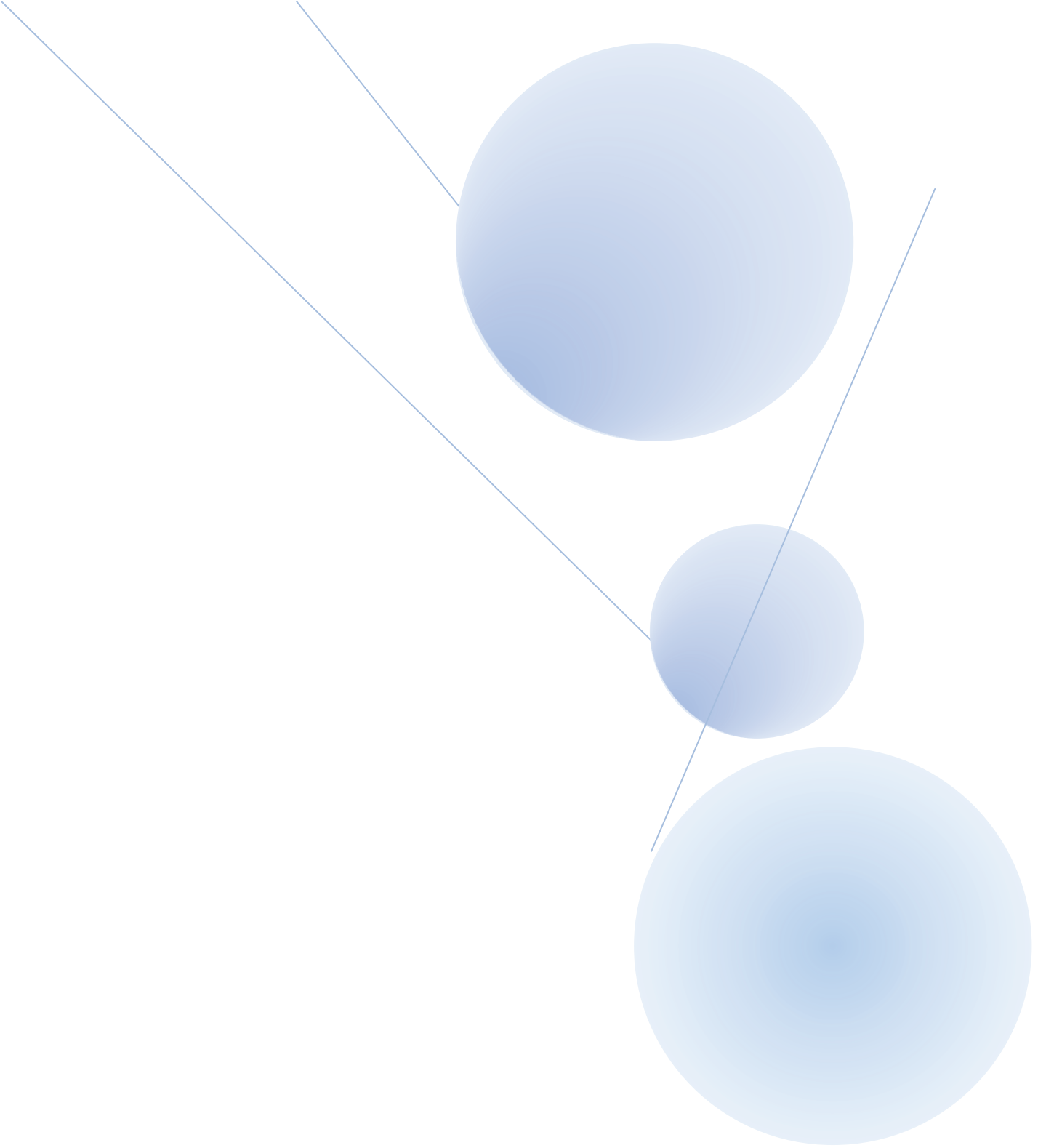




Introduction

Les matériaux qui possèdent une polarisation spontanée en l'absence de champ électrique sont présents dans de très nombreuses applications industrielles. Parmi eux, se trouvent les oxydes complexes ferroélectriques dérivés de la structure pérovskite ABO_3 . La facilité avec laquelle cette structure peut être modifiée par dopage chimique, lacune, ou encore par formation d'une solution solide avec une autre pérovskite, confère à ces matériaux fonctionnels des champs d'applications très divers : on les retrouve par exemple aussi bien dans les condensateurs, les mémoires non-volatiles, les détecteurs pyroélectriques, les actionneurs, les modulateurs optiques. En particulier, pour les applications utilisant leurs propriétés de forte constante diélectrique et de hauts coefficients électromécaniques et piézoélectriques, les relaxeurs au plomb de formule $PbB'B''O_3$, présentent des caractéristiques remarquables. Citons par exemple les composés très étudiés $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN) et $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN). Ces matériaux possèdent des permittivités diélectriques très élevées de l'ordre de 10^4 - 10^5 .

