

1.1 Introduction

On fait des rappels dans ce chapitre sur les caractéristiques générales des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques et leurs évolutions en détaille, 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).

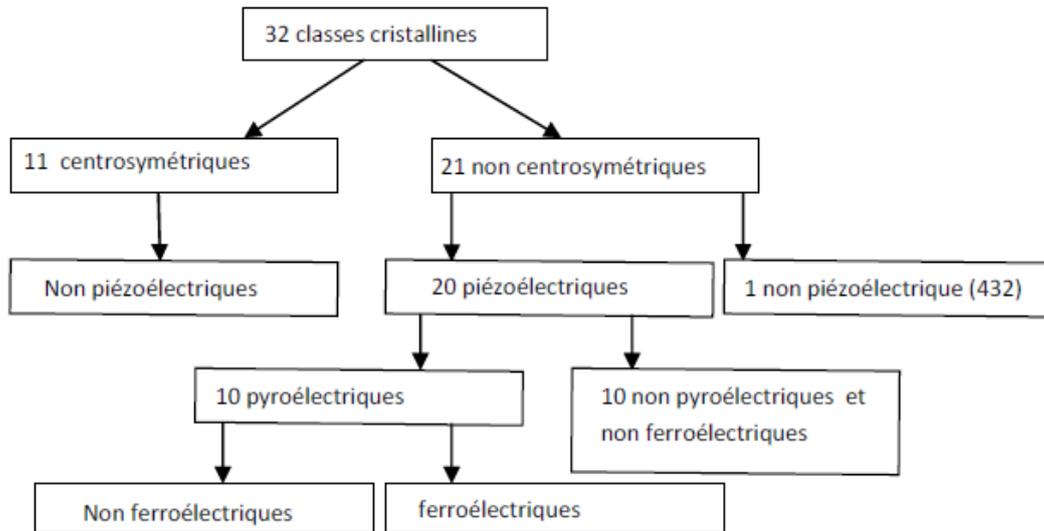


Fig. I-1: Répartition des classes cristallines selon certaines propriétés physiques des matériaux

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.

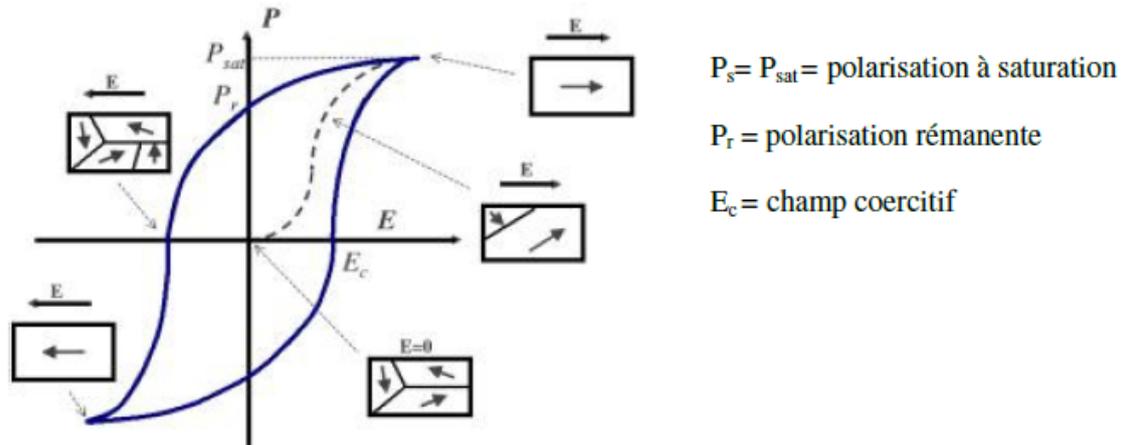


Fig. I-2: Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique

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 :

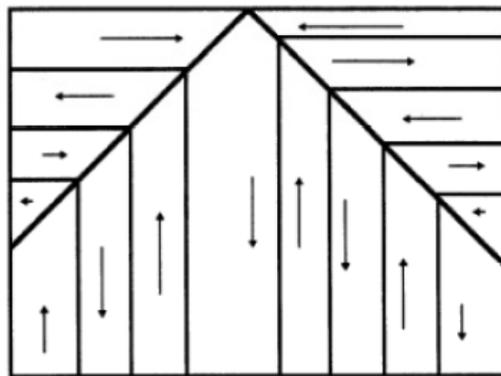


Fig. I-3: Représentation schématique des domaines ferroélectriques.

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).

