



Cours pour Doctorants spécialités:
Matériaux/Microélectronique

Chapitre2: Piézoélectricité liée aux Microcapteurs de pression

1. Définition:

La piézoélectricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (figure1) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (figure2). Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. De manière plus générale, l'effet direct peut être mis à profit dans la réalisation de capteurs (capteur de pression...) tandis que l'effet inverse permet de réaliser des actionneurs de précision (injecteurs à commande piézoélectrique en automobile, nanomanipulateur...) [1].

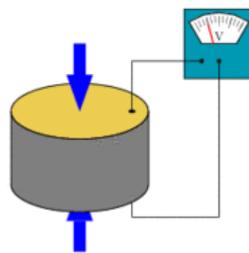


Figure1. Illustration du comportement d'une pastille piézoélectrique : la contrainte appliquée crée un signal électrique [10]

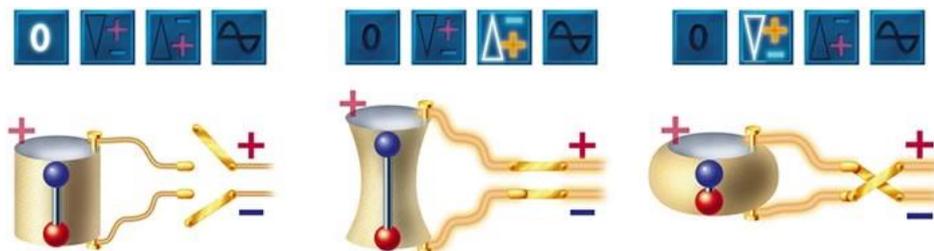


Figure2. Illustration de l'effet piézoélectrique inverse [7]

Les matériaux piézoélectriques sont très nombreux. Le plus connu est sans doute le quartz, toujours utilisé aujourd'hui dans les montres pour créer des impulsions d'horloge. Mais ce sont des céramiques synthétiques, les PZT qui sont le plus largement utilisées aujourd'hui dans l'industrie [1].

2. Matériaux piézoélectriques:

Les matériaux naturels ou de synthèse présentant des propriétés piézoélectriques sont très nombreux ; il est impossible d'en faire un inventaire exhaustif. On peut les classer en grandes familles selon leur composition chimique, leur structure cristallographique ou leur intérêt scientifique ou industriel.

2.1. Oxydes ferroélectriques:

2.1.1. Structure pérovskite:

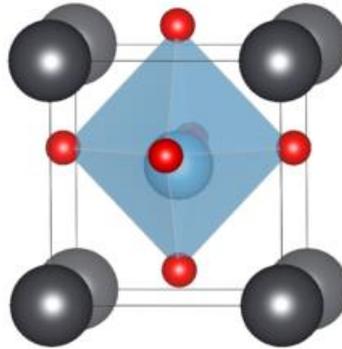


Figure3. Maille cristalline d'un cristal de structure pérovskite : PbTiO₃ [6]

Le décalage des cations Pb²⁺ (en noir) et Ti⁴⁺ (en bleu) par rapport à l'octaèdre formé par les anions O²⁻ (en rouge) confère à cette structure ses propriétés ferro- et piézoélectriques.