Avec l'objectif de rechercher des composés à fort coefficient de couplage électromécanique, il a été observé que la formation d'une solution solide entre un relaxeur et le ferroélectrique classique $PbTiO_3$ (PT), augmente l'ensemble des propriétés électriques. Dans un certain intervalle de concentration x (zone morphotropique) de ces diagrammes de phases, la constante diélectrique et l'ensemble des coefficients électromécaniques, pyroélectriques, piézoélectriques, passent par des valeurs maximales. C'est le cas des matériaux $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT) et des matériaux $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) mais également de certains matériaux sans-plomb comme nous le verrons dans ce mémoire.

Le cœur des transducteurs acoustiques utilisés en détection sous-marine (SONAR) est une céramique piézoélectrique. Les applications en émission – réception d'ondes acoustiques font appel à des transducteurs à base d'une céramique au plomb, le PZT (solution solide entre $PbZrTiO_3$ et $PbTiO_3$) du fait du faible coût de production et des excellentes performances de ce composé. Cependant ce composé est principalement constitué de plomb, sa toxicité bien connue impose des conditions de sécurité particulières. De ce fait, le développement durable et la protection de l'environnement impliquent la recherche de matériaux alternatifs. *C'est le premier thème de cette thèse.*

En environnement spatial, les satellites d'observation subissent des variations de température extrêmes. En fonction de l'exposition solaire, les actionneurs piézoélectriques qui ont pour but d'orienter ou de déplacer des miroirs, peuvent être soumis à des températures allant de 150 K à 10 K. Le comportement du matériau piézoélectrique n'est alors pas le même

à l'une ou l'autre température. Sa structure cristallographique change, et son efficacité également. C'est pourquoi, il est nécessaire d'étudier en température, les matériaux piézoélectriques susceptibles d'intégrer ces dispositifs. *C'est le second thème de cette thèse.*

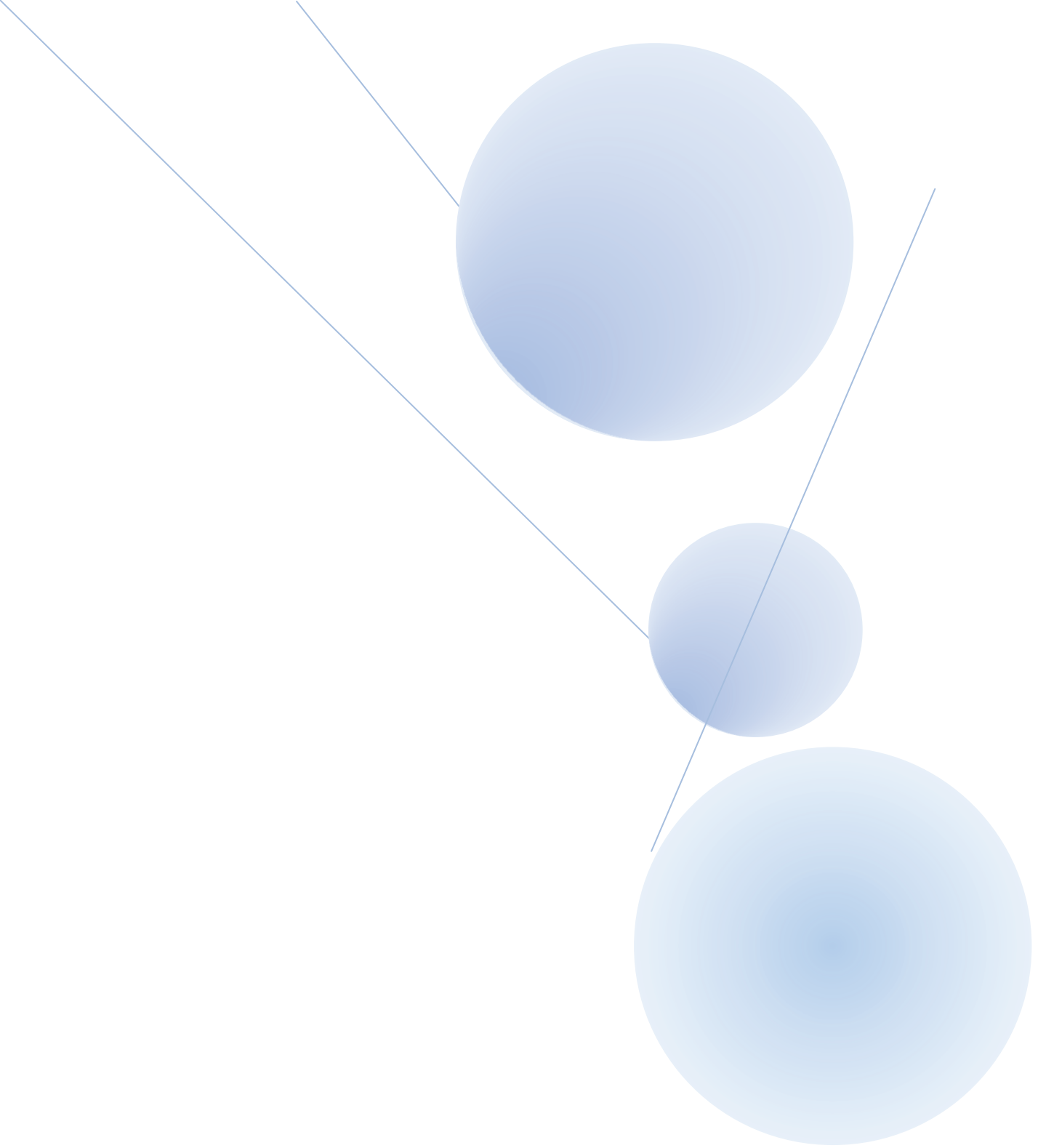
Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre évoque les données de la littérature concernant la ferroélectricité, la piézoélectricité, les pérovskites complexes, les diagrammes de phases des composés étudiés. Ce premier chapitre relate le contexte de chaque thème en citant quelques résultats de travaux de recherche antécédants.

