

I.1.La Piézoélectricité

I.1.1.Introduction

L'effet piézoélectrique a été découvert par Pierre et Jacques Curie en 1880[1], les matériaux piézoélectriques ont très largement utilisés dans les actionneurs ou les capteurs à cause de leur aptitude à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Ces matériaux dits intelligents peuvent être utilisés dans différentes applications comme les mécanismes d'injection, les moteurs piézoélectriques, les sonars. L'activité de ces matériaux est liée au fait qu'ils présentent une polarisation macroscopique due à l'existence d'un moment dipolaire résultant de l'absence de centrosymétrie.

Parmi les matériaux piézoélectriques les plus utilisés il existe une famille particulière pour laquelle la polarisation macroscopique peut être modifiée par l'application d'un champ électrique ces matériaux dits ferroélectriques .parmi les matériaux les plus utilisés en s'intéressent d'étudié le PZT.

Le PZT possède de bonnes caractéristiques piézoélectriques et un excellent coefficient de couplage électromécanique, ce qui explique leur rôle important dans le domaine de matériaux adaptatifs.

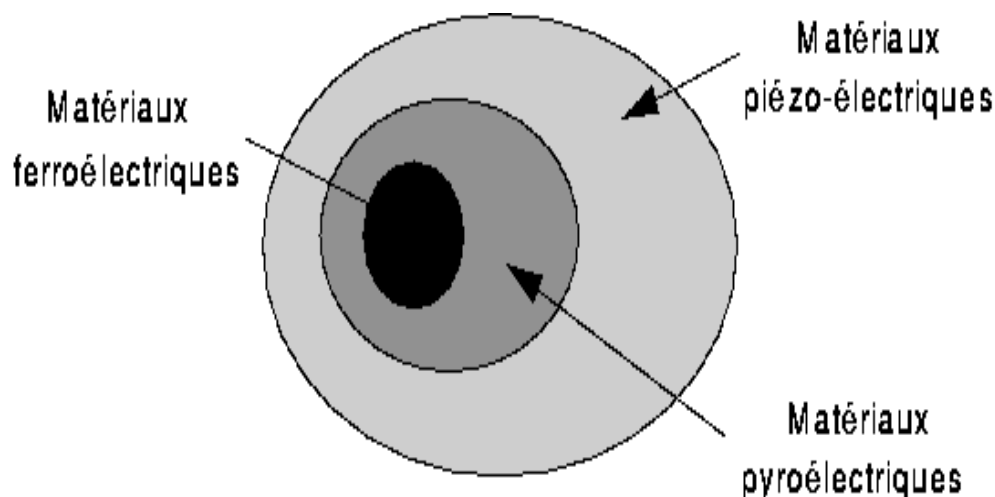
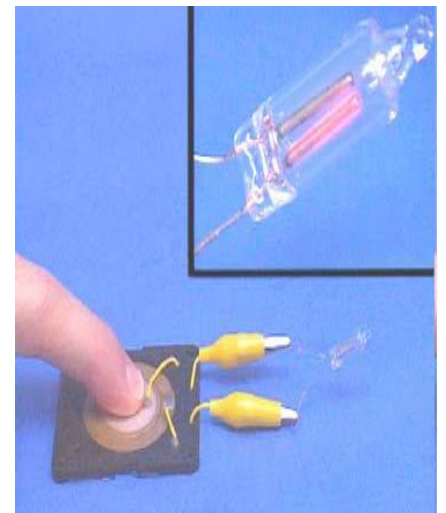
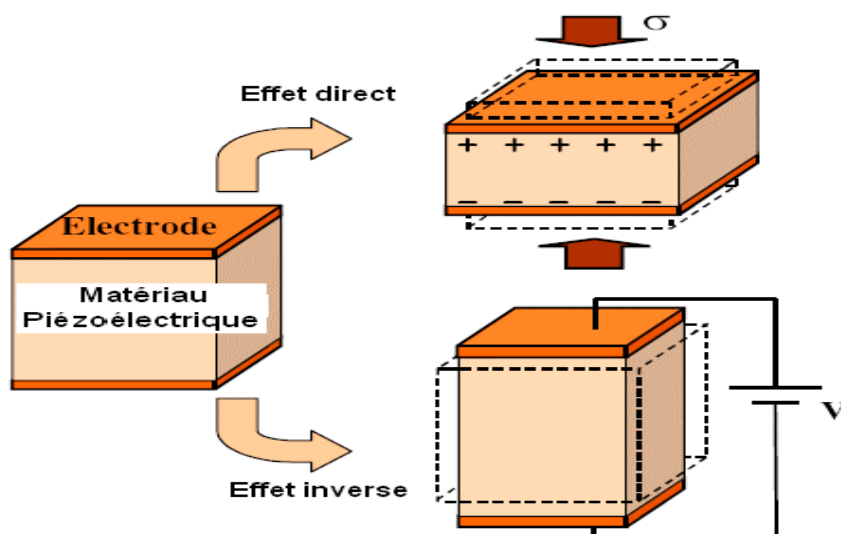


Figure I.1:Hiérarchie des matériaux cristallins ayant des propriétés piézoélectriques.

I.1.2.L'effet piézoélectrique

La piézoélectricité caractérise l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement[2].

Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet appelé «effet piézoélectrique direct», est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est l'effet piézoélectrique inverse [3].



(a)

(b)

Figure I.2 : Schématisation de l'effet de la Piézoélectricité :a) Illustration de l'effet direct et inverse d'un matériau Piézoélectrique, b) L'effet Piézoélectrique direct.

