

# Matériaux Piézoélectriques de Structure pérovskite pour la Micromécanique.

T.Maeder, P.Muralt et N. Setter

Laboratoire de Céramiques, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Le coefficient piézoélectrique du titanate-zirconate de plomb (PZT) et d'autres composés du même type est beaucoup plus élevé que celui des autres matériaux comme le quartz et l'oxyde de zinc. Les films minces de PZT sont donc très prometteurs pour la fabrication de composants micromécaniques (actionneurs, micromoteurs, etc). Toutefois, leur mise en oeuvre est problématique, devant se faire à des températures élevées, ce qui pose des problèmes de diffusion et d'oxydation [1-3] entre le film et l'électrode inférieure, et de perte de plomb. Le problème de stabilité de l'électrode a été résolu [1], et on se concentre ici sur la fabrication des films.

Deux méthodes de fabrication existent: la déposition à basse température et la cristallisation in situ [5] à température élevée. Dans le 1<sup>er</sup> cas, il s'ensuit une perte de plomb, composant volatil, qui doit être compensée par un excès lors de la déposition, d'où possibilité de porosité dans le film après recuit, alors que pour la 2<sup>ème</sup> méthode, on compense la réévaporation de Pb instantanément. Nous utiliserons cette dernière.

Ce texte concerne la fabrication préliminaire in situ de titanate de plomb (PT), plus facile thermodynamiquement et cinétiquement [4] que celle du PZT.

## **Expériences**

Les films minces ont été déposés in situ par pulvérisation réactive magnétron à partir des deux cibles élémentaires Pb - Ti (Pb: RF; Ti: DC). Le substrat tourne au-dessus des cibles et les parcourt dans la séquence Pb - Ti à une vitesse de 6 tpm (0.1 Hz). Le porte-substrat est chauffé par des lampes de quartz entre 600° et 700°C. Il en résulte une température du substrat entre 500 et 600°C

Le substrat consiste en une métallisation de Pt développée dans le cadre de ce projet au Laboratoire de Céramiques [1] (empilement Pt / TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / plaquette Si).

## **Flux relatif Pb:Ti et température**

La température et le flux de Pb (par rapport au flux de Ti) nécessaires à l'obtention de la phase pérovskite du PT ont d'abord été examinés. On prend le Ti (élément non volatil) comme constante, et on varie le flux de Pb.

Conditions:	puissance Ti	500	W
	puissance Pb	0...150	W
	température du porte-substrat	600-700	°C
	pression	0.53	Pa
	Ar:O <sub>2</sub>	1:1	
	distance	5	cm
	rotation	0.1	Hz

## Cinétique de mélange

La vitesse de réaction PbO - TiO<sub>2</sub> a été qualifiée en variant la vitesse de rotation (même paramètres que ci-dessus) pour un flux de Pb élevé, le but étant de voir combien de monocouches on peut déposer par tour tout en obtenant le PT.

Conditions:	puissance Pb	100	W
	flux relatif Pb:Ti	4.4	
	température	650	°C
	rotation	0.005 - 0.1	Hz

## Résultats et Discussions

### Flux de Pb et Température

Le taux de déposition en fonction du flux de Pb a été mesuré (fig. 1). Pour le flux de Ti choisi, le taux nécessaire pour obtenir la structure pérovskite, calculé à partir du taux de déposition de TiO<sub>2</sub>, est d'env. 2.8 nm/min (460 pm/tour), ce qui correspond à un peu plus d'une monocouche de PT (env. 400 pm) par tour. On exprime le flux de PbO pulvérisé par rapport au flux de TiO<sub>2</sub> (dans PbTiO<sub>3</sub>, Pb:Ti = 1).

