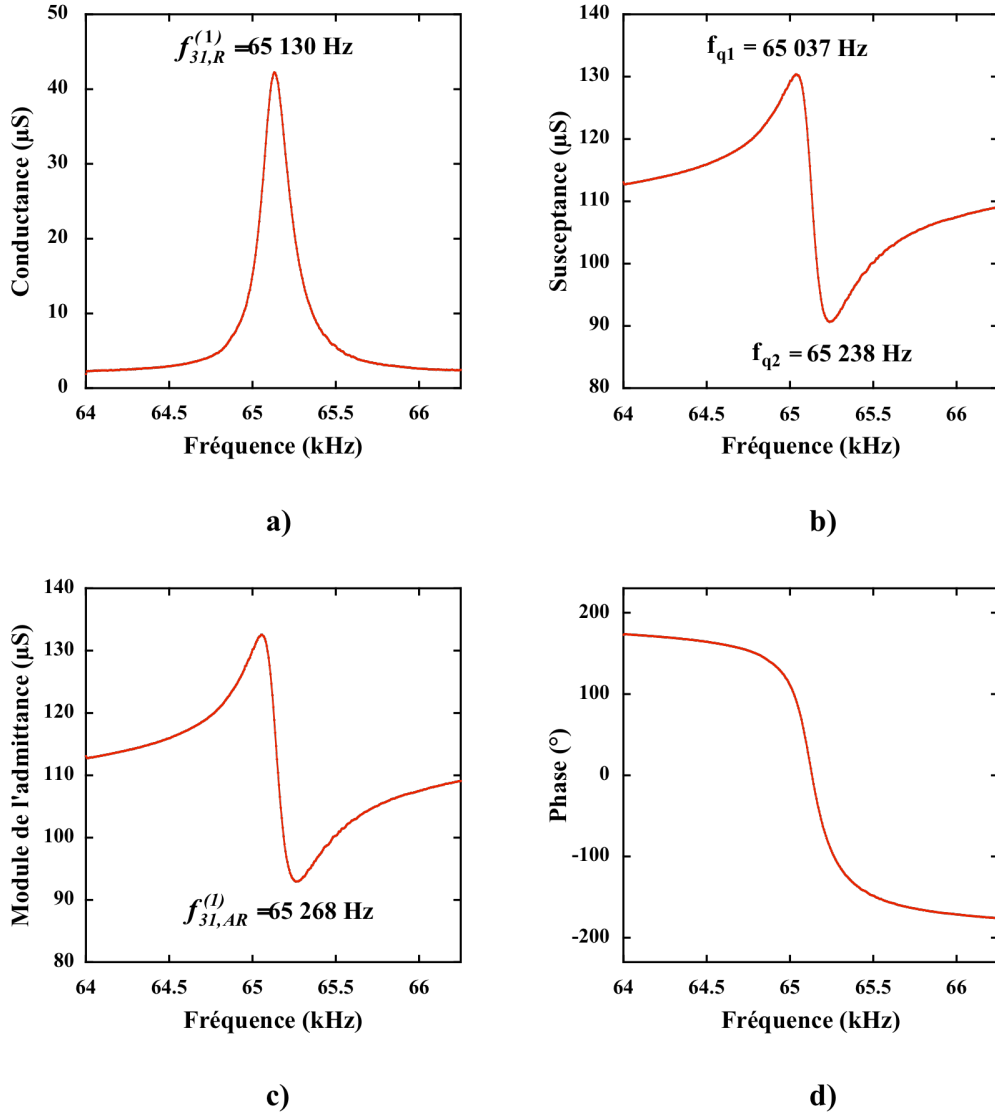


Figure III. 21 Données expérimentales complètes sur L8x2 avec les spectres de (a) la conductance, (b) la susceptance, (c) le module de l'admittance et (d) la phase.

Le facteur de qualité dépend des pertes au sein du matériau et des impédances de charges. Les valeurs du coefficient de couplage k_{31} , de la permittivité relative ϵ_{33}^T , de la vitesse de propagation des ondes longitudinales v_{31}^E et de la souplesse s_{11}^E sont ensuite déduits à l'aide des relations (norme IEEE [86]) :

$$\frac{k_{31}^2}{1 - k_{31}^2} = \frac{\pi}{2} \frac{f_{31,AR}^{(0)}}{f_{31,R}^{(0)}} \tan \left(\frac{\pi}{2} \left(\frac{f_{31,AR}^{(0)}}{f_{31,R}^{(0)}} - 1 \right) \right) \quad (44.)$$

$$\epsilon_{33}^T = \frac{h_{Pz26}}{bL(1 - k_{31}^2)} C_{0L} \quad (45.)$$

$$v_{31}^E = 4Lf_{31,R}^{(1)} \quad (46.)$$

$$s_{11}^E = \frac{1}{\rho_{Poutre} \left(v_{31}^E \right)^2} \quad (47.)$$

Dans le tableau III. 16, les paramètres sont relativement homogènes pour les différentes structures. Le coefficient d_{31} de l'échantillon L8x3, supérieur (~33%) à celui des autres structures, lui confère de meilleures performances électromécaniques. Normalement la permittivité ne dépend pas des caractéristiques géométriques, cependant de grandes différences sont observées. Afin d'augmenter le coefficient piézoélectrique d_{31} , il faut améliorer la permittivité du matériau en augmentant par exemple la compacité de la couche.

Pour le facteur de qualité la tendance est opposée et est appréciable mécaniquement et électriquement, $Q_m \sim 200$ pour L8x3 tandis que pour les autres structures $Q_m \sim 300$. Dans le cas d'application utilisant la structure résonante comme un capteur, il est plus intéressant d'avoir des facteurs de qualité élevés même si c'est au détriment des propriétés piézoélectriques.

Tableau III. 16 Caractéristiques élastiques, électriques et piézoélectriques relatives au mode 31-Longitudinal piézoélectrique pour les différentes poutres.

	$tg\delta$	Q_m	v_{31}^E [m.s ⁻¹]	s_{11}^E [X10 ⁻¹²]	k_{31}	ε_{33}^T	d_{31} [pC.N ⁻¹]
L10x2	6%	297	2138	30,49	9,1%	192	21
L8x2	4%	318	2084	31,35	8,1%	214	22
L6x2	7%	315	2050	31,38	8,8%	132	17
L8x3	3%	192	2135	32,54	11,7%	261	32

C. CONFRONTATION ENTRE MODELE ANALYTIQUE ET SIMULATION

Notre objectif est de vérifier si le modèle analytique développé dans la partie précédente est correct en ne prenant pas en compte l'anisotropie du PZT (Pz26). De plus, les simulations permettent de comprendre la distribution des déformations longitudinales ou transverses, des champs électriques, la conductance ou la susceptance, le facteur de qualité de la résonance, etc. Elles permettent aussi

d'examiner le comportement de l'encastrement, au niveau de la jonction entre la partie libérée et la partie scellée.

1. Optimisation pour la structure L8x2

Ce travail a été développé autour d'un seul type de structure, L8x2, sans toutefois restreindre la généralité du discours. Pour une étude préliminaire, nous avons utilisé les données obtenues précédemment pour dégrossir le modèle, à savoir pour l'or $E_{Au}=51\text{GPa}$ et $\rho_{Au}=19,3\text{kg.cm}^{-3}$. Concernant le Pz26, la problématique est légèrement différente puisque c'est un matériau anisotrope. Au lieu de n'employer qu'un seul paramètre élastique $s_{11}^E \propto 1/E_{Pz26}$, il convient maintenant de travailler avec la matrice complète de souplesse pour laquelle nous avons pu calculer par proportionnalité l'ensemble des autres s_{ij}^E à partir des données connues sur le Pz26 massifs. Comme pour la matrice de souplesse, nous avons pu construire la matrice $[d]$ à partir du d_{31} . La masse volumique du Pz26 avoisine $5,4\text{kg.cm}^{-3}$ et les dimensions respectives de chacune des couches sont déterminées expérimentalement. Ensuite, le modèle tient compte des limites imposées au système, à savoir les tensions d'alimentation au niveau de chacune des électrodes, des interfaces neutres électriquement et des interfaces encastrees.

Cet outil permet de modéliser rapidement les caractéristiques électromécaniques de la structure. A partir de ces connaissances, on peut regarder l'influence de chacun des paramètres en fonction des qualités demandées. Par exemple, il est intéressant d'étudier l'influence de ρ_{Pz26} sur la résonance 31-Longitudinale pour en améliorer les caractéristiques. Comme nous le verrons plus tard, dans le cadre d'applications dédiées à de la détection avec un système résonant, les coefficients de couplage piézoélectrique des modes 31-Longitudinaux ne doivent pas nécessairement être élevés, même en milieu liquide. Il est donc préférable de développer des structures ayant des facteurs de qualité importants. Le processus de modélisation doit toutefois s'appuyer sur les observations expérimentales pour pouvoir appréhender plus largement les caractéristiques du dispositif. Comme dans le chapitre précédent, le logiciel COMSOL Multiphysics 3.5a permet, de part la simplicité de la géométrie, d'obtenir des résultats probants vis à vis des données mesurées. Afin de faciliter la résolution des modèles établis, nous avons opté pour une modélisation plane de la structure (Ozx). La validité de cette hypothèse est démontrée par les analyses de déplacement pour lesquelles il n'y a pas de composante selon y. Sur la figure III. 22-a le système électrode/Pz26/électrode est représenté avec la partie encastree. La figure III. 22-b montre la finesse du maillage au niveau de la jonction entre la

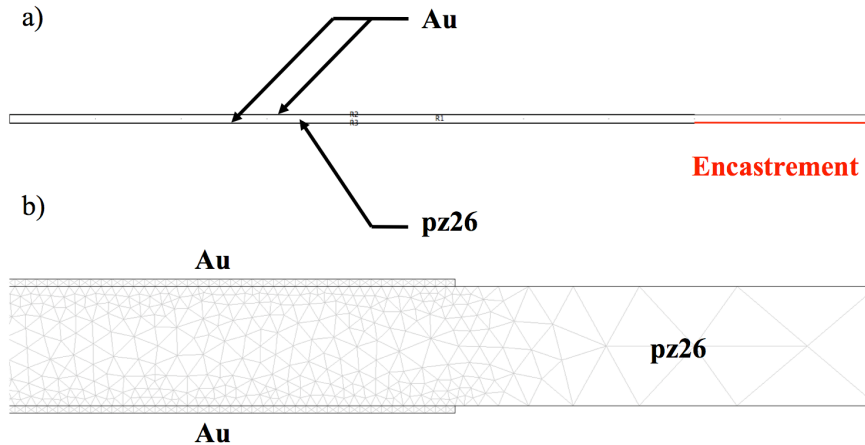


Figure III. 22 Dessin de la structure sous COMSOL Multiphysics : respect des dimensions géométriques et des conditions telles que l'encastrement (en rouge), puis visualisation du maillage

partie encastree et la partie liberee.

Pour illustrer la puissance de cet outil de simulation, nous developpons un modele repondant aux caracteristiques observees sur l'echantillon L8x2. A partir des donnees collectees precedemment (masses volumiques, coefficients d'elasticite, coefficients piezoelectriques), nous avons bati un modele dont nous avons ensuite ajuste plus finement les parametres pour que les observations experimentales et numeriques convergent.

Dans un premier temps, les parametres sont ajustes pour que les frequences en flexion transverse et les frequences longitudinales correspondent bien a celles obtenues sur l'echantillon reel. Pour le modele employe, il semble que les solutions convergent vers un seul couple de valeur pour les caracteristiques elastiques de l'or et du Pz26. De plus contrairement aux modeles analytiques etablis precedemment, la modelisation permet de prendre en compte l'anisotropie du materiau piezoelectrique.

2. Resultats

a) Modelisation

Le modele numerique respecte les conditions electriques et les conditions d'encastrement. Les caracteristiques geometriques sont issues des cliches MEB tandis que les parametres elastiques et piezoelectriques sont calcules grace au modele analytique.

Les valeurs calculees precedemment pour l'or sont $E_{Au}=51\text{GPa}$ et $\rho_{Au}=19,3\text{g.cm}^{-3}$. Pour le materiau piezoelectrique, la tache est plus complexe puisque le materiau est anisotrope. A partir de la determination du module de Young longitudinal du PZT, nous avons determine

$s_{II}^E = 34,84 \cdot 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ (l'inverse du module de Young). A partir de la bibliothèques de données sur les matériaux piézoélectriques, il est possible d'établir des relations entre les différents paramètres élastiques s_{ij}^E . Ensuite, les coefficients piézoélectriques sont ajustés en fonction des amplitudes de déplacement obtenues par les analyses dynamiques (vibromètre MSA 500). Les mesures montrent des amplitudes de déplacements de l'ordre du micromètre pour la structure L8x2. A partir de ces données, nous obtenons des fréquences de résonances pour chacun des modes égales à 487Hz et 68400Hz. Bien que ces résultats soient relativement proches de la réalité, nous avons affiné la modélisation pour obtenir une réponse fidèle à la réalité. A partir des données brutes, le mode fondamental en flexion est situé à 487Hz et le mode fondamental longitudinal est situé à 68420Hz. Ces résultats sont à comparer avec les valeurs réelles qui sont respectivement 492Hz et 65120Hz.

Pour converger vers les données expérimentales, il a été réalisé une série d'itérations qui ont conduit à des résultats relativement proches de la réalité. En effet, le mode en flexion est situé à 491Hz et le mode longitudinal est situé à 65120Hz. Ces résultats ont été obtenus pour $E_{Au} = 56 \text{GPa}$ proche de $E_{Au} = 56 \text{GPa}$ calculé analytiquement. Pour le Pz26, la présentation des résultats est plus compliquée et l'ensemble des paramètres est référencé en figure III. 23. Les permittivités ϵ sont données en valeur relative. A titre comparatif, $E_{Pz26} = 24 \text{GPa}$ est inférieure à celui calculé précédemment $E_{Pz26} = 28,7 \text{GPa}$.

Malgré ces légères différences, ils sont en bon accord avec le modèle analytique. Les différences peuvent avoir plusieurs origines telles que les conditions d'encastrement, l'anisotropie de l'élément piézoélectrique, etc.

$$s_{II} = \begin{pmatrix} 4,14 \cdot 10^{-11} & -1,242 \cdot 10^{-11} & -2,07 \cdot 10^{-11} & 0 & 0 & 0 \\ -1,242 \cdot 10^{-11} & 4,14 \cdot 10^{-11} & -2,07 \cdot 10^{-11} & 0 & 0 & 0 \\ -2,07 \cdot 10^{-11} & -2,07 \cdot 10^{-11} & 5,175 \cdot 10^{-11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10,764 \cdot 10^{-11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 10,764 \cdot 10^{-11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 10,35 \cdot 10^{-11} \end{pmatrix}$$

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 30 \cdot 10^{-12} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 30 \cdot 10^{-12} & 0 & 0 \\ -10 \cdot 10^{-12} & -10 \cdot 10^{-12} & 20 \cdot 10^{-12} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{r,T} = \begin{pmatrix} 200 & 0 & 0 \\ 0 & 200 & 0 \\ 0 & 0 & 250 \end{pmatrix}$$

Figure III. 23 Paramètres élastiques (s_{ij}^E), piézoélectriques (d_{ij}) et diélectriques (ϵ).

b) Etude du mode fondamental 31-Longitudinal

A partir de ce modèle, il est possible de déterminer le comportement complet de la structure autour de la fréquence de résonance fondamentale piézoélectrique. Pour ce faire nous avons choisi de réaliser une simulation sous chargement harmonique de 63750Hz à 66250Hz avec un pas de 10Hz. A partir des mesures de déplacements effectuées par le vibromètre laser, il a été possible d'ajuster l'amplitude de déformation de la structure.

Sous une tension de 9V, soit +4,5V et - 4,5V répartis sur chacune des électrodes, le déplacement est de 1,2 μ m. L'évaluation numérique de l'amplitude de déplacement en bout de poutre est présentée en figure III. 4 et donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales.

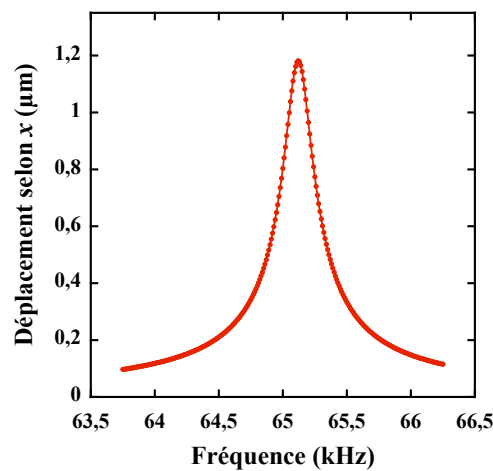


Figure III. 24 Amplitude de vibration simulée en bout de poutre orientée selon x et sous une tension d'alimentation de 9V.

Afin de pouvoir recouper les divers résultats, les paramètres électriques ont été déterminés expérimentalement, c'est à dire la conductance et la susceptance. Les conditions aux limites respectent les paramètres de mesure de l'impédancemètre, 200mV. La figure III. 25 regroupe la conductance et la susceptance. Les tendances sont respectées vis à vis des observations expérimentales avec malgré tout des différences d'amplitude des signaux. Les simulations prédisent le comportement électromécanique des micropoutres mais il faut toutefois prendre garde au fait qu'elles ne sont pas idéales compliquant leur comportement. Sur la figure III. 26 on peut vérifier la valeur du champ électrique pour la partie encastrée et pour la partie libérée. Il est bien nul dans la partie encastrée et est égal à la tension d'alimentation par unité d'épaisseur le long de la partie libérée (soit 200mV pour 75 μ m et donc 2666V.m⁻¹).