Les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite occupent une large place dans la palette des oxydes piézoélectriques. Ils ont pour formule générale ABO₃. La structure peut être décrite comme un empilement d'octaèdres liés par leurs sommets. Les anions oxygène O²⁻ forment les sommets des octaèdres tandis que les cations B et A occupent respectivement leur centre et les sites entre les octaèdres. Dans sa variante de plus haute symétrie, la structure pérovskite est cubique et non piézoélectrique. Dans les variantes piézoélectriques, les cations A et B sont décalés par rapport au centre des polyèdres d'oxygènes, ce qui crée un dipôle électrique et confère au cristal son caractère ferro- et piézoélectrique. De nombreux ferroélectriques modèles appartiennent à cette famille : le titanate de plomb PbTiO₃, le titanate de baryum BaTiO₃, le niobate de potassium KNbO₃, le ferrite de bismuth BiFeO₃[6]. C'est à cette famille qu'appartient aussi le plus couramment utilisé des matériaux piézoélectriques, le titano-zirconate de plomb (Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ abrégé en PZT). Il s'agit d'une solution solide dans laquelle les sites B sont occupés de manière aléatoire par des ions titane et zirconium. Les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales autour d'une concentration de titane d'environ x = 52 %, une région du diagramme de phases composition-température appelée « zone morphotropique » qui sépare les zones de stabilité de structures cristallines différentes. Cette compétition entre deux structures cristallines est un élément fondamental permettant d'expliquer les excellentes propriétés du PZT, même si les détails des mécanismes en jeu sont encore parfois débattus au sein de la communauté scientifique [2,6]. Les oxydes sans plomb de structure pérovskite comprennent différentes familles de composés. Sur le modèle des cristaux au plomb, la famille des (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃, solution solide entre le ferroélectrique relaxeur (Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃ et le ferroélectrique classique BaTiO₃, est une de celles présentant les meilleures performances [6].

2.1.2. Structure tungstène-bronze:

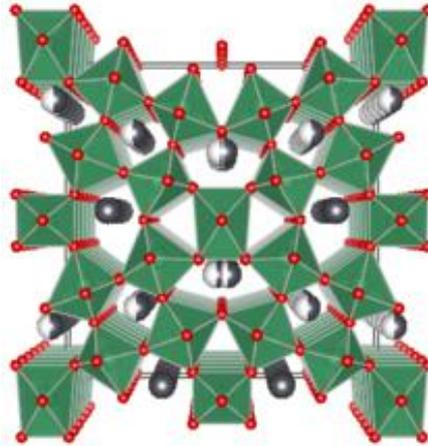


Figure4. Structure cristalline du métaniobate de plomb $PbNb_2O_6$. Gris : Pb, vert : Nb, rouge : O [2]

Les atomes de plomb bicolores gris/blanc indiquent un nombre d'occupation de 0,5. La structure tungstène-bronze tire son nom du composé modèle K_xWO_3 , et se retrouve dans différents composés de formule générale $A_xB_2O_6$. Comme la pérovskite, on peut la décrire comme un réseau d'octaèdres d'oxygènes liés par leurs sommets, mais de manière plus complexe, de sorte que ce réseau définit entre les octaèdres trois types de sites cristallographiques différents.

La famille des tungstène-bronze contient notamment les métaniobates de plomb, dont le composé type est $PbNb_2O_6$. Le préfixe « meta » fait ici allusion au fait que la structure ferroélectrique de $PbNb_2O_6$ n'est que métastable à conditions ambiantes. La fabrication de ces matériaux est donc plus compliquée que les matériaux pérovskites, puisqu'elle suppose de stabiliser cette phase ferroélectrique d'intérêt, et non pas la phase thermodynamiquement plus stable mais non piézoélectrique. En contrepartie, les matériaux de cette famille ont en général des températures de Curie beaucoup plus élevées que la plupart des pérovskites, et peuvent être utilisés jusqu'à des températures proches de leur transition sans dépolérisation significative [2,6].

2.1.3. Structure ilménite:

Le niobate de lithium $LiNbO_3$ et le tantalate de lithium $LiTaO_3$ forment une famille à part. Ils sont tous deux ferroélectriques avec des températures de Curie de 1 210 °C et 660 °C respectivement. Ils ont une structure proche de la maille ilménite de symétrie $3m$; ils n'en diffèrent que par la suite des cations selon leur axe de polarisation ($Li-Nb^*-Li-Nb^*$ contre $Fe-Ti^*-Ti-Fe^*$ pour l'ilménite, où * désigne un site vacant). Ils sont particulièrement utilisés sous forme de monocristaux dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface [2,6].