Le chapitre 2 s'attache à montrer la synthèse de céramiques isotropes sans plomb. Le composé étudié est à base de niobates d'alcalins du type $(K,Na)NbO_3$. Le procédé de synthèse est détaillé ainsi que les propriétés électromécaniques et piézoélectriques de ce composé, à la température ambiante.

Le chapitre 3 porte sur la texturation de céramiques sans plomb par la méthode dite « template grain growth ». Le procédé de synthèse et de mise en forme est basé sur l'orientation de germes monocristallins $NaNbO_3$ dans une matrice de poudre ultrafine à base de $(K,Na)NbO_3$ par la méthode de coulage en bande. Le degré de texturation de ces céramiques est mesuré par diffraction des rayons X. Les propriétés électromécaniques et piézoélectriques de ces céramiques y sont étudiées et comparées à celles des céramiques isotropes.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré à l'étude des systèmes PZT et PMN-PT dans la gamme de température 300 K - 10 K. La permittivité diélectrique, les pertes diélectriques, les constantes de couplages et les coefficients piézoélectriques de plusieurs compositions de céramiques et de monocristaux PMN-PT, et de deux céramiques PZT, ont été mesurés et comparés.



Chapitre 1
Etat de l'art des
matériaux à structure
pérovskite

1	LA STRUCTURE PEROVSKITE	12
1.1	PEROVSKITES SIMPLES ABO_3	12
1.2	STABILITE DES PEROVSKITES	14
1.3	PEROVSKITES COMPLEXES	14
1.4	ZONE MORPHOTROPIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES	17
2	FERROELECTRIQUES	20
2.1	CYCLES D'HYSTERESIS.....	20
2.2	CYCLES D'HYSTERESIS.....	22
2.3	CONSTANTE DIELECTRIQUE ET TEMPERATURE DE CURIE	22
3	LA PIEZOELECTRICITE	23
3.1	SYMETRIE ET PIEZOELECTRICITE	24
4	PROPRIETES CRYOGENIQUES DES PEROVSKITES PIEZOELECTRIQUES	25
4.1	LES CERAMIQUES PZT	25
4.2	COMPOSES RELAXEURS	26
5	PEROVSKITES PIEZOELECTRIQUES SANS PLOMB.....	27
5.1	PRODUIRE SANS PLOMB	28
5.2	TOXICITE ET COUT DES ELEMENTS	29
5.3	PROPRIETES REQUISES POUR LES TRANSDUCTEURS ACOUSTIQUES.....	30
5.4	LES GRANDES FAMILLES DE COMPOSES SANS PLOMB	31
5.5	LES CERAMIQUES TEXTUREES OU CERAMIQUES A GRAINS ORIENTES	38

