



République Algérienne Démocratique & Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ziane Achour–Djelfa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

MSIL *Materials Science and Informatics Laboratory*

N° d'Ordre :

**Etude par simulation des propriétés piézo-
électriques du système
 $Ba_{0.10} Na_{0.90} Nb_{0.90} Ti_{0.10} O_3$**

Mémoire présenté par

Bachraoui Ahmed

Pour l'obtention du grade de

Master

En : Physique des Matériaux

Soutenu le : devant la commission d'examen :

Dr. Gueddim Ahmed	Président	Université de Djelfa
Mr. Abdelhafidi Mohamed K	Examineur	Université de Djelfa
Dr. Gacem Lakhdar	Encadreur	Université de Djelfa

Je dédie ce travail

A mes parents,

A ma famille, mes frères et mes sœurs, pour leurs encouragements et leur affection, leur soutien moral,

A tous mes collègues et ami(e)s.

je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences des Matériaux (MSIL) de l'Université de Djelfa.

Nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné le courage et la volonté de mener à bien notre travail, nos familles de nous avoir soutenue, supporté pendant notre cursus universitaire.

Nous voudrions ici exprimer toute notre gratitude à Dr. L.GACEM, qui mérite tous notre respect, pour nous avoir donné l'opportunité de travailler au sein du MSIL, sous sa direction et dans son équipe.

Nous souhaitons ainsi, remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'examiner et de juger notre travail: Dr. A. GUEDDIM ,Mr. K. ABDELHAFIDI

Merci

Fig. I-1: Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux.....	04
Fig. I-2: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique	05
Fig. I-3: Représentation schématique des domaines ferroélectriques	05
Fig. I-4: Transition de phase dans la structure pérovskite de BaTiO ₃	07
Fig. I-5: Notation tensorielle utilisée dans les équations (l'axe de polarisation est 3).....	09
Fig. II.1: Schéma de processus de polarisation d'une céramique	18
Fig. II.2: Schéma équivalent d'un résonateur piézoélectrique	19
Fig. II.3: Cercle d'admittance	21
Fig. II.4: Forme de pic de résonance de $G(f).\Delta f = f_n - f_m$	24
Fig. II.5: Les fréquences caractéristiques dans le cercle d'admittance	26
Fig. II.6: Représentation schématique de la technique décrite par Byer et Roundy pour la mesure du courant pyroélectrique	27
Fig. II.7: Schéma de principe du montage Sawyer-Tower.....	28
Fig. III.1: Photo des cristaux BTNN10/90 en microscope électronique	32
Fig. III. 2: Variation thermique C_p (F) pour le Cristal BTNN10/90.....	33
Fig. III.3: Variation thermique ϵ_r pour le Cristal BTNN10/90.....	33
Fig. III.4: Variation thermique $\text{tg}\delta$ pour le Cristal BTNN10/90.....	34
Fig. III.5: Résonances piézoélectriques dans un cristal BTNN10/90 polarisé à 300 K.....	35

Tab. I-1: Modes de résonance fondamentaux pour la caractérisation d'un matériau piézoélectrique.....	11
Tab III-1: Constants du monocristal BTNN10/90.....	36

Dédicace ..	i
Remerciements.....	ii
Liste des figures.....	iii
Liste des tables ..	iv
Introduction générale.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.0.
Chapitre I: Généralités sur les matériaux piézoélectriques	
I.1 Introduction	03
I.2. Phénomène de la piézoélectricité.....	03
1.2.a Définition.....	03
I.3. Matériaux Ferroélectriques	04
I.3.a. Définition	04
I.4. Transitions de phase	06
I.4.a. Théorie de Ginzburg- Landau	06
I.4.b. Structuraux des transitions de phase.....	07
I.5. Equations de la piézoélectricité	07
I.6. Modes de la réponse piézoélectrique	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
I.6.a. Couplage électromécanique	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
I.6.b. Facteur de qualité mécanique	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
I.7. Types et synthèse des matériaux piézoélectriques.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
I.8 Conclusion	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
Chapitre II: <i>Méthode de simulation des propriétés piézoélectriques</i>	
II.1 Introduction	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.2 Mesures piézoélectriques.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.

II.2.a Polarisation des échantillons	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.2.b Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode de résonance électromécanique	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.3 Exploitation des mesure de résonance électromécanique ...	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.3.a Calcule des valeurs des éléments du circuit équivalent.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.3.b Détermination des propriétés du résonateur piézoélectrique ...	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.4 Mesure pyroélectriques	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.5 Mesure ferroélectriques.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
II.6 Conclusion.....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.

Chapitre III: *Simulation des coefficients piézoélectrique du système*



III.1 Introduction	31
III.2 Elaboration des monocristaux.....	31
III.3 Diffraction X	32
III .4 Mesure diélectriques	32
III.4.a Mesure de capacité et de facteur de perte diélectriques	32
III.5 Mesure piézoélectriques.....	36
III.6 Conclusion	38
Conclusion générale.....	39

Plusieurs recherches importantes ont été dédiées aux de type pérovskites ABO_3 présentant soit des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, soit des propriétés électrostrictives, à laquelle, la majorité des travaux concerne des pérovskites à base de plomb. Comme des systèmes complexes à base de $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ et $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ sont intensivement étudiés et massivement utilisées dans de nombreuses applications industrielles (transducteurs, capteurs, moteurs à ultrasons) les quelles ont été identifiées comme des pistes prometteuses pour la conception des piézoélectriques sans plomb de haute performance électromécanique [1-2]. Les solutions solides à base de $BaTiO_3$ investiguées révèlent en général des réponses électromécaniques assez faibles et peu stables en température et le système pseudo-binaire $(1-x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3-xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ dont les propriétés piézoélectriques dépassent celles de 'ultra-soft' PZT à température ambiante [3-4].

Ce travail est consacré essentiellement au système de composition $Ba_{0.90}Ti_{0.10}Na_{0.90}Nb_{0.10}TiO_3$ (BTNN10/90) préparées par voie solide classique, afin d'étudier les mécanismes d'élaboration des monocristaux subie par série de caractérisation par la diffraction des rayons X, Mesures piézoélectriques et en simulant leurs paramètres propriétés piézoélectriques.

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et leurs évolutions des propriétés dans le système solutions solides de structure pérovskite.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la procédure expérimentale d'élaboration du système BTNN10/90 et la méthode de simulation des paramètres piézoélectrique prévues au système précédent.

Enfin, le troisième chapitre contient la simulation les coefficients piézoélectrique du système BTNN10/90.

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale, qui met en relief les principaux résultats obtenus.

References

- [1] ST Zhang, AB Kouna, E Aulbach... - Applied Physics ..., 2007 -
- [2] J. R_del, W. Jo, K. T. P. Seifert, E.-M. Anton and T. Granzow, J. Am. Ceram. Soc. 92, 1153 (2009).
- [3] W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602 (2009).
- [4] Y Liu, Y Huang, H Du, H Li, G Zhang - Journal of alloys and compounds, 2010.

1.1 Introduction

On fait des rappels dans ce chapitre sur les caractéristiques générales des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et leurs évolutions en détail, en ce qui concerne des propriétés électromécaniques solides de structure pérovskite. Différents modèles sont abordés pour expliquer les coefficients piézoélectriques influés sur sa structure dans le cas général des pérovskites. La dernière partie est consacrée à la description du système étudié au cours de ce travail de mémoire.

1.2. Phénomène de la piézoélectricité

1.2.a. Définition : La piézoélectricité est la propriété que présentent certains corps de se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique.

Ce comportement, spontané dans plusieurs cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz ou le sel de Seignette, se manifeste à l'échelle de la maille cristalline: une action mécanique provoque l'apparition d'un dipôle électrique dans chaque maille du matériau par déplacement des centres des charges positives et négatives. C'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, l'application d'un champ électrique induit une déformation mécanique du matériau. C'est l'effet inverse. Comme le montre la figure I-1, parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centrosymétriques (dépourvues d'un centre d'inversion) et manifestent l'effet piézoélectrique à l'exception du groupe ponctuel (432).

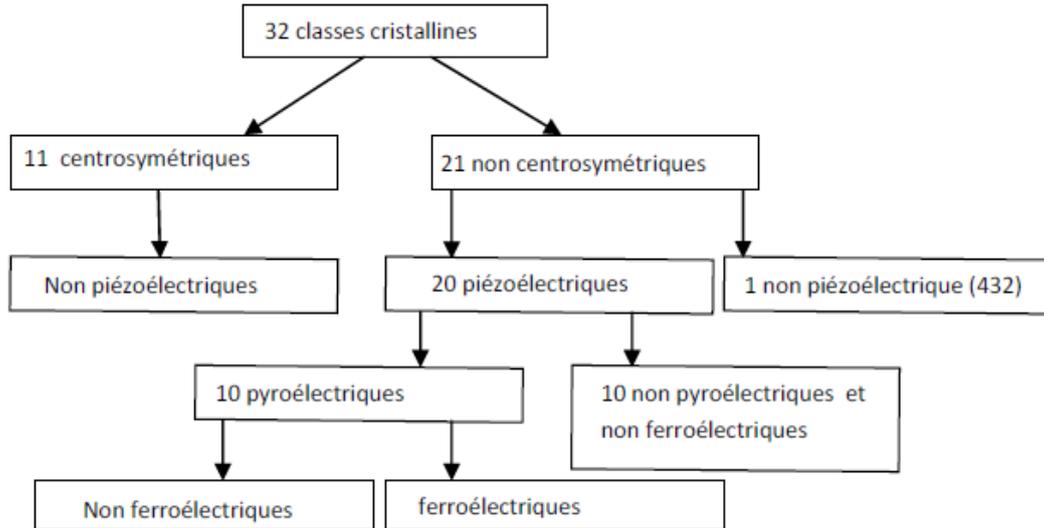


Fig. I-1: Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

Dix des 20 classes cristallines piézoélectriques possèdent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ électrique ou d'une contrainte extérieure. Les cristaux appartenant à ces 10 classes sont dits pyroélectriques en raison de la variation de leur polarisation en fonction de la température [1].

1.3. Matériaux Ferroélectriques

1.3.a. Définition : La ferroélectricité forme un sous groupe de la pyroélectricité. Un matériau ferroélectrique se caractérise par une température de transition structurale (T_c) entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (non polaire) et une phase basse température présentant une polarisation spontanée due à la distorsion spontanée de la maille cristalline [2,3]. Cette polarisation peut être réorientée ou même inversée (switching) selon des directions cristallographiques équivalentes sous l'effet du champ électrique extérieur, donnant lieu à un comportement hystérétique analogue à celui observé dans les matériaux ferromagnétiques sous l'effet d'un champ magnétique (fig. I-2). Le cycle d'hystérésis $P=f(E)$ est ainsi considéré comme la signature de la ferroélectricité.