I.1.3.Symétrie et Piézoélectricité

A l'échelle de la maille cristalline, la Piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille, résultant de la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives.

L'origine de l'effet piézoélectrique est liée à la structure et la symétrie cristallines des matériaux. En effet, pour qu'un cristal soit piézoélectrique, il doit être non centrosymétrique c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas dans la maille (figure I-3) [4].

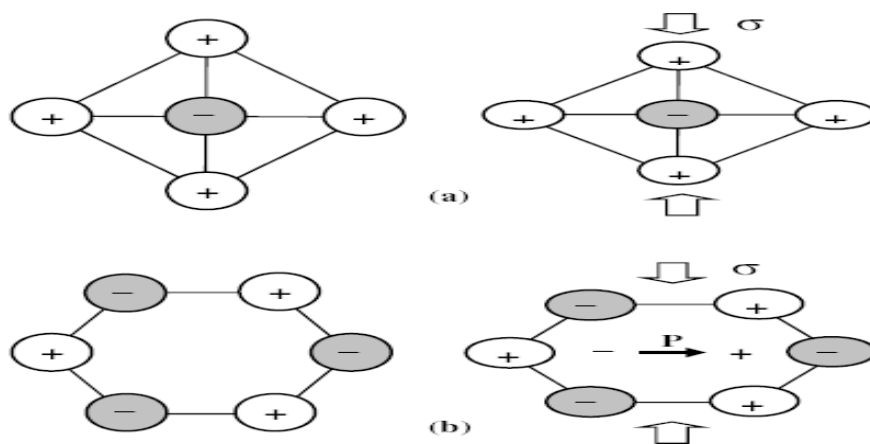


Figure I.3: Représentation schématique de l'apparition de la polarisation

(a) Corps centrosymétrique (non Piézoélectrique)

(b) Corps non centrosymétrique (Piézoélectrique)

Sur les 32 classes cristallines, figure (I-4), 21 sont dépourvues de centre de symétrie, parmi celles-ci, 20 sont piézoélectriques. Dans ces 20 classes, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur et possèdent une polarisation naturelle selon au moins une direction; elles sont dites pyroélectriques et polaires en raison de la variation de la polarisation spontanée avec la température.

Enfin, les cristaux ferroélectriques correspondent à un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels l'axe polaire, support d'un dipôle permanent et mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'un champ électrique extérieur. Ils ont eue la particularité de pouvoir se polariser selon deux axes ou plus, chaque direction étant équiprobable[4].

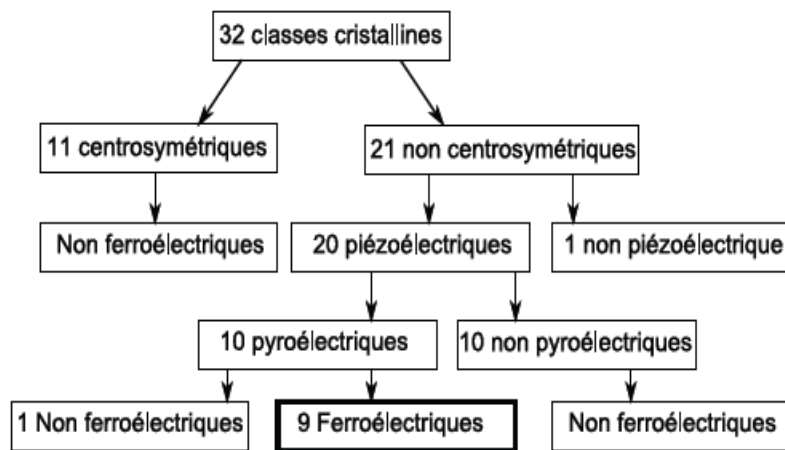


Figure I.4 : Organigramme des différentes classes cristallines.

I.2.La Ferroélectricité

I.2.1.Définition

La Ferroélectricité forme un sous groupe de la pyroélectricité comme la montre la (figure I-4). La direction de polarisation d'un cristal ferroélectrique varie en fonction du champ électrique extérieur. Elle peut être simplement réorientée voire même s'inverser si le champ est suffisamment intense [5].

Le terme ferroélectrique a été utilisé pour la première fois en 1935, par MULLER pour rappeler le comportement hystérétique de la polarisation électrique macroscopique en fonction du champ électrique appliqué.

Un matériau ferroélectrique ne présente pas de propriété macroscopique piézoélectrique avant polarisation. Une fois polarisé, il devient alors piézoélectrique.

I.2.2.Polarisation

Les ferroélectriques sont des matériaux dont il est possible de réorienter l'axe de polarisation en les soumettant à un champ électrique suffisamment fort [6].

- Du point de vue macroscopique le matériau ferroélectrique "non polarisé " est organisé en différents domaines de polarisation aléatoires dont il résulte une polarisation macroscopique nulle.

- Le matériau soumis à un champ électrique aura pour tendance de réaligner ses différents domaines dans la direction d'application du champ, le matériau est alors macroscopiquement polarisé (polarisé P_s).
- Cet effet de polarisation est "rémanent", c'est-à-dire que lorsque l'on supprime le champ électrique tous les domaines ne retournent pas dans un état d'orientation aléatoire et il existe alors un état de polarisation macroscopique rémanent (P_r).

