

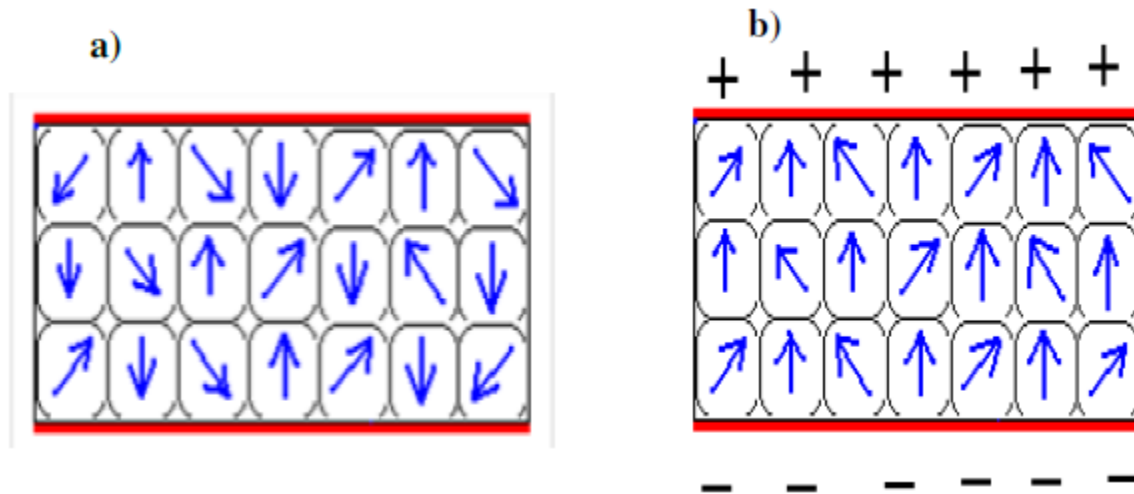
## **II.1. Introduction**

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***

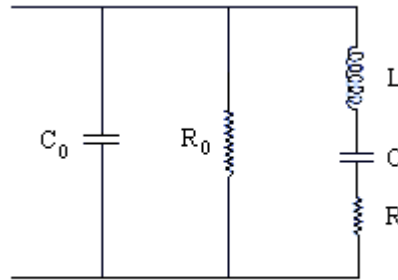
#### ***Electromécanique***

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  $\alpha$  avec l'horizontale, son ordonnée s'écrira :

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

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  $G$

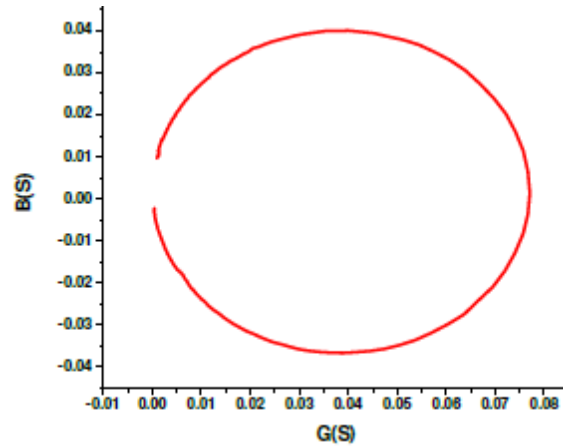


Fig. II.3 : Cercle d'admittance

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 :

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

$\omega^+$  et  $\omega^-$  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  $Ret$  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) :

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

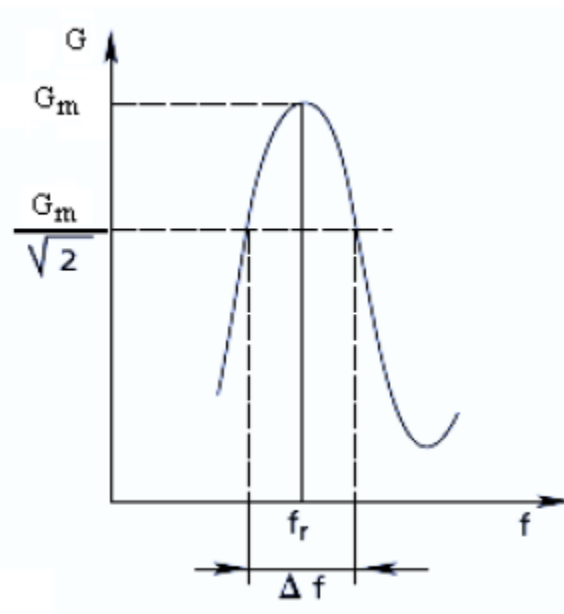
$Q_m$  est donc relatif à la forme de pic de résonance de  $G(f)$  autour de la fréquence de résonance  $f_r$ . Il est d'autant plus élevé que le pic est plus étroit. La vitesse de propagation des ondes acoustiques peut être calculée de manière précise pour le mode radial (fondamental) en écrivant que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

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

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 :