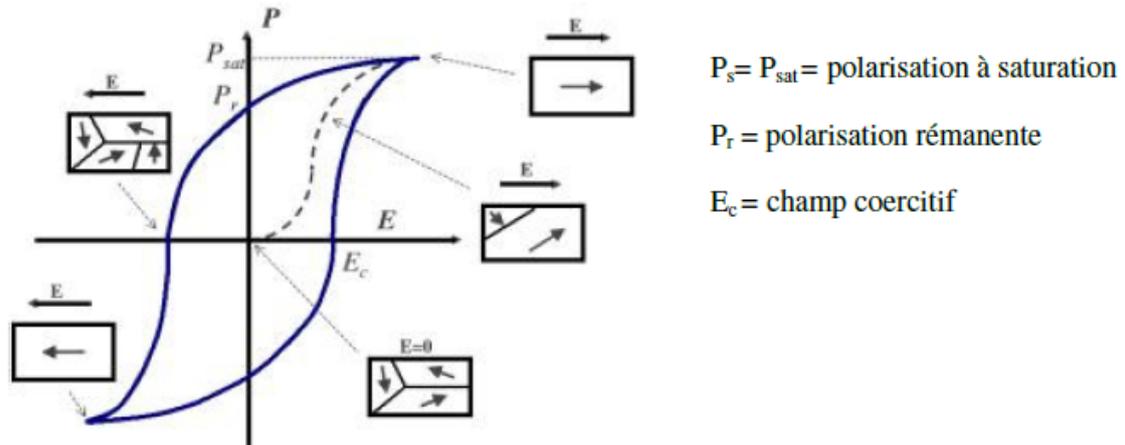


Fig. I-2: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

On peut représenter un cristal ferroélectrique est formé de régions homogènes appelées 'domaines' séparées par des parois ou murs de domaines. Chaque domaine possède un sens de vecteur de polarisation qui est différent de celui de son voisin. La polarisation résultante du cristal représente la somme géométrique des vecteurs de polarisation de différents domaines. La configuration des domaines ferroélectriques n'est pas aléatoire mais obéit à des conditions de compatibilité mécanique et électrique. A titre d'exemple, on prend la formation des domaines à partir de deux axes polaires j et k ne peut avoir lieu que si et seulement si :

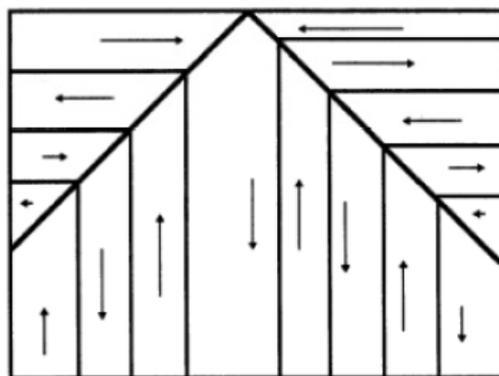


Fig. I-3: Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

Les murs séparant des états de polarisation d'orientation relative 180° sont ferroélectriques ; les autres sont ferroélastiques.

On s'intéresse à la condition de compatibilité mécanique. Dans le cas des matériaux de structure pérovskite (BaTiO_3), la phase de symétrie quadratique est formée des domaines à 180° et à 90° alors que celle de symétrie rhomboédrique contient des domaines à 180° , à 109° et à 71° . Sous l'effet d'un champ électrique, la réorientation de ces domaines entraîne des distorsions importantes de la maille et par conséquent une déformation macroscopique du cristal [6].

1.4. Transitions de phase

1.4.a. Théorie de Ginzburg- Landau

La théorie thermodynamique du Landau permet de décrire l'équilibre d'un système qui présente une transition de phase en introduisant un paramètre d'ordre. La transition sépare une phase ordonnée à basse température d'une autre désordonnée et plus symétrique à haute température [7].

Dans la théorie de Landau, on suppose que α_1 s'écrit de la manière suivante, T_0 étant la température de Curie :

$$\alpha_1 = \alpha(T - T_0) \quad \text{Eq.I.1}$$

où α_i sont des coefficients qui dépendent de la température et E est le champ électrique appliqué.

On peut déduire la relation la susceptibilité diélectrique obéit à la loi de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{1}{\alpha_1} \quad \text{Eq.I.2}$$

Donc

$$\chi = \frac{c}{T - T_c} \quad \text{Eq.I.3}$$

Où C est la constante de Curie et T_0 est inférieure ou égale à la température de transition T_c

I.4.b. Structure des transitions de phase

Lorsque le matériau ferroélectrique est refroidi à une température inférieure à T_c , on assiste à un déplacement des ions dans la maille en dehors de leurs positions d'équilibre occupées dans la phase haute température, induisant ainsi des dipôles dirigés suivant l'axe de déplacement, si l'orientation de ces dipôles selon des axes préférentiels de la structure basse température qui provoque l'apparition d'une polarisation spontanée (fig.I-4).

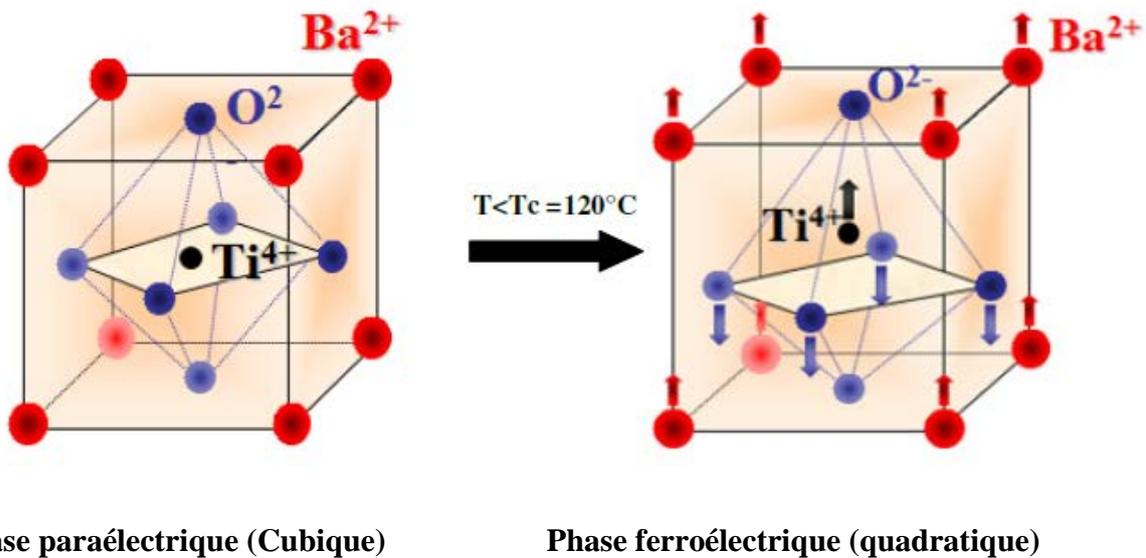


Fig. I-4: Transition de phase dans la structure pérovskite de BaTiO_3

I.5. Equations de la piézoélectricité

La piézoélectricité est un phénomène de couplage entre les grandeurs électriques (champ électrique E , déplacement électrique D) et les grandeurs mécaniques (contrainte T , déformation S). Elle peut être décrite mathématiquement à partir d'un modèle phénoménologique faisant intervenir des potentiels thermodynamiques. L'ensemble des

équations décrivant l'effet piézoélectrique dépendent alors du choix de la grandeur thermodynamique et des variables indépendantes utilisées [8]. Dans le cas d'un matériau piézoélectrique sous des conditions adiabatiques et isothermes, la fonction de Gibbs élastique G_1 est définie comme:

$$G_1 = \frac{1}{2}(S_{ijkl}^D T_{ij} T_{kl} + 2g_{nij} D_n T_{ij}) + \frac{1}{2}\beta_{mn}^T D_m D_n \quad Eq.I.4$$

où \mathbf{g} est le coefficient piézoélectrique de tension, \mathbf{s} est la compliance élastique et β est l'inverse de la permittivité. Les variables indépendantes sont la contrainte \mathbf{T} et le déplacement électrique \mathbf{D} . Les équations linéaires de la piézoélectricité sont obtenues en dérivant l'équation comme suit :

$$\begin{cases} S_{ij} = -\frac{\partial G_1}{\partial T_{ij}} = S_{ijkl}^D T_{kl} + g_{nij} D_n \\ E_m = \frac{\partial G_1}{\partial D_m} = \beta_{mn}^T D_n - g_{nij} T_{ij} \end{cases} \quad Eq.I.5$$

Où S est la déformation relative et E est le champ électrique. Il existe d'autres représentations des équations linéaires de piézoélectricité qui dérivent d'autres grandeurs thermodynamiques [7]. L'ensemble de ces équations sont données avec des éléments des tenseurs notés de manière condensée en utilisant les conventions de Voigt schématisée figure. I- 5 :

$$\begin{cases} S_p = S_{pq}^D T_q + g_{pm} D_m \\ E_m = \beta_{mn}^T D_n - g_{pm} T_p \end{cases} \quad Eq.I.6$$

$$\begin{cases} S_p = S_{pq}^E T_q + d_{pm} E_m \\ D_m = \varepsilon_{mn}^T E_n + d_{pm} T_p \end{cases} \quad Eq.I.7$$

$$\begin{cases} T_p = C_{pq}^E S_q - e_{pm} E_m \\ D_m = \varepsilon_{mn}^S E_n + e_{pm} S_p \end{cases} \quad \text{Eq.I.8}$$

$$\begin{cases} T_p = C_{pq}^D S_q - h_{pm} D_m \\ E_m = \beta_{mn}^S D_n - h_{pm} S_p \end{cases} \quad \text{Eq.I.9}$$

0^x Indique que la grandeur considérée est à x constant ou nul

Les paramètres des équations sont des tenseurs en raison de la dépendance directionnelle des propriétés du matériau (anisotropie). Les couples des indices (m, n) et (p, q) varient entre (1 à 3) et (1 à 6) respectivement. Les coefficients élastiques c et s sont des tenseurs d'ordre 4 constituant une matrice (6x6). Les grandeurs électriques ε et β sont des tenseurs d'ordre 2 représentés par une matrice (3x3). Quant aux coefficients piézoélectriques d , e , et h , ils sont des tenseurs d'ordre 3 et forment une matrice de (3x6). Le nombre des éléments de ces tenseurs peuvent être réduits par des considérations de symétrie [8].