Après avoir vérifié la validité des simulations numériques, il est intéressant maintenant de pouvoir regarder d'autres paramètres tels que la déformation le long de la poutre. En effet, la figure III. 27-a donne une déformation harmonique de la poutre dans le sens de la longueur et pour le plan

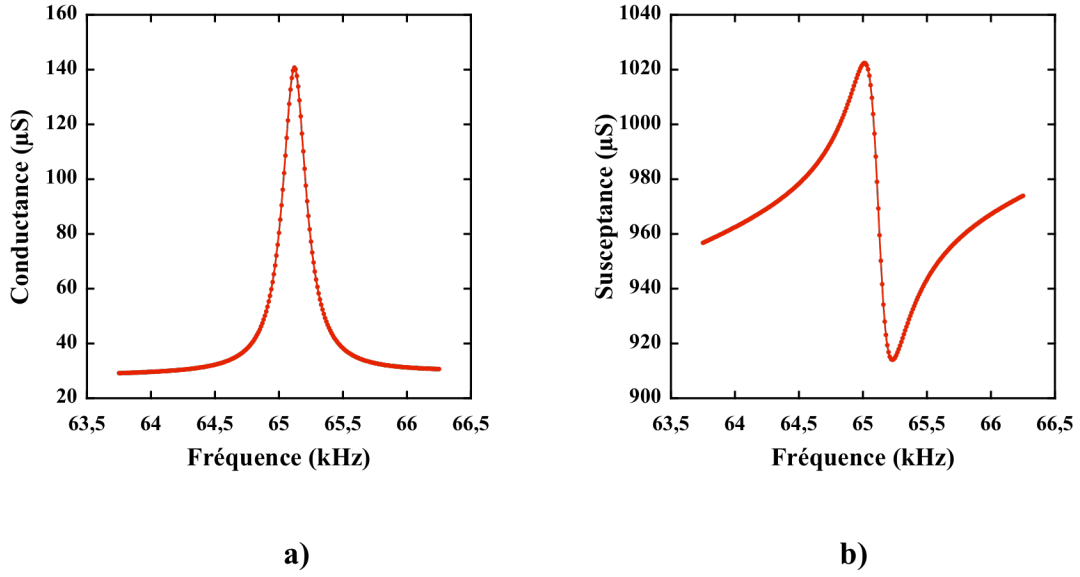


Figure III. 25 Spectre d'admittance simulé, (a) partie réelle et (b) partie imaginaire (tension d'alimentation de 200mV).

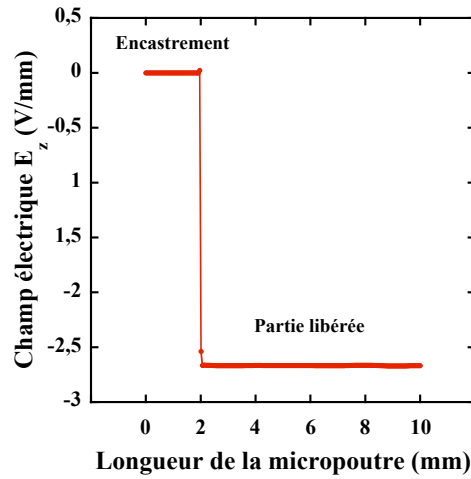


Figure III. 26 Valeur de E_z en fonction de x (tension d'alimentation de 200mV).

neutre. Il est dès lors aisé de déterminer la courbe de tendance de la déformation. Il est trouvé :

$$u(x,t) = U \sin\left(\frac{\pi(x - 2.10^{-3})}{2L}\right) = 2,7 \sin(61,85\pi x - 0,37) + 0,01.10^{-8} \quad (48.)$$

En accord avec la théorie, $1/2L$ vaut 62,5 et est très proche du résultat obtenu par la modélisation et qui est 61,85. Le terme devant le sinus est fonction du paramètre piézoélectrique d_{31} et de la tension d'alimentation tel que :

$$U = d_{31}V \frac{L}{h_{Pz26}} \quad (49.)$$

Sous une tension d'alimentation de 200mV, l'élongation de la poutre est de quelques dizaines de nanomètre. L'encastrement ne se comporte pas exactement comme dans le modèle analytique avec une légère déformation du plan neutre au niveau de la zone fixe (Figure III. 27-b). Pour se faire une idée plus précise de la déformation, il suffit de regarder la figure III. 28 pour comprendre que l'encastrement « dissymétrise » la structure. Comme supposé, l'encastrement ne se comporte pas exactement comme une limite franche à l'aplomb du scellement et est à l'origine d'une légère incertitude dans le modèle analytique.

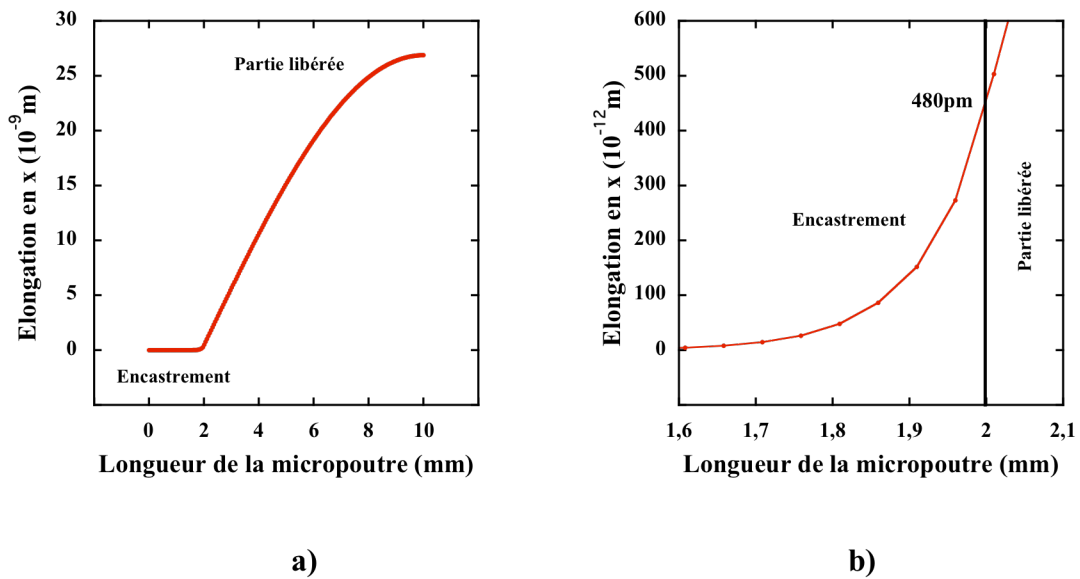


Figure III. 27 Déformation linéique du plan neutre de la poutre à résonance sous une tension d'alimentation de 200mV (pour toute la longueur de la structure), (b) pour l'encastrement.

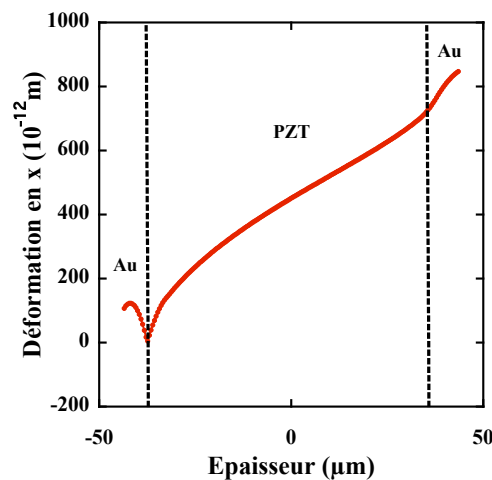


Figure III. 28 Déformation en x à la résonance longitudinale et à l'encastrement.

Pour conclure sur cette partie modélisation, nous avons étudié la déformation transverse, selon z , lorsque la structure est excitée en mode 31-Longitudinal. La figure III. 29 montre une modulation de la déformation en z en fonction de la longueur de la micropoutre. Ces déformations sont toutefois beaucoup plus faibles que dans le sens de la longueur mais méritent toutefois d'être étudiées plus précisément par des mesures dynamiques.

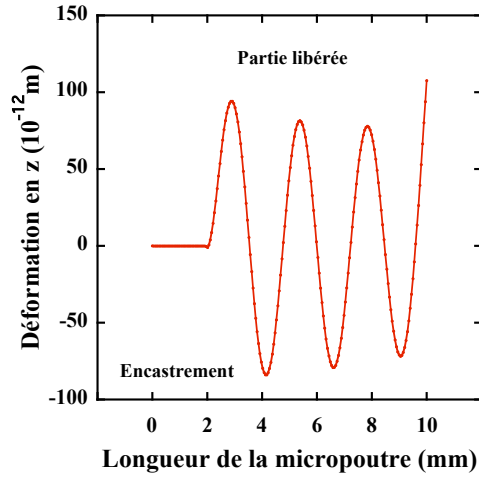


Figure III. 29 Déformation selon z du plan neutre de la poutre à la résonance sous une tension d'alimentation de 200mV.

CONCLUSION

Ce travail a permis de montrer la faisabilité de structures micropoutres piézoélectriques à l'aide du procédé développé pour les structures en pont. Des analyses optiques et électriques révèlent la présence de modes en flexion transverse, 31-Longitudinaux et en épaisseur pour lesquels nous avons développés respectivement des lois analytiques. Les expressions analytiques originales des modes 31-Longitudinaux et en épaisseur sont élaborées dans ce travail pour mieux comprendre le comportement électromécanique des micropoutres. Ceci nous a conduits à proposer un modèle analytique combinant les lois des modes en flexion et 31-Longitudinaux qui permet de déterminer les modules de Young de l'or (électrodes) et du Pz26. Une modélisation numérique corrobore le modèle analytique proposé et par voie de conséquence les lois proposées pour les modes 31-Longitudinaux.

Comparativement aux autres modes, l'observation d'une valeur plus élevée du facteur de qualité 31-Longitudinaux nous conduit à envisager l'utilisation des micropoutres pour la réalisation de capteurs résonants en milieu gazeux et liquide.

CHAPITRE IV :

APPLICATIONS

- CHAPITRE IV -

Dans le domaine des MEMS en général, il existe de nombreux dispositifs utilisés pour faire de la détection chimique. Les dispositifs résonants sont supportés par de nombreux travaux [101,102,103]. Nous pouvons citer les capteurs fonctionnant avec les ondes acoustiques de surface comme les SAW (Surface Acoustic Wave) [18], des structures fonctionnant avec les ondes de volumes comme les balances à quartz [104] ou les poutres [15]. Chaque structure possède des avantages mais aussi des inconvénients. Les micropoutres sont particulièrement intéressantes de part leur relative simplicité de fabrication et leur grande sensibilité aux gaz, aux espèces biologiques, etc.

Jusqu'à présent nous avons réalisé des structures sérigraphées à base de couches épaisses libérées du substrat dont les propriétés piézoélectriques, mises en évidence à l'aide d'une caractérisation et d'une modélisation approfondies, peuvent être utilisées pour des applications concrètes. Ces structures à base de PZT en forme de poutre, excitées via l'effet piézoélectrique, offrent une sensibilité potentielle à la résonance du mode de vibration 31-Longitudinale pour la réalisation de dispositifs. En rapport direct avec la fréquence de travail et des résolutions plus importantes en regard des plus hauts facteurs de qualité, la dynamique de résonance des modes 31-Longitudinaux permet d'espérer de meilleures propriétés de détection en milieu gazeux et en milieu liquide, qu'en utilisant les modes en flexion de nos structures.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la pression et de la température sur la stabilité de la résonance 31-Longitudinale. L'influence de ces paramètres extérieurs doit être connue pour mettre en évidence la viabilité de ces dispositifs pour des applications capteurs mais aussi pour ébaucher des critères d'utilisation et d'amélioration.

Afin d'illustrer la validité de nos modèles, nous nous proposons d'étudier un capteur de gaz utilisant une micropoutre piézoélectrique fonctionnalisée à l'aide d'un polymère PEUT (PolyEtherUreThane) pour la détection de toluène. L'adsorption du toluène s'accompagne d'une variation de la masse de polymère qui doit engendrer une variation de résonance de la poutre. Une étude comparative est menée avec le premier et second mode de résonance 31-Longitudinale de la micropoutre.

En milieu liquide les micropoutres résonnantes, fonctionnant en flexion transverse, subissent de nombreuses perturbations mécaniques, avec notamment la grande diminution du facteur de qualité, rendant leur utilisation en tant que capteur problématique. Une étude originale en milieu liquide a été entreprise sur la dynamique des modes 31-Longitudinaux des micropoutres en vue d'applications dans le domaine de la chimie, des biocapteurs, de la microfluidique ou de la chimie haut-débit, etc.

PARTIE I. INFLUENCE DES PARAMETRES EXTERIEURS SUR LA STABILITE DE LA RESONANCE

A. INFLUENCE DE LA PRESSION

Il s'agit d'un pré requis permettant de quantifier l'effet de la pression et de ses variations sur les modes 31-Longitudinaux. Nous avons étudié l'influence de la pression sur la dynamique des deux premiers modes de résonance de la poutre L10x2 (Figure IV. 1). Les fréquences de résonance et les facteurs de qualité issus de ces mesures sont rassemblés dans le tableau IV. 1. Une faible diminution de la fréquence de résonance et du facteur de qualité avec la pression sont observés. Le facteur de qualité est le témoin des pertes globales [105] composées des pertes internes de la micropoutre, indicées **Int**, et des pertes dues au couplage avec le milieu environnant comme les pertes visqueuses, indicées **Fluid**.

$$\frac{1}{Q_{Total}} = \frac{1}{Q_{Int}} + \frac{1}{Q_{Fluid}} \quad (50.)$$

Q_{Fluid} tend vers l'infini lorsque la pression environnante tend vers 0. En supposant Q_{Fluid} proche de l'infini, nous pouvons en déduire les valeurs de $Q_{Int}=450$ et $Q_{Int}=470$ ainsi que les valeurs de $Q_{Fluid}=1575$ et $Q_{Fluid}=2686$ dans l'hélium à pression atmosphérique pour le premier et le second mode respectivement. Par comparaison les structures silicium sont caractérisées par des pertes internes faibles et des facteurs de qualité dans le vide qui peuvent atteindre $10^5 - 10^6$.

Tableau IV. 1 Influence de la pression.

P [hPa]	1 ^{er} Mode		2 nd Mode	
1,5hPa	$f_R=53,720\text{kHz}$	$Q=450$	$f_R=155,320\text{kHz}$	$Q=470$
1017hPa	$f_R=53,640\text{kHz}$	$Q=350$	$f_R=155,175\text{kHz}$	$Q=400$

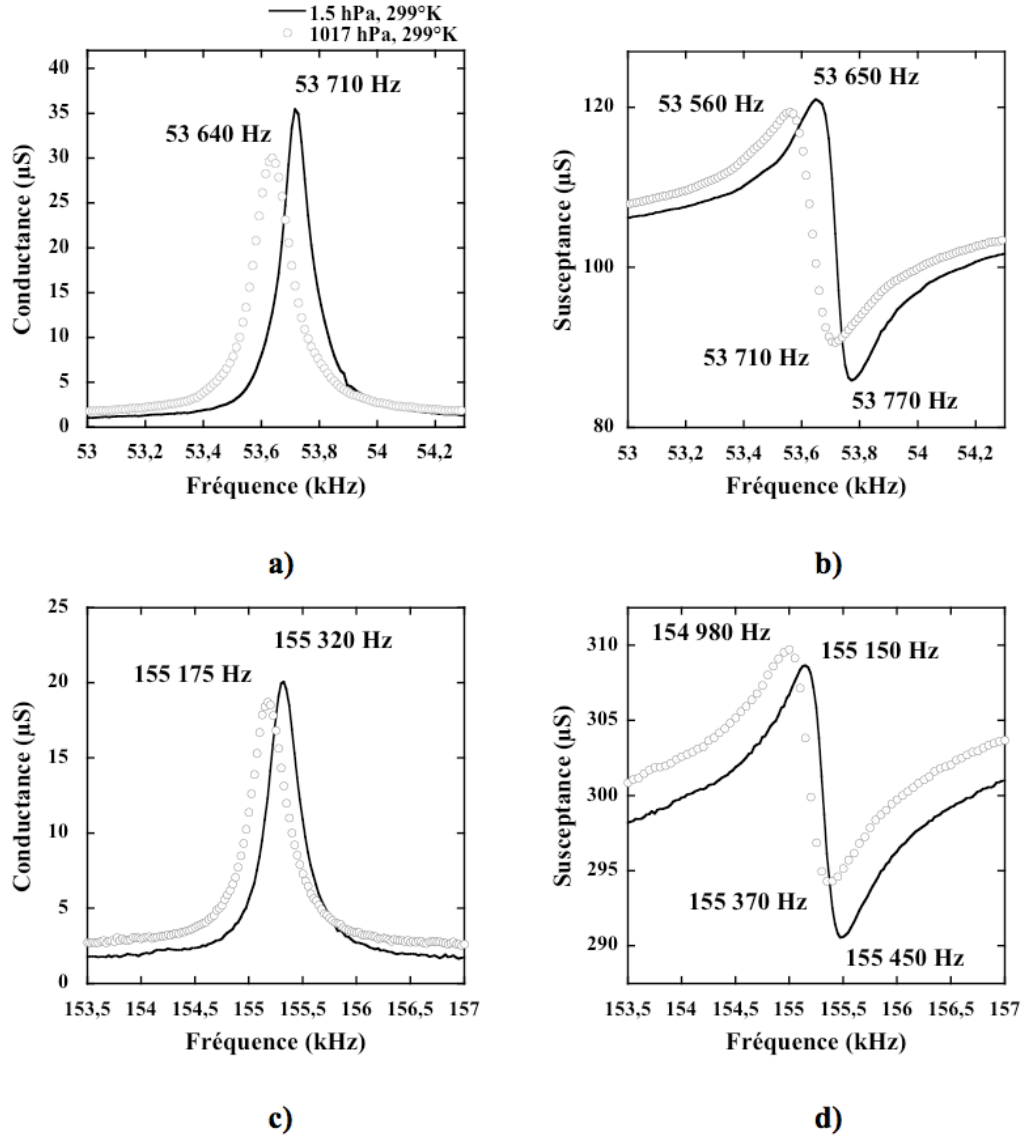


Figure IV. 1 Influence de la pression sur (a) et (b) la conductance et la susceptance du 1^{er} mode ; et sur (c) et (d) la conductance et la susceptance du 2nd mode.

B. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Cette étude a été effectuée sur l'échantillon L10x2 qui a été placé dans une enceinte sous atmosphère hélium. La figure IV. 2 montre une variation proportionnelle de la fréquence avec la température, -7,7Hz/K et -22Hz/K respectivement pour les premiers et second modes de résonance.

Par ailleurs, nous pouvons exprimer les fréquences de résonance selon l'expression suivante pour laquelle h_{Au} est l'épaisseur des deux électrodes :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4} \sqrt{\frac{h_{Pz26} b_{Pz26} E_{Pz26} + h_{Au} b_{Au} E_{Au}}{L m_{poutre}}} \quad (51.)$$

avec n qui prend la valeur 0 pour le mode fondamental et 1 pour le second harmonique. Lorsque la température varie, les dimensions et les modules de Young de chacune des couches sont modifiés.

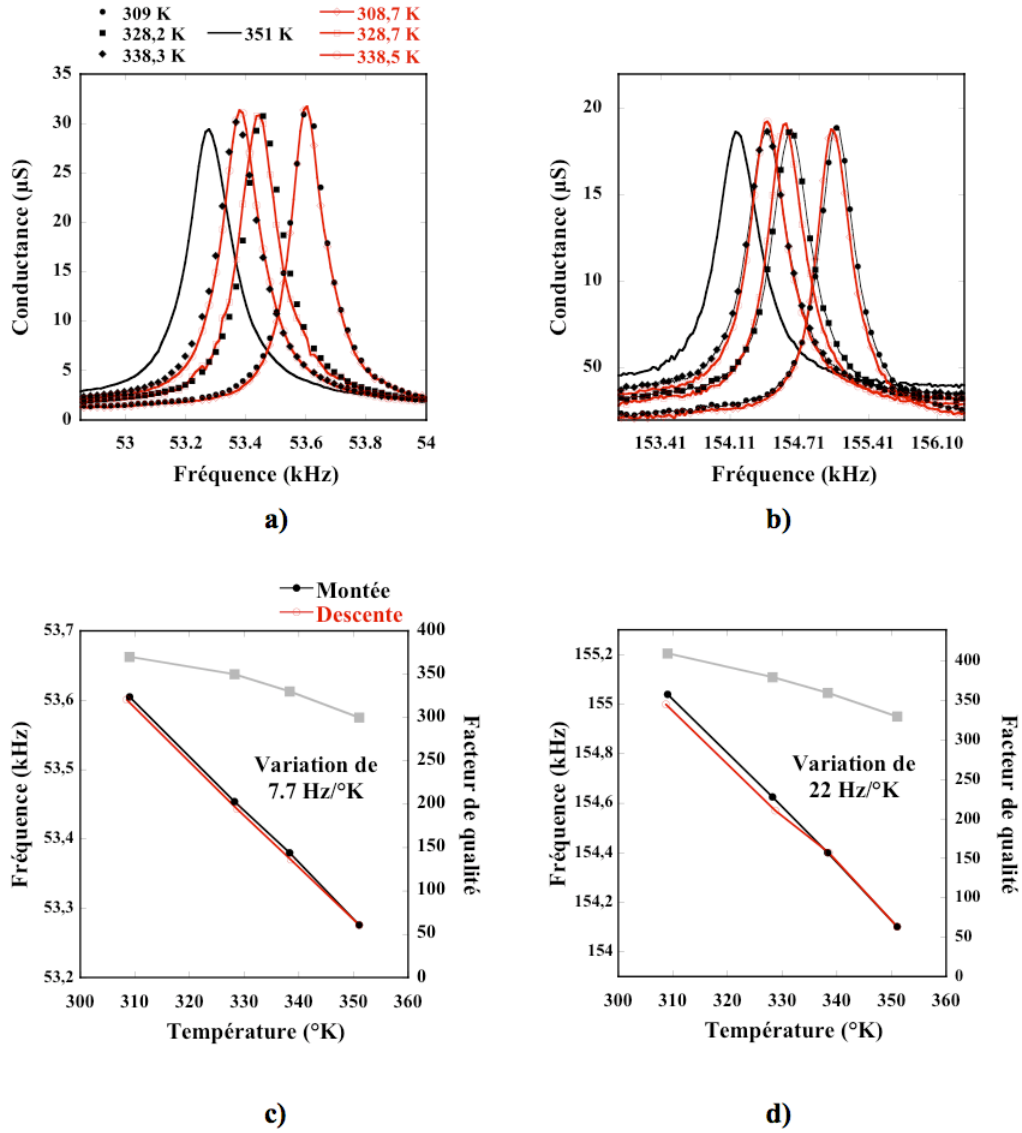


Figure IV. 2 Mesure de la conductance en fonction de la température pour L10x2 placé sous hélium.

$$L(T) = L + \left[\frac{h_{Pz26}\alpha_{Pz26} + h_{Au}\alpha_{Au}}{h_{Pz26} + h_{Au}} \right] L \Delta T$$

$$b_{Pz26,Au}(T) = b_{Pz26,Au} + \alpha_{Pz26,Au} b_{Pz26,Au} \Delta T \quad (52.)$$

$$h_{Pz26,Au}(T) = h_{Pz26,Au} + \alpha_{Pz26,Au} h_{Pz26,Au} \Delta T$$

$$E_{Pz26,Au}(T) = E_{Pz26,Au} + \frac{\Delta E_{Pz26,Au}}{\Delta T} \Delta T \quad (53.)$$

Les relations 53 et 54 définissent la dépendance en température des paramètres dimensionnels

en fonction des coefficients d'expansion thermique, et des paramètres élastiques, fonction de $\frac{\Delta E_{Pz26,Au}}{\Delta T}$. Elles permettent aussi de tenir compte des variations de température pour les fréquences de résonance des modes 31-Longitudinaux. L'expression de la différentielle de $f_{31}^{(n)}$ avec la température est complexe et son développement limité au premier ordre est en notation contractée :

$$\frac{df_{31}^{(n)}}{dT} = \frac{f_{31}^{(n)}}{2} \cdot \sum_{(i,j)} \frac{\left(h_i^2 + h_i h_j\right) \frac{\Delta E_i}{\Delta T} + \left(h_i^2 + 2h_i h_j\right) E_i \alpha_i - h_i h_j E_i \alpha_j}{\left(h_i^2 + h_i h_j\right) E_i} \quad (54.)$$

où i signifie $Pz26$ et j signifie Au .

A partir de la connaissance structurale de L10x2 acquise au chapitre précédent et de la connaissance des paramètres thermoélastiques de l'or ($\alpha_{Au}=14,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et $\Delta E_{Au}/\Delta T = -24 \cdot 10^6 \text{ GPa} \cdot K^{-1}$), l'équation 54 peut s'écrire :

$$\frac{df_{31}^{(n)}}{dT} = f_{31}^{(n)} \left[19041 \cdot \alpha_{Pz26} + 6,7 \cdot 10^{-7} \frac{\Delta E_{Pz26}}{\Delta T} - 2,6 \right] \quad (55.)$$

Les variations mesurées pour le second mode sont environ 3 fois plus élevées que celles obtenues pour le premier mode (Figure IV. 2). Ce rapport des variations fréquentielles entre le second et le premier mode est équivalent au rapport des fréquences de résonance entre le second et le premier modes, en accord avec l'équation 54. A partir de ces variations, de l'expression 55 et de l'estimation de $\alpha_{Pz26} \sim 4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [71], on en déduit le coefficient $\Delta E_{Pz26}/\Delta T = -7,6 \text{ MPa} \cdot K^{-1}$.

Les figures IV. 2-(a et b) montrent également la diminution du facteur de qualité $Q=370$ à $Q=300$ pour le premier mode et $Q=410$ à $Q=330$ pour le second. De plus il est intéressant de noter pour chacun des modes, un facteur de qualité plus élevé sous hélium que pour les résonances étudiées sous air dans le chapitre précédent. En rapport avec une densité plus faible pour l'hélium, le facteur de qualité de la poutre augmente sensiblement de $Q=300$ à $Q=370$ dans l'hélium sans que la fréquence de résonance soit notablement influencée. Le facteur de qualité permettant de mesurer efficacement les pertes visqueuses, sa diminution ($\sim 19\%$) lorsque la température augmente est due à l'augmentation des pertes internes au sein du matériau.

Finalement, la variation de fréquence de résonance étant linéaire et réversible, nous pouvons envisager de réaliser une détection différentielle permettant de décorrélérer les effets de masse et les effets thermiques en compensant les variations dues à la température à l'aide d'une structure témoin.

PARTIE II. REALISATION D'UN CAPTEUR DE GAZ

Après avoir étudié l'influence de l'environnement sur la fréquence de résonance et montré qu'elle n'était pas incompatible avec la réalisation de capteurs, nous allons voir comment il est possible de transformer nos microleviers en structure sensible aux espèces gazeuses. Une des méthodes consiste à fonctionnaliser la surface de la poutre avec un dépôt de polymère [106].

A. FONCTIONNALISATION DES MICROPOUTRES : DEPOT DE PEUT PAR PULVERISATION

Le principe d'un capteur résonant réside sur la mesure de la perturbation de la fréquence de résonance mécanique qui dépend de la masse de la structure. La conversion de notre structure en capteur chimique capable de détecter des molécules spécifiques s'effectue par dépôt d'une couche sensible.

1. Principe et protocole

Afin de fonctionnaliser notre poutre, nous avons déposé une couche de polymère par pulvérisation ou « spray ». Cette technique permet de réaliser progressivement des dépôts uniformes sur la totalité de la surface supérieure. Le polymère est initialement dissout dans un solvant adapté afin d'obtenir une solution fluide et vaporisable, typiquement pour de faibles concentrations en polymère (~qq%). La pulvérisation permet de déposer en plusieurs étapes en surface une fine pellicule de mélange solvant/polymère. Pour augmenter l'épaisseur de la couche, on répète l'opération de pulvérisation après une évaporation intermédiaire.

L'équipement utilisé est une valve de la série 780S de chez EFD, pour laquelle plusieurs paramètres de débit et de pression sont réglables afin d'ajuster la quantité de solution vaporisée et d'adapter la taille des gouttelettes. La figure IV. 3 montre le dispositif complet dans son enceinte de confinement :

- en 1, le réglage de la pression de poussée,
- en 2, la seringue contenant le mélange polymère/solvant,
- en 3, le contrôleur pour ajuster la durée et la pression de pulvérisation,
- en 4, la valve,
- en 5, une micropoutre câblée.

Le protocole de dépôt est relativement simple. Il consiste à mettre le polymère en solution dans un solvant adapté. Parmi les polymères disponibles commercialement et caractérisés vis-à-vis de leurs affinités avec le toluène, nous avons choisi le polymère qui possédait le plus d'affinité avec ce gaz. Pour quantifier cette affinité, le coefficient de partage K est introduit :

$$\rho_{CS}(C_g) = \rho_{CS} + KC_g \quad (56.)$$

où ρ_{CS} est la masse volumique de la couche sensible, C_g est la concentration de gaz à détecter, $K=1610$ pour le couple PEUT/toluène [107]. Plus K est grand plus le polymère s'alourdit en présence d'un gaz donné. La masse volumique du PEUT est de $1,04\text{g.cm}^{-3}$.

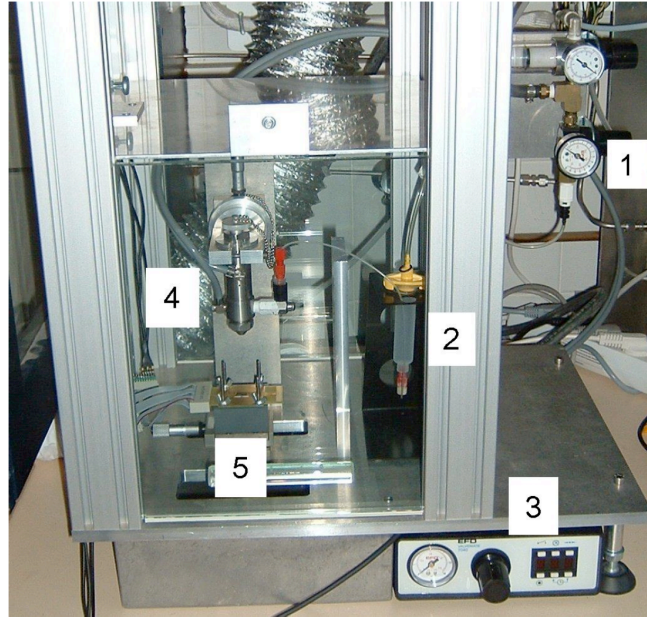


Figure IV. 3 Banc de pulvérisation

2. Fonctionnalisation du levier L8x3

Préalablement, nous avons réalisé une calibration de l'appareil à l'aide d'une micropoutre silicium aux propriétés bien établies qui permet de déterminer l'épaisseur déposée à chaque spray, soit 250nm. On peut voir sur le levier L8x3 (figure IV. 4) l'évolution de la conductance et de la susceptance du 1^{er} et 2nd modes en fonction de l'épaisseur de PEUT déposée. Pour une épaisseur de polymère de 25 μm , nous observons une diminution de 500Hz et 1400Hz respectivement pour le 1^{er} et le 2nd mode de la fréquence de résonance.

Le tableau IV. 2 regroupe les données concernant l'ajout de masse avec m_{CS} la masse de polymère et h_{CS} l'épaisseur de la couche de polymère. Nous pouvons voir que l'ajout de masse modifie la fréquence de résonance ($\Delta f_{31,R}^{(n)} < 1\%$) et le facteur de qualité ($\Delta Q = 10\%$). Comme cela a déjà été observé sur des poutres silicium recouvertes de polymères [108], le polymère n'introduit pas de pertes visqueuses très importantes. Ceci ne semble pas être un handicap important pour le facteur de qualité et par conséquent vis à vis de la sensibilité de détection. Comme nous le verrons plus tard, l'augmentation de l'épaisseur de polymère, qui s'accompagne cependant d'une légère diminution du facteur de qualité de la résonance, permet de piéger plus de gaz et donc d'augmenter la sensibilité du capteur.

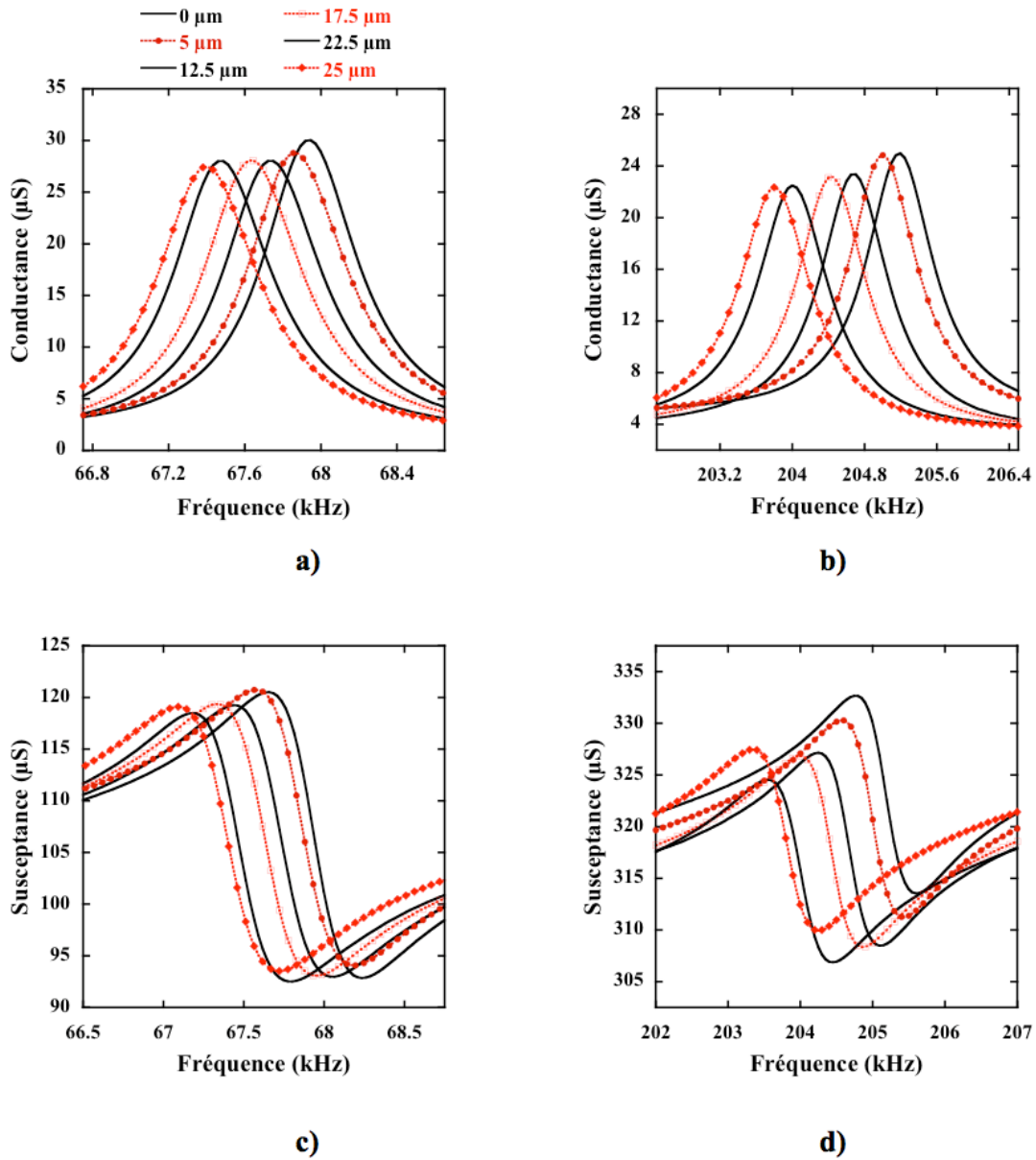
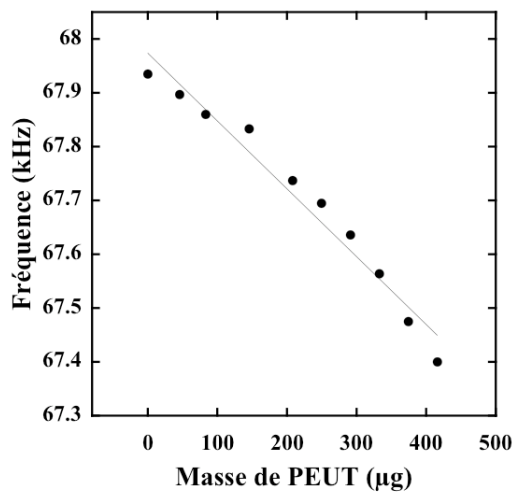


Figure IV. 4 Evolution de la conductance (a et b) et de la susceptance (c et d) du 1^{er} et 2nd modes en fonction de l'épaisseur de PEUT.