A toutes les températures examinées, le taux mesuré sature aux environs du taux calculé pour la structure pérovskite. Aux flux de plomb élevés, l'échantillon régule lui-même la quantité de plomb nécessaire. Sous ces conditions de température et de pression, le coefficient d'adhésion<sup>†</sup> du PbO sur lui-même est donc nul, ce qui est dû à la volatilité de PbO et à la température. De plus, le travail à une pression et une distance faibles implique un certain bombardement de l'échantillon, ce qui favorise encore l'éjection du PbO en excès.

Le flux relatif minimum nécessaire de Pb est env. 2.5 pour toutes les températures, et non 1. Le coefficient d'adhésion de Pb est donc faible même dans le régime pauvre en plomb (on admet que le coefficient d'adhésion de TiO<sub>2</sub> est constant et voisin de 1).

Les films de PT sont orientés selon 100/001 à des flux de Pb élevés, alors que vers la zone de transition, l'orientation est de 110/101 + 111 (fig.2).

<sup>†</sup> Défini ecomme le rapport entre le nombres d'atomes / molécules déposés et le nombre incident.

## **Vitesse de rotation**

On reporte le taux de déposition en fonction du nombre de monocouches de PT déposées par tour (fig. 3). Le taux diminue progressivement, bien qu'on ne constate pas l'apparition de 2ème phase d'après les rayons X. Par contre l'orientation du film passe de 001/100 à 101/110 et les pics faiblissent, ce qui indique (si on se réfère aux résultats ci-dessus), qu'on se rapproche de la zone de manque de Pb. L'apparition d'une 2ème phase très fine (non discernable par rayons X) et un léger manque de Pb peuvent expliquer la diminution de taux observé. Il est toutefois remarquable qu'on obtienne de la pérovskite jusqu'à plus de 20 monocouches par tour.

## **Conclusions**

Des films de titanate de plomb monophasés et orientés 100/001 ont été obtenus in situ par pulvérisation réactive. D'autres essais, effectués à d'autres pressions et d'autres rapports de mélange Ar:O<sub>2</sub> ont donné des résultats similaires, avec d'autres valeurs-seuil de flux Pb:Ti, dépendant de la température et du bombardement auquel est soumis le substrat.

Cette étude montre que l'obtention de PT in situ est facile. La fabrication de PZT, plus difficile compte tenu de la réactivité bien moindre de PbO avec ZrO<sub>2</sub> [4], est actuellement en cours.

## **Remerciements**

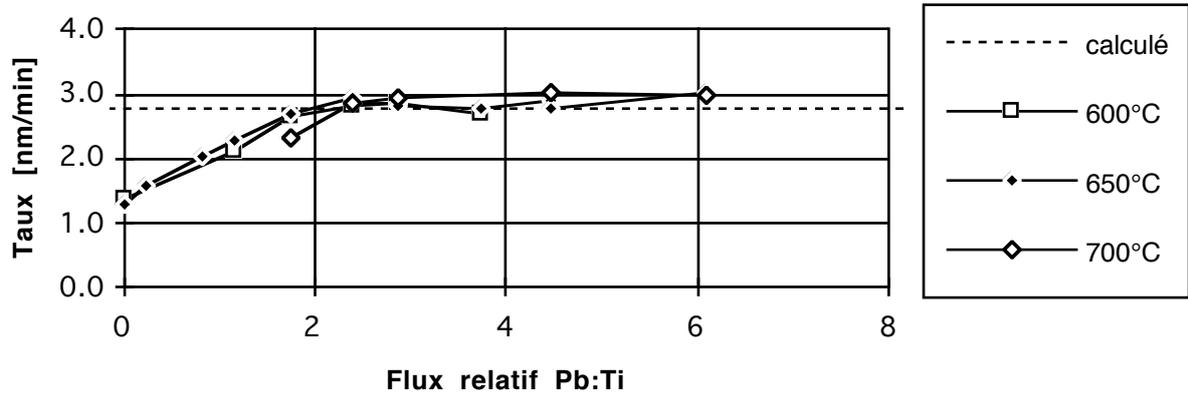
Ce projet fait partie et est soutenu par le programme prioritaire de recherche des matériaux, module 3A.