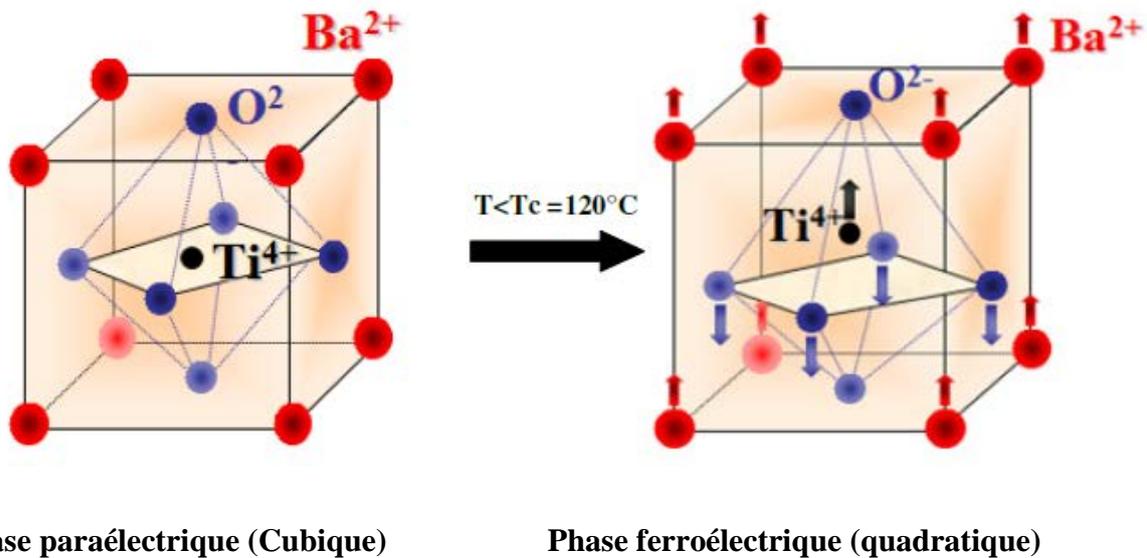


Fig. I-4: Transition de phase dans la structure pérovskite de BaTiO_3

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].

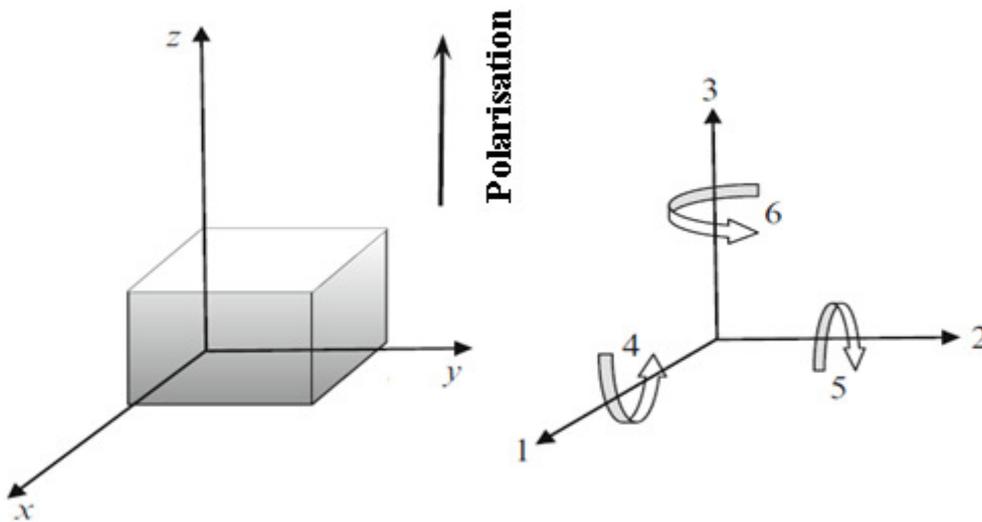


Fig. I-5: Notation tensorielle utilisée dans les équations.

(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 :

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

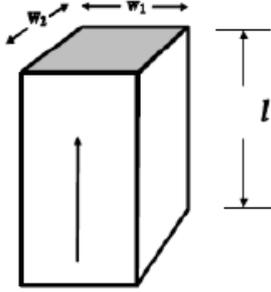
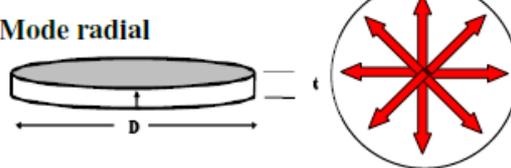
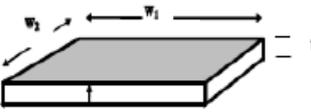
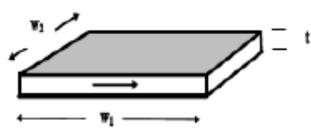
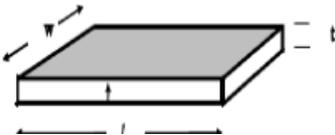
$$\varepsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

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

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		Dimensions	Constantes mesurées
Mode longitudinal 	Déformation 	$l > 5w_1, l > 5w_2$	$k_{33}, d_{33}, g_{33}, \epsilon_{33}^T, \epsilon_{33}^S$ $s_{33}^D, s_{33}^E, Q_{33}$
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) $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{})_n$ 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 $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}$)», 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).