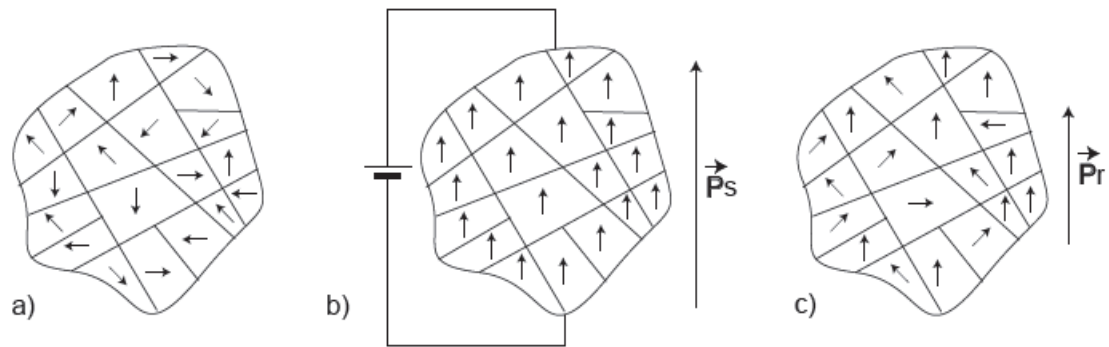


Figure I.5 : Schématisation des domaines

a) avant polarisation, b) pendant polarisation et c) après polarisation

I.2.3. Cycle d'hystérésis

Le matériau ferroélectrique polarisé possède une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis $P = f(E)$. Le champ coercitif noté E_c est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique.

La polarisation rémanente P_r correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs élevées de champ, la polarisation sature à $\pm P_s$ [6].

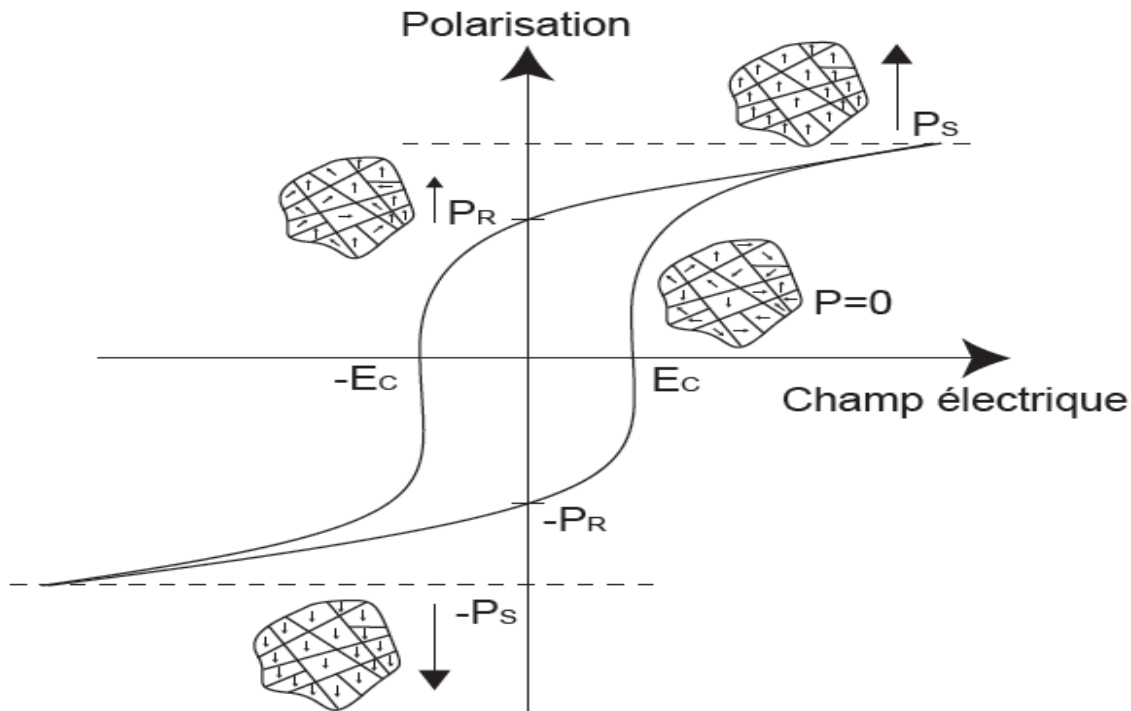


Figure I.6 : Cycle d'hystérésis de la polarisation d'un matériau ferroélectrique.

Un matériau ferroélectrique peut être polarisé si on le soumet à un champ électrique supérieur au champ coercitif. Un matériau ferroélectrique polarisé présente alors des propriétés Piézoélectriques.

I.2.4. Température de Curie et transition de phase

La transition de phase d'un matériau ferroélectrique correspond à un changement dans la structure cristalline, qui se produit généralement à une température bien définie et qui s'accompagne d'une modification de l'orientation et/ou de l'amplitude de la polarisation électrique. Le matériau passe de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique [7].

Le point de Curie T_c est la température au-delà de laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée de la maille disparaît. Au-delà de cette température, le matériau ferroélectrique se retrouve dans un état paraélectrique non polaire. Le passage polaire - non polaire correspond à une transition de phase.

La symétrie cristalline de la phase non polaire est toujours plus élevée que celle de la phase polaire. Au point de Curie, la permittivité diélectrique relative atteint une valeur maximale.

Au-dessus de cette température :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (I.1)$$

Le matériau ferroélectrique devient para électrique et ε_r suit la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{T-T_0} \quad (I.2)$$

C : Constante de Curie

T_0 : Température de Curie-Weiss (K)

T : Température absolue (K).

I.3. Les principaux matériaux piézoélectriques

Nous allons considérer les quatre classes principales de matériaux piézoélectriques : les cristaux qui possèdent une piézoélectricité naturelle, les céramiques, les polymères et les composites qui doivent être polarisés.