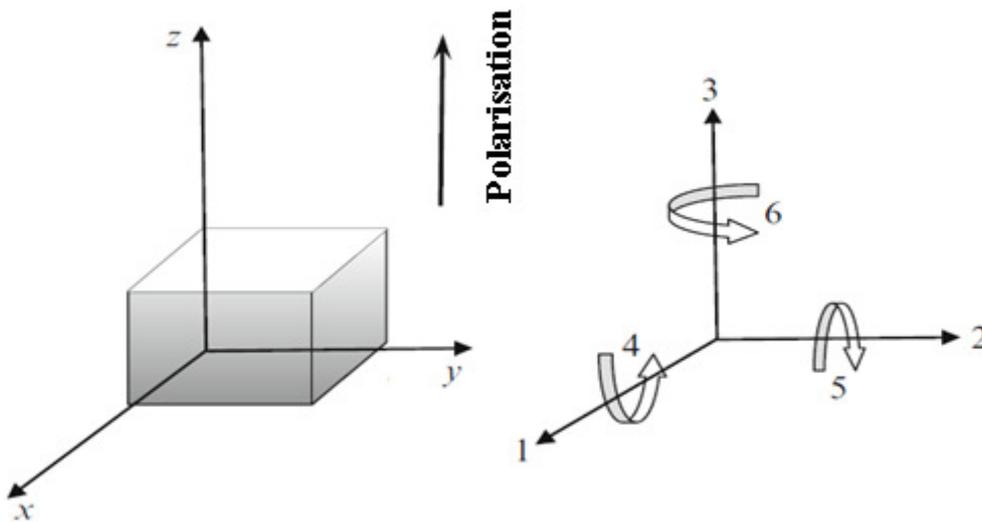


Fig. I-5: Notation tensorielle utilisée dans les équations.

(l'axe de polarisation est 3)

A titre d'exemple, pour une céramique ferroélectrique polarisée suivant l'axe 3 mais dont l'orientation des cristallites ne présente pas de direction privilégiée, la symétrie est de

type (∞mm) et les matrices des coefficients piézoélectriques, diélectriques et élastiques sont réduites à :

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{11} & d_{22} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

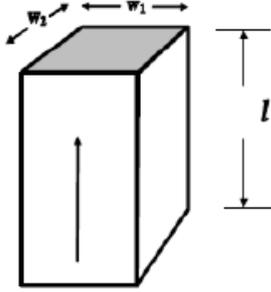
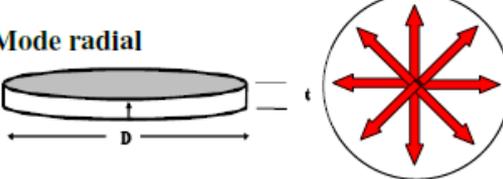
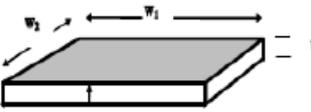
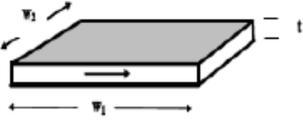
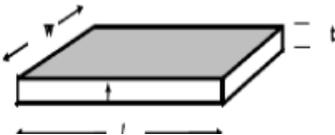
$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$$c_{ij} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{bmatrix}$$

Ces coefficients seront utilisés pour la modélisation des propriétés piézoélectriques des céramiques polarisées.

1.6. Modes de la réponse piézoélectrique

Un matériau piézoélectrique, excité par un champ électrique alternatif de faible intensité (quelques volts /cm) et de pulsation ω , se déforme en générant une onde acoustique de même pulsation: plus explicitement, lorsque ω est égale à un mode propre de résonance du matériau, une résonance est induite. Cette résonance électromécanique dépend de la géométrie de l'échantillon, de la direction du champ d'excitation E et de la polarisation. La caractérisation d'un résonateur piézoélectrique nécessite différentes géométries avec des dimensions bien définies, afin de contraindre la vibration dans une direction spécifiée et d'assurer la séparation des modes de résonances (tableau. I-1) [9].

Mode de vibration	Déformation	Dimensions	Constantes mesurées
Mode longitudinal 		$l > 5w_1, l > 5w_2$	$k_{33}, d_{33}, g_{33}, \epsilon_{33}^T, \epsilon_{33}^S$ $s_{33}^D, s_{33}^E, Q_{33}$
Mode radial 		$20t < D$	$k_p, d_{31}, \epsilon_{33}^T,$ s_{11}^E, s_{12}^E
Mode en épaisseur 		$10t < w_1, 10t < w_2$ pour un disque ($20t < D$)	$k_t, e_{33}, h_{33}, \epsilon_{33}^S$ c_{33}^D, c_{33}^E, Q_t
Mode de cisaillement 		$w_1 \text{ et } w_2 > 10t$	$k_{15}, d_{15}, g_{15}, \epsilon_{11}^T, \epsilon_{11}^S$ $s_{55}^D, s_{55}^E, c_{55}^D, c_{55}^E, Q_{15}$
Mode transverse ou latéral 		$l > 10t, w > 3t \text{ et } l > 3w$ pour un disque ($20t < D$)	$k_{31}, d_{31}, g_{31}, \epsilon_{33}^T$ $s_{11}^D, s_{11}^E, Q_{31}$

Tab. I-1: Modes de résonance fondamentaux pour matériaux piézoélectriques.

La caractérisation des matériaux piézoélectrique dépend : la géométrie, les dimensions de l'échantillon et la direction de polarisation (axe 3 toujours perpendiculaire aux électrodes grisées), sont des éléments déterminants pour sélectionner les modes de vibration

1.6.a. Couplage électromécanique

Le couplage électromécanique définit la capacité d'un matériau piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Il n'est pas relié aux pertes ni au rendement mais traduit plutôt une adaptation entre ces deux formes d'énergie du matériau. Le coefficient de couplage est obtenu à partir d'une étude thermodynamique du système considéré comme linéaire en négligeant les effets thermiques. Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$k_{ij}^2 = \frac{\text{energie mécaqniaue trqnsformée (S et T) dans la direction } i}{\text{energie électrique fornnie (E et D) dans la direction } j}$$

K_{ij}^2 varie suivant la forme de l'échantillon et le mode de vibration provoqué (tableau. I-1) et dépend des coefficients élastiques, diélectriques et piézoélectriques. Les expressions du facteur de couplage pour les cinq modes de résonance piézoélectrique sont :

- *mode longitudinal*
$$K_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{S_{33}^E + \epsilon_{33}^T}}$$
- *mode transverse*
$$K_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{S_{11}^E + \epsilon_{33}^T}}$$
- *mode radial*
$$K_p = k_{31} \sqrt{\frac{2S_{11}^E}{S_{11}^E + S_{12}^E}}$$
- *mode en épaisseur*
$$K_t = \frac{e_{33}}{\sqrt{C_{33}^p \epsilon_{33}^s}}$$
- *mode de cisaillement*
$$K_{15} = \frac{d_{15}}{\sqrt{\epsilon_{11}^T S_{55}^E}}$$

I.6.b. Facteur de qualité mécanique

Ce facteur caractérise les pertes mécaniques dans le matériau. Il peut être écrit de la manière suivante :

$$Q_m = \frac{\text{énergie maximale emmagasinée pendant une période}}{\text{énergie dissipée pendant une période}}$$

I.7. Types et synthèse des matériaux piézoélectriques

Les matériaux piézoélectriques sont synthétisés sous différentes formes en utilisant différentes techniques :

- **Les céramiques:** ce sont généralement des solutions solides de structure pérovskite dans un système binaire ou ternaire. Actuellement des raisons environnementales, des recherches intensives sont axées sur l'élaboration des solutions solides sans plomb de structure pérovskite ayant des propriétés comparables à celles de PZT [10].
- **Les polymères :** l'effet piézoélectrique dans le polymère synthétique, Polyvinylidène Difluoride (PVDF) $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ et ses dérivés sont couramment utilisés dans l'industrie [11].
- **Les cristaux :** ce sont généralement des oxydes ferroélectriques qui possèdent des structures en domaines. On distinguera alors les monocristaux mono domaines et Poly domaines selon qu'une ou plusieurs directions de polarisation coexistent dans le cristal. Les propriétés d'un monocristal piézoélectrique sont optimisées en jouant sur la composition chimique, l'orientation cristallographique et la structure des domaines ferroélectriques. Les coefficients piézoélectriques les plus élevés sont obtenus pour les cristaux poly domaines de BTNN (BaTiNaNbO_3), Pb $(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $(\text{PMN}_{1-x}\text{PT}, x=0,35)$ et Pb $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($\text{PZN}_{1-x}\text{PT}, x=0,08$) de symétrie rhomboédrique orientés suivant la direction [001] [12].
- **Les composites :** ce sont des céramiques massives divisées et plongées dans une matrice non piézoélectrique (une résine). Ces matériaux possèdent des performances plus intéressantes, par rapport, à leurs meilleurs coefficients de couplage

électromécaniques couplés avec leurs impédances acoustiques plus adaptées permettant une bonne résolution en imagerie médicale.

1.8 conclusion

Ce chapitre montre l'intérêt que représentent les matériaux piézoélectriques sous forme de céramique massive. De plus, il est possible d'adapter ce matériau selon la demande en fonction des différents substituants utilisés (une forte constante diélectrique ou un coefficient de couplage important ne s'obtiennent pas forcément avec la même céramique).

Références

- [1] M. BRISSAUD. Matériaux piézoélectriques : caractérisation, modélisation et vibration. Collection des Sciences Appliquées de l'INSA de Lyon Pressespolytechniques et universitaires normandes, (2007).
- [2] I.S. Jeludev, Ferroelectricity and Symmetry, Solid State Physics, vol. 26, Academic Press, New York (1971).
- [3] A.J. Moulson and J.M. Herbert, Materials, Properties, Applications, Chapman & Hall, London (1996 reprinted).
- [4] W. Cao, Nature Materials, vol.4, 727-728 (2005).
- [5] J.C. Tolédano, P. Tolédano, The Landau Theory of Phase Transition, World Scientific Lecture Notes in Physics, vol.3, World Scientific (1987).
- [6] Mason WP, 'Physical Acoustics and the Properties of Solids', D. Van Nostrand Co Inc, Princeton, New Jersey (1958).
- [7] T. O. Ikeda, Fundamentals of piezoelectricity, Oxford University Press (1990)
- [8] J. F. Nye, Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices, Clarendon Press, Oxford (1979).
- [9] O. Elkechai. «Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3, \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3, \text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$ » thèse, Université de Limoges, (1995).
- [10] A. Aydi, « Élaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba, Ca}$)», thèse, Université Bordeaux 1. (2005).
- [11] S.B. Lang and S. Muensit, Applied Physics A: Materials Science & Processing, vol. 85, 125-134, (2006).
- [12] S-E. Park and T. R. Shrout, J. Appl. Phys. vol. 82, 1804-1811, (1997).