FIGURE 1 : LA STRUCTURE PEROVSKITE ABO_3	13
FIGURE 2 : ENVIRONNEMENT DES CATIONS A ET B	13
FIGURE 3 : CHARPENTE TRIDIMENSIONNELLE DE LA STRUCTURE	13
FIGURE 4 : EVOLUTION DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ϵ' ET DES PERTES DIELECTRIQUES ($TG \Delta$) D'UN RELAXEUR PMN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DIFFERENTES FREQUENCES	15
FIGURE 5 : DIAGRAMME DE PHASE DU PZT	18
FIGURE 6 : DIAGRAMME DU SYSTEME PMN-xPT PROPOSE PAR CHOI ET AL (A) ET PAR NOBLANC ET AL. (B)	19
FIGURE 7 : DIAGRAMME DE PHASE DU PMN-xPT REALISE PAR DIFFRACTION NEUTRON (2006).....	19
FIGURE 8 : TRANSITIONS DE PHASE SUCCESSIVES DE $BaTiO_3$: EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	21
FIGURE 9 : STRUCTURE CUBIQUE (A) ET QUADRATIQUE (B) DE $BaTiO_3$ - DANS LA PHASE B) LES IONS Ba^{2+} ET Ti^{4+} SE DEPLACENT PAR RAPPORT AUX IONS O^{2-} ET CREENT AINSI UN MOMENT DIPOLAIRE	21
FIGURE 10 : CYCLE D'HYSTERESIS ET ETAT EN DOMAINES D'UN MATERIAU FERROELECTRIQUE	22
FIGURE 11 : VARIATION DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DE $BaTiO_3$ AVEC LA TEMPERATURE	23
FIGURE 12 : APPARITION SCHEMATIQUE DE LA PIEZOELECTRICITE	25
FIGURE 13 : EVOLUTION DU COEFFICIENT PIEZOELECTRIQUE d_{31} DE 300 K A 4 K	26
FIGURE 14 : DEPENDANCE EN TEMPERATURE DE 300 K A 25 K DU COEFFICIENT PIEZOELECTRIQUE d_{31} ET DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE k_{31} POUR DES CERAMIQUES PLZT ET DES MONOCRISTAUX PZN-PT	27
FIGURE 15 : NOMBRE DE PUBLICATIONS CONCERNANT LES PIEZOCERAMIQUES SANS PLOMB DE 1950 A 2008	28
FIGURE 16 : SCHEMA MONTRANT LE COUT ET LA TOXICITE DES ELEMENTS PRESENTS DANS LES FAMILLES DE SANS PLOMB LES PLUS ETUDIEES ET POUR LE PLOMB	30
FIGURE 17 : DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME $KNbO_3$ - $NbNbO_3$	34
FIGURE 18 : SCHEMA DE LA SYNTHESE DE CERAMIQUES TEXTUREES ^[75]	40
FIGURE 19 : PRINCIPE DU COULAGE EN BANDE OU « DOCTOR BLADE » ^[75]	40
FIGURE 20 : PHOTOGRAPHIE OPTIQUE DE LA SURFACE D'UNE CERAMIQUE DE PMN-34,5PT :Mn CONTENANT DES GERMES DE PMN-25PT	41
FIGURE 21 : CLICHES MEB DE PLAQUETTES DE $BiNN5$ A GAUCHE ET $NbNbO_3$ A DROITE ^[54]	41
FIGURE 22 : SCHEMA DE LA REACTION TOPOCHIMIQUE ^[54]	42
FIGURE 23 : COMPARAISON DU COEFFICIENT d_{33} POUR LES PRINCIPAUX MATERIAUX SANS PLOMB, LF1, LF2 LF3 ET LF4 CERAMIQUES SANS PLOMB NON TEXTUREES, LF3T ET LF4T TEXTUREES ET PZT ^[54]	42

Dans ce chapitre, sont présentées les généralités sur la structure pérovskite, la ferroélectricité et la piézoélectricité.

Une partie est consacrée aux composés à base de plomb (PZT, PMN-PT et PZN-PT) étudiés à très basse température (jusqu'à 10 K). Puis, nous détaillerons les différents composés ferroélectriques exempts de plomb, composés potentiellement alternatifs aux céramiques PZT. Ceci pour des céramiques classiques ainsi que pour des céramiques texturées (ou à grains orientés). Seront présentées les études expérimentales et théoriques sur ce type de composés sans plomb.

1 La structure pérovskite

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium CaTiO_3 , appelé pérovskite en l'honneur de Lev Aleksevich von Perovski, minéralogiste russe qui l'a découvert. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique.

Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur Terre et renferment un potentiel industriel immense. Naturelles ou synthétiques, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées. Ce sont des modifications même mineures dans la structure pérovskite idéale qui engendrent certaines caractéristiques physiques.

Ainsi, les pérovskites occupent une place privilégiée en chimie du solide tant par l'éventail de leurs applications techniques que par leur intérêt fondamental. Leur facilité de préparation à l'état de céramique, leur stabilité thermique et chimique, la possibilité de substitutions sélectives d'ions, font de cette famille une source inépuisable de matériaux ayant des propriétés spécifiques (électriques, magnétiques, catalytiques, ...) pour le type d'utilisation envisagée^[1].

1.1 Pérovskites simples ABO_3

Les pérovskites peuvent se décrire de manière simple comme des composés ioniques de formule générale ABO_3 où A et B sont des cations métalliques.

La structure pérovskite idéale est de symétrie cubique simple et a pour groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Chaque sommet du cube est occupé par un cation A^{n+} et le centre par un cation B^{m+} . Les atomes d'oxygène sont au centre des faces (Figure 1).