Les cristaux

Le cristal piézo-électrique le plus connu est le quartz mais ses propriétés sont peu attrayantes pour les applications de transducteurs médicaux : son impédance acoustique est relativement élevée et son coefficient de couplage très faible.

Les céramiques

Les céramiques piézo-électriques sont incontestablement les matériaux les mieux adaptés à l'heure actuelle pour une utilisation échographique. Ils sont souvent utilisés tels quels mais entrent également dans la fabrication des composites que nous décrivons plus loin.

En effet, il existe de très nombreuses compositions différentes dont les propriétés diélectriques et mécaniques varient considérablement, de sorte que l'on trouve toujours une céramique adaptée à une application particulière.

Citons entre autres, les titanates de baryum qui sont les ancêtres des céramiques actuelles, la famille des PZT (plomb, zirconate, titanate) qui compte à elle seule cinq à six compositions différentes et qui est la plus utilisée ; les titanates de plomb qui tendent de plus en plus à concurrencer les PZT et enfin les métaniobates de plomb utilisés pour l'imagerie haute résolution.

Les polymères

Les polymères ou les co-polymères comme respectivement le Poly-Vinyl-DiFluoridène ou PVDF et le P(VDF-TrFE) partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine réception. Le PVDF en est le représentant le plus connu, les chaînes de polymères peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique.

I.4. Les propriétés Piézoélectriques, diélectriques et mécaniques d'un matériau Piézoélectrique

I.4.1. Equations piézoélectriques

I.4.1.1. Equation d'état

Pour décrire le couplage entre les deux formes d'énergie dans un matériau piézoélectrique (mécanique et électrique), on néglige l'énergie thermique. Des équations piézoélectriques sont démontrées en reliant toutes les variables.

Trois types de variables interviennent :

- Coefficients purement électriques
- Coefficients purement mécaniques
- Coefficients mixtes traduisant le couplage entre les deux premières catégories.

Les propriétés mécaniques d'un matériau dépendent de ses constants élastiques, paramètres qui définissent la relation existant entre les déformations S_i et les contraintes T_i . De la même façon, les propriétés électriques sont caractérisées par les constantes diélectriques qui associent les composantes du déplacement diélectrique D_i à celles du champ électrique E_i .

L'effet piézoélectrique conjugue les paramètres électriques et mécaniques.

| Variables indépendantes | Grandeurs électriques | Grandeurs mécaniques |
|-------------------------|----------------------------|----------------------|
| E, T | $D = dT + \varepsilon^T E$ | $S = s^E + d^t E$ |
| D, T | $E = \beta^T D - gT$ | $S = s^D T + g^T D$ |
| E, S | $D = e^S E + eS$ | $T = c^E S - e^t E$ |
| D, S | $E = \beta^S - hS$ | $T = c^D S - h^t D$ |

Tableau I-1 : équations piézoélectriques

| | |
|------------------------|-----------------------------------------------------|
| $[\]^t$ | transportée de la matrice |
| T (N/m ²) | Contrainte mécanique |
| S (m/m) | Déformation relative |
| E (V /m) | Champ électrique |
| D(C/m ²) | Induction ou déplacement électrique |
| s (m ² /N) | Compliance ou susceptibilité élastique ou souplesse |
| c (N /m ²) | Raideur ou constante élastique |
| β (m/F) | Constante d'imperméabilité diélectrique |
| ε (F/m) | Permittivité électrique |

la compliance ou est défini comme étant :

$$s_{ij} = \frac{\text{déformation dans la direction } i}{\text{contrainte dans la direction } j} = \frac{S_i}{T_j}$$

De la même façon on définit la constante élastique :

$$c_{ij} = \frac{\text{contrainte dans la direction } i}{\text{déformation dans la direction } j}$$

Les indices i et j prennent des valeurs de 1 à 6, avec les dénominations suivantes : T1, T2, T3 : contraintes de tension parallèles aux axes 1, 2 et 3 respectivement. T4, T5, T6 : contraintes de cisaillement autour des axes 1, 2 et 3. De même pour les déformations S_i .

I.4.1.2. Les coefficients Piézoélectriques

On dénombre quatre modules piézoélectriques différents formant une matrice de 3 lignes et de 6 colonnes (tenseur d'ordre 3) et traduisant le couplage entre les grandeurs électriques et les grandeurs mécaniques. A partir des équations précédentes, nous pouvons déterminer les relations entre les coefficients piézoélectriques.

$$\begin{aligned}
 d_{mi} &= \varepsilon_{mn}^T g_{ni} = e_{mj} S_{ji}^E \\
 g_{mi} &= \beta_{nm}^T d_{ni} = h_{mj} S_{ji}^D \\
 e_{mi} &= \varepsilon_{nm}^S h_{ni} = d_{mj} c_{ji}^E \\
 h_{mi} &= \beta_{nm}^T e_{ni} = g_{mj} S_{ji}^D
 \end{aligned}
 \tag{I.3}$$