II.1. Introduction

Les études physiques seront réalisées en utilisant plusieurs techniques : diffraction X, microanalyse, évolution thermique des domaines ferroélectriques-ferroélectriques, mesures diélectriques, piézoélectriques et pyroélectriques.

II.2. Mesures piézoélectriques

II.2.a. Polarisation des échantillons

Généralement, les céramiques, même si elles sont constituées d'un matériau dont la symétrie permet l'effet piézoélectrique, ne présentent pas d'effet mesurable en raison de leur texture microscopique : les cristallites y sont orientées de manière aléatoire et le vecteur de polarisation global est nul. Pour rendre la céramique piézoélectrique, il est nécessaire d'appliquer une forte tension continue pour orienter les différents dipôles de manière préférentielle selon une direction aussi proche que possible de celle du champ électrique (voir fig.II.1). En pratique, l'échantillon sous forme d'un disque mince est poli afin d'avoir des surfaces circulaires parfaitement planes et parallèles. La géométrie est rectifiée de sorte que le diamètre D soit 9 fois supérieur à l'épaisseur e , permettant ainsi lors des mesures de séparer les différents modes de résonance et leurs harmoniques. Le disque est ensuite métallisé en déposant des électrodes en or par pulvérisation cathodique de manière à ce qu'elles couvrent entièrement les deux faces circulaires. Les contacts sont assurés par deux fils conducteurs souples et légers (en argent ou en cuivre) collés au centre des électrodes et fixés à deux tiges métalliques dans une cellule étanche. Après avoir fait le vide et introduit l'hélium dans l'enceinte, l'échantillon est porté à une température voisine mais inférieure à celle de la transition ferroélectrique-paraélectrique puis refroidi sous champ électrique jusqu'à la température d'étude. Durant ce processus de polarisation, on utilise un générateur de tension capable de contrôler l'intensité du courant de fuite, évitant ainsi de violentes décharges électriques (claquage). Enfin, l'échantillon est mis en court-circuit pendant un temps suffisamment long (5 à 10 min) pour évacuer les charges localisées à la surface [1].

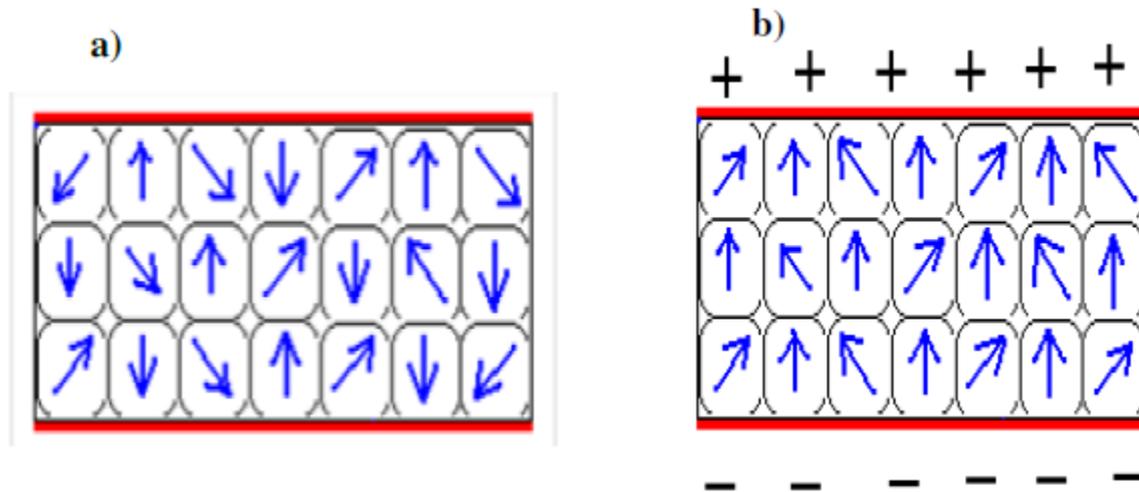


Fig.II.1 : Schéma de processus de polarisation d'une céramique :

(a) avant polarisation.

(b) après polarisation

II.2.b. Mesure de l'effet piézoélectrique par la méthode de résonance

Electromécanique

Quand le processus de polarisation est terminé, l'échantillon est connecté à un analyseur d'impédance **HP4194** qui permet à la fois l'excitation du matériau en courant alternatif à fréquence variable et la mesure des valeurs de la partie réelle et imaginaire de l'admittance complexe, soit la conductance **G** et la susceptance **B** respectivement. On distingue alors deux cas :

(1) Si on est loin de la fréquence de résonance électromécanique, l'échantillon se comporte comme un diélectrique réel représenté par un circuit $R_0 C_0$ parallèle.

(2) Quand la fréquence du champ d'excitation devient proche de la fréquence d'un mode de vibration propre de l'échantillon (mode radial dans notre cas), **G** et **B** subissent des discontinuités correspondant au minimum et au maximum de l'impédance respectivement à la fréquence de résonance et d'antirésonance. Dans ce cas, le comportement électrique du résonateur peut être modélisé par une branche R, L, C montée en parallèle avec le circuit

R_0C_0 comme le montre la figure. II.2. En pratique la connaissance de la fréquence résonance et d'antirésonance simplifient beaucoup les calculs effectués selon les standards IEEE, permettant de quantifier la réponse piézoélectrique et fournir entre autres résultats: le coefficient du couplage plan (k_p), le coefficient piézoélectrique transverse (d_{31}), le facteur de qualité mécanique Q_m , etc.....[2-4].

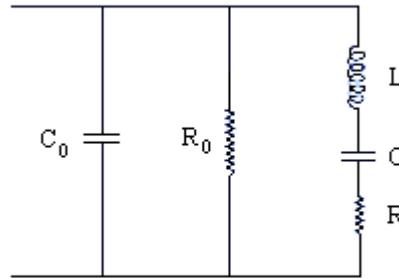


Fig. II.2 : Schéma équivalent d'un résonateur piézoélectrique

Où C_0 et R_0 représentent la capacité et la résistance de fuite de l'échantillon loin de la résonance et la branche RLC traduit le comportement au voisinage de la résonance.

II.3. Exploitation des mesures de résonance électromécanique

II.3.a calcul des valeurs des éléments du circuit équivalent

D'après le circuit équivalent proposé pour un résonateur piézoélectrique (voir fig.II.3), on peut déterminer le comportement de la conductance G et la susceptance B quand la fréquence varie. En effet, l'admittance complexe Y (inverse de l'impédance) peut s'écrire de la manière suivante :

$$Y = G + jB = \frac{1}{R_0} + jC_0\omega + \frac{1}{R + j(L\omega - \frac{1}{C\omega})} \quad \text{Eq. II.1}$$

$$= \frac{1}{R_0} + \frac{jC_0\omega(R^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2) + R - j(L\omega - \frac{1}{C\omega})}{R + j(L\omega - \frac{1}{C\omega})}$$

Si on pose $P = L\omega - 1/C\omega$, on obtient :

$$Y = \frac{1}{R_0} + \frac{R^2}{R^2 + P^2} + J\left(C_0\omega - \frac{P}{R^2 P^2}\right) \quad \text{Eq.II. 2}$$

Par identification de la partie réelle et imaginaire de l'admittance dans les deux équations 1 et 2 on obtient :

$$G(f) = \frac{1}{R_0} + \frac{R^2}{R^2 + P^2} \quad \text{Eq.II. 3}$$

$$B(f) = \left(C_0\omega - \frac{P}{R^2 P^2}\right) \quad \text{Eq.II. 4}$$

La valeur de la résistance de fuite R_0 est déterminée à partir de l'équation du cercle d'admittance $B = f(G)$ (fig.II.3).

Si l'on considère l'extrémité d'un rayon de ce cercle faisant un angle α avec l'horizontale, son ordonnée s'écrira :

$$B = B_0 + r \sin \alpha \quad \text{avec } \alpha = \text{sArc cos}(G - G_0)/r \quad \text{signe + ou - , } r \text{ est le rayon du}$$

cercle d'admittance égal à $(1/2R)$, B_0 l'ordonnée du centre de cercle et G_0 son abscisse égal à $(1/R_0 + 1/2R)$.

L'équation cartésienne du cercle d'admittance s'écrit alors :

$$B = B_0 + \left(\frac{S}{2R}\right) \sin\left(\text{Arc cos } G - \frac{1}{R_0} - \frac{1}{2R}\right) \quad \text{Eq.II. 5}$$

Des valeurs approchées de B_0 , R , et R_0 peuvent être déterminées à partir des valeurs expérimentales de quelques points puis affinées par la méthode des moindres carrés. Pour que les calculs soient exacts et précis, il est nécessaire de prendre le maximum des points en fréquence au voisinage de la fréquence de résonance correspondant à la valeur maximale de G

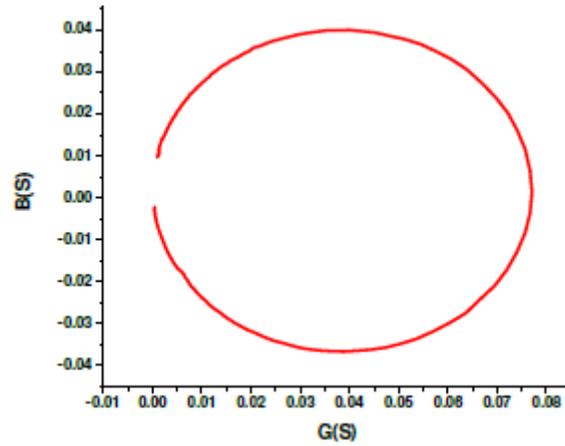


Fig. II.3 : Cercle d'admittance

Etudions maintenant le comportement de G avec la fréquence :

$$G(f) = \frac{1}{R_0} + \frac{R^2}{R^2 + P^2}$$

Si f tends vers 0_+ ,

$$\lim(p) = \frac{-1}{2\pi f C} \text{ et } \lim(G) = \frac{1}{R_0} + 4\pi^2 R C^2 f^2 \quad \text{Eq.II. 6}$$

Si f tends vers $+\infty$,

$$\lim(p) = 2\pi L f \text{ et } \lim(G) = \frac{1}{R_0} + \frac{R}{4\pi^2 R C^2 f^2} = \frac{1}{R_0} = 0_+ \quad \text{Eq.II. 7}$$