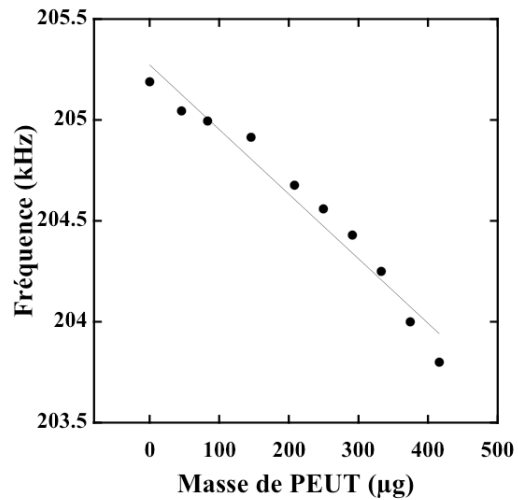
Le polymère induit des pertes caractérisées par le paramètre Q_{visco} qui est le facteur de qualité viscoélastique. Le calcul est simple et consiste simplement à généraliser l'équation 50 en tenant compte des pertes viscoélastiques de la couche polymère. L'augmentation des pertes viscoélastiques avec l'épaisseur de polymère ne diminue pas de manière significative le facteur de qualité et donc, les aptitudes pour la détection. Nous avons reporté sur la figure IV. 5 l'évolution de la fréquence en fonction de la masse ajoutée et la courbe de régression pour chacun des modes.

Tableau IV. 2 Evolution de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en fonction de la masse ajoutée de polymère sur le 1^{er} et le 2nd modes

h_{CS} [μm]	m_{CS} [μg]	1 ^{er} Mode		2 nd Mode	
0	0	$f_R=67,935$ kHz	$Q=117$	$f_R=205,190$ kHz	$Q=244$
5	83	$f_R=67,860$ kHz	$Q=113, Q_{Visco}=3300$	$f_R=204,995$ kHz	$Q=238, Q_{Visco}=9700$
12,5	208	$f_R=67,737$ kHz	$Q=111, Q_{Visco}=2100$	$f_R=204,677$ kHz	$Q=238, Q_{Visco}=9700$
17,5	291	$f_R=67,636$ kHz	$Q=109, Q_{Visco}=1600$	$f_R=204,430$ kHz	$Q=235, Q_{Visco}=6370$
22,5	374	$f_R=67,475$ kHz	$Q=108, Q_{Visco}=1400$	$f_R=204,000$ kHz	$Q=227, Q_{Visco}=3250$
25	416	$f_R=67,400$ kHz	$Q=107, Q_{Visco}=1250$	$f_R=203,800$ kHz	$Q=226, Q_{Visco}=3000$



a)



b)

Figure IV. 5 Variation de la fréquence de résonance en fonction de la masse de polymère ajouté pour le (a) 1^{er} mode et pour le (b) 2nd mode.

Leurs sensibilités expérimentales en fonction de la masse de PEUT sont

$$\left| \frac{\Delta f_{31}^{(1)}}{\Delta m} \right| = 1,26 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \quad \text{pour le premier mode et} \quad \left| \frac{\Delta f_{31}^{(2)}}{\Delta m} \right| = 3,34 \text{ Hz } \mu\text{g}^{-1} \quad \text{pour}$$

le second mode sont en bon accord avec les valeurs calculées.

En adaptant les équations établies dans le chapitre précédent, nous pouvons rendre compte de l'ajout de polymère PEUT. En fonction des caractéristiques de la micropoutre indiquée **Poutre** et des caractéristiques du polymère indicées **PEUT**, l'équation des modes 31-Longitudinaux devient :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{h_{Poutre} E_{Poutre} + h_{PEUT} E_{PEUT}^{(n)}}{h_{Poutre} \rho_{Poutre} + h_{PEUT} \rho_{PEUT}}} \quad (57.)$$

avec $E_{Poutre} = \frac{h_{Pz26} E_{Pz26} + 2h_{Au} E_{Au}}{h_{Poutre}}$ et $\rho_{Poutre} = \frac{h_{Pz26} \rho_{Pz26} + 2h_{Au} \rho_{Au}}{h_{Poutre}}$ où $h_{Poutre} = h_{Au} + 2h_{Au}$.

La résolution de l'équation 57 pour les deux modes de résonance permet de déterminer les valeurs du module de Young de la couche de polymère, respectivement 2,61GPa et 2,93GPa à 65kHz et à 205kHz. En accord avec les tendances observées, le module de Young augmente légèrement lorsque la fréquence est triplée. Cette modification fausse la valeur du rapport expérimental voisin de 2,65 entre les sensibilités du 1^{er} mode et du 2nd mode alors que le rapport théorique est voisin de 3.

Connaissant l'épaisseur et la densité de PEUT, il est facile de calculer la sensibilité du 1^{er} mode et du 2nd mode de résonance 31-Longitudinaux lorsque la contribution élastique du PEUT est négligée ($E_{PEUT} \sim 0$). Le rapport des sensibilités $2,83\text{Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ et $8,55\text{Hz} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ est alors voisin de 3. Malgré la légère augmentation du module de Young du PEUT, le second mode reste toutefois plus sensible à l'ajout de masse et semble plus prometteuse pour de la détection.

B. DETECTION DE TOLUENE

1. Mesures

Après avoir fonctionnalisé le microlevier, l'influence du toluène sur la fréquence de résonance des modes 31-Longitudinaux est étudiée. Le couple PEUT/toluène a déjà fait l'objet de nombreuses études et il a été montré que l'absorption n'influencait pas de manière significative le module de Young du PEUT [109].

La relation 56 exprime la masse volumique du polymère en fonction de la concentration d'un gaz. Le coefficient de partage K est défini en fonction de la concentration de gaz contenue dans la couche sensible et la concentration de gaz dans le fluide environnant la couche sensible.

En tenant compte de la relation 56, l'équation 57 devient :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{h_{Poutre} E_{Poutre} + h_{PEUT} E_{PEUT}^{(n)}}{h_{Poutre} \rho_{Poutre} + h_{PEUT} [\rho_{PEUT} + K C_g]}} \quad (58.)$$

où C_g représente la concentration en toluène dans le fluide environnant.

Les mesures sont effectuées avec un générateur de vapeur permettant d'obtenir des concentrations en toluène comprises de 0 à 3500mg.m⁻³, soit entre 0 et 852ppm dans l'azote. Pour actionner les poutres fonctionnalisées et détecter l'influence du gaz sur les modes de résonance, nous utilisons un impédancemètre HP4194A (Agilent). Le protocole expérimental suivi est élaboré sur des cycles de concentrations différentes comme on peut le voir dans le tableau IV. 3. Afin de suivre les variations fréquentielles, chaque palier de mesure est maintenu durant quinze minutes et nous intercalons une mesure de référence en l'absence de toluène entre chaque changement de palier.

Tableau IV. 3 Cycle de mesure permettant de compenser les dérives de la ligne de base

Temps [min]	0	15	30	45	60	75	90	105	120
Débit [ppm]	0	852	0	608	0	365	0	30	0

Comme espéré, la concentration en toluène dans la cellule de mesure influence la fréquence de résonance. La figure IV. 6 représente la valeur absolue de la variation linéaire de la fréquence de résonance pour les deux modes de résonance en fonction de la concentration de toluène. Cette variation présente un profil linéaire pour les deux modes de résonance.

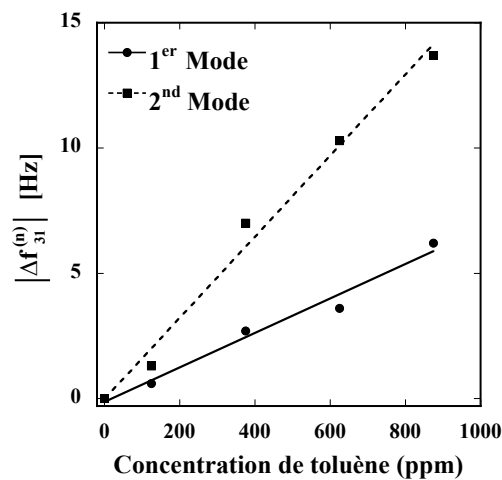


Figure IV. 6 Variation de la fréquence de résonance du 1^{er} et du 2nd modes en fonction de la concentration en toluène.

A partir de l'équation 58, nous en déduisons la sensibilité théorique des modes 31-Longitudinaux vis à vis de la concentration C_g en négligeant l'influence du gaz sur la raideur de la couche de polymère.

$$S_{C_g} = \left| \frac{df_{31}^{(n)}}{dC_g} \right| = \frac{f_{31}^{(n)}}{2} \frac{h_{PEUT} K}{h_{Poutre} E_{Poutre} + h_{PEUT} \rho_{PEUT}} \quad (59.)$$

valable lorsque $K C_g \ll \rho_{PEUT}$.

D'après la relation 59, la sensibilité est d'autant plus grande que $f_{31}^{(n)}$ est élevée. Cette observation corrobore les résultats expérimentaux puisque la variation de fréquence est plus élevée pour le 2nd mode. Par contre la variation relative pour chaque mode est presque identique.

Les valeurs des sensibilités théoriques, calculées avec un coefficient de partage de 1610 et des sensibilités expérimentales de chacun des modes étudiés sont reportées dans le tableau IV. 4. Alors que les valeurs théoriques et expérimentales sont proches pour le premier ordre, elles diffèrent de l'ordre de 20% pour le second ordre. Cet écart est tout de même faible compte tenu de la simplicité du modèle employé. Les tendances sont conservées avec un second mode plus de deux fois plus sensible que le premier mode et une résonance dont le facteur de qualité est plus de deux fois plus élevé, augmentant potentiellement la précision des mesures.

Si l'on se place sur une fenêtre étroite autour de la résonance, l'impédancemètre permet de mesurer des variations très faibles et donc d'avoir des résolutions très basses sur la mesure de la fréquence.

Dans notre cas, nous avons estimé qu'il était possible de réaliser des mesures précises à 0,1Hz. Cette valeur dépend de plusieurs paramètres tels que la résolution intrinsèque de l'appareil, la finesse de la fréquence de résonance et le bruit de mesure. En tenant compte de cette variation de la fréquence minimale mesurable, les sensibilités mesurées précédemment permettent d'estimer une limite de détection de notre structure de 14ppm et 5ppm de toluène respectivement pour le 1^{er} mode et pour le 2nd mode.

2. Améliorations

Les connaissances accumulées au fil des pages permettent d'établir des lois comportementales. Outre le fait d'augmenter les caractéristiques intrinsèques de nos microleviers (du matériau piézoélectrique, de l'encastrement, etc.), les caractéristiques géométriques sont très importantes. Pour accroître la sensibilité des microleviers, l'épaisseur de polymère doit être maximisée sans trop augmenter les pertes d'origine viscoélastiques

Tableau IV. 4 Comparaison entre les sensibilités expérimentales et théoriques.

Sensibilité du 1 ^{er} Mode [Hz.ppm ⁻¹]		Sensibilité du 2 nd Mode [Hz.ppm ⁻¹]	
Mesurée	Théorique	Mesurée	Théorique
0,007276	0,007166	0,016800	0,021700

Ensuite, on peut envisager d'utiliser des structures ayant des modes de résonance 31-Longitudinale plus élevées soit en diminuant la longueur des dispositifs, soit en travaillant sur des modes 31-Longitudinaux d'ordre élevés, soit en augmentant significativement la rigidité de la structure (module de Young). Finalement, la sensibilité ne dépend pas de la surface de polymère et il n'est donc pas limitatif de diminuer les dimensions de la structure.

Concrètement, il est aisé de calculer les sensibilités théoriques de chacune des structures en fonction de l'épaisseur de polymère déposé. Le tableau IV. 5 permet de comparer le rapport sensibilité au toluène et épaisseur de polymère pour chacune des structures.

Pour augmenter la sensibilité il faut augmenter la fréquence de résonance, la structure sera donc d'autant plus sensible que sa longueur est petite. Finalement, la micropoutre la plus sensible est celle possédant la plus petite surface d'échange.

Tableau IV. 5 Sensibilité théorique en fonction de l'épaisseur de PEUT pour les 1^{er} modes de chacune des structures.

μPoutres	L10x2	L8x2	L6x2	L8x3
$SCg/h_{PEUT} \times 10^7$ [Hz.m ² /kg]	70	82	102	72

Le dernier point d'amélioration concerne le dépôt de PEUT et plus particulièrement la zone de recouvrement du levier. En effet, nous avons opté pour un recouvrement total de la surface libérée mais on peut envisager de déposer localement le polymère en bout de poutre par exemple. En première approximation le dépôt localisé permettrait de s'affranchir de la raideur du polymère et les effets d'inertie seraient plus importants. Pour comparer les deux cas, on peut écrire les équations dynamiques des deux systèmes comme suit :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Poutre} + k_{PEUT}}{m_{Poutre}^{eff,n} + m_{PEUT}^{eff,n}}} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{h_{Poutre} E_{Poutre} + h_{PEUT} E_{PEUT}}{h_{Poutre} \rho_{Poutre} + h_{PEUT} \rho_{PEUT}}} \quad (60.)$$

$$f_{31}^{(n)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Poutre}}{m_{Poutre}^{eff,n} + m_{PEUT}}} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{h_{Poutre} E_{Poutre}}{h_{Poutre} \rho_{Poutre} + \frac{\pi^2 (2n-1)^2}{4} h_{PEUT} \rho_{PEUT}}} \quad (61.)$$

L'équation 60 est valable lorsque le polymère est déposé sur l'ensemble de la partie libérée tandis que l'équation 61 est valable pour un dépôt localisé en bout de poutre. De ces deux équations, on en conclut que la sensibilité à l'apport de masse est beaucoup plus grande dans le cas où le dépôt de masse m_{PEUT}^{eff} est localisé en bout de poutre.

PARTIE III. VERS DES APPLICATIONS EN MILIEU LIQUIDE

La détection en milieu liquide revêt un certain nombre d'intérêts et de difficultés, notamment dans le domaine de la biologie, de la chimie haut débit, de la microfluidique, de la microrhéologie, etc. et il existe de nombreux travaux qui traitent de l'interaction entre des micropoutres en régime dynamique et un fluide environnant. Il est important d'étudier le couplage entre les deux systèmes dans le cas des structures sensibles ou bien pour s'en servir directement comme moyen de caractérisation du fluide (densité, propriétés viscoélastique, etc.). Cette dernière stratégie a fait l'objet de nombreuses études comme en atteste le nombre de publications sur le sujet [110,111]. L'influence du fluide sur la dynamique de la structure est très importante pour les vibrations hors plan et se compose majoritairement d'un terme dû aux forces de pression. Pour diminuer l'amortissement lié au fluide sur l'élément vibrant il est possible d'opter pour des structures à déformations planaires tel qu'une structure circulaire en silicium supportée par deux bras [112]. Les forces hydrodynamiques exercées sur l'élément vibrant sont majoritairement dues à la viscosité du fluide.

Concernant les modes 31-Longitudinaux étudiés précédemment, nous pouvons donc espérer générer des couplages structure/fluide moins importants que dans le cas des structures bimorphes, fonctionnant en flexion transverse. De plus, le fait d'avoir une structure réalisée entièrement avec un matériau piézoélectrique permet d'avoir des forces générées importantes même dans le cas où les forces dissipatives sont conséquentes [13].

Habituellement les détections opérées par des micropoutres résonantes ne sont pas effectuées in situ et se scindent en deux étapes de mesure : la fixation des analytes puis le séchage du dispositif. Cet exemple expose les difficultés rencontrées en milieu visqueux.

A. COUPLAGE FLUIDE/MODE 31-LONGITUDINAL

Il est possible de calculer la force hydrodynamique du fluide environnant pour des déformations en élongation de la poutre. Quand une micropoutre vibre dans un milieu visqueux (gaz ou fluide), le milieu engendre une résistance au mouvement. Cette résistance sur la structure implique

une force d'inertie, proportionnelle à l'accélération de la structure, et une force dissipative qui est proportionnelle à la vitesse de la micropoutre. Ces couplages influencent directement la réponse dynamique de la structure et donc, la fréquence de résonance. La figure IV. 7 montre un schéma de principe permettant de voir quels sont les points clefs du problème. Les forces s'appliquant sur l'épaisseur de l'élément sont négligées dans le problème puisque l'épaisseur est très faible comparée à la largeur.