Avec $m, n=1 \text{ à } 3$ et $i, j=1 \text{ à } 6$

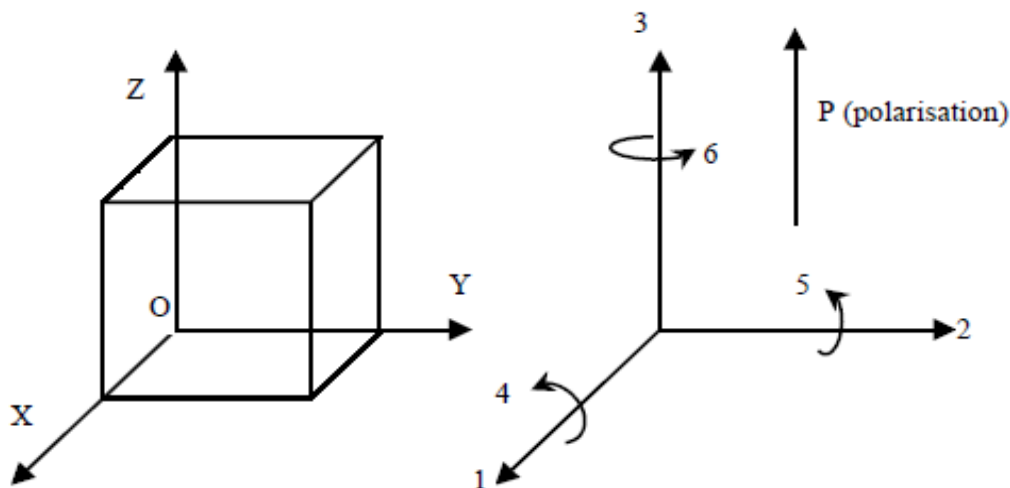


Figure I.7 : Définitions des directions dans un milieu Piézoélectrique.

Les deux indices des coefficients piézoélectriques désignent respectivement la direction de l'axe de polarisation et celui de la déformation de l'échantillon. Les indices i, j, m et n respectent la notation tensorielle de la figure (I-7).

I.4.1.3. Définition des coefficients Piézoélectriques

Constante de charge d : traduit la liaison entre la contrainte et l'induction électrique à champ nul ou constant (en C/N).

Constante de tension g : indique la relation entre la contrainte mécanique et le champ électrique à induction nul ou constant (en C/m²).

Constante piézoélectrique e : indique la relation entre la déformation et l'induction électrique à champ nul ou constant (en C/m²)

Constante piézoélectrique h : C'est le coefficient Piézoélectrique traduisant la proportionnalité entre la déformation et le champ électrique à induction nulle ou constante (en V/m ou N/C) [8].

I.5. Matériaux ferroélectriques de types pérovskite

De nombreux matériaux ferroélectriques adoptent la structure pérovskite. Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de baryum (BaTiO₃). Sa très grande permittivité a été mise en évidence en 1941 par Thurnauer [9] et il a été reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 [10] constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

I.5.1. Le PZT

I.5.1.1. Structure de la maille pérovskite ABO₃

La forme la plus simple de la structure de type pérovskite ABO₃ c'est la maille cubique et A pris comme l'origine de la maille.

A est un cation bivalent de grand rayon et de coordinence douze. Huit cations A forment la maille cubique. Les ions oxygène sont au centre de chaque face et forment un octaèdre au centre duquel se trouve le cation B. Dans le cas du PZT, le cation A est Pb²⁺ de rayon 119 pm, le cation B est soit un ion Zr⁴⁺ (84 pm), soit un ion Ti⁴⁺ (61 pm).

Dans le cas du PZT :

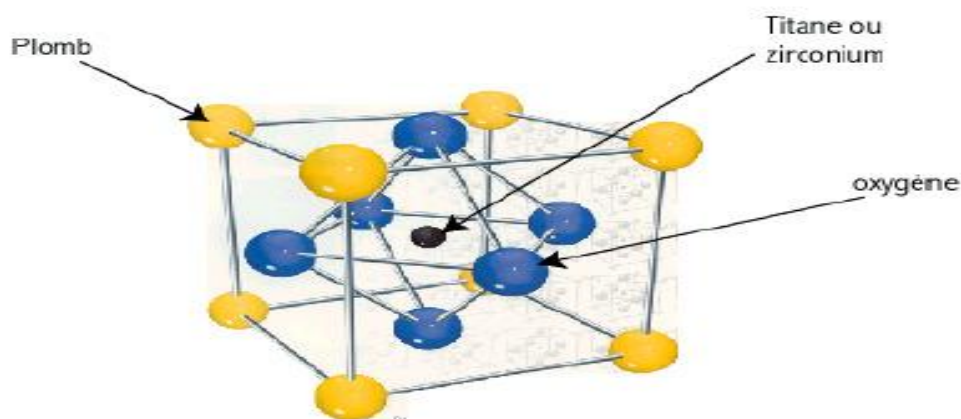


Figure I.8: Maille cubique de PZT.

I.5.2. Diagramme de phase de l'oxyde ternaire $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$

Au-dessus de la température de curie, c'est dans la phase cubique que le PZT cristallise. En dessous de cette température T_c , différentes structures deviennent possibles en fonction de rapport de Zr et de Ti. Nous pouvons classer ces structures en fonction du taux de zirconium noté "x" dans la formule générique : $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

Pour $x > 0.55$, nous sommes dans le domaine riche en zirconium et la phase de cristallisation présente une structure rhomboédrique. Le PZT possède un moment dipolaire permanent

Pour $x < 0.45$, nous sommes dans le domaine riche en titane et cette fois la phase de cristallisation présente une structure quadratique.

On notera que lorsque x est compris entre 0.45 et 0.55 environ, la phase obtenue est un mélange de deux phases quadratique et rhomboédrique. Cette phase est nommée morphotrope. Elle est importante car c'est dans cette zone que la PZT présente ses meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques [11].