$G(f)$ a donc pour asymptotes la droite $G = (1/R_0)$ et présente un maximum à la résonance

lorsque $p = 0$, soit :

$$2\pi L f_r = \frac{1}{2\pi C f_r} \text{ ou encore } f_r^2 = \frac{1}{4\pi^2 L C} \quad \text{Eq.II. 8}$$

La seule solution physiquement acceptable de cette équation est la racine réelle:

$$f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad \text{Eq.II. 9}$$

A la fréquence de résonance G et B prennent les valeurs suivantes :

$$G = G_{\max}(f_r) = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \text{ et } B = B(f) = \frac{G_0}{\sqrt{LC}} \quad \text{Eq.II. 10}$$

De même, si on étudie le comportement de B avec la fréquence, on aura :

$$\text{Si } f \rightarrow 0_+, \lim(B) = 2\pi C_0 f + \frac{\frac{1}{2\pi C f}}{(R^2 + (\frac{1}{4\pi^2 C^2 f^2})} = 0_+ \quad \text{Eq.II. 11}$$

$$\text{Si } f \rightarrow 0_+, \lim(B) = 2\pi C_0 f - \frac{2\pi L f}{(R^2 + (4\pi^2 L^2 f^2))} = 2\pi C_r f 0_+ \quad \text{Eq.II. 12}$$

Quand la fréquence devient infinie, B se rapproche par valeurs inférieures d'une asymptote oblique qui représente le comportement d'un condensateur sans effet piézoélectrique. On a vu précédemment que B décrit en fonction de G un cercle de rayon $(1/2R)$ ainsi, B présente un maximum et un minimum dont l'abscisse commune est $G = (1/R_0 + 1/2R)$. En faisant un changement de variable : $g = G - (1/R_0)$, $g = 1/2R$ soit encore :

$$\frac{1}{2R} = \frac{R}{R^2 + P^2} \Leftrightarrow R^2 = P^2 \Leftrightarrow p = \pm R \quad \text{Eq.II. 13}$$

$$\rightarrow L\omega - \frac{1}{C\omega} = \pm R$$

Les racines possibles de cette équation sont :

$$\omega^+ = \frac{R}{2L} \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} + \frac{1}{LC}} \text{ et } \omega^- = -\frac{R}{2L} \sqrt{\frac{R^2}{4L^2} + \frac{1}{LC}} \quad \text{Eq.II. 14}$$

ω^+ et ω^- représentent les racines obtenues pour $+Ret - Ret$ correspondent respectivement à un minimum et un maximum de B au voisinage de la fréquence de résonance. Si on pose $\omega^+ = 2\pi f_n$ et $\omega^- = 2\pi f_m$, les éléments de circuit équivalent peuvent être exprimés par les relations suivantes :

$$R = \frac{1}{G_{max}}, L = \frac{R}{2\pi(f_n - f_m)} \text{ et } C = \frac{1}{4\pi^2 L^2 f_r^2} \quad \text{Eq.II. 15}$$

Les valeurs de f_n , f_m , et f_r , peuvent être déduites à partir de l'étude des valeurs expérimentales de $G(f)$ et de $B(f)$. Un affinement de R et L pourra être fait grâce aux données expérimentales de $G(f)$. La valeur de C sera ensuite affinée grâce aux données de $B(f)$. Il est à noter qu'une méthode numérique puissante (conçue avec le logiciel LabVIEW) à la base des calculs précédents permettant de faire un ajustement simultané des parties réelle et imaginaire de l'admittance avec R_0, C_0, R, L, C comme paramètres ajustables. Cette méthode numérique sera utilisée pour quantifier la réponse électromécanique des céramiques [2-4].

II.3.b Détermination des propriétés du résonateur piézoélectrique

Le facteur de qualité mécanique Q_m caractérisant les pertes mécaniques d'un matériau piézoélectrique peut s'exprimer en fonction des fréquences caractéristiques du pic de résonance et par conséquent en fonction des éléments du circuit équivalent (fig.II.4) :

$$Q_m = \frac{f_r}{f_n - f_m} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad \text{Eq.II. 16}$$

Q_m est donc relatif à la forme de pic de résonance de $G(f)$ autour de la fréquence de résonance f_r . Il est d'autant plus élevé que le pic est plus étroit. La vitesse de propagation des ondes acoustiques peut être calculée de manière précise pour le mode radial (fondamental) en écrivant que :

$$V = 2Df_r \quad \text{où } D \text{ est le diamètre de disque} \quad \text{Eq.II. 17}$$

Ainsi on peut remonter au module d'élasticité (coefficient de souplesse élastique qui s'exprime en fonction de la vitesse de propagation et de la densité du matériau :

$$S_{11} = \frac{1}{\rho V^2} = \frac{1}{4\rho D^2 f_r^2} \quad \text{Eq.II. 18}$$

Les valeurs de différentes grandeurs piézoélectriques sont ensuite calculées suivant les méthodes standards IEEE à partir des fréquences caractéristiques relevées sur le cercle d'admittance (fig. II. 5).

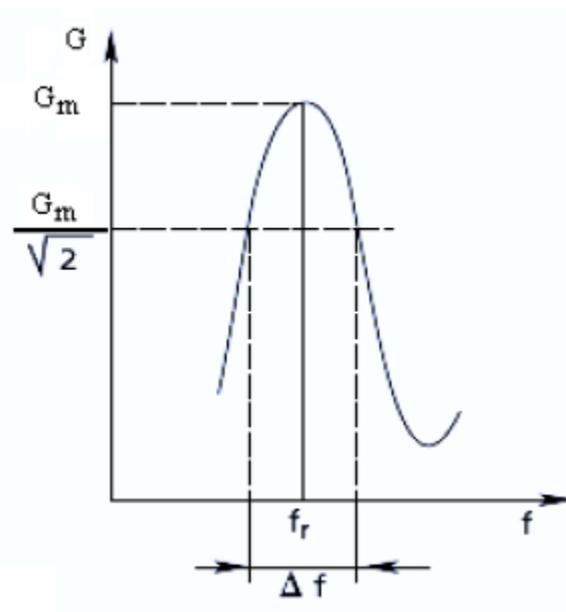


Fig. II.4 : Forme de pic de résonance de $G(f) \cdot \Delta f = f_n - f_m$ et correspond à la réduction de l'amplitude de G par rapport à la résonance de $1/\sqrt{2}$

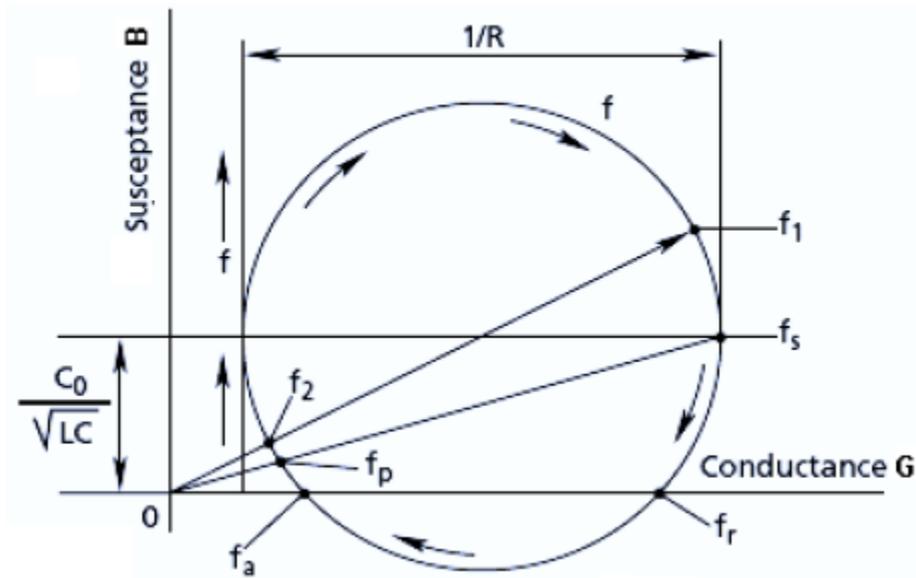


Fig. II.5 : Les fréquences caractéristiques dans le cercle d'admittance :

La fréquence de résonance f_r et d'antirésonance f_a correspondent aux points du cercle où la susceptance est nulle. f_1 et f_2 correspondent respectivement à un minimum et un maximum d'impédance. f_s et f_r représentent respectivement la fréquence de résonance de la branche piézoélectrique et la fréquence de résonance parallèle.

Les fréquences de résonance pour la branche piézoélectrique f_s et de résonance parallèle f_p peuvent également s'exprimer en fonction des éléments du circuit équivalent :

$$f_s \approx f_r = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \text{ et } f_s \approx f_r = f_s \sqrt{1 + \left(\frac{C}{C_0}\right)} \quad \text{Eq.II. 19}$$

Une fois que les éléments du circuit équivalent et les fréquences caractéristiques du cercle d'admittance sont déterminés avec précision, on calcule le coefficient de couplage plan k_p qui caractérise le rendement énergétique de la céramique en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{k_p^2}{1-k_p^2} = \frac{(1-\sigma^E)J[\eta_1(1+\frac{(f_p-f_s)}{f_s})] - \eta_1(1+\frac{(f_p-f_s)}{f_s})J_0[\eta_1(1+\frac{(f_p-f_s)}{f_s})]}{(1-\sigma^E)J_1[\eta_1(1+\frac{(f_p-f_s)}{f_s})]} \quad \text{Eq.II. 20}$$

Où J_1 et J_2 sont respectivement les fonctions de Bessel de première espèce à l'ordre 1 et l'ordre 0 et η_1 , la première racine positive de l'équation : $(1 - \sigma^E)J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$.

La valeur de η_1 est égale à 2.05 si on considère que la valeur du coefficient de Poisson σ^E est égale à 0.31.

La détermination expérimentale du coefficient de $\sigma^E = -\frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}$ Poisson peut être faite en utilisant la méthode de M^c Mahon [4]. Celle-ci repose sur le calcul de rapport $r = f(R, 1)/f(1, 1)$ de la fréquence du mode radial fondamental à celle du premier mode circonférentiel obtenu avec le même échantillon après le partage d'une électrode en deux parties égales reliées chacune à un fil de mesure. Le coefficient de poisson s'obtient ainsi à partir de ce rapport grâce à la relation suivante :

$$\sigma^E = 0.1488r^4 + 0.7505r^3 + 5.5274r^2 + 10.217r - 5.6818 \quad \text{Eq.II. 21}$$

Il faut noter que la valeur de σ^E est en moyenne proche de 0.31 pour les matériaux de structure pérovskite. Une fois que le coefficient de couplage plan est déterminé, on peut calculer successivement le coefficient de couplage transverse k_{31} , la valeur précise du module d'Young et le coefficient piézoélectrique transverse d_{31} :

$$k_{31} = k_p \sqrt{\frac{1 - \sigma^E}{2}} \quad \text{Eq.II. 22}$$

$$\frac{1}{S_{11}^E} = \frac{\pi^2 D^2 f_s^2 (1 - \sigma^E)^2}{\eta_1^2} \quad \text{Eq.II. 23}$$

$$\text{Et en fin } k_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_{33}^T \varepsilon_{11}^T} \quad \text{Eq.II. 24}$$

La permittivité diélectrique ε_{33}^T correspond à une valeur mesurée au-dessous de la fréquence de résonance sous contrainte mécanique constante et faible [5].