2.1.4. Quartz et oxydes non ferroélectriques:

Le quartz (SiO_2) est un matériau piézoélectrique important de par son rôle dans l'histoire de la piézoélectricité ainsi que par ses applications. On peut lui associer différents isotopes du quartz, GeO_2 mais également des phosphates et arsénates : ($GaPO_4$, $GaAsO_4$, $AlPO_4$, $FePO_4$, etc.) dont la maille est doublée par rapport à SiO_2 . Leur effet piézoélectrique est lié aux

déformations de tétraèdres MO_4 qui composent leur structure. Les cristaux de structure langasites (dont le langasite de composition $La_3Ga_5SiO_{14}$) peut également être classé dans la même famille [7].

Contrairement à la famille précédente, ces composés ne sont pas ferroélectriques. Ils ont en général des coefficients piézoélectriques et des couplages électromécaniques plus faibles que les oxydes ferroélectriques. Mais ils ont d'autres avantages. Le quartz notamment présente une combinaison unique de propriétés remarquables :

- Il est piézoélectrique;
- On peut trouver des orientations cristallographiques qui minimisent la dilatation thermique;
- Il a de très faibles pertes mécaniques, ou en d'autres termes un excellent facteur de qualité mécanique;
- Il est très stable (en température, pression, etc.). Il a également une très faible solubilité dans la plupart des solvants dans des conditions ordinaires, à l'exception des solvants fluorés;
- Il est facile à usiner. Le quartz est dur, mais peu cassant;
- Il est facilement intégrable dans des dispositifs de micro-ou nanoélectronique;
- Il est naturellement abondant, et peut être fabriqué à un coût modeste avec une très bonne qualité. Parmi les monocristaux de synthèse, le quartz arrive second en quantité produite (3 000 tonnes par an en 2000), derrière le silicium [7,9].

2.1.5. Semi-conducteurs:

Les semi-conducteurs des groupes III-V de structure zinc-blende et II-VI de structure wurtzite sont également piézoélectriques. Parmi les matériaux modèles, on peut citer :

- Le nitrure d'aluminium (AlN);
- L'oxyde de zinc (ZnO).

L'effet piézoélectrique est notamment exploité dans les filtres à onde de volume sur couche mince (en) (filtres FBAR). De plus, l'effet piézoélectrique joue un rôle important dans la compréhension des diverses propriétés de ces matériaux, particulièrement dans les nanostructures. Les nanofils (NF) piézoélectriques semi-conducteurs (GaN et ZnO entre autres) présentent des propriétés piézoélectriques améliorées par rapport aux couches minces et au matériau massif, du fait de leur plus grande flexibilité, de leur sensibilité à des forces plus faibles et, également, à une amélioration intrinsèque des coefficients piézoélectriques qui a été identifiée par de récentes études théoriques et expérimentales [9].