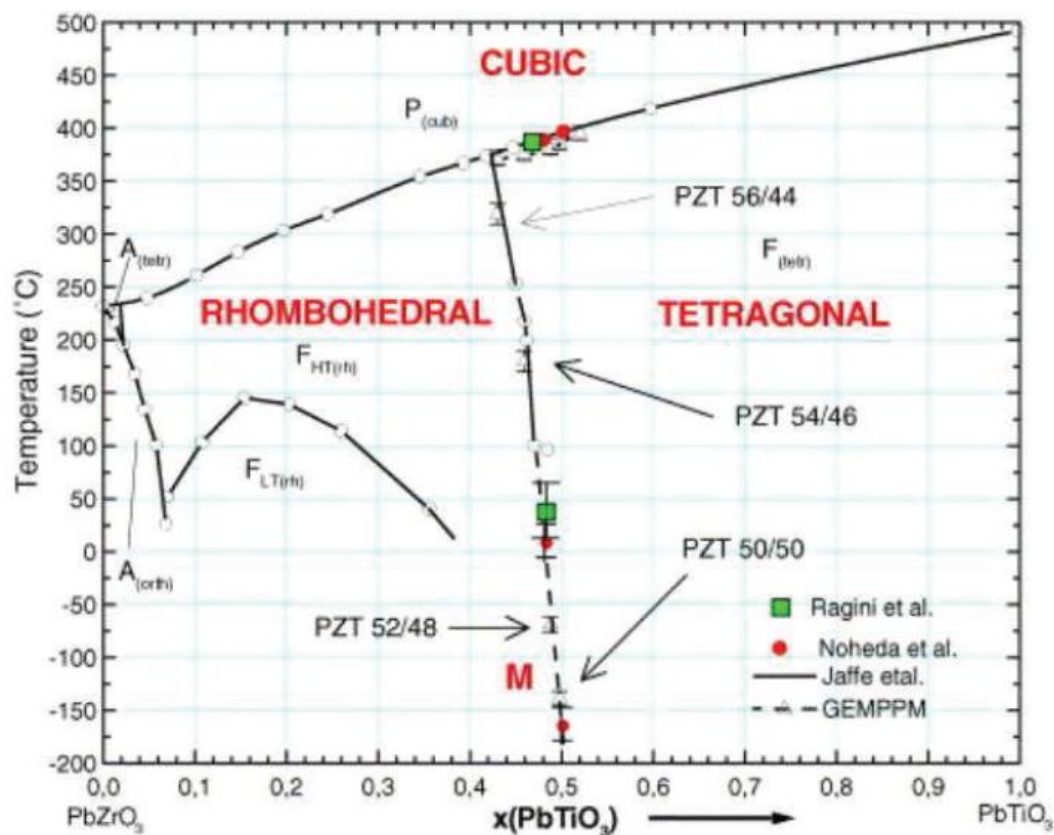


Figure I.9 : Diagramme de phase du $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [12]

I.5.3. Directions de la polarisation possibles de la maille pérovskite

Nous avons vu qu'il y avait un mélange de phase quadratique et rhomboédrique dans la zone morphotropique, ceci entraîne des directions de polarisation différentes pour les deux systèmes. En effet, la polarisation d'une maille quadratique se fera selon l'une des six directions équivalentes $[100]$, tandis que pour une maille rhomboédrique elle se fera selon l'une des huit directions équivalentes $[111]$. L'axe polaire de la phase monoclinique est contenu dans le plan (110) (voir figure I-10).