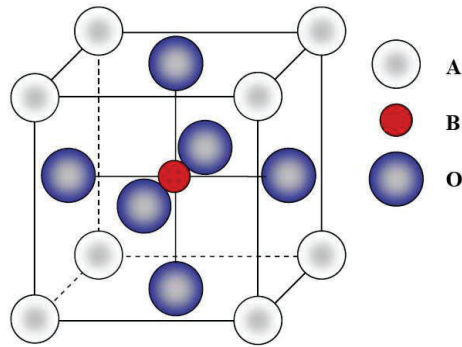


Figure 1 : La structure pérovskite ABO_3

Les cations A^{n+} se trouvent dans des cavités dodécaédriques (coordinnence 12), alors que les cations B^{m+} sont au centre des octaèdres d'oxygène (coordinnence 6) (Figure 2). Les octaèdres BO_6 sont reliés par leurs sommets et constituent ainsi la charpente tridimensionnelle de la structure (Figure 3). Cette structure est centrosymétrique et correspond généralement à la phase haute température, cubique. Les liaisons B-O ont un caractère covalent qui varie selon la nature du cation, mais elles restent plus fortes que les liaisons A-O, qui présentent quant à elles un caractère ionique plus marqué.

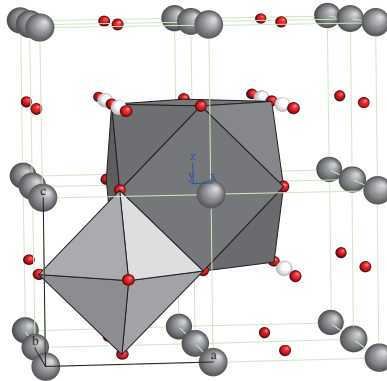


Figure 2 : Environnement des cations A et B^[44]

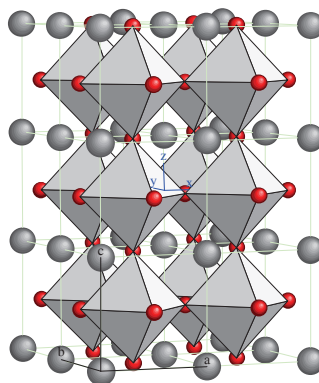


Figure 3 : Charpente tridimensionnelle de la structure ^[44]

La simplicité de la structure idéale ne permet pas d'expliquer l'importante variété des propriétés physiques que peuvent présenter les pérovskites. En effet, l'essentiel de ces propriétés provient d'un écart à cette structure idéale causé par exemple par une légère modification de la position des atomes.

1.2 Stabilité des pérovskites

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité de la structure dépend de deux facteurs :

- la polarisabilité ou covalence des liaisons chimiques
- le facteur de tolérance "t" introduit par V. M. Goldschmidt^[2].

Ce facteur de tolérance se traduit par la relation :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

où R_A , R_B et R_O sont les rayons ioniques de A, B et O. Pour que la structure obtenue soit stable, il faut que le facteur « t » soit compris entre 0,88 et 1,09. Le facteur « t » vaut 1,058 pour BaTiO₃ (avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt).

1.3 Pérovskites complexes

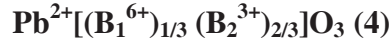
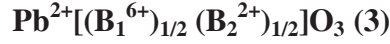
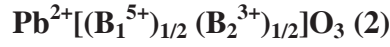
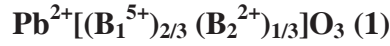
1.3.1 Les pérovskites de type A(B'B'')O₃

La formule générale des pérovskites complexes est : (A', A'', A'''...)(B', B'', B'''...)O₃. Dans le cas des pérovskites complexes à base de plomb, une forte dispersion en fréquence du maximum de la permittivité $\epsilon_{\max}(f)$ autour de $T_{\max}(f)$ caractérise les composés relaxeurs. Les relaxeurs présentent généralement de fortes constantes diélectriques et de faibles pertes diélectriques $\tan \delta$.

Les relaxeurs se différencient des ferroélectriques classiques notamment par leur comportement diélectrique :

- la permittivité diélectrique maximale dépend de la fréquence, et la température de transition para-ferroélectrique est décalée vers les hautes températures pour des fréquences croissantes.
- le matériau est ferroélectrique à basse température et ne présente pas de diminution brusque de la polarisation spontanée à la température de Curie.
- la permittivité diélectrique des relaxeurs présente un pic diffus en fonction de la température alors que le titanate de plomb PbTiO₃ (non relaxeur), présente une transition de phase du premier ordre abrupte.

On distingue quatre types de relaxeurs $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ en fonction des répartitions et des valences des ions B' et B'' .



avec :

$\text{B}' = \text{Ta}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Sb}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{W}^{6+} \dots$

$\text{B}'' = \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+} \dots$

D'un point de vue structural, le désordre sur le site B est supposé être à la base du comportement de type relaxeur^[7].

1.3.2 Relaxeur $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)

Le facteur de tolérance de Goldschmit du PMN étant assez élevé $t = 0,989$, la synthèse du PMN conduit facilement à la formation d'une phase pérovskite pure. PMN est le composé relaxeur modèle (Figure 4). Il ne présente aucune transition de phase^[8]. Sa permittivité maximale augmente quand la fréquence de mesure augmente. La permittivité diélectrique atteint un maximum $\epsilon_{\text{max}} = 24\,000$ à $T_{\text{max}} = 270\text{ K}$ à $0,1\text{ kHz}$.