2.2. Polymères:

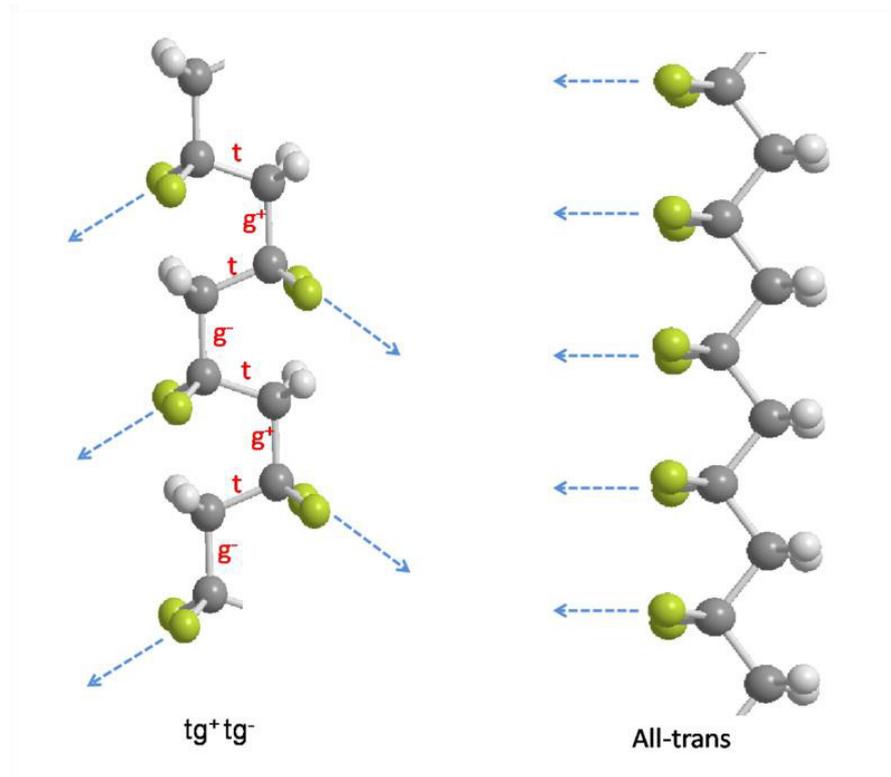


Figure5. Structure du PVDF dans deux conformations différentes [1]

Les sphères jaunes représentent les atomes de fluor. Dans les deux cas, le polymère possède une polarisation électrique ; elle est alignée avec l'axe de la molécule dans la conformation dite tg^+tg^- (gauche), et perpendiculaire à l'axe dans la conformation all-trans (droite).

Les propriétés piézoélectriques de ces polymères dépendent étroitement de leur conformation. Pour stabiliser le polymère sous une forme désirée, il est nécessaire de le soumettre à un procédé de polarisation, comme dans les céramiques.

Comparés aux oxydes, les coefficients piézoélectriques et les couplages électromécaniques de ces polymères restent modestes : 12 à 15 % pour le PVDF et jusqu'à 30 % pour le copolymère P(VDF-TrFE). Ils présentent de plus des pertes diélectriques élevées. En revanche, ils présentent d'autres propriétés qui les rendent très utiles : impédance acoustique plus faible, faible permittivité diélectrique, faible conductivité thermique [1,5,6].

2.3. Sels:

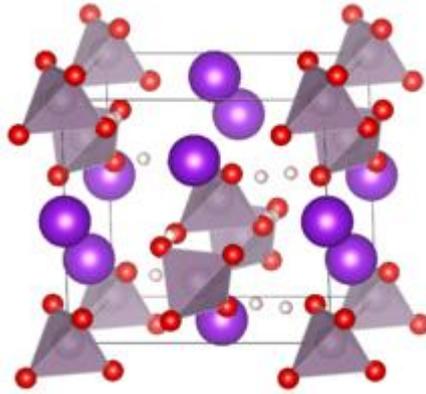


Figure6. Structure cristalline de KH_2PO_4 dans sa phase piézoélectrique de haute symétrie. Elle est composée d'ions phosphate PO_4^{3-} (tétraèdres), de cations K^+ (en violet) et de protons H^+ (en blanc) [1]

Les sels piézoélectriques ont eu leur importance dans l'histoire de la recherche sur la piézo- et la ferroélectricité, surtout dans la période qui a précédé la découverte des pérovskites, mais les utilisations pratiques de leurs propriétés piézoélectriques restent anecdotiques. Ils sont ferroélectriques, mais avec des propriétés et des mécanismes très différents des oxydes décrits précédemment, liés à leurs liaisons hydrogènes qui s'ordonnent en dessous d'une certaine température de transition. Les plus significatifs sont le sel de Rochelle, la famille du phosphate de monopotassium KH_2PO_4 (abrégié en KDP) et celle du sulfate de triglycine (en) (abrégié en TGS).

Le sel de Rochelle, de formule chimique $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, est surtout connu comme le premier matériau dont le caractère ferroélectrique a été démontré expérimentalement par une courbe d'hystérésis par Valasek en 1921. Il a été utilisé pour ses propriétés piézoélectriques dans les gramophones, avant d'être remplacé par d'autres matériaux en raison de sa solubilité et de sa mauvaise tenue mécanique.