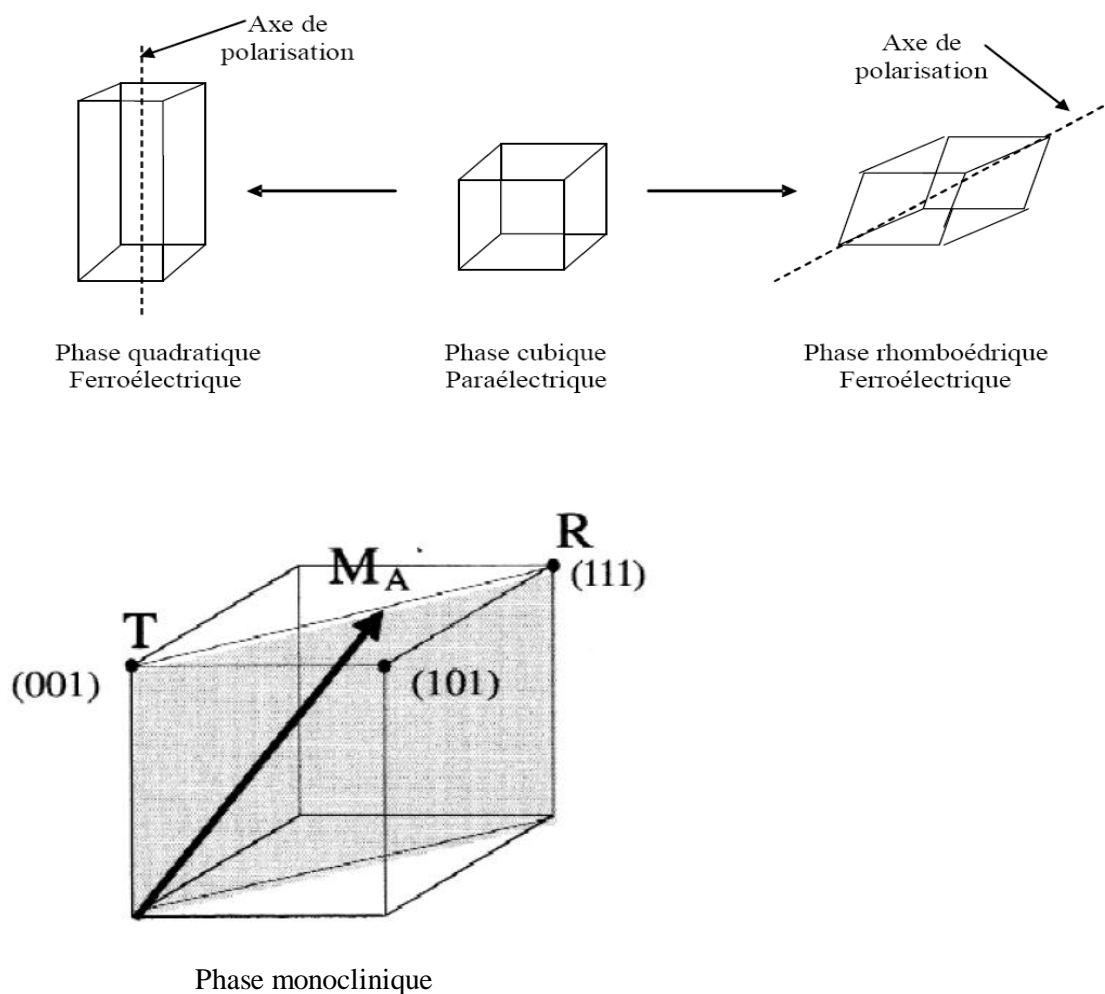


Figure I.10 : Directions de polarisation possibles pour une maille quadratique ou Rhomboédrique et monoclinique.

I.5.4. Les paramètres de la maille pérovskite de PZT

A température ambiante la frontière morphotropique de phase (FMP) se situe au voisinage du rapport $Zr/Ti=52/48$, la FMP correspond à un mélange biphasique quadratique/rhomboédrique pour des taux de zirconium compris entre 45 et 55 %, ce pourcentage dépend du procédé d'élaboration de céramique. La figure (I.11) montre que les paramètres change brutalement pour les compositions proches de la FMP.

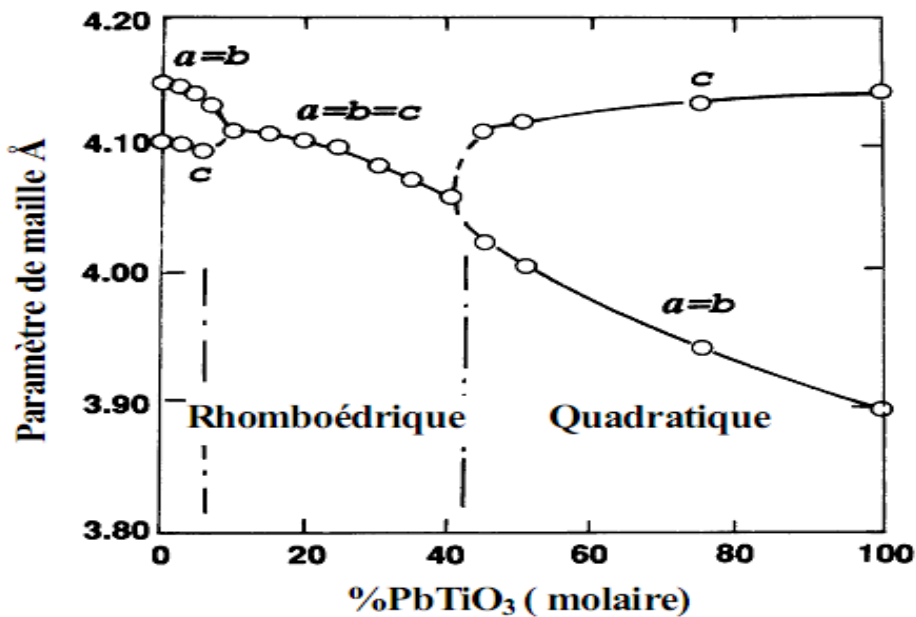


Figure I.11 : Evolution des paramètres de la maille en fonction du rapport Zr/Ti .

I.5.5. Les directions et les domaines ferroélectriques dans les PZT

Les distorsions de la maille cubique en dessous de la température de Curie donnent principalement naissance à deux phases ferroélectriques (Figure I.9) dont le domaine d'existence dépend du rapport Zr/Ti . Le déplacement relatif des positions d'équilibre des ions du réseau provoqué par ces déformations conduit à une séparation des centres des charges positives et négatives qui induit la formation du dipôle permanent, suivant les différentes phases de la maille, la direction de la polarisation n'est pas la même.