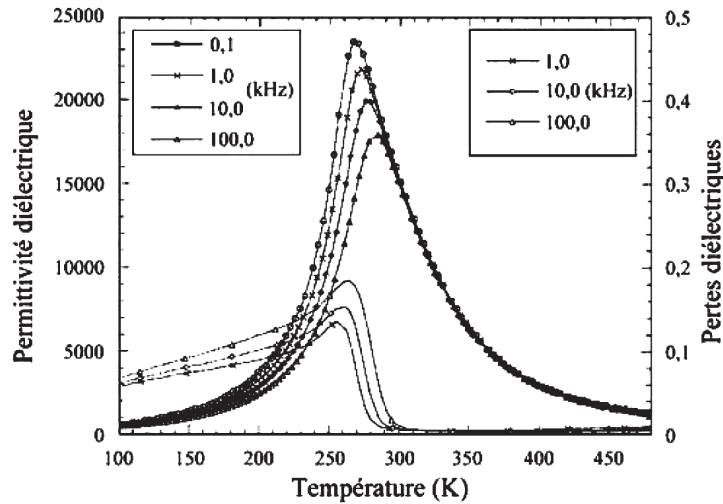


Figure 4 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ' et des pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$) d'un relaxeur PMN en fonction de la température pour différentes fréquences^[9]

Des études structurales par diffraction des rayons X ont montré que la structure du PMN restait cubique jusqu'aux basses températures. La densité déduite de ces études structurales est $d = 8,13$.

En maintenant un champ électrique continu aux bornes d'un monocristal de PMN jusqu'à -190°C , un comportement piézoélectrique important a été observé jusqu'à environ -60°C , qui persistait plus faiblement jusqu'à $+90^{\circ}\text{C}$ ^[10]. La symétrie rhomboédrique de la phase polaire induite sous champ a été mise en évidence sur une céramique de PMN^[11].

1.3.3 Solutions solides de $\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$

Les composés pérovskites à base de plomb ont des propriétés piézoélectriques élevées. Le composé le plus utilisé actuellement dans les dispositifs piézoélectriques est le PZT (céramique PZT) ou $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$. D'autres composés de type « relaxeurs- PbTiO_3 » sont toutefois prometteurs : les propriétés diélectriques et piézoélectriques de céramiques de PZT avec différents dopages ainsi que celles de céramiques à base de plomb et scandium (PSN-42PT), plomb et magnésium (PMN-33PT) et plomb-indium (PIN-37PT) sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés diélectriques, piézoélectriques et électromécaniques à bas niveau (0,5V) de céramiques piézoélectriques^{[12][13]}

Materiaux	k_p	k_t	k_{33}	d_{33} (pC.N ⁻¹)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	Tc(°C)
PMN-33PT	0,63	*	0,73	690	5000	160
PSN-42PT	0,71	0,56	0,77	450	2200	260
PIN-37PT	0,58	*	0,63	430	2500	300
PZT-4D (Navy I) "dopé accepteurs" ²	0,58	0,51	0,70	289	1200	330
PZT-5A (Navy II) "dopé donneurs" ¹	0,60	0,49	0,70	400	2000	*
PZT-8 (Navy III) "dopé accepteurs" ²	0,50	0,44	0,70	220	1000	300
PZT-5H (Navy VI) "dopé donneurs" ¹	0,65	0,50	0,75	590	3500	190

k_p, k_t, k_{33} : coefficients de couplage électromécaniques radial, d'épaisseur et longitudinal respectivement.

d_{33} : coefficient piézoélectrique longitudinal, T_c : température de Curie, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$: permittivité relative.

¹Exemple de donneurs : La^{3+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , ²Exemple d'accepteurs : $\text{Fe}^{2/3+}$, Ni^{2+} , K^+ , Na^+ , $\text{Mn}^{2/3+}$

Ces composés présentent plusieurs avantages :

- l'augmentation du facteur de tolérance de Goldschmit et par conséquent l'augmentation de la stabilité de la structure pérovskite
- l'augmentation de la température de Curie T_C si le relaxeur est ferroélectrique (cas du PIN désordonné) élargissant ainsi la gamme de température d'utilisation du matériau
- la création d'une zone dans le diagramme de phase appelée zone morphotropique. Cette zone sépare une phase rhomboédrique d'une phase quadratique et confère de fortes propriétés diélectriques et électromécaniques

D'après les normes internationales I.U.P.A.C.^[14], la transition morphotropique d'un système chimique est définie comme un changement brutal de la structure d'une solution solide avec la variation de la composition.

Dans les diagrammes de phase, cette composition se matérialise sous forme d'une zone dans laquelle coexiste un mélange de phases de composition chimique identique mais de structures cristallographiques différentes, où existe une nouvelle phase intermédiaire.