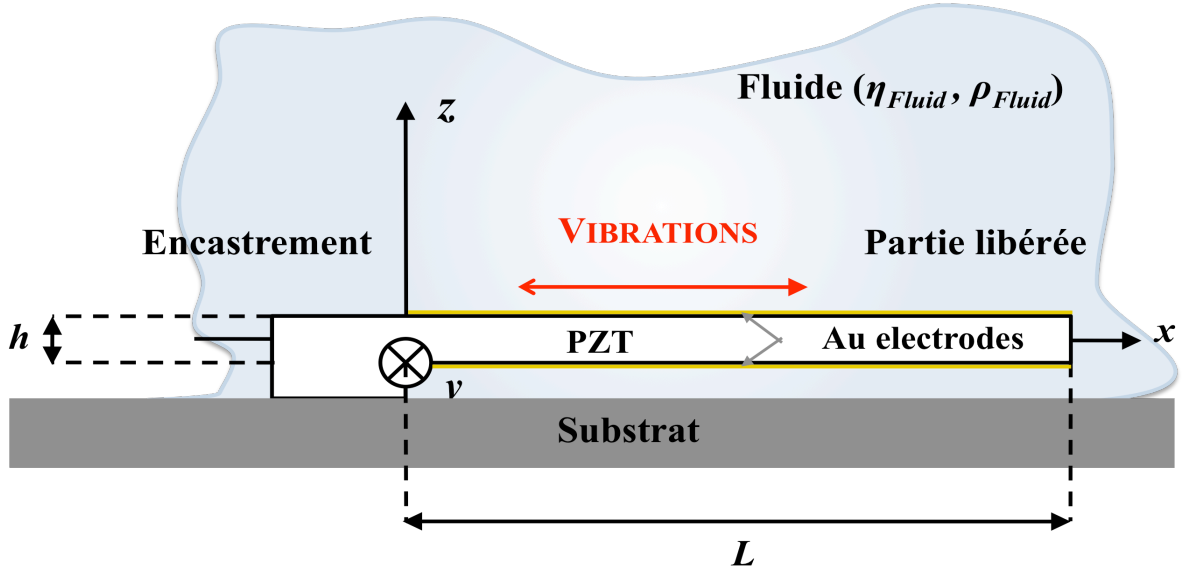


Figure IV. 7 Schéma de principe concernant le couplage entre une poutre de section très fine en mode 31-Longitudinal (selon Ox) et le fluide environnant.

Pour comprendre l'interaction structure/fluide, il est nécessaire de bien connaître la dynamique du mode de résonance. Comme on a pu le vérifier expérimentalement et numériquement, les déplacements hors-plan (composante selon z) pour le mode considéré sont faibles comparés aux déplacements longitudinaux (composante selon x). Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats de simulation pour le mode 31-Longitudinal. Ces simulations ont été réalisées à la fréquence de résonance, 65120Hz, sur la structure L8x2. En accord avec les modèles mécaniques sur les vibrations en élancement, l'élancement est de la forme suivante :

$$\Delta x_{31}^{(n)}(x, t) = l \sin\left(\frac{\lambda_{31}^{(n)} x}{L}\right) e^{i\omega t} \quad \text{où } 0 < x < L \quad (62.)$$

$$\vec{v}_{31}^{(n)}(x, t) = j\omega l \sin\left(\frac{\lambda_{31}^{(n)} x}{L}\right) e^{j\omega t} \vec{e}_x = \frac{1}{2} \omega l \left(e^{\frac{j(\lambda_{31}^{(n)})x}{L}} - e^{-\frac{j(\lambda_{31}^{(n)})x}{L}} \right) e^{j\omega t} \vec{e}_x \quad (63.)$$

où l'équation 63 est la vitesse des face supérieures et inférieures de la poutre en x et à l'instant t .

1. Equation dynamique du fluide

Pour connaître l'influence du fluide sur l'élément piézoélectrique, il est nécessaire de connaître la dynamique du fluide en contact avec la structure. L'équation générale du mouvement d'un fluide s'écrit en faisant le bilan des forces sur un élément du fluide. Pour un fluide Newtonien, l'équation du mouvement est appelée **équation de Navier Stokes** et s'écrit selon la forme suivante [113] :

$$\rho_{Fluid} \frac{D\vec{v}_{Fluid}}{Dt} = \rho_{Fluid} \vec{f}_{Ext} - \text{grad}(P) + \eta_{Fluid} \Delta \vec{v}_{Fluid} \quad (64.)$$

où $\frac{D\vec{v}_{Fluid}}{Dt}$ est la dérivée particulaire de la vitesse du fluide v_{Fluid} , égale à

$\frac{\partial \vec{v}_{Fluid}}{\partial t} + (\vec{v}_{Fluid} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}_{Fluid}$. L'équation de Navier-Stokes devient :

$$\rho_{Fluid} \frac{\partial \vec{v}_{Fluid}}{\partial t} + \rho_{Fluid} (\vec{v}_{Fluid} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}_{Fluid} = \rho_{Fluid} \vec{f}_{Ext} - \text{grad}(P) + \eta_{Fluid} \Delta \vec{v}_{Fluid} \quad (65.)$$

Le terme d'inertie de convection $\rho_{Fluid} (\vec{v}_{Fluid} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}_{Fluid}$ est dû au transport de quantité de mouvement par l'écoulement et peut se réécrire :

$$\rho_{Fluid} (\vec{v}_{Fluid} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}_{Fluid} = \rho_{Fluid} \vec{\nabla} \cdot \frac{(\vec{v}_{Fluid})^2}{2} + 2\rho_{Fluid} \vec{\Omega} \wedge \vec{v}_{Fluid} \quad \text{où} \quad \vec{\Omega} = \frac{1}{2} \vec{\nabla} \wedge \vec{v}_{Fluid} \quad (66.)$$

Signification des termes contenus dans l'équation de Navier Stokes :

- $\rho_{Fluid} \frac{\partial \vec{v}_{Fluid}}{\partial t}$: terme d'inertie instationnaire
- $\rho_{Fluid} \vec{\nabla} \cdot \frac{(\vec{v}_{Fluid})^2}{2}$: terme de variation de l'énergie cinétique dans l'espace
- $\vec{\Omega}$: terme appelé « vecteur tourbillon » qui quantifie la vorticité du champ vitesse
- $\rho_{Fluid} \vec{f}_{Ext}$: force extérieure appliquée
- $\text{grad}(P)$: terme dû au champ de pression
- $\eta_{Fluid} \Delta \vec{v}_{Fluid}$: terme dû à la viscosité dynamique.

A partir des considérations géométriques des poutres utilisées et de l'hypothèse des faibles oscillations $b \gg \Delta u_{max}$, on peut négliger les effets inertiels et les effets de gravité face aux effets d'instationnarité. L'équation de Navier-Stokes devient grâce aux considérations précédentes et en

l'absence de forces extérieures:

$$\rho_{Fluid} \frac{\partial \vec{v}_{Fluid}}{\partial t} = -\text{grad}(P) + \eta_{Fluid} \Delta \vec{v}_{Fluid} \quad (67.)$$

La cinématique de la mésoparticule fluide s'exprime seulement en fonction du gradient de pression et du terme dissipatif dû à la viscosité η_{Fluid} .

L'équation 67 traduit le comportement du fluide au voisinage de la micropoutre. Lorsque la poutre est mise en résonance 31-Longitudinale, le déplacement et la vitesse ont une composante uniquement selon l'axe 1 (axe x). Le couplage hydrodynamique entre le fluide et la poutre est selon l'axe 1 car la vorticité est négligeable. De plus, le champ de pression est constant puisque les déplacements de la poutre sont négligeables selon z . Finalement $-\text{grad}(P) = \vec{0}$ et l'équation 18 devient :

$$\rho_{Fluid} \frac{\partial v_{Fluid,x}}{\partial t} = \eta_{Fluid} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) v_{Fluid,x} \quad (68.)$$

2. Résolution du champ de vitesse du fluide

a) Solution générale

La vitesse du fluide ne dépend que des variables x et z car selon y le profil de vitesse est uniforme. On peut écrire $v_{Fluid,x}$:

$$v_{Fluid,x} = f(x, z) e^{j\omega t} \quad (69.)$$

En injectant l'expression de $v_{Fluid,x}$ dans l'expression 68 :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [f(x, z)] + \frac{\partial^2}{\partial z^2} [f(x, z)] - j \frac{\omega \rho_{Fluid}}{\eta_{Fluid}} f(x, z) = 0 \quad (70.)$$

L'expression 70 peut être résolue de manière générale :

$$\begin{aligned} f(x, z) = & K_1 \left[K_3 e^{\sqrt{C}x} + K_4 e^{-\sqrt{C}x} \right] e^{-\sqrt{-C + j \frac{\omega \rho_{Fluid}}{\eta_{Fluid}}}} z \\ & + K_2 \left[K_5 e^{\sqrt{C}x} + K_6 e^{-\sqrt{C}x} \right] e^{\sqrt{-C + j \frac{\omega \rho_{Fluid}}{\eta_{Fluid}}}} z \end{aligned} \quad (71.)$$

b) Solution particulière pour la face supérieure ($z > 0$)

L'expression 71 doit satisfaire les conditions physiques du système.

- Lorsque z tend vers l'infini la vitesse du fluide doit être nulle, K_2 **doit être nul**
- Les conditions de non glissement du fluide sur la poutre permettent d'écrire que pour z égal à 0,

$$\boxed{v_{31}^{(n)}(x, t) = v_{Fluid, x}(x, z = 0, t)} \quad (72.)$$

L'équation 23 permet de déterminer par identification les paramètres K_1 , K_3 , K_4 et C .

La solution satisfaisant les conditions aux limites dans le demi-espace $z > 0$ est :

$$v_{Fluid, x}(x, z > 0, t) = j\omega l \sin\left(\frac{(\lambda_{31}^{(n)})x}{L}\right) \exp\left(\begin{matrix} -\sqrt{\frac{\sqrt{(\lambda_{31}^{(n)})^4 \eta_{Fluid}^2 + \omega^2 \rho_{Fluid}^2 L^4} + (\lambda_{31}^{(n)})^2 \eta_{Fluid}}{2\eta_{Fluid} L^2}} z \\ -j\sqrt{\frac{\sqrt{(\lambda_{31}^{(n)})^4 \eta_{Fluid}^2 + \omega^2 \rho_{Fluid}^2 L^4} - (\lambda_{31}^{(n)})^2 \eta_{Fluid}}{2\eta_{Fluid} L^2}} z \end{matrix}\right) \quad (73.)$$

Dans le demi-espace $z < 0$, l'expression est identique à la différence près du signe dans l'exponentielle.

c) Détermination de la force hydrodynamique linéique

Le calcul de la force hydrodynamique est une étape nécessaire pour comprendre l'influence du fluide sur les modes 31-Longitudinaux. Cette force est calculée sur une section de la poutre d'épaisseur infinitésimale dx .

$$\vec{F}_{linéique} = 2 \left[\int_0^b \eta_{Fluid} \frac{d}{dz} v_{Fluid, x}(x, z > 0, t) \Big|_{z=0} dy \right] \vec{e}_x \quad (74.)$$

L'expression de la force linéique est multipliées par 2 pour prendre en compte les deux faces. En injectant l'expression 73 dans l'intégrale 74, la force linéique hydrodynamique est entièrement résolue :

$$\vec{F}_{linéique} = \left(-j\omega g_1 + \omega^2 g_2 \right) \Delta x_{31}^{(n)}(x, t) \vec{e}_x \quad (75.)$$

où g_1 et g_2 sont les paramètres hydrodynamiques représentant respectivement les forces dissipatives

visqueuses et les forces d'inertie. Le premier est en $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ tandis que le second est en kg.m^{-1} .

$$g_1 = \sqrt{21 \sqrt{\frac{(\lambda_{31}^{(n)})^4 \eta_{Fluid}^6}{L^4} + \omega^2 \rho_{Fluid}^2 \eta_{Fluid}^4} + 2 \frac{(\lambda_{31}^{(n)})^2 \eta_{Fluid}^3}{L^2}} b \quad (76.)$$

$$g_2 = \sqrt{21 \sqrt{\frac{(\lambda_{31}^{(n)})^4 \eta_{Fluid}^6}{L^4} + \omega^2 \rho_{Fluid}^2 \eta_{Fluid}^4} - 2 \frac{(\lambda_{31}^{(n)})^2 \eta_{Fluid}^3}{L^2}} \frac{b}{\omega} \quad (77.)$$

La force linéique sur chaque section de poutre dépend de x et de t . Il est intéressant de voir que g_1 et g_2 sont des constantes dont la valeur augmente.

d) *Influence du fluide sur la fréquence et le facteur de qualité des modes
31-Longitudinaux*

Pour une section de la poutre, le second principe de la dynamique de Newton s'écrit :

$$m_l \frac{\partial^2 (\Delta x_{31}^{(n)})}{\partial t^2} dx = \frac{\partial}{\partial x} \left(E_{Poutre} S_{Poutre} \frac{\partial (\Delta x_{31}^{(n)})}{\partial x} \right) dx - g_1 \frac{\partial (\Delta x_{31}^{(n)})}{\partial t} dx - g_2 \frac{\partial^2 (\Delta x_{31}^{(n)})}{\partial t^2} dx \quad (78.)$$

où m_l est la masse linéique de la poutre.

De l'équation 78, on en déduit la fréquence de résonance dans le vide ($g_1=0$ et $g_2=0$).

$$f_{31,vide}^{(n)} = \frac{\lambda_{31}^{(n)}}{2\pi L} \sqrt{\frac{E_{Poutre}}{\rho_{Poutre}}} \quad (79.)$$

En présence du fluide, la fréquence de résonance est modifiée par rapport à la fréquence de résonance obtenue dans le vide et les pertes engendrées dépendent des fonctions hydrodynamiques :

$$f_{31,Fluid}^{(n)} = f_{31,vide}^{(n)} \frac{1}{\sqrt{1 + g_2 / m_l}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q_{Fluid}^2}} \quad \text{et} \quad Q_{Fluid} = 2\pi \frac{\sqrt{1 + g_2 / m_l}}{g_1 / m_l} f_{31,vide}^{(n)} \quad (80.)$$

où les paramètres g_1 et g_2 sont calculés à la fréquence $f_{31,Fluid}^{(n)}$.

Il reste maintenant à vérifier la validité de notre modèle en le confrontant avec les résultats expérimentaux.

e) *Estimations de la valeur des fréquences 31-Longitudinales dans le vide*

Comme nous avons pu le voir, la valeur de la fréquence 31-Longitudinale dans le vide est très importante pour pouvoir ensuite déterminer l'influence de différents fluides. En préambule, regardons l'influence de l'air sur la dynamique de la fréquence de résonance.

Pour les 1^{er} modes 31-Longitudinaux de chacune des structures dans l'air, il est possible de déterminer les fonction hydrodynamiques g_1 et g_2 grâce à la connaissance des fréquences de résonance, des paramètres dimensionnels L (longueur) et b (largeur), et des paramètres concernant le fluide c'est à dire l'air avec η_{Fluid} ($18,5 \times 10^{-3}$ cP) et ρ_{Fluid} ($1,2 \text{ kg.m}^{-3}$). Les données expérimentales sont extraites du troisième chapitre. A partir des deux paramètres hydrodynamiques g_1 et g_2 , il est possible de calculer de manière exacte les fréquences $f_{31,vide}^{(n)}$ en remplaçant Q_{Fluid} par son expression et en résolvant l'équation polynomiale suivante :

$$\left(f_{31,vide}^{(n)}\right)^2 = \left(1 + g_2 / m_l\right) \left(f_{31,Fluid}^{(n)}\right)^2 + \frac{\left(g_1 / m_l\right)^2}{8\pi^2 \left(1 + g_2 / m_l\right)} \quad (81.)$$

A partir de $f_{31,vide}^{(n)}$ on calcule simplement la valeur de Q_{Fluid} .

Les valeurs des ces deux paramètres sont condensées dans le tableau IV. 6 pour chacune des structures.

Interprétations des résultats théoriques :

Pour le premier mode 31-Longitudinal, les forces visqueuses quantifiées par g_1 sont d'autant plus grandes que la surface d'interaction fluide/poutres est grande. Ce résultat est logique puisque l'action des forces hydrodynamiques est d'autant plus importante que les surfaces d'interaction sont grandes. Les forces d'inertie évoluent elles aussi dans le même sens puisqu'elles sont proportionnelles à g_2 .

Pour diminuer l'interaction fluide/poutre, il faut diminuer la taille de la structure.

Les résultats numériques de Q_{Fluid} dans l'air montrent que le couplage fluide/micropoutre n'induit pas de pertes visqueuses significatives avec des valeurs supérieures pour chacune des structures à 15000. Ces valeurs sont très supérieures aux valeurs des facteurs de qualité Q_{Total} de chacune de nos structures. Pour rappel, Q_{Total} est équivalent à :

$$Q_{Total} = \frac{Q_{Int} Q_{Fluid}}{Q_{Int} + Q_{Fluid}} \quad (82.)$$

Les mesures présentées dans la première partie de ce chapitre montrent une variation fréquentielle pour L10x2 dans le vide et dans l'hélium à la pression atmosphérique supérieure à 100Hz tandis que notre modèle exprime une variation estimée à quelques Hz. Concernant les facteurs de qualité Q_{Fluid} la différence entre expérience et théorie est différente d'un ordre de grandeur. Dans le cadre de nos mesures, les pertes ne sont pas exclusivement dues au couplage hydrodynamique. Pour valider ou infirmer notre modèle hydrodynamique, des mesures en milieu liquide sont nécessaires.