II.4. Mesures pyroélectriques

Une fois polarisé selon le même protocole mentionné pour les mesures piézoélectriques, l'échantillon est chauffé entre 150 et 450 K et la mesure du courant pyroélectrique est faite à l'aide d'un électromètre Keithley 2100, en se basant sur la méthode décrite par Byer et Roundy [6-7]. Cette dernière consiste à soumettre l'échantillon à une variation monotone de température (linéaire) et enregistrer simultanément le courant de dépolarisation et la température en fonction du temps. Le schéma de principe de cette méthode est donné dans la fig. II.6 La mesure suppose que la température de l'échantillon soit homogène, sinon, du fait des contraintes mécaniques due aux gradients de température, on peut récupérer des charges liées à l'effet piézoélectrique, on qualifie alors cet effet de pyroélectrique secondaire. Pour éviter ce problème, la variation de température de l'échantillon ne doit pas être trop rapide. La vitesse de chauffe est en général comprise entre 4 et 10K/min (fixée à ≈ 5 K/min au cours des mesures pyroélectriques sur les céramiques BTNN).

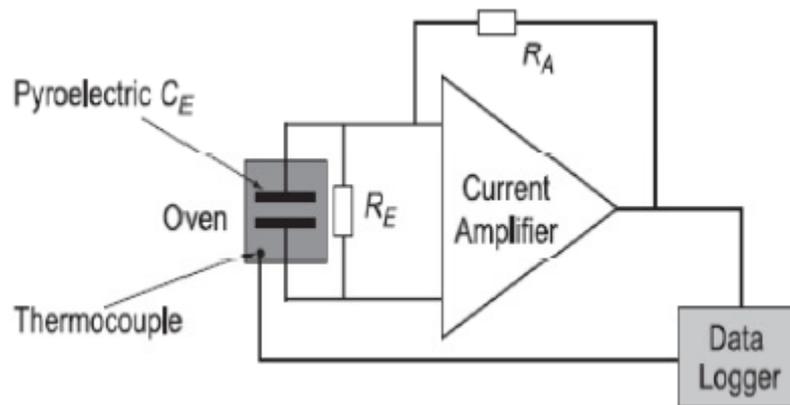


Fig. II.6 : Représentation schématique de la technique décrite par Byer et Roundy pour la mesure du courant pyroélectrique

Pour remonter à la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température, il faut intégrer l'expression du courant donnée par :

$$i = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial(P_S \cdot S)}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq.II. 25}$$

Avec p le coefficient pyroélectrique ($\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), S la surface de l'électrode (cm^{-2}) et b la vitesse de chauffe (K/s) on aura ainsi :

$$P_s(T) = \frac{1}{s \cdot b} \int i dT \quad \text{Eq.II. 26}$$

II.5. Mesures ferroélectriques

Les mesures ferroélectriques sont réalisées en utilisant un montage Sawyer-Tower (fig.II.7) sur des céramiques BTNN après avoir déposé des électrodes d'or sur leurs faces circulaires et parallèles. Ce montage repose sur un concept simple, considérant que deux condensateurs en série soumis ensemble à une tension électrique V' doivent avoir la même charge électrique Q . L'un de ces deux condensateurs représente la céramique ferroélectrique et l'autre est standard de capacité bien définie.

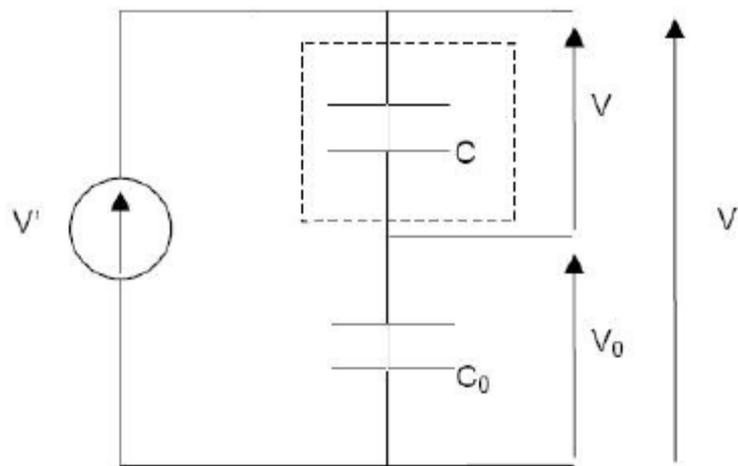


Fig.II.7 : Schéma de principe du montage Sawyer-Tower

La capacité standard C_0 doit être choisie la plus grande possible pour que la tension V_0 soit assez faible pour ne pas affecter celle aux bornes de l'échantillon ferroélectrique.

On a alors :

$$P = \frac{Q}{s} = \frac{CV}{s} = \frac{C_0 C_0}{s} \quad \text{Eq. 27}$$

Avec Q charge électrique sur les armatures de l'échantillon et s la surface des armatures. Le champ E appliqué sur le matériau ferroélectrique est : $P = \frac{v'}{e} = \frac{V}{e}$ où e est l'épaisseur de l'échantillon. Les tensions appliquées entre les bornes du condensateur standard (C_0) et du matériau ferroélectrique (de capacité C) peuvent être visualisées respectivement sur les axes y et x d'un oscilloscope en mode X-Y. En pratique, l'échantillon est maintenu entre deux électrodes en cuivre à proximité d'un thermocouple et placé dans une cellule en quartz laquelle est entourée par une résistance chauffante. La régulation de la température est faite à l'aide d'un régulateur Eurotherm 905. Les électrodes sont connectées à un générateur de haute tension sinusoïdale appelé Polarsine. Celui-ci est capable de générer une tension crête allant jusqu'à 2000 V de fréquence 25, 50 ou 100 Hz. L'acquisition et l'enregistrement des mesures sont assurés par un micro-ordinateur en utilisant l'interface 'Work-With-This' développé avec le logiciel Lab VIEW.

II.6 Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, a été présenté l'ensemble des concepts théoriques qui servent de base au calcul développé en vue de simuler les coefficients piézoélectrique de BTNN10/90. Le modèle de calcul prend notamment en compte l'influence de la contrainte structurelle BTNN10/90, la température de curie, le pic de fréquence de résonance et d'autres propriétés. Qui nous permet d'analyser de phénomènes physiques dont le monocristal BTNN10/90.

Références

- [2] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Std. 176-1987.
- [3] Michel Brissaud, ‘Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration’, Presses polytechniques et universitaires romandes, Première Edition CH-1015 Lausanne (2007).
- [4] S. Sherrit, B. K. Mukherjee, ‘Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers’ V1 0711-2657, (2007).
- [5] G.Mc Mahon, IEEE Trans. On Ultrasonics Eng., 102-103, (1963).
- [6] R. L. Byer and C. B. Roundy, Ferroelectrics 3, 333–338, (1972).
- [7] S. Khemakhem, S. Yahyaoui, R. Ben Hassen, H. Khemakhem and A. Ben Salah, Solid State Sciences 5 367-371, (2003).

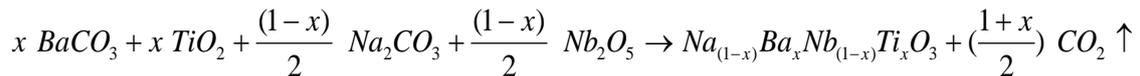
III.1 Introduction

De nombreuses études structurales, chimiques et physiques ont été consacrées aux matériaux ferroélectriques de structure pérovskite de formule ABO_3 ou $(A',A'')(B',B'')O_3$ présentant des octaèdres d'anions. L'existence de la ferroélectricité dans ces composés est liée à l'apparition d'une polarisation spontanée due aux déplacements des atomes en site A et en site B hors du barycentre de l'octaèdre d'oxygène.

Cette étude porte sur le système quaternaire $Ba_{0,90}Na_{0,10}Ti_{0,90}Nb_{0,10}O_3$ (BTNN10/90), le remplacement des cations Ti^{4+} en site B par Nb^{4+} entraîne un abaissement très rapide de la température de Curie ferroélectrique. On s'intéresse de simuler les paramètres et les coefficients des propriétés piézoélectrique de la composé $Ba_{0,90}Na_{0,10}Ti_{0,90}Nb_{0,10}O_3$ (BTNN10/90).

III.2 Elaboration des monocristaux

Les compositions initiales ont été obtenues à partir des produits chimiques $BaCO_3$, TiO_2 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 de haute pureté (>99.9%) par réaction à l'état solide selon l'équation suivante :



$Na_{(1-x)}Ba_xNb_{(1-x)}Ti_xO_3$ ($x=0.10$) (soluté) est mélangé à une quantité de borate de sodium $Na_2B_4O_7$ (solvant) correspondant à un rapport en poids $\frac{\text{soluté}}{\text{solvant}} = \frac{2}{3}$, à température 1400°C et à l'air.

L'observation de cristaux BTNN10/90 à l'aide d'un microscope électronique illustré dans la La figure III.1. La distribution granulométrie est assez resserrée autour d'une taille moyenne de 5 μm environ.

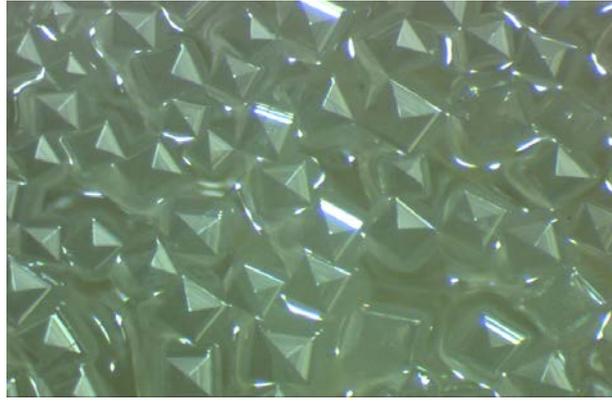


Figure III.1: Photo des cristaux BTNN10/90 en microscope électronique

III.3 Diffraction X

Pour analyser le monocristal en choisissant un bon monocristal de BTNN10/90, pour l'enregistrement des données de diffraction à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD utilisant la radiation Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) et un monochromateur en graphite. Par l'utilisation des programmes SCALEPACK [11] et SHELXLS 97 et SHELXL 97 [1] ont été utilisés respectivement pour la résolution et l'affinement structural. Le cristal de groupe est de P4bm ($a = b = 5,6 \text{ \AA}$, $c = 3,9 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$).