Le phosphate de monopotassium KH_2PO_4 (KDP) présente une transition de phase ferroélectrique à basse température ($-150\text{ }^\circ\text{C}$), mais sa phase paraélectrique à température ambiante est déjà piézoélectrique (groupe ponctuel -42m) [1,6].

3. Mise en forme et procédés :

3.1. Céramiques :

C'est sous forme de céramique que les matériaux piézoélectriques sont les plus souvent fabriqués et utilisés. On parle parfois de piézocéramiques. Une céramique est composée de grains soudés entre eux par frittage. Les grains sont orientés statistiquement dans toutes les directions et leur taille peut être contrôlée par les conditions de fabrication. Si l'on parvient à donner aux grains de la céramique une orientation préférentielle, on obtient alors une céramique dite texturée dont les propriétés sont en général intermédiaires entre celles d'une céramique et celles d'un monocristal de même composition.

Dans la mesure où les grains sont orientés de manière aléatoire, une céramique après frittage n'est pas piézoélectrique car les contributions individuelles des grains se compensent. Pour obtenir un comportement piézoélectrique à l'échelle macroscopique, il faut passer par un

procédé dit de « polarisation » qui consiste à appliquer un fort champ électrique, supérieur au champ coercitif du matériau, pour orienter les dipôles électriques selon une direction privilégiée. Porter l'échantillon à hautes températures facilite le procédé.

Parmi les céramiques piézoélectriques, on distingue habituellement deux familles selon leurs propriétés physiques: les piézocéramiques « dures » et « douces ». Les termes sont empruntés au magnétisme, où l'on classe de la même manière les matériaux ferromagnétiques en durs et doux. Cette classification définit dans les grandes lignes leurs caractéristiques et les gammes d'applications associées. Ainsi, les piézocéramiques douces sont plus indiquées pour les applications nécessitant de bonnes performances (grandes déformations, forts coefficients de couplage) mais en conditions ordinaires, tandis que les piézocéramiques dures, bien que présentant des performances moindres, pourront être utilisées dans des conditions de hautes températures, fortes puissances, etc. Le tableau ci-dessous récapitule les propriétés des deux familles [1,3].

| Propriétés physiques | Céramique douce | Céramique dure |
|---|-----------------|----------------|
| Constantes piézoélectriques | Plus fortes | Plus faibles |
| Constantes diélectriques | Plus élevées | Plus faibles |
| Pertes diélectriques | Plus élevées | Plus faibles |
| Coefficients de couplage électromécanique | Plus élevés | Plus faibles |
| Résistance électrique | Très élevée | Faible |
| Facteur de qualité mécanique | Faible | Élevé |
| Champ coercitif | Faible | Élevé |
| Linéarité | Limitée | Meilleure |
| Polarisation et dépolarisation | Facile | Plus difficile |

Tableau1. Propriétés physiques des Céramiques douces et dures [7]

3.2. Monocristaux:

Un monocristal est un arrangement régulier et périodique d'atomes. C'est sous cette forme que se présentent les matériaux piézoélectriques naturels comme le quartz ou la tourmaline, et c'est également sous cette forme qu'ils ont été utilisés dans les applications de première génération avant la mise au point des céramiques.

Les cristaux ferroélectriques peuvent posséder une structure en domaines. On distinguera alors les monocristaux monodomains et polydomains selon qu'une ou plusieurs directions de polarisation coexistent dans le cristal. Dans une description cristallographique, les cristaux polydomains ne sont pas rigoureusement des monocristaux mais des cristaux maclés ; l'usage est cependant de continuer à parler de monocristal.

L'optimisation des propriétés d'un monocristal piézoélectrique peut se faire en jouant sur :

- La composition chimique;
- L'orientation cristallographique;

- La structure en domaines ferroélectriques [2,6].