1.4 Zone morphotropique et transitions de phases

1.4.1 Système PbZrO_3 - PbTiO_3

Le composé PbTiO_3 est un ferroélectrique de structure quadratique à température ambiante, alors que le PbZrO_3 est un antiferroélectrique de structure orthorhombique. Leur température de Curie respective est de 488°C et 230°C ^[15]. Une solution solide de PZ-PT (appelée PZT) entraîne des modifications structurales : pour des compositions riches en zircon ($0,06 \leq x_{\text{Ti}} \leq 0,47$), la phase est rhomboédrique alors que pour des compositions riches en titane ($0,47 \leq x_{\text{Ti}}$), la phase est quadratique (Figure 5). La séparation de ces deux structures est appelée la zone morphotropique ou « Morphotropic Phase Boundary » ou MPB.

Dans cette zone morphotropique la coexistence de deux phases est possible. Elle se caractérise par la coexistence de deux phases de même composition chimique mais de structures cristallographiques différentes. Les compositions du PZT comprises dans la région morphotropique présentent des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques élevées à la température ambiante.

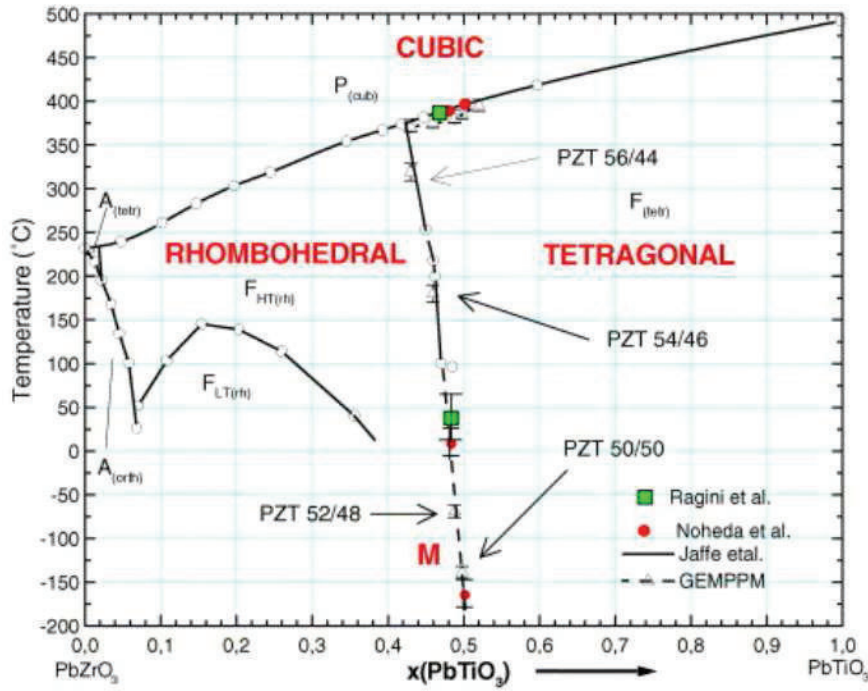


Fig. 10. PZT phase diagram. M for monoclinic phase.

Figure 5 : Diagramme de phase du PZT^[15]

1.4.2 Système $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ (PMN- $x\text{PT}$)

Les solutions solides de PMN- $x\text{PT}$ ou PMN-PT, mélange entre un composé relaxeur $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, et un ferroélectrique classique PbTiO_3 , présentent une région morphotrope.

- Ligne morphotrope des PMN- $x\text{PT}$

Un maximum de la permittivité et de la polarisation rémanente pour des solutions solides proches de la composition 65/35 ont été mises en évidence^[13]. Ces maxima sont interprétés comme étant dus à la présence d'une ligne morphotrope dans le PMN- $x\text{PT}$. Par analyse des mesures diélectriques et pyroélectriques sur des échantillons non polarisés, un diagramme de phase du PMN- $x\text{PT}$ a été établi (Figure 6a). La ligne morphotrope y est représentée comme une ligne quasi verticale vers $x_{\text{PT}} = 33\%$.

- Ligne morphotrope à région morphotrope

Des études structurales et diélectriques sur les PMN- $x\text{PT}$ ont été réalisées. Un diagramme de phase a été établi et une région, plutôt qu'une ligne, morphotrope a été déterminée (Figure 6b)^[16].

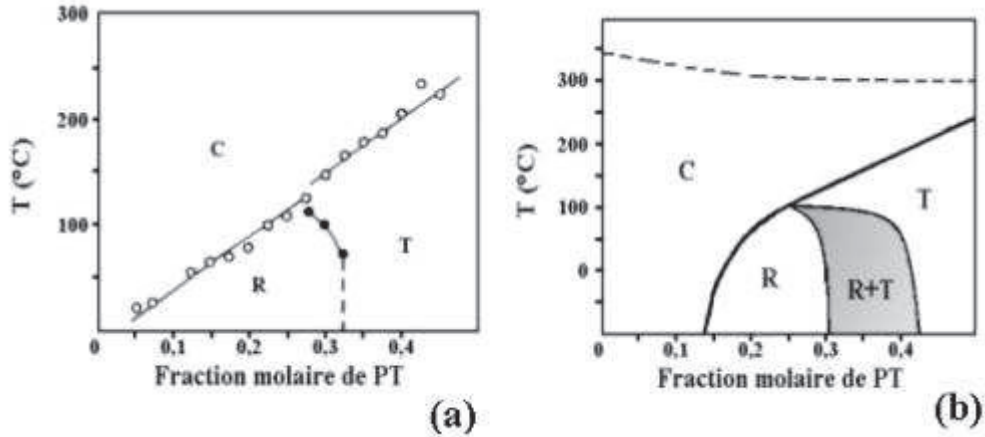


Figure 6 : Diagramme du système PMN-xPT proposé par Choi et al (a) ^[10] et par Noblanc et al. (b) ^[16]