III.4 Mesures diélectriques

III.4-a Mesures de capacité et de facteur de pertes diélectriques

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédance mètre HP4194. L'échantillon a été soumis à une chauffe avec un taux de 0,80K/mn suivie d'un refroidissement à 0,50K/mn. La programmation thermique utilise un appareil Eurotherm type 902. Les valeurs de la capacité et du facteur de pertes ont été enregistrées à l'aide d'un PC.

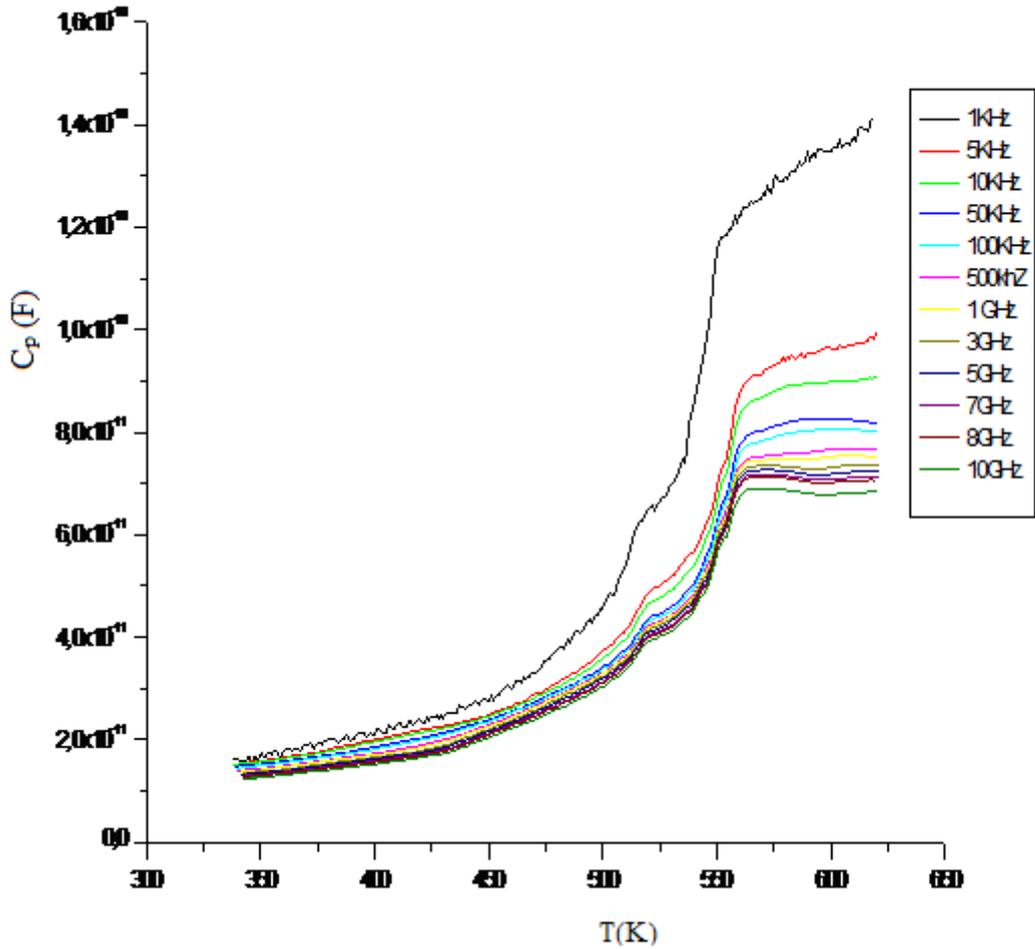


Figure. III. 1 : Cristal BTNN10/90 variation thermique C_p (F)

Les valeurs de la capacité varient entre 350-560 K sont linéaires et au-dessus de 560 sont constantes, sachant que C est diminué quand la fréquence augmente.

Les variations thermiques de ϵ_r en fonction de la fréquence montrent des pertes importantes pour les basses fréquences liées certainement à la conductivité ionique engendrée par la mobilité sodium (figures III.2).

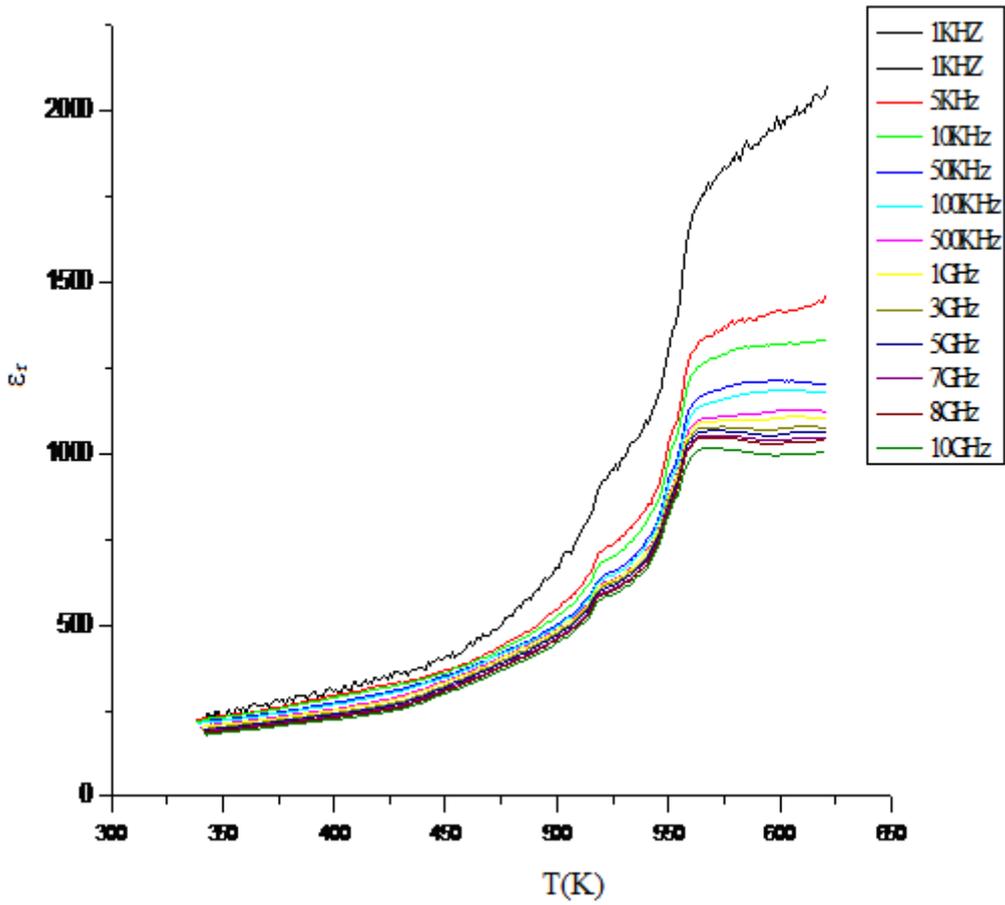


Figure III.2 : Cristal BTNN10/90 variation thermique ϵ_r

La figure.III.3 illustre la variation de $tg\delta$ en fonction de la température pour 1 kHz. On constate que les courbes expérimentales s'identifient à la température du maximum de $tg\delta$.

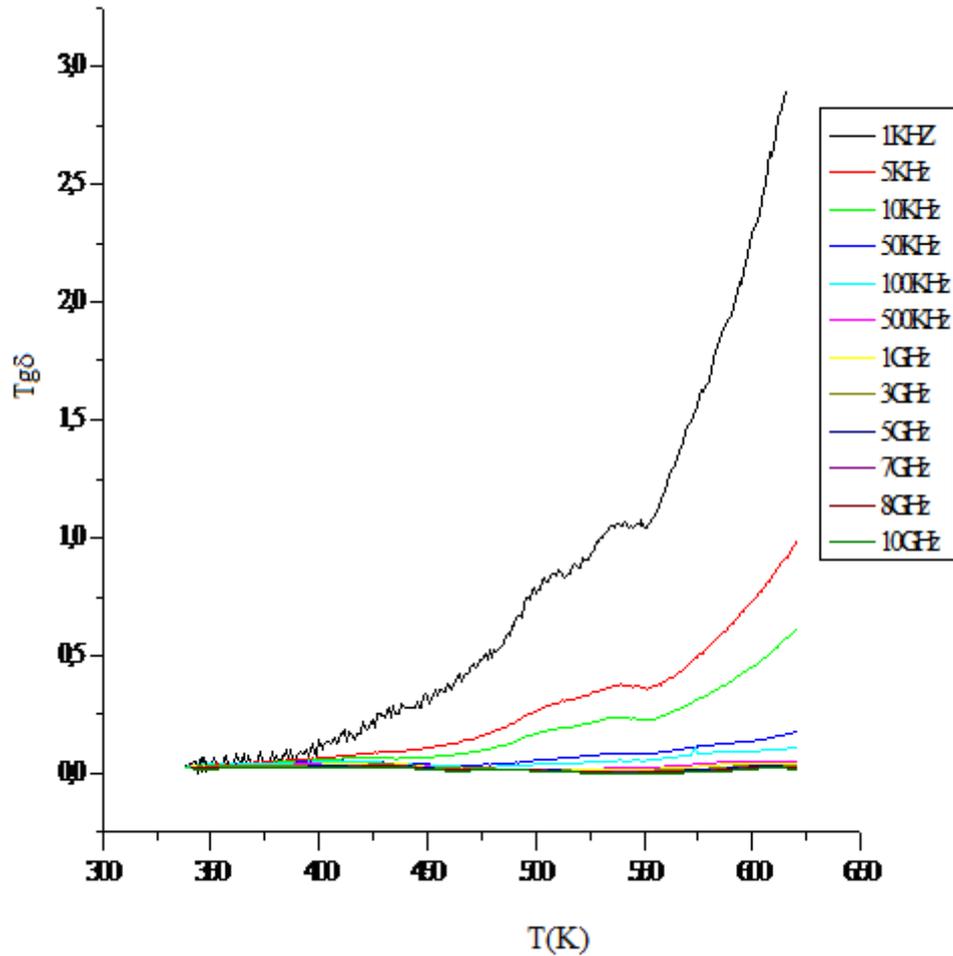


Figure III.3 : Cristal BTNN10/90 variation thermique $tg\delta$

On peut dire que la variation thermique $tg\delta$ diminue quand on augmente la fréquence, c'est-à-dire pour $f=1\text{KHz}$, $tg\delta$ est maximale et vice versa pour $f=10\text{GHz}$, $tg\delta$ est minimale.