3.3. Composites:

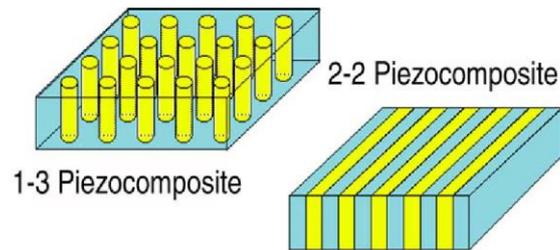


Figure7. Schémas de piézocomposites 1-3 et 2-2 [1]

Un composite piézoélectrique (ou piézocomposite) est formé de deux constituants également appelés « phases » : une phase piézoélectrique (souvent une céramique de PZT) et une phase non piézoélectrique (typiquement une résine époxy). Un composite est défini par l'arrangement géométrique entre les deux phases. Les plus courants sont composés de bâtonnets de piézocéramique plongés dans la résine (composites notés 1-3) ou de couches empilées (composites notés 2-2). Les notations 1-3 et 2-2 font référence à la connectivité de chacune des deux phases. En jouant sur la connectivité et les fractions volumiques des deux phases, il est ainsi possible d'ajuster de manière quasi-continue les propriétés piézoélectriques et mécaniques de l'ensemble. En particulier, les composites ont montré leur intérêt par rapport aux céramiques conventionnelles dans le domaine des transducteurs acoustiques hautes fréquences pour l'imagerie [7,8].

3.4. Couches minces:

La piézoélectricité est une propriété à la base des microsystèmes électromécaniques (MEMS) comme les micromoteurs, les microvalves, les accéléromètres ou les membranes. Les avantages des couches minces piézoélectriques sont notamment leur faible puissance de fonctionnement, l'importance des forces produites et les larges gammes de fréquences d'utilisation. Les couches sont en général fabriquées par un procédé sol-gel et ont une épaisseur comprise typiquement entre 0,5 et 5 μm . Le matériau le plus utilisé est là aussi le PZT [5,8].

4. Piézoélectricité et symétries de la structure cristalline:

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 (figures8).

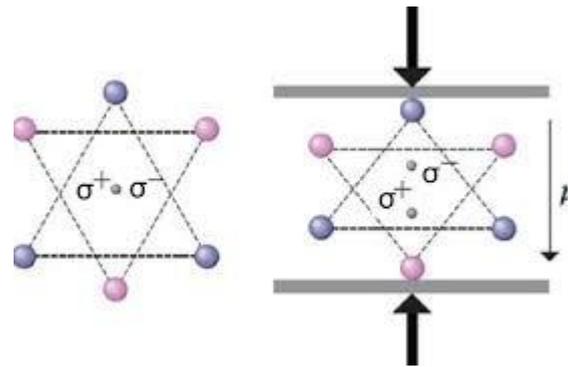


Figure8. Représentation de l'effet de la contrainte mécanique appliquée sur la séparation du centre de gravité des charges positives et négatives [1]

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 (figures9).