Tableau IV. 6 Détermination de l'influence de l'air sur le 1^{er} mode, détermination des fréquences dans le vide et des facteurs de qualité fluide/poutres.

Valeurs	Poutres	L10x2	L8x2	L8x3	L6x1
<i>Mesurées</i>	f_R [Hz]	53200	65710	66805	86075
	Q_{Total}	300	313	100	130
<i>Calculées</i>	g_1 [kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]	0,024365	0,02708	0,027303	0,015496
	$g_2 \times 10^{-8}$ [kg.m ⁻¹]	7,28917	6,55871	6,50474	2,86528
	Q_{Fluid}	16840	19414	23061	23500
	$f_{31,vide}$ [Hz]	53201,5	65712	66806,5	86077

B. MESURES EN MILIEU LIQUIDE

1. Protocole expérimental

Ces mesures n'ont pas nécessité d'appareillage particulier, nous avons utilisé un impédancemètre permettant d'actionner et de mesurer les paramètres électriques à la fréquence de résonance, une cuve contenant plusieurs sortes de fluides visqueux isolant (huiles). La figure IV. 8 montre le placement de l'échantillon dans la cuve contenant le fluide et explicite la zone de confinement situé entre la micropoutre et l'alumine. Pour éviter de piéger des bulles d'air, le système cuve échantillon est placé dans une enceinte sous vide permettant de chasser les éventuelles bulles d'air contenues dans cet espace.

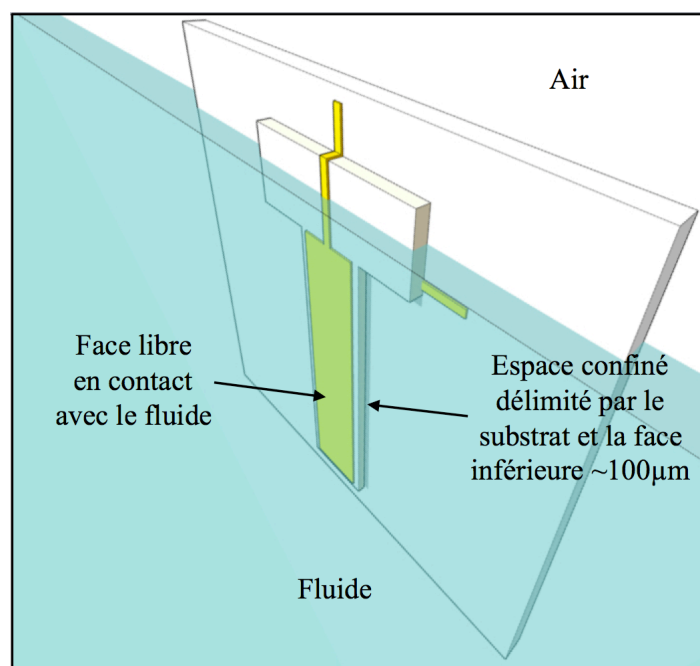


Figure IV. 8 Schéma illustrant l'échantillon plongé dans un fluide.

2. Propriétés des fluides employés

Nous avons classé les différents environnements de mesure selon la viscosité dynamique et la densité du fluide (Tableau IV. 7). La viscosité dynamique s'exprime en Pa.s ou en cP, la relation entre les deux unités étant la suivante : $1\text{cP} = 10^{-3}\text{Pa.s}$. Les viscosités des solutions utilisées sont 1,55cP (dodécane), 20cP (poly(DiméthylSiloxane)) et 300cP (huile silicone).

Tableau IV. 7 Récapitulatif des propriétés utiles concernant les différents environnements de mesure

Fluides	dodécane	poly(DiméthylSiloxane)	huile silicone
$\eta_{Fluid} [\text{cP}]$	1,55	20	300
$\rho_{Fluid} [\text{kg.m}^{-3}]$	748,7	950	1000

3. Influence de l'alumine

Le dispositif est scellé sur un substrat d'alumine qui permet de rigidifier l'encastrement de la structure. Il se pose toutefois le problème de son rôle dans le couplage dynamique fluide/microlevier. En effet, des phénomènes d'amortissement supplémentaire peuvent intervenir lorsque le fluide est confiné et il convient donc de préciser quelles sont les échelles caractéristiques pour lesquelles de tels

effets peuvent apparaître. Sur le schéma de principe (Figure IV. 8), nous voyons que la face inférieure du microlevier et le substrat définissent une zone confinée ayant une dimension de $100\mu\text{m}$. Dans ce genre de problème, il est classique de définir la *profondeur de pénétration* δ de la vitesse comme la distance par rapport à la partie mobile pour laquelle l'amplitude de la vitesse est réduite par un facteur $1/e$, soit :

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta_{Fluid}}{\pi \rho_{Fluid} f_{31,Fluid}^{(n)}}} \quad (83.)$$

De l'équation 83, on peut en déduire que le cas le plus défavorable sera pour le levier fonctionnant à basse fréquence (53200Hz) et dans le fluide le plus visqueux. On trouve une longueur caractéristique de $42\mu\text{m}$. La comparaison de cette longueur avec la distance substrat/microlevier permet de dire que le substrat n'aura pas d'influence significative dans la dynamique du fluide sur la face inférieure. En première approximation, nous pouvons négliger la présence du substrat et nous considérons que le comportement des deux faces est équivalent.

4. Mesures

La figure IV. 9 montre l'influence des différents fluides sur le mode fondamental 31-Longitudinal de la structure L8x2. Comme nous avons pu le voir dans la partie théorique, la fréquence de résonance et le facteur de qualité sont influencés par la viscosité dynamique et la densité du fluide.

Du modèle établi précédemment, il a été montré que l'air n'influence pratiquement pas la dynamique de la première résonance. Les mesures effectuées dans l'air permettent donc de déterminer $f_{31,vide}^{(n)}$ et Q_{Int} . Les mesures dans l'air sont donc primordiales pour pouvoir calculer les facteurs de qualité hydrodynamiques (équation 81) pour chacun des fluides et comparer les fréquences mesurées aux fréquences calculées à partir de notre modèle (équations 80).

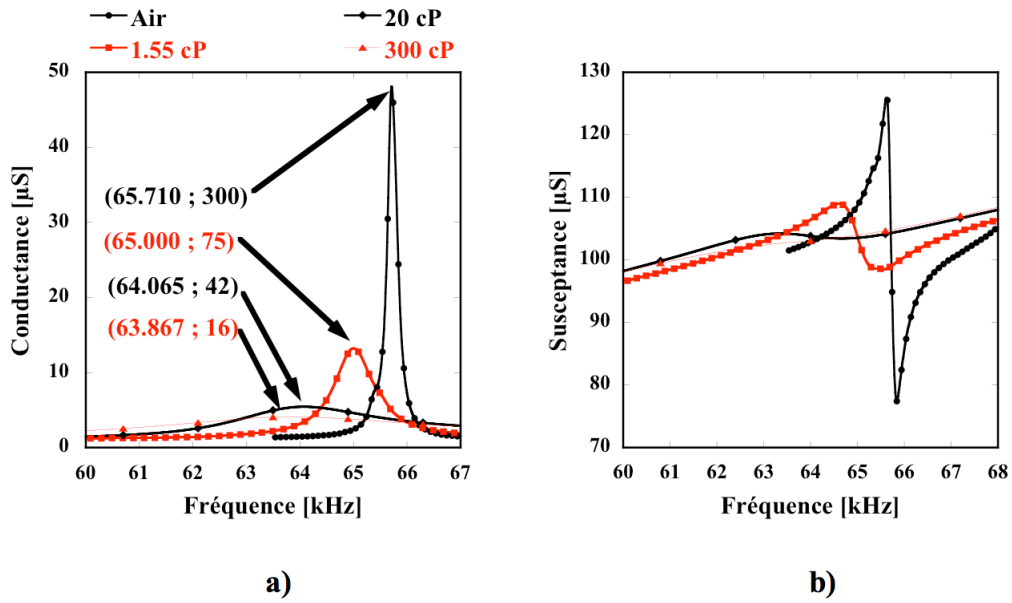


Figure IV. 9 Influence de différents fluides (a) sur la conductance et (b) sur la susceptance

Des mesures équivalentes effectuées sur les micropoutres L10x2 et L6x1 sont détaillées dans le tableau IV. 8. Le facteur de qualité et la fréquence de résonance diminuent lorsque la viscosité du fluide augmente.

Tableau IV. 8 Couple (fréquence de résonance ; facteur de qualité) mesurés pour chaque micropoutre et chaque fluide.

fluides poutres	Grandeurs	1,55cP	20cP	300cP
L10x2	$f_{31,Fluid}$	52256	51085	50600
	Q_{Total}	107	51	22
L8x2	$f_{31,Fluid}$	65000	64065	63867
	Q_{Total}	75	42	22
L6x1	$f_{31,Fluide}$	85275	82375	81700
	Q_{Total}	70	41	20

De l'analyse des données précédentes sur les masses de chacune des structures (Chapitre III), il est possible de déterminer Q_{Fluid} et $f_{31,Fluide}$ grâce à un calcul itératif sur les fonctions hydrodynamiques g_1 et g_2 . Les facteurs de qualités hydrodynamiques expérimentaux sont déterminés à

partir des mesures qui sont reportées dans le tableau IV. 8. Les résultats issus de notre modèle sont comparés aux résultats expérimentaux dans le tableau IV. 9.

Malgré quelques différences, les modifications de la fréquence de résonance en présence de fluide visqueux sont correctement expliquées par le modèle établi précédemment. Les différences entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux sont en partie dues à la non prise en compte des effets de bords et à l'état de surface réel des microleviers, qui augmente la surface d'interaction entre fluide et structure. De plus les déplacements hors plan sont négligés dans le traitement analytique et par conséquent l'influence de la pression du fluide est omise.

Finalement pour le fluide très visqueux les résultats expérimentaux et théoriques se rapprochent. Donc plus le fluide est visqueux et plus le passage de l'équation de Navier-Stokes générale 64 à l'équation 67 est légitime car les effets visqueux sont prépondérants.

Tableau IV. 9 Confrontation entre résultats expérimentaux et résultats théoriques pour les couples (Fréquence de résonance ; Facteur de qualité hydrodynamique)

	$f_r ; Q_{Fluid}$	1,55cP	20cP	300cP
L10x2	Mesurées	52256 ; 163	51085 ; 61	50060 ; 24
	Théoriques	53086 ; 234	52738 ; 58	51369 ; 15
L8x2	Mesurées	65000 ; 100	64065 ; 49	63867 ; 17
	Théoriques	65589 ; 273	65215 ; 67	63747 ; 17
L6x1	Mesurées	85275 ; 152	82375 ; 60	81700 ; 24
	Théoriques	85943 ; 326	85540 ; 81	83950 ; 21

Dans le cadre d'applications liées à la détection en milieu liquide, très problématiques pour les capteurs résonants usuels fonctionnant en flexion, l'intérêt est de minimiser l'influence du fluide sur les modes 31-Longitudinaux. Le calcul du facteur de qualité hydrodynamique Q_{Fluid} permet d'en quantifier les aptitudes pour d'éventuelles mesures en milieu liquide. Ainsi en l'état actuel de nos recherches, la connaissance du couplage hydrodynamique justifie l'utilisation de structures de faibles dimensions fonctionnant à plus hautes fréquences.

5. Comparaison avec les modes transverses en flexion

Afin de pouvoir réellement quantifier l'avantage d'utiliser les modes 31-Longitudinaux plutôt que les modes transverses, nous pouvons de manière théorique calculer comme pour les modes 31-Longitudinaux l'influence des différents fluides sur la fréquence de résonance et surtout les facteurs de qualité qui y sont associés. Comme précédemment, il est possible de déterminer les forces hydrodynamiques pour ces modes. Ce problème étant souvent rencontré dans le cadre des microleviers, de nombreuses études ont déjà traitées du sujet et le lecteur désireux d'en connaître plus peut consulter les travaux de Sader [113] ou encore les travaux de Maali [114].

Comparé au traitement effectué sur le mode 31-Longitudinal, seul g_1 et g_2 sont modifiés. Le paramètre visqueux g_1 et le paramètre d'inertie g_2 s'expriment de la manière suivante :

$$g_1 = \frac{\pi^2 \rho_F b^2 f_r}{2} \Gamma_i(f_r) \quad (84.)$$

$$g_2 = \frac{\pi \rho_F b^2}{4} \Gamma_r(f_r) \quad (85.)$$

où comme précédemment ρ_F est la densité du fluide, η_F est la viscosité du fluide, Γ_r et Γ_i sont les parties réelles et imaginaires de la fonction hydrodynamique sans dimension définis comme suit :

$$\Gamma_r = a_1 + a_2 \frac{\delta}{b} \quad (86.)$$

$$\Gamma_i = b_1 \frac{\delta}{b} + b_2 \left(\frac{\delta}{b} \right)^2 \quad (87.)$$

avec $a_1=1,0553$, $a_2=3,7997$, $b_1=3,8018$ et $b_2=2,7364$. Il s'agit des paramètres de Maali et δ est la longueur définie précédemment (relation 83).

Ces relations expriment le couplage mécanique entre la structure vibrante en flexion transverse et le fluide environnant et sont communément admises dans de nombreux travaux scientifiques. De manière analogue à la technique employée pour les modes 31-Longitudinaux, il est possible d'estimer par itération les fonctions hydrodynamiques g_1 , g_2 et surtout Q_{Fluid} pour différents fluides. Le calcul de Q_{Fluid} est réalisé à partir de l'équation 30. Le tableau IV. 10 regroupe les facteurs de qualité hydrodynamiques théoriques pour les différentes structures et pour les différents fluides rencontrés précédemment. La première colonne concerne les facteurs de qualité dans l'air obtenus à partir des mesures dynamiques présentées dans le troisième chapitre tandis que les autres colonnes sont des estimations du facteur de qualité hydrodynamique pour les différentes structures dans

différents fluides.

Tableau IV. 10 Facteur de qualité hydrodynamique théorique pour les 1^{ers} modes en flexion transverse.

	$Q_{Total} - \text{Air}$ Expérimental	$Q_{Fluid} - \text{Air}$ Théorique	$Q_{Fluid} - 1,55\text{cP}$ Théorique	$Q_{Fluid} - 20\text{cP}$ Théorique	$Q_{Fluid} - 300\text{cP}$ Théorique
L10x2	7,4	2606	12	2,7	0,75
L8x2	8,9	3467	15	3,6	1
L6x1	15,2	4971	22	5,2	1,28

Les facteurs de qualité mesurés dans l'air sont nettement plus faibles dans le cas des modes en flexion transverse puisque dans le cas le plus défavorable, pour L10x2, Q_{Fluid} est près de 20 fois plus faible. Le couplage hydrodynamique est plus important pour les modes en flexion transverse mais cette observation n'explique pas la faible valeur du facteur de qualité total des microleviers. Les pertes intrinsèques des microleviers sont donc élevées. Même s'il est difficile d'affirmer d'où provient cette différence, on peut légitimement penser que l'encastrement en est la cause principale car les contraintes dans cette région sont nettement supérieures pour les modes en flexion transverse. Ensuite l'influence des différents liquides est importante puisque les facteurs de qualité hydrodynamiques sont faibles allant jusqu'à chuter en dessous de 1 pour la poutre L10x2 dans le fluide 300cP. Il semble alors difficile d'espérer pouvoir utiliser de telles résonances pour réaliser de la détection.

Il est donc plausible d'affirmer que les modes 31-Longitudinaux sont plus adaptés pour des applications en milieu liquide que les modes en flexion transverse. Ces estimations théoriques sont relayées par les travaux sur le sujet [16,115].

CONCLUSION

La faible influence de la pression et de la température sur les modes 31-Longitudinaux montre qu'il est raisonnable d'envisager l'utilisation de ces micropoutres piézoélectriques pour des applications capteurs en milieu gazeux et liquide.

Dans le cadre de la détection de toluène avec une micropoutre fonctionnalisée à l'aide d'un dépôt de PEUT, nous obtenons :

- une diminution des fréquences de résonance modes 31-Longitudinaux et du facteur de qualité pour les deux premiers ordres lorsque dépôt est effectué. Ces variations linéaires sont en accord avec la loi analytique du système « micropoutre+PEUT »,
- le même type de comportement lors de l'adsorption de toluène par le polymère PEUT,
- une limite de détection de 14ppm et 6ppm respectivement estimées pour les premier et second ordres, obtenue avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de 0,1Hz permise par le bon facteur de qualité.

Dans le cadre de l'utilisation modes 31-Longitudinaux des micropoutres en milieu liquide, nous :

- développons un modèle analytique général reflétant le couplage hydrodynamique entre la structure et le fluide environnant,
- confirmons ce modèle et les conclusions qui en découlent, en observant un couplage hydrodynamique faible tout en conservant de très bons facteurs de qualité même en milieu visqueux.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés au cours de cette thèse confirment la faisabilité de structures piézoélectriques en couches épaisses sérigraphiées et partiellement libérées du substrat sur lequel elles sont fabriquées. L'étude de leur comportement en milieu gazeux et liquide est également effectuée.

Nous avons tout d'abord mis en évidence la faisabilité de composants piézoélectriques à base de PZT en forme de pont. La compatibilité entre le procédé de fabrication et la mise en forme du PZT requiert un abaissement de la température de frittage de 1300°C à 920°C par l'ajout d'une phase eutectique PbO-PbF₂. Après les différentes étapes du procédé (sérigraphie, étuvage, pressage, cuisson) la libération des structures est effectuée. Une caractérisation par diffraction des RX montre la structure quadratique de la couche PZT, sans apparition décelable de phases parasites. L'analyse MEB met en évidence la porosité des couches PZT évaluée à environ 30%, une structure sans défauts particuliers (fissures, déformation ou délamination). L'élimination totale de la couche sacrificielle crée un espace régulier entre le substrat et les couches PZT. De plus, aucune trace de diffusion d'éléments entre la couche sacrificielle et la couche de PZT n'est détectée par microsonde de Castaing qui s'explique par la présence intermédiaire de l'électrode d'or. Ceci démontre l'innocuité apparente du procédé de la couche sacrificielle.