III.5 Mesures piézoélectriques

Les mesures de l'effet piézoélectrique ont été réalisées sur des céramiques polarisées avec un pont d'impédance HP4194A. La résonance électromécanique radiale a été enregistrée pour différentes températures. Des calculs quantitatifs selon les standards IEEE ont été effectués pour obtenir les paramètres de l'effet piézoélectrique [2- 9].

Les variations de la susceptance B et de l'admittance G avec la fréquence au voisinage du mode radial fondamental et les cercles d'admittance correspondants sont enregistrés à la température ambiante pour les céramiques de compositions frittées à 1400°C (figures III.4).

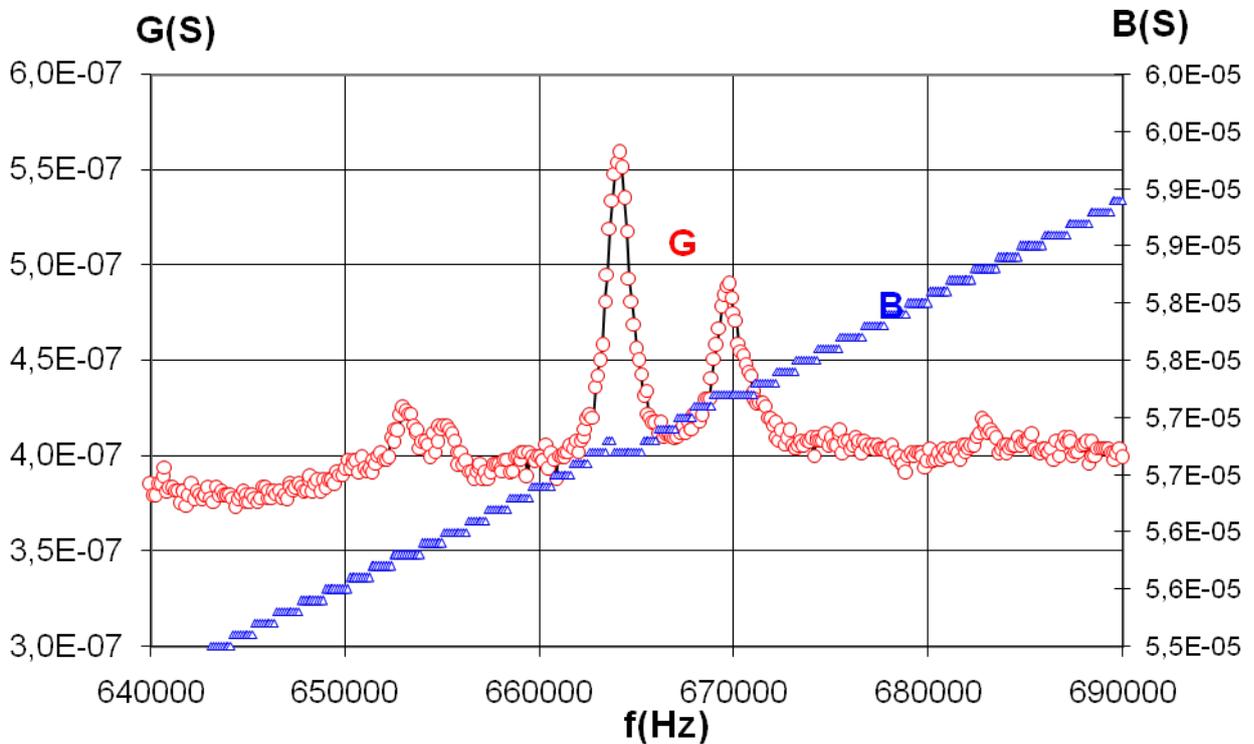


Figure III.4 : Résonances piézoélectriques dans un cristal BTNN10/90 polarisé à 300 K :
(évolution de l'admittance (G) et de la susceptance (B) au voisinage des résonances)

On peut voir qu'on a quatre pics correspondants aux fréquences [(653000, $4,250 \cdot 10^{-7}$), (655125, $4,160 \cdot 10^{-7}$), (664125, $5,590 \cdot 10^{-7}$), (669750, $4,900 \cdot 10^{-7}$)], on considère que la fréquence de résonance à l'amplitude maximale de $G_{max} = 5,590 \cdot 10^{-7}$ est 664125. En réalité pour un bon résonateur il doit avoir uniquement un seul pic, dans notre cas on a négligé les autres pics.

On peut simuler les coefficients piézoélectriques du système $Ba_{0,90}Na_{0,10}Ti_{0,90}Nb_{0,10}O_3$. Dans ce cas, on a représenté les propriétés du monocristal BTNN10/90 à la fréquence de résonance par le tableau II-1.

Symbole	Description de constant	Valeur
ϵ_{33}^T	Permittivité relative	1700
$\tan\delta$	Tangente diélectrique (%)	1.0
k_{31}	Constant électromécanique	0.35
k_{33}	Constant électromécanique	0.69
Y_{11}^E	Module de Young (10^{10} N/m)	8.5
Y_{33}^E	Module de Young (10^{10} N/m)	7
d_{31}	Constant piézoélectrique (10^{-12} m/N)	122
d_{33}	Constant piézoélectrique (10^{-12} m/N)	273
g_{31}	Constant piézoélectrique (10^{-3} Vm/N)	11.3
g_{33}	Constant piézoélectrique (10^{-3} Vm/N)	25.5
Q_m	Constant de qualité mécanique	2000
ρ	Densité (kg/m^3)	4800

Tableau III-1 : Constants du monocristal BTNN1199

III.1 Conclusions

Dans ce troisième chapitre, a été présenté l'ensemble des résultats expérimentaux qui servent de base de simuler les coefficients piézoélectrique de BTNN10/90. Le calcul prend notamment en compte l'influence de la contrainte structurelle BTNN10/90, la température de curie et d'autres paramètres à la fréquence de résonance.

Suivant la procédure mis en œuvre, le mode de calcul peut être utilisé soit comme un moyen de calcul les coefficients piézoélectriques et en même temps d'analyser de phénomènes physiques dont le monocristal BTNN10/90.

Références

- [1] G.M. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [2] A. Aydi, « Élaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3 - \text{NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$) », thèse, Université Bordeaux 1. (2005).
- [3] H.Abdelkefi, H. Khemakhem, G. Vélou, J. C. Carru, R. Von der Mühl, J. Alloys and Compounds 399 (2005) 1.
- [4] " IEEE standards on piezoelectric crystals", box A, Lenox hall station NY 10021 NY-USA (1961).
- [5] N. Abdelmoula, H.Khemakhem, R. Von der Mühl, A.Simon, J. Alloys and Compounds 417 (2006) 264.
- [6] N. Abdelmoula, H. Khemakhem, A. Simon, M. Maglione, J. Solid State Chemistry 179 (2006) 4011.
- [7] O. Elkechai. «Céramiques ferroélectrique dans les systèmes $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3, \text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3, \text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ » thèse, Université de Limoges, (1995).
- [8] A. Aydi, « Élaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $M\text{SnO}_3 - \text{NaNbO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}$) », thèse, Université Bordeaux 1. (2005).
- [9] Von Der Mühl R, Khemakhem H, Ravez J and Simon A Chim Sci Mater 22(1997).

Afin de comprendre, caractériser et simuler le phénomène de piézoélectricité

Dans le premier chapitre on a proposé de rappeler l'origine de la piézoélectricité. Puis nous avons explicités par la suite, une méthode capable de simuler le comportement des propriétés associés à la piézoélectricité. On a également présenté le matériau de type $\text{Ba}_{0,10} \text{Na}_{0,90} \text{Nb}_{0,90} \text{Ti}_{0,10} \text{O}_3$ (BTNN10/90), en particulier, la structure pérovskite. Puis, après avoir rappelé les essentielles équations régissant la piézoélectricité, on a présenté les applications les plus répandues pour les matériaux piézoélectriques sous forme massive.

Nous avons présenté les étapes de préparation de l'échantillon à partir des produits au départ. L'ajustement du rapport en poids soluté/solvant est très important pour obtenir des monocristaux à la température 1400°C en l'air.

Par ailleurs, nous avons présenté les dispositifs de mesure de chaque coefficient :

- Mesures de capacité et de facteur de pertes diélectriques,
- Mesures piézoélectriques,

L'ensemble des résultats expérimentaux qui servent de base de simuler les coefficients piézoélectrique de BTNN10/90. Le calcul prend notamment en compte l'influence de la contrainte structurelle BTNN10/90, la température de curie et d'autres paramètres à la fréquence de résonance.

Suivant la procédure mis en œuvre, le mode de calcul peut être utilisé soit comme un moyen de calcul les coefficients piézoélectriques et en même temps d'analyser de phénomènes physiques.

On veut comme perspectives de développer un modèle de simulation des coefficients piézoélectrique selon les circuits équivaux..

Abstract:

In the work, we had studied the crystal BTNN10/90 experimental and simulated its piezoelectric properties. The aim of this work is to make a full characterization of the structural, dielectric and piezoelectric properties of the perovskite-structured oxides $Ba_{0,10} Na_{0,90} Nb_{0,90} Ti_{0,10} O_3$ (BTNN10/90), prepared by a conventional solid-state reaction method

Key words:

crystal, Piezoelectrics, X ray diffraction, BTNN, Perovskite.

Résumé:

Ce travail de mémoire a pour objectif d'étudier des cristaux de type BTNN10/90 Expérimentalement et modeler les propriétés piézoélectriques. Ce travail de mémoire a pour objectif la caractérisation des propriétés structurelle, diélectrique et piézoélectriques, de structure oxide pérovskite $Ba_{0,10} Na_{0,90} Nb_{0,90} Ti_{0,10} O_3$ (BTNN10/90), préparer par voie solution-solide.

Mots clés:

Cristal, Piézoélectrique, Diffraction rayon X, BTNN, Pérovskite.

ملخص:

يهدف هذا العمل لدراسة نوع بلورات لـ BTNN10/90 تجريبيا وتشكيل خصائص كهروضغطية. كما يهدف

لتوصيف كل الخصائص الهيكلية عازلة و كهروضغطية و اكسيد $Ba_{0,10} Na_{0,90} Nb_{0,90} Ti_{0,10} O_3$ (BTNN10/90) بروفسكيت

حظر عن طريق التفاعل الكيميائي في الحالة الصلبة.

كلمات المفاتيح:

بلورة، الرنان، أشعة BTNN، بروفسكيت.