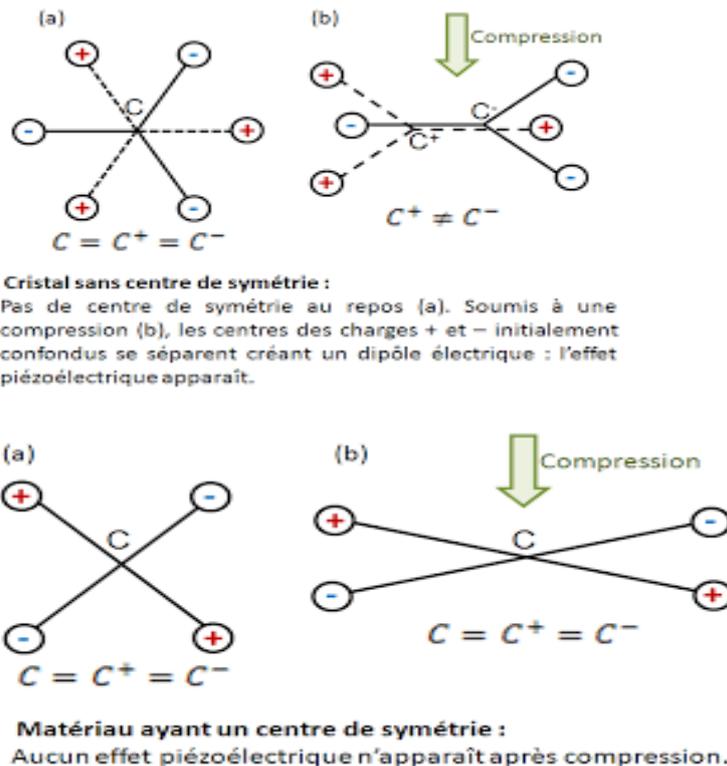


Figure9. Représentation de l'effet du centre de symétrie sur l'apparition de piézoélectricité [10]

Sur les 32 classes cristallines (figure10), 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 [10].

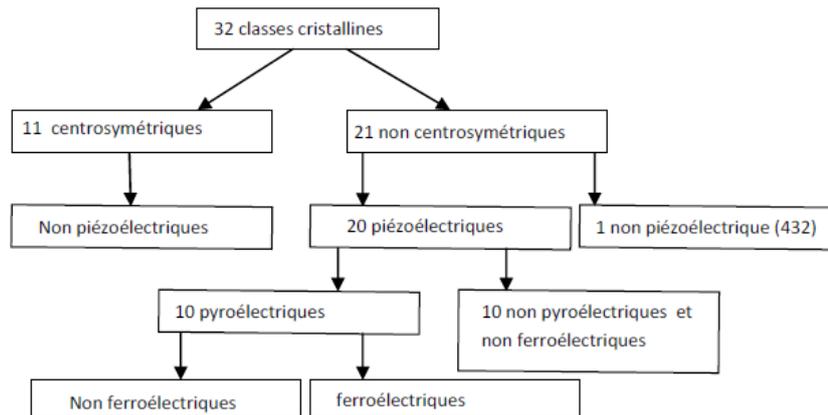


Figure10. Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux [10]

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.

De manière générale, on classe les cristaux suivant leurs symétries en 230 groupes d'espace regroupés en 32 classes cristallines. Il existe 21 classes non centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont donc pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains sont dits ferroélectriques et se caractérisent par le fait qu'il est possible de renverser leur polarisation électrique permanente en appliquant un fort champ électrique dans le sens opposé.

L'absence de centre de symétrie dans une structure s'explique parfois de manière naturelle par la géométrie. Dans le quartz par exemple, la disposition des ions positifs et négatifs conduit naturellement à la création d'un dipôle électrique lorsque la structure est déformée par une contrainte non hydrostatique. De même, dans les polymères PVDF, la symétrie est naturellement rompue par la substitution de deux atomes d'hydrogène par deux atomes de fluor, beaucoup plus électronégatifs, qui attirent à eux les charges électroniques négatives [1,2].

Références bibliographiques:

1. M.Brissaud. Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon Presses polytechniques et universitaires normandes, (2007).
2. I.S. Jeludev, Ferroelectricity and Symmetry, Solid State Physics, vol. 26, Academic Press, New York (1971).
3. A.J.Moulsen and J.M. Herbert, Materials, Properties, Applications, Chapman & Hall, London (1996 reprinted).
4. W.Cao, Nature Materials, vol.4, 727-728 (2005).
5. T.O.Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity, Oxford University Press (1990) .

6. O.Elkechai.«Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ - PbTiO_3 » thèse, Université de Limoges, (1995).
7. R.E.Cohen, «First-Principles Theories of Piezoelectric Materials» dans Piezoelectricity (2008).
8. J.Fousek, L.E.Cross, D.B.Litvin, «Possible piezoelectric composites based on flexoelectric effect », Materials Letters, vol. 39, 1999, p. 259.
9. Fred S.Hickernell, «The Piezoelectric Semiconductor and Acoustoelectronic Device Development in the Sixties», IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 52, 2005, p. 737 (lire en ligne [archive]).
10. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/mesures-de-longueurs-et-d-angles-42408210/capteurs-a-jauges-extensometriques-r1860/>