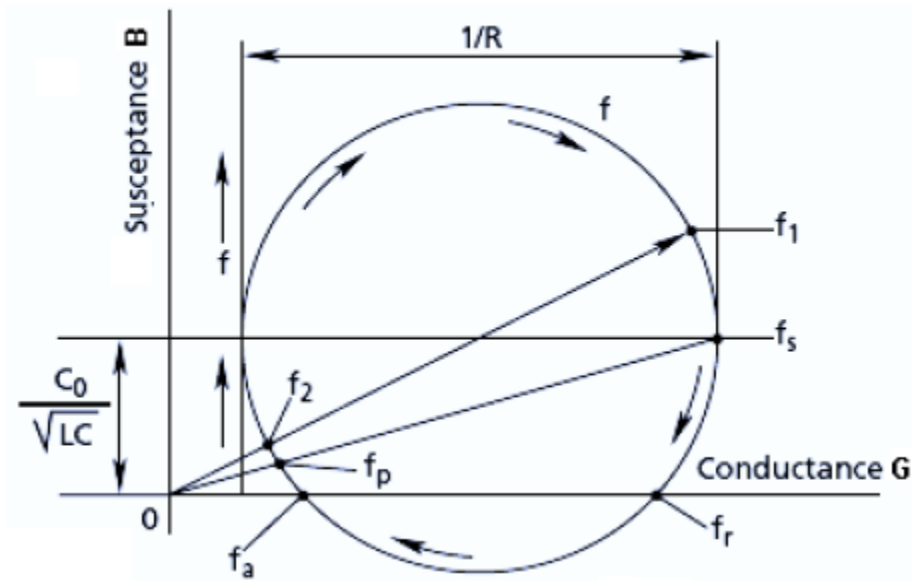
$$S_{11} = \frac{1}{\rho V^2} = \frac{1}{4\rho D^2 f_r^2} \quad \text{Eq.II. 18}$$

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  $\eta_1$ , la première racine positive de l'équation :  $(1 - \sigma^E)J_1(\eta) = \eta J_0(\eta)$ .

La valeur de  $\eta_1$  est égale à 2.05 si on considère que la valeur du coefficient de Poisson  $\sigma^E$  est égale à 0.31.

La détermination expérimentale du coefficient de Poisson  $\sigma^E = -\frac{S_{12}^E}{S_{11}^E}$  peut être faite en utilisant la méthode de M<sup>c</sup> 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  $\sigma^E$  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  $d_{31}$ :

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

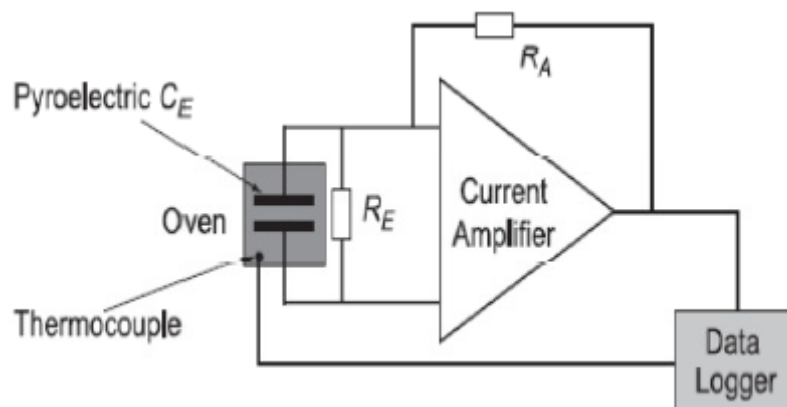
$$\frac{1}{S_{11}^E} = \frac{\pi^2 D^2 f_s^2 (1 - \sigma^E)^2}{\eta_1^2} \quad \text{Eq.II. 23}$$

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

La permittivité diélectrique  $\varepsilon_{33}^T$  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  $\approx 5$ 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 ( $\text{cm}^{-2}$ ) et  $b$  la vitesse de chauffe ( $\text{K/s}$ ) 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.

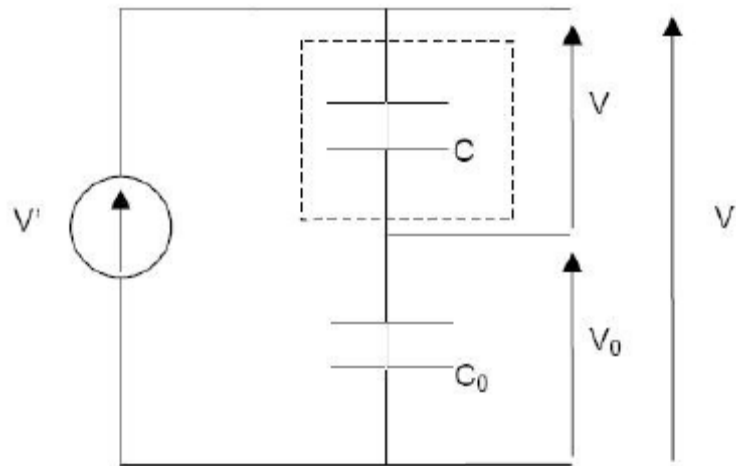


Fig.II.7 : Schéma de principe du montage Sawyer-Tower

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 connectée 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).