Une caractérisation électrique des microstructures en pont polarisées préalablement montre des résonances caractéristiques des matériaux piézoélectriques. A la différence des structures directement sérigraphiées sur le substrat qui ne comportent que des modes (33) de résonances en épaisseur à hautes fréquences (qq.MHz), les échantillons libérés présentent en plus de ces modes à haute fréquence, des modes (31) à basses fréquences. Ces derniers modes, possédant par ailleurs des facteurs de qualité plus élevés $Q=120$, traduisent la mobilité de la structure piézoélectrique dans le plan. Ceci confirme la nécessité de s'affranchir du couplage mécanique de la couche avec le substrat. Une modélisation numérique du comportement de la structure conforte nos résultats à savoir la présence des modes de résonances observés et l'influence de la géométrie et de l'encastrement.

A la différence des structures complexes en pont (géométrie et 2 points de fixation des électrodes) étudiées jusqu'à présent, il nous a semblé plus judicieux d'étudier des structures en forme de micropoutres dont la géométrie doit permettre de découpler les modes de résonances dans le plan.

Par analogie avec l'étude menée sur les structures en pont, nous avons réalisé des poutres de forme rectangulaire ayant un rapport $4 < \text{longueur/largeur} < 6$ à l'aide du procédé mis en œuvre précédemment. Après les différentes étapes de fabrication, l'analyse RX des micropoutres à base de Pz26+verre{7515} montre une structure cristalline comparable à la précédente pour une température de cuisson de 850°C.

Une caractérisation électrique des micropoutres polarisées révèle des résonances atypiques, les modes 31-Longitudinaux pressentis à partir de l'étude des structures en pont. La simplicité de la géométrie a permis de mieux comprendre le comportement de différents modes résonants en flexion transverse, 31-Longitudinaux et en épaisseur, par l'intermédiaire de lois mécaniques que nous avons établies pour les deux derniers modes. **En effet, aucun mode de résonance ne s'apparente au mode 31-Longitudinal dans le domaine des micropoutres.** Pour les modes en flexion transverse et 31-Longitudinaux, les valeurs de fréquences de résonances suivent une loi d'échelle fonction de la longueur des échantillons étudiés. De plus, nous avons adapté l'ensemble de ces lois à la structuration multicouche de nos éléments pour les modes 31-Longitudinaux et en épaisseur. Un modèle, basé sur la combinaison des lois analytiques appliquées aux modes en flexion transverse et 31-Longitudinaux, associé aux données expérimentales a permis de déterminer les modules de Young du Pz26 et de l'or qui se sont révélés plus faibles que ceux mesurés pour les matériaux massifs. L'originalité de ce modèle réside dans la détermination de ces deux derniers paramètres difficiles à quantifier, qui présentent un grand intérêt pour les microsystemes. L'homogénéité des paramètres élastiques calculés confirme la validité de la loi mécanique relative au mode 31-Longitudinal.

Les résultats obtenus à l'aide d'une modélisation numérique (COMSOL multiphysics) vérifient l'exactitude des lois établies et confirment la validité de notre démarche consistant à combiner les différentes lois mécaniques appliquées à nos micropoutres. De plus, à la différence de la modélisation analytique, son utilisation nous a permis de comprendre le comportement électromécanique des micropoutres tels que les déplacements hors-plan et les déformations au niveau de l'encastrement. Enfin son utilisation peut aussi servir à l'optimisation de nos dispositifs en contrôlant par exemple la géométrie et les paramètres électromécaniques.

Un autre point d'intérêt de cette étude concerne les caractéristiques piézoélectriques des micropoutres. Même si les coefficients d_{31} de nos couches sont plus faibles que ceux du matériau massif Pz26, les caractéristiques électriques des résonances 31-Longitudinales présentent un bon rapport signal/bruit et des facteurs de qualité élevés par rapport aux autres modes de résonances.

Les structures résonantes de type micropoutre sont fréquemment dédiées à des applications capteurs. Cependant, l'utilisation de résonances 31-Longitudinales atypiques et novatrices pour ces applications permet d'envisager la réalisation de dispositifs piézoélectriques sensibles. Nous avons tout d'abord montré la faible influence de la pression et de la température sur les modes de résonance 31-Longitudinaux. Les modes de résonances 31-Longitudinaux se sont révélés sensibles à un dépôt de polymère (PEUT) adapté à la détection de toluène. Ces observations sont confirmées par la loi mécanique établie pour ce mode, prenant en compte les effets de masse et de raideur du polymère. A partir d'un coefficient de partage K du couple PEUT/toluène élevé, nous avons procédé à des mesures de détection. L'influence du toluène sur les deux premiers modes 31-Longitudinaux a mis en évidence

la sensibilité des micropoutres piézoélectriques pour la détection d'espèce chimique, permettant d'estimer pour une résolution de 0,1Hz une limite de détection de 14ppm et 6ppm pour le 1^{er} et le 2nd mode respectivement. De plus, les résultats expérimentaux et théoriques sont en bon accord, montrant ainsi la validité et l'intérêt d'effectuer une modélisation analytique des différents modes rencontrés. L'étude du système résonant micropoutre/polymère a permis de remonter au module de Young du polymère aux fréquences de travail. La prise en compte des effets viscoélastiques peut permettre de comprendre l'influence du polymère sur le facteur de qualité des résonances.

En outre, l'étude des modes 31-Longitudinaux des micropoutres en milieu liquide présente un grand intérêt pour la détection et la caractérisation de fluides. Dans un premier temps, un modèle analytique reflétant le couplage hydrodynamique entre la structure et le fluide environnant est développé. A la différence des modèles analytiques élaborés dans le cas des flexions transverses, la force de notre modèle vient de la prise en compte de la forme générale de la déformation valable pour tous les ordres. Pour confirmer ce modèle et les conclusions qui en découlent, des micropoutres comportant des géométries variées sont immergées dans des liquides de différentes viscosités. A la différence des modes en flexion transverse, les résonances 31-Longitudinales présentent un couplage hydrodynamique faible et conservent donc de très bons facteurs de qualité même en milieu visqueux. Ces observations corroborent finement les analyses théoriques qui ont été développées spécialement pour nos structures. Ce modèle peut donc être employé pour d'autres types de micropoutres résonantes fonctionnant en flexion transverse. Il se révèle plus conforme que les modèles standards utilisés habituellement, considérant le déplacement et la vitesse de la structure comme uniforme.

Les résultats importants obtenus au cours de cette thèse nous permettent d'envisager l'utilisation de ce procédé pour la réalisation d'autres microsystemes intégrant les avantages du PZT. On peut citer par exemple :

- la récupération d'énergie mécanique et thermique ou le contrôle (détection et actionnement) de vibrations au travers de la réalisation de patch piézoélectriques entièrement libérés
- l'utilisation de ces micropoutres dans le domaine de la caractérisation viscoélastique de fluides
- enfin, en ce qui concerne la structure piézoélectrique (pont et micropoutre), une amélioration des paramètres d'élaboration (composition de l'encre de sérigraphie, additifs, profil thermique, etc.) peut permettre d'améliorer la densification et par voie de conséquence les propriétés piézoélectriques recherchées pour un bon couplage électromécanique.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Y. Yee, H.J. Nam, S.H. Lee, J.U. Bu, J.W. Lee, «PZT actuated micromirror for fine-tracking mechanism of high-density optical data storage», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2001) vol. 89 (1-2) pp. 166-173.

[2] Y. Jing, J. Luo, X. Yi, X. Gu, «Design and evaluation of PZT thin-film micro-actuator for hard disk drives», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2004).

[3] P. Woias, «Micropumps—past, progress and future prospects», *Sensors & Actuators: B. Chemical* (2005).

[4] J. Brünahl, A. Grishin, «Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2002).

[5] J.R. Friend, K. Nakamura, S. Ueha, «A novel torsional microtransducer using bulk PZT», *2002 IEEE Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings* (2002) vol. 2.

[6] V. Kaajakari, A. Lal, «Micromachined ultrasonic motor based on parametric polycrystalline silicon plate excitation», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2007) vol. 137 (1) pp. 120-128.

[7] X. Xu, Y. Feng, B. Li, J. Chu, «Integration of displacement sensor into bulk PZT thick film actuator for MEMS deformable mirror », *Sensors & Actuators: A. Physical* (2008).

[8] G. Binnig, C. Quate, Ch. Gerber, «Atomic Force Microscope », *Phys. Rev. Lett.* (1986) vol. 56 (9) pp. 930.

[9] D. Rugar, H.J. Mamin, P. Guethner, «Improved fiber optic interferometer for atomic force microscopy », *Applied Physics Letters* (1989) vol. 55 (25) pp. 2588-2590.

[10] R. Linnemann, T. Gotszalk, I.W. Rangelow, P. Dumania, E. Oesterschulze, «Atomic force microscopy and lateral force microscopy using piezoresistive cantilevers », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* (1996) vol. 14 pp. 856-860.

[11] D.W. Chun, K.S. Hwang, K.S. Eom, J.H. Lee, B.H. Cha, W. Lee, D.S. Yoon, T.S. Kim, «Detection of the Au thin-layer in the Hz per picogram regime based on the microcantilevers», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2007) vol. 135 (2) pp. 857-862.

[12] J. Lee, K. Yoon, K. Hwang, J. Park, S. Ahn, T. Kim, « Label free novel electrical detection using micromachined PZT monolithic thin film cantilever for the detection of C-reactive protein. *Biosensors and Bioelectronics* », (2004) vol. 20 pp. 269-275.

[13] J.H. Park, T.Y. Kwon, H.J. Kim, S.R. Kim, D.S. Yoon, C-I Cheon, H. Kim, T.S. Kim, «Resonance properties and mass sensitivity of monolithic microcantilever sensors actuated by piezoelectric PZT thick film», *J Electroceram* (2006) vol. 17 (2-4) pp. 565-572.

[14] N. Belmiloud, I. Dufour, L. Nicu, A. Colin, J. Pistré, « Vibrating microcantilever used as viscometer and microrheometer », (2006) *Proceedings of IEEE Sensors*, art. no. 4178730, pp. 753-756.

[15] Goeders et al., « Microcantilevers: sensing chemical interactions via mechanical motion », *Chem. Rev* (2008) vol. 108 (2) pp. 522–542.

[16] I. Dufour, S. Heinrich, F. Josse, « Theoretical analysis of strong-axis bending mode vibrations for resonant microcantilever (bio) chemical sensors in gas or liquid phase », *Journal of MicroElectroMechanical Systems (IEEE/ASME Publication)* (2007) vol. 16 pp. 44-49.

[17] J.H.Seo, O. Brand, « High Q-factor in-plane-mode resonant microsensor platform for gaseous/ liquid environment », (2008) *Journal of Microelectromechanical Systems*, 17 (2), pp. 483-493.

[18] G. Lindner, «Sensors and actuators based on surface acoustic waves propagating along solid–liquid interfaces », *J. Phys. D: Appl. Phys* (2008).

[19] P.K. Sekhar, S. Akella, S. Bhansali, « A low loss flexural plate wave (FPW) device through enhanced properties of sol-gel PZT (52/48) thin film and stable TiN-Pt bottom electrode », (2006) *Sensors and Actuators, A: Physical*, 132 (1 SPEC. ISS.), pp. 376-384.

[20] T. Katsuki, F. Nakazawa, S. Sano, Y. Takahashi, « Piezoelectric element and touch screen utilizing the same », *US Patent App.* 10/781,791 (2004).

[21] M.I.S. Verissimo, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, J. Oliveira, M. Gomes, «Preparation of PZT discs for use in an acoustic wave sensor », *Ceramics International* (2009) vol. 35 (2) pp. 617-622.

[22] T. Li, R. et Y. Gianchandani, « A bulk PZT microsensor for in-situ tissue contrast detection during fine needle aspiration biopsy of thyroid nodules », *MEMS 2006* (2006) pp. 12-15.

[23] S.P. Beeby, M.J. Tudor, N.M. White, «Energy harvesting vibration sources for

microsystems applications», *Measurement Science and Technology* (2006) vol. 17 (12) pp. 175.

[24] K. Ottman, H.F. Hofmann, A.C. Bhatt, G.A. Lesieutre, «Adaptive piezoelectric energy harvesting circuit for wireless remote power supply », *IEEE Trans. Power Electron.* 17 (2002) 669–676.

[25] C.B. Williams, R.B. Yates, «Analysis of a micro-electric generator for microsystems », *Sens. Actuat. A* 52 (1996) 8–11.

[26] A. Chandrakasan, R. Amirtharajah, S. Cho, J. Goodman, G. Konduri, J. Kulik, W. Rabiner, A. Wang, «Design considerations for distributed microsensors systems », *Proceedings of the IEEE Custom Integrated Circuits Conference*, San Diego, CA, USA, May 16 and 19, 1999.

[27] S. Roundy, P. Wright, J. Rabaey, «A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes», *Computer Communications* (2003).

[28] Y.B. Jeon, R. Sood, J.H. Jeong, S.G. Kim, «MEMS power generator with transverse mode thin film PZT», *Sensors & Actuators: A. Physical* (2005) vol. 122 (1) pp. 16-22.

[29] H. Hirashima, E. Onishi, M. Nakagawa, «Preparation of PZT powders from metal alkoxides», *J. Non-Cryst. Solids* (1990).

[30] Y. Deng, L. Liu, Y. Cheng, .C Nan, S. Zhao, «Hydrothermal synthesis and characterization of nanocrystalline PZT powders», *Materials Letters* (2003).

[31] M. De Labachellerie, «Techniques de fabrication des microsystèmes 1», traité EGEM, Ed.Lavoisier,2004.

[32] J. K. Bhardwaj et H. Ashraf, «Advanced silicon etching using high-density plasmas», *Proc. SPIE*, vol. 2639, pp. 224–233, 1995.

[33] J. Li, Q. X. Zhang et A. Q. Liu, «Advanced fiber optical switches using deep RIE (DRIE) fabrication», *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 102 (3), pp. 286–295, 2003.

[34] H. Andersson, W. Van Der Wijngaart, P. GRISS, F. Niklaus, G. Stemme, «Hydrophobic valves of plasma deposited octafluorocyclobutane in DRIE channels», *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 75 (1–2), pp. 136–141, 2001.

[35] J. Aebersold, K. Walsh, M. Crain, M. Voor, M. Martin, W. Hnat, J. Lin, D. Jackson, J.

Naber, «Design, modeling, fabrication and testing of a MEMS capacitive bending strain sensor», J. Phys. : Conf. Ser., vol. 34, pp. 124–129, 2006.

[36] Mitsuteru Kimuraa, Fumitoshi Sakuraib, Hirao Ohtab, Tomoyuki Teradab, « Proposal of a new structural thermal vacuum sensor with diode thermistors combined with micro air bridge heater », Microelectronics Journal, vol.38, pp.171-176, 2007.

[37] C. Huh, J. Kim, M.H. Kim, « Flow pattern transition instability during flow boiling in a single microchannel », International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.50, pp.1049-1060, 2007.

[38] C.K. Kwok, S.B. Desu, « Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by seeding process », Journal of Material Research Society Proceedings, Vol. 446, p. 337-342, 1997.

[39] Y. Chol, S. Choe, C. Kim, « Characterization of PLZT on platinum electrodes for high density FRAM application », Materials Research Society Proceedings, Vol. 446, p. 337-342, 1997.

[40] C.M. Foster, G.R. Bai, R. Csencsist, « Single cristal Pb(Zr,Ti)O₃ thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition : Systematic compositional variation of electronic and optical properties », Journal Applied Physic, Vol. 81, n° 5, p. 2349-2357, 1997.

[41] T. Tatsumi, « MRS Fall Meeting presents broad spectrum of current material research », MRS Bulletin, Vol. 24, n° 3, p.67, 1999.

[42] L. Maisel, R. Glang, « Handbook of thin film technology », New York : McGraw-Hill, 1970.

[43] J-J. Bessot, « Dépôts par pulvérisation cathodique », Technique de l'ingénieur, Vol. M, Chapitre 1657, p. 1-24, 1985.

[44] S. Ballandras, S. Basrour, L. Robert, S. Megtert, P. Blind, M. Rouillay, P. Bernède, W. Daniau, « Microgrippers fabricated by the LIGA technique », Sensors and Actuators A : Physical, vol. 58 (3), pp. 265–272, 1997.

[45] H-D. Bauer, W. Ehrfeld, M. Harder, T. Paatzsch, M. Popp, I. Smaglinski, «Polymer waveguide devices with passive pigtailling : an application of LIGA technology », Synthetic Metals, vol. 115 (1-3), pp. 13–20, 2000.

[46] E. Tabat, H. Guckel, «Single coil bistable, bidirectional micromechanical actuator», US

patent 5,803,385, 1998.

[47] C.H. Cheng, S.C. Chen, Z.S. Chen, « Multilevel electroforming for the components of a microdroplet ejector », *Journal of Micromechanics and Microengineering* (2005) vol. 15 (4) pp. 843-848.

[48] C.G. Khan Malek, «SU8 resist for low-cost X-ray patterning of high-resolution, high-aspect-ratio MEMS», *Microelectronics Journal*, vol. 33 (1-2), pp.101-105, 2002.

[49] J. Haherhorst-Trehwella, J.D. Gelorme, B. Fan, A. Speth, D. Flagello, M.M. Oprysko, «Polymeric optical waveguides», in *Integrated optics and Optoelectronics*, Proc. SPIE, vol. 1777, pp. 379-386, 1989.