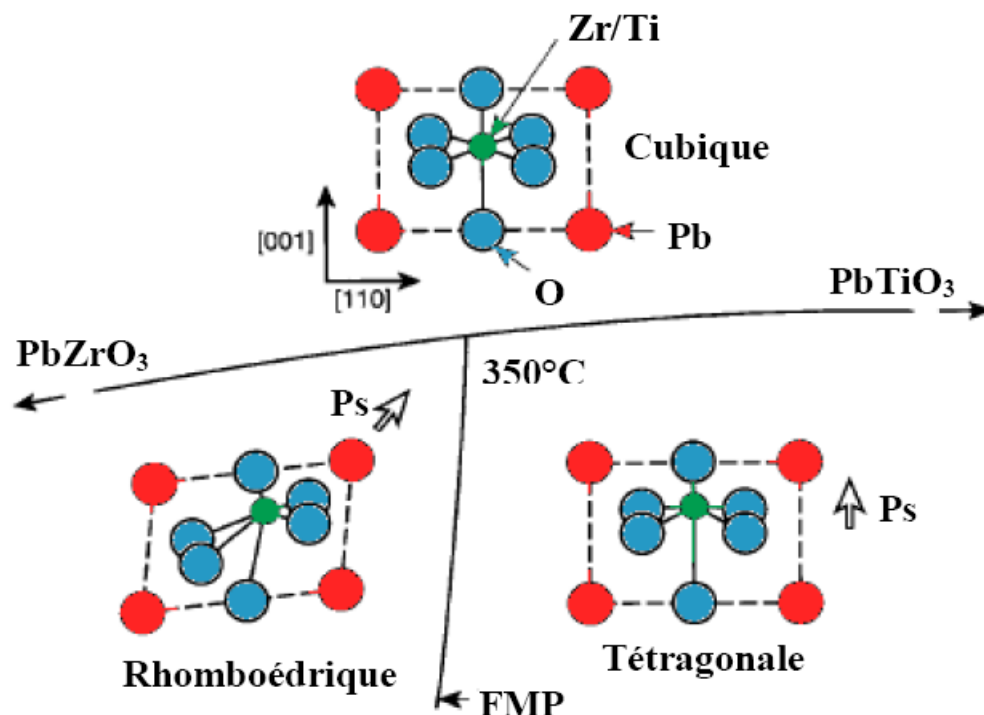


Figure. I.12 : Structure et direction de polarisation en fonction de la température [13]

Pour la phase quadratique, la déformation suivant l'axe C [001] de la maille cubique originale, induit une polarisation spontanée dans la même direction. Comme il existe six axes [001] équivalents dans la phase cubique, l'axe polaire peut être suivant les six directions, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les six faces.

Pour la phase rhomboédrique, les directions suivant les axes x, y, z de la maille pérovskite originale, induisent une polarisation spontanée suivant les diagonales joignant deux sommets opposés (direction (111)). Il existe huit directions possibles de polarisation spontanée dans cette phase, c'est-à-dire la déformation se fait en étirant le cube suivant les grandes diagonales.

I.6.Applications des matériaux piézoélectriques

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse soit les deux alternativement. Quelques applications des matériaux piézoélectriques sont données dans le tableau en fonction de l'effet utilisé.

| Applications basées sur l'effet direct | Applications basées sur l'effet inverse | Applications basées sur les deux effets |
|----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Microphone | Haut-parleur | Transducteur d'ultrasons pour diagnostic médical (échographie). |
| hydrophone | Buzzer | CND par ultrasons |
| Capteur de choc | Transducteur sonar | Détecteur de proximité ou de présence |
| Accéléromètres | Nébuliseur | Mesures de distances ou de débits |
| Allumage | Moteurs ultrasonores | Gyroscopie |
| Capteur de pression ou de contraintes | Relais | Filtres fréquentiels (ondes volumiques SAW) |
| | Micropositionnement | Lignes à retard. |
| | Ajustement laser | Transformateur piézoélectrique. |
| | Imprimante à jet d'encre | |
| | Dispositifs acousto-optiques | |
| | Pompe piézoélectrique | |
| | Bistouri piézoélectrique | |

Tableau I-2 : Applications des matériaux ferroélectriques en fonction de l'effet

Conclusion

Le PZT est actuellement l'un des meilleurs candidats pour toutes les applications nécessitant une céramique massive comme par exemple pour les applications médicales ou la maîtrise de petits déplacements en mécanique. La suite naturelle de ce genre de développement est une réduction des dimensions et des coûts de fabrication. C'est pourquoi son intégration en films minces sur silicium ouvre au PZT le champ d'application des micros capteurs et micro actionneurs. Dans cette optique, il est donc important de faire des gros efforts de recherche sur ce matériau en film mince et apporter de nouveaux outils de caractérisation et d'intégration des films de PZT sur silicium.

Références Bibliographiques:

- [1] CURIE .P, CURIE .J, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémicèdre à face inclinées.C.R .Acad.Sci.Paris, 1880, Tome 91, p 294.
- [2] Jaffe, B.Piezoelectric ceramics .London : Academic Press, p.317, 1971.
- [3] E. Boucher .Thèse doctorat, Université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.
- [4] A.HAJJAJI, Caractérisation multi échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques. Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007. p 172.
- [5] A.BENAYAD, Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application. Thèse de doctorat : L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,2005 .p 159.
- [6] A.PARENT, Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants. Thèse de doctorat : Faculté des Sciences d'Orsay-Université de Paris-sud, 2008 .p167 .
- [7] E.BOUCHER, Elaboration en caractérisation des céramiques PZT Bi-Substituées et modélisation non linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse de doctorat : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002 .p 178.
- [8] B.GUIFFARD, Elaboration et caractérisation des céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré .Thèse de doctorat : Institut National des sciences Appliquées de Lyon, 1999. p151.
- [9] H.Thurnauer, J. Daederick .J .U.S.Patent 2, 429, 588.1941.
- [10] B.Jaffe, R.S.Roth, S.Marzullo. Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramic ware .J.Appl.Phys., vol. n°25, p.809, 1954.
- [11] MITSUI, T.Lanbolt-Bornstein : Numerical data and Functionnal relationship in science and thechnology .Berlin : Spinger Verlag, 1969. Vol 3, ferro and antiferro-électric substances, p.308.

[12] Bouzid A., E.M.Bourim, M.Gabbay and G.Fantozzi, J.of the Europ. Ceram, 25, PP.3213-3221 (2004).

[13] ERIC BOUCHER .Elaboration et caractérisation des céramiques PZT Bi-Substituée et modélisation non- linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique .Thèse doctorat .13 Décembre 2002.