## **Bibliographie**

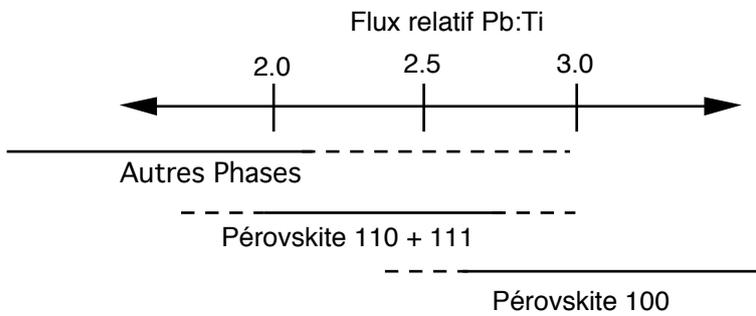
- [1] K. Sreenivas, I. Reaney, T. Maeder, N. Setter, C. Jagadish et R.G. Elliman, "Investigation of Pt/Ti bilayer metallization on silicon for ferroelectric thin film integration", J. Appl. Phys. 75 (1), 1/1/1994.
- [2] R. Bruchhaus, D. Pitzer, O. Eibl, U. Scheithauer et W. Hoesler, "Investigation of Pt bottom electrodes for 'in-situ' deposited Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) thin films", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1992, Vol. 243, pp123-127.
- [3] G.A.C.M. Spierings, J.B.A. van Zon, M. Klee, et P.K. Larsen, "Influence of Platinum-based electrodes on the microstructure of sol-gel and MOD prepared lead zirconate titanate films", Proc. 4th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, 3/1992.
- [4] C.V.R Vasant Kumar, R. Pascual et M. Sayer, "Crystallisation of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing", J. Appl. Phys. 71 (2), 15/1/1992
- [5] R. Bruchhaus, H. Huber, D. Pitzer et W. Wersing, "Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films prepared by planar multi-target sputtering", Integrated Ferroelectrics 1992 (2), pp. 157-164.

## Figures

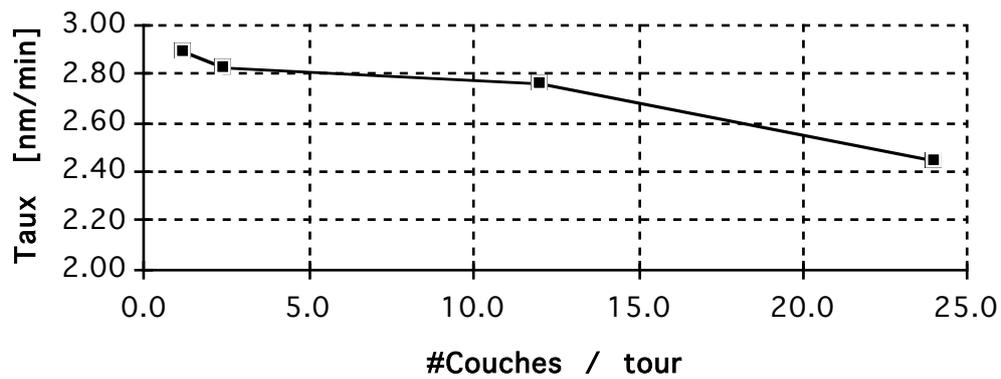
**Fig. 1: Taux en fonction du flux de Pb**



**Fig. 2: Orientation des films**



**Fig. 3: Effet du nombre de couches**



## Référence

Auteurs : Maeder-T Muralt-P Setter-N

Année : 1994

Titre FR : Matériaux piézoélectriques de structure pérovskite pour la micromécanique

Titre EN : Piezoelectric materials with perovskite structure for micromechanics

Conférence : Journée des Matériaux, Association Suisse pour la Science et la Technologie des Matériaux (SVMT)

Lieu : 15.4.1994, Thoun / Thun (CH)

Référence : L2 (poster + texte)