[50] V. Seidemann, J. Edler, S. Buttgenbach, H-D. Stoltzing, «Linear variable reluctance (VR) micro motor with horizontal flux guidance : concept, simulation, fabrication and test TRANSDUCERS», *International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 12th, vol. 2, pp. 1415-1418, 2003.

[51] J.C. Ribiero, G. Minas, P. Turmezei, R.F. Wolffenbuttel, J.H. Correia, «A SU-8 fluidic microsystem for biological fluids analysis», *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 123-124, pp. 77-81, 2005.

[52] G.C. Hil, R. Melamud, F.E. Declercq, A.A. Davenport, I.H. Chan, P.G. Hartwell, B.L. Pruitt, «SU-8 MEMS Fabry-Perot pressure sensor», *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 138 (1), pp. 52-62, 2007.

[53] M. Farsari, F. Claret-Tournier, S. Huang, C.R. Chatwin, D.M. Budgett, P.M. BIRCH, R.C.D. Young, J. D. Richardson, «A novel high-accuracy microstereolithography method employing an adaptive electro-optic mask», *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 107 (1-3), pp. 167-172, 2000.

[54] T. Nakamoto, K. Yamaguchi, P.A. Abraha, K. Mishima, «Manufacturing of three-dimensional micro-parts by UV laser induced polymerization», *J. Micromech. Microeng.*, vol.6, pp. 240-253, 1996.

[55] V. Loubere, S. Monneret, S. Corbel, «Microstéréolithographie utilisant un écran

générateur de masques», *Revue Internationale de CFAO et d'Informatique Graphique*, vol. 13, pp. 31-43, 1998.

[56] S. L. Jacesko, T. Ji, J.K. Abraham, V.K. Varadan et J.W. Gardner, «Design of a microfluidic cell using microstereolithography for electronic tongue applications», *Proc. SPIE*, vol. 5055, pp. 147-153, 2003.

[57] M. Lahti, V. Lantto, «Passive RF band-pass filters in an LTCC module made by fine-line thick-film pastes», *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21 (10-11), pp. 1997-2000, 2001.

[58] M. Gongora-Rubio, L.M. Solà-Laguna, P.J. Moffet, J.J. Santiago-Avilès, «The utilization of low temperature co-fired ceramics (LTCC-ML) technology for meso-scale MEMS a simple thermistor based flow sensor», *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 73 (3), pp. 215-221, 1999.

[59] A. R. Bhatti, M. Mott, J. R. G. Evans, M. J. Edirisinghe, « PZT pillars for 1-3 composites prepared by ink-jet printing », *Journal of Material Science Letters*, Vol. 20, N° 13, p. 1245-1248, 2004.

[60] R. Noguera, M. Lejeune, T. Chartier, «3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process», *Journal of the European Ceramic Society* (2005) vol. 25 (12) pp. 2055-2059.

[61] J. Lewis, « Direct ink writing of 3D functional materials, *Advanced Functional Materials* (2006).

[62] K.K. Shung, J.M. Cannata, Q.F. Zhou, « Piezoelectric materials for high frequency medical imaging applications»: A review. *J Electroceram* (2007) vol. 19 (1) pp. 141-147.

[63] N.R. Harris, M. Hill, R. Torah, R. Townsend, S. Beeby, N.M. White, J. Ding, « A multilayer thick-film PZT actuator for MEMs applications », *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 132 (1), pp. 311-316, 2006.

[64] H.D. Chen K.R. Udayakumar, L.E. Cross, J.J. Bernstein, L.C.Niles, « Development and electrical characterization of lead zirconatetitanate thick films on silicon substrates », *IEEE*, pp. 1-4, 1995.

[65] D. Belavic, M.S. Zarnik, J. Holc, M. Hrovat, M. Kosec, S. Drnovsek, J. Cilensek, S.

Macek, « Properties of Lead Zirconate Titanate Thick-Film Piezoelectric Actuators on Ceramic Substrates », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 3 (6), pp. 448-454, 2006.

[66] D.L. Corker, R.W. Whatmore, E. Ringgaard, W.W. Wolny, « Liquid-phase sintering of PZT ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20 (12), pp. 2039-2045, 2000.

[67] R. Torah, S.P. Beeby, N.M. White, « An improved thick-film piezoelectric material by powder blending and enhanced processing parameters », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 52 (1), pp. 10-16, 2005.

[68] M. Koch, N. Harris, R. Maas, A.G.R. Evans, N.M. White, A. Brunnenschweiler, « A novel micropump design with thick-film piezoelectric actuation », *Measurement Science and Technology*, vol. 8, pp. 49-57, 1997.

[69] R. Dorey, R. Whatmore, « Electroceramic thick film fabrication for MEMS », *Journal of Electroceramics*, vol. 12 (1-2), pp. 19-32, 2004.

[70] S. Beeby, A. Blackburn, N. White, « Processing of PZT piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9 (3), pp. 218-229, 1999.

[71] V. Ferrari, D. Marioli, A. Taroni, « Theory, modeling and characterization of PZT-on-alumina resonant piezo-layers as acoustic-wave mass sensors », *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 92, pp. 182-190, 2001.

[72] R. Torah, S. Beeby, N. White, « Experimental investigation into the effect of substrate clamping on the piezoelectric behaviour of thick-film PZT elements », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 37, pp. 1074-1078, 2004.

[73] M.S. Zarnik, D. Belavic, S. Macek, « Evaluation of the constitutive material parameters for the numerical modelling of structures with lead-zirconate-titanate thick films », *Sensors & Actuators: A. Physical*, vol. 136 (2), pp. 618-628, 2007.

[74] S.N. Gwirc, C.A. Negreira, « Evaluation of the effect of porosity and substrate on the piezoelectric behaviour of thick-film PZT elements », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39 (19), pp. 4215-4221, 2006.

[75] Y. Chable, « Circuits hybrides à couches épaisses », édition Masson, Paris, 1993.

[76] S. Gouverneur, C. Lucat, F. Menil, J.L. Aucouturier, «New densification process of thick-films», IEEE Trans. Comp. Hyb. Manuf. Techno., CHMT 16, pp. 505–510, 1993.

[77] C. Lucat, P. Ginet, C. Castille, H. Debéda, «Microsystems elements based on free-standing thick-films made with a new sacrificial layer process», Microelectronics Reliability, 48, 6, 2008, 872-875.

[78] B. Lee, C. Cheon, K. Bang, J. Kim, H. Lee, «Low temperature firing of PZT thick films prepared by screen printing method», Materials Letters (2002).

[79] Kirk-Othmer, « Enciclopedia of chemical technology », Volume 10, 5th Edition, 2005.

[80] G. Wulfsberg, « Chimie inorganique : théories et applications », Dunod, 2002.

[81] M.I. Zaki, G.A. Hussien, R.B. Fahim, « A thermogravimetric study of the solid state reaction between alumina and strontium carbonate », Journal of Thermal Analysis, Vol. 30, pp. 129-134, 1985.

[82] O. Ohtaka, R.V. Der Muhll, J. Ravez, « Low-Temperature Sintering of Pb(Zr,Ti)O₃ Ceramics with the Aid of Oxyfluoride Additive: X-ray Diffraction and Dielectric Studies », Journal of the American Ceramic Society, Vol. 78 (3), pp. 805 – 808, 1994.

[83] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, «Piezoelectric ceramics», Academic Press, London, 1971.

[84] D. Belavic, M.S. Zarnik, J. Holc, M. Hrovat, M. Kosec, S. Drnovsek, J. Cilensek, S. Macek, « Properties of Lead Zirconate Titanate Thick-Film Piezoelectric Actuators on Ceramic Substrates », International Journal of Applied Ceramic Technology, vol. 3 (6), pp. 448-454, 2006.

[85] N.R. Harris, M. Hill, N.M. White, S.P. Beeby, « Acoustic power output measurements for thick-film PZT transducers », Electron. Lett., vol. 40 (10), pp. 636, 2004.

[86] R. Lou-Moeller, C. Hindrichsen, « Screen-printed piezoceramic thick films for miniaturised devices », Journal of Electroceramics, Vol. 19, pp. 333-338, 2007.

[87] S.G. Lee, « Effects of sol infiltration on the screen-printed lead zirconate titanate thick films », Materials Letters, vol. 61 (10), pp. 1982-1985, 2007.

[88] C. Lucat, F. Menil, R. Von Der Muhll, « Thick-film densification for pyroelectric sensors », Measurement Science and Technology, vol. 8, pp. 38-41, 1997.

[89] J.H. Park, H.K., D.S. Yoon, S.Y. Kwang, J.Lee, T.S. Kim, « Effects of the material properties on piezoelectric PZT thick film micro cantilevers as sensors and self actuators », J Electroceram, pp. 1-10, 2009.

[90] T. Thundat, F.L.J. Warmack, G. Y. Chen, and D. P. Allison, « Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers », Applied Physics Letters (1994) vol. 64 (21) pp. 2894-2896.

[91] J.R. Barnes, R.J. Stephenson, C. N. Woodburn, S. J. O'Shea, and M. E. Welland, « A femtojoule calorimeter using micromechanical sensors », Review of Scientific Instruments (1994) vol. 65 (12) pp. 3793-3798.

[92] T. Kanda, T. Morita, M.K. Kurosawa, T. Higuchi, « A flat type touch probe sensor using PZT thin film vibrator », Sensors and Actuators A: Physical, vol. 83 (1-3), pp. 67-75, 2000.

[93] Brochure d'information Ferroperm sur les matériaux piézoélectriques, « www.ferroperm-piezo.com ».

[94] T. Pedersen, C.C. Hindrichsen, E.V. Thomsen, K. Hansen, R. Lou-Moller, « Investigation of Top/Bottom Electrode and Diffusion Barrier Layer for PZT Thick Film MEMS Sensors », 2007 IEEE Sensors (2007) pp. 756-759.

[95] Robert D. Blevins, « Flow induced vibration of bluff structures », 1973.

[96] « Publication and Proposed Revision of ANSI/IEEE Standard 176-1987 "ANSI/IEEE Standard on Piezoelectricity" », dans IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 45, 1996, p. 717.

[97] L. Landau et E. Lifchitz, « Mécanique ».

[98] C. Mei et K. Decha-Umphai, « A finite element method for non-linear forced vibrations of beam », J. Sound Vib., 102 (1985), pp. 369-380.

[99] R. Perez, A. Albareda, J.E. Garcia, J. Tiana, E. Ringgaard, W.W. Woln, « Extrinsic contribution to the non-linearity in a PZT disc », JOURNAL OF PHYSICS-LONDON-D APPLIED PHYSICS (2004) vol. 37 (4) pp. 2648-2654.

[100] M. Brissaud, « Matériaux piézoélectriques : Caractérisation, modélisation et vibration », Presse Polytechnique et Universitaire Romande, p. 260, 2007.

[101] T.A. Betts, C.A. Tipple, M.J. Sepaniak, P. Datskos, « Selectivity of chemical sensors based on micro-cantilevers coated with thin polymer films », *Analytica Chimica Acta* (2000) vol. 422 (1) pp. 89-99.

[102] C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, H. Balte, « Smart single-chip gas sensor microsystem », *Nature* (2001) vol. 414 (6861) pp. 293-296.

[103] K. Kalantar-Zadeha, D.A. Powella, W. Wlodarskia, S. Ippolitoa, K. Galatsis, « Comparison of layered based SAW sensors », *Sensors & Actuators: B. Chemical* (2003).

[104] A. Janshoff, H. Galla, C. Steinem, « Piezoelectric Mass-Sensing Devices as Biosensors—An Alternative to Optical Biosensors? », *Angew. Chem. Int. Ed* (2000) vol. 39 pp. 4004-4032.

[105] J. Mertens, E. Finot, T. Thundat, A. Fabre, M.H. Nadal, V. Eyraud, E. Bourillot, « Effects of temperature and pressure on microcantilever resonance response », *Ultramicroscopy* (2003) vol. 97 (1-4) pp. 119-126.

[106] C. Vancura, M. Ruegg, Y. Li, D. Lange, C. Hagleitner, O. Brand, A. Hierlemann, H. Baltes, « Magnetically actuated CMOS resonant cantilever gas sensor for volatile organic compounds », *TRANSDUCERS, Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, 12th International Conference on, 2003* (2003) vol. 2.

[107] R. McGill, M. Abraham, et J. Grate. « Choosing polymer coatings for chemical sensors », *Chemtech*, tome 24(9), (1994) 27–37.

[108] F. Lochon, I. Dufour, D. Rebière, U. Sampath, S.M. Heinrich, F. Josse, « Effect of viscoelasticity on quality factor of microcantilever chemical sensors: Optimal coating thickness for minimum limit of detection », (2005) *Proceedings of IEEE Sensors, 2005*, art. n° 1597687, pp. 265-268.

[109] D. Paci, K.U. Kirstein, C. Vancura, J. Lichtenberg, H. Baltes, « A Behavioural Model of Resonant Cantilevers for Chemical Sensing », *Analog integrated circuits and signal processing* (2005) vol. 44 pp. 119-128.

[110] J.E. Sader., « Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope », *J. Appl. Phys.* (1998) vol. 84 pp. 64.

[111] C. Bergaud et L. Nicu., « Viscosity measurements based on experimental investigations

of composite cantilever beam eigenfrequencies in viscous media », *Review of Scientific Instruments* (2000) vol. 71 pp. 2487.

[112] R. Lucklum, P. Hauptmann, « Acoustic microsensors—the challenge behind microgravimetry », *Anal Bioanal Chem* (2006)

[113] E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, « *Hydrodynamique Physique* », EDP Sciences/CNRS Editions, 2001.

[114] A. Maali, C. Hurth, R. Boisgard, C. Jai, T. Cohen-Bouhacina, J.P. Aimé, « Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids », *J. Appl. Phys.* (2005) vol. 97 (7) pp. 074907.

[115] R. Cox, F. Josse, M. Wenzel, S. Heinrich, « Generalized Model of Resonant Polymer-Coated Microcantilevers in Viscous Liquid Media », *Analytical Chemistry* (2008).

ANNEXES



Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A

610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

CERMET GOLD CONDUCTOR

8836
8836-A

ESL 8836 and 8836-A mixed bonded thick film gold pastes are specially designed for thin printing. They produce a very smooth, dense film of 6 to 9 micrometers fired thickness. ESL 8836 is particularly well suited for automatic thermosonic wirebonding. While they have a wide firing range, a peak firing temperature of 850°C gives the best properties.

ESL 8836-A is an alloyed version of 8836. Its properties are similar to 8836, but it is designed for ultrasonic wire bonding using 25 micrometers diameter aluminum wire.

PASTE DATA

RHEOLOGY:

Thixotropic, screen printable paste

VISCOSITY:

(Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)

250±25 Pa·s

BONDING MECHANISM:

Mixed

SHELF LIFE: (25°C)

6 months

PROCESSING

SCREEN MESH/EMULSION:

325/25 µm

LEVELING TIME: (25°C)

5-10 minutes

DRYING AT 125°C:

10-15 minutes

FIRING TEMPERATURE RANGE:

850°C-930°C

OPTIMUM:

850°C

TIME AT PEAK:

10-12 minutes

RATE OF ASCENT/DESCENT:

60°C-100°C/minute

SUBSTRATE OF CALIBRATION:

96% alumina

THINNER:

ESL 413

8836/A 9711-E

ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6th floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

TYPICAL PROPERTIES

FIRED THICKNESS:		6-9 μm
RESISTIVITY:	8836	$\leq 6 \text{ m}\Omega/\text{square}$
	8836-A	$\leq 10 \text{ m}\Omega/\text{square}$
PRINTING RESOLUTION: (Line/Space)		125 μm x 125 μm
APPROXIMATE COVERAGE:		80-85 cm^2/gram
ADHESION: (90° pull, 2.0 mm x 2.0 mm pads, 80 Au/20 Sn solder)		
Initial pull strength:		30-40 N
Aged 48 hours at 150°C:		$\geq 20 \text{ N}$
THERMOSONIC WIRE BONDING: (125°C bonding temperature)		
(25 μm Au)	8836	6-9 grams
	8836-A	5-8 grams
(50 μm Au)	8836	20-26 grams
	8836-A	19-25 grams
ULTRASONIC Al WIRE BOND: (25 μm , 1% Si, Al wire)		
Initial pull strength:	8836	7-9 grams
	8836-A	6-10 grams
Aged 48 hours at 150°C:	8836	4-7 grams
	8836-A	5-6 grams
Aged 200 hours at 150°C:	8836	3-4 grams
CONTACT RESISTANCE: (Change in contact resistance of Al bonds, 1000 hours at 150°C)		
	8836-A	Insignificant
EUTECTIC DIE BONDING:		Excellent
COMPATIBILITY:	ESL 3900, 3980, R-300-A and D-R-300-B ESL 4905-C, 4905-CH, 4911	

8836/A 9711-E

CAUTION: Proper industrial safety precautions should be exercised in using these products. Use with adequate ventilation. Avoid prolonged contact with skin or inhalation of any vapors emitted during use or heating of these compositions. The use of safety eye goggles, gloves or hand protection creams is recommended. Wash hands or skin thoroughly with soap and water after using these products. Do not eat or smoke in areas where these materials are used. Refer to appropriate MSDS sheet.

DISCLAIMER: The product information and recommendations contained herein are based on data obtained by tests we believe to be accurate, but the accuracy and completeness thereof is not guaranteed. No warranty is expressed or implied regarding the accuracy of these data, the results obtained from the use hereof, or that any such use will not infringe any patent. Electro-Science assumes no liability for any injury, loss, or damage, direct or consequential arising out of its use by others. This information is furnished upon the condition that the person receiving it shall make their own tests to determine the suitability thereof for their particular use, before using it. User