La Figure 6a présente un diagramme de phase de PMN-PT avec une ligne morphotropique alors que la Figure 6b montre un diagramme de phase de PMN-PT avec une région morphotropique. Cette région délimite une zone de coexistence de la phase rhomboédrique et quadratique pour des compositions de PMN-xPT comprises entre 32% et 43% de PT à 0°C. D'autres travaux ont permis de déterminer la présence d'une phase monocliniques dans la zone morphotropique, et non d'une phase rhomboédrique comme le montre les diagrammes de phase précédents. Ce phénomène a été observé à la fois sur des monocristaux^[17] et des céramiques de PMN-PT^[18].

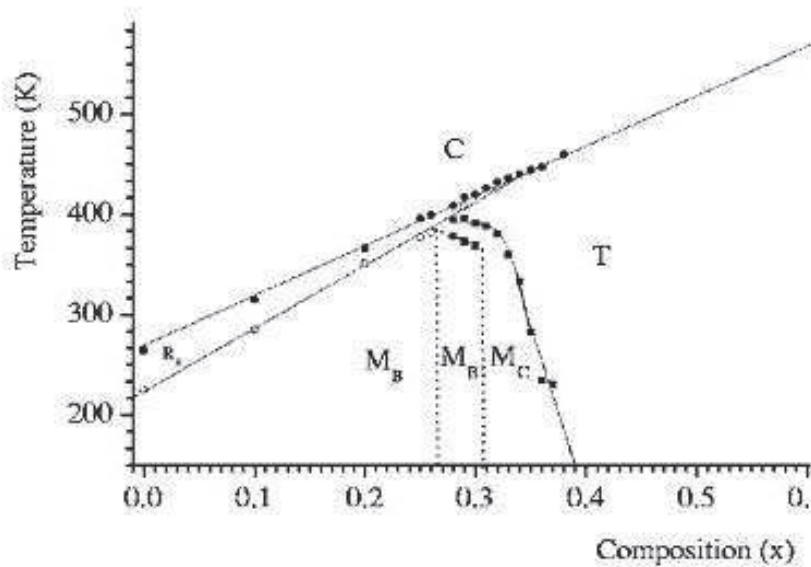


Figure 7 : Diagramme de phase du PMN-xPT réalisé par diffraction neutron (2006) ^[19]

En 2006, un diagramme de phases du PMN-PT (Figure 7) a été tracé, à partir de la diffraction neutron de céramiques PMN-PT^[19]. Ce diagramme montre la présence de plusieurs phases : une phase pseudo-rhomboédrique pour $0\% < x < 26\%$ (rhomboédrique avec une légère distorsion monoclinique) M_B , une phase monoclinique M_B pour $26\% < x < 31\%$ et une autre M_C constitue la zone morphotropique et enfin la zone quadratique.

Nous l'avons vu, les propriétés électriques, mécaniques et piézoélectriques de ces composés à base de plomb sont bonnes, voire excellentes, à la température ambiante.

2 Ferroélectriques

La ferroélectricité est la propriété selon laquelle un composé possède une polarisation électrique à l'état spontané, cette polarisation peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur, s'il est suffisamment intense.

Un solide présentant une polarisation spontanée est constitué de dipôles dans un arrangement particulier. Cette organisation du cristal existe pour un domaine de température bien déterminé et correspond à un état d'équilibre du cristal où les barycentres des charges positives et négatives ne coïncident pas. La polarisation spontanée est alors définie comme étant la valeur du moment dipolaire par unité de volume.

2.1 Cycles d'hystérésis

Beaucoup d'oxydes de structure pérovskite classique ABO_3 présentent une ou plusieurs transition(s) de phase(s) ferroélectrique(s). La structure cubique paraélectrique haute température (centrosymétrique) se transforme en une structure polaire (non centrosymétrique) en dessous d'une température critique appelée température de Curie et notée T_C . Cet abaissement de symétrie est dû aux déplacements des atomes en dehors de leur site d'origine. Dans la structure polaire, le centre de gravité des charges positives ne coïncide plus avec le centre de gravité des charges négatives, ce qui aboutit à la création d'un moment dipolaire.

Le composé $BaTiO_3$ subit plusieurs transitions de phases successives représentées sur la Figure 8 avec les modifications structurales qui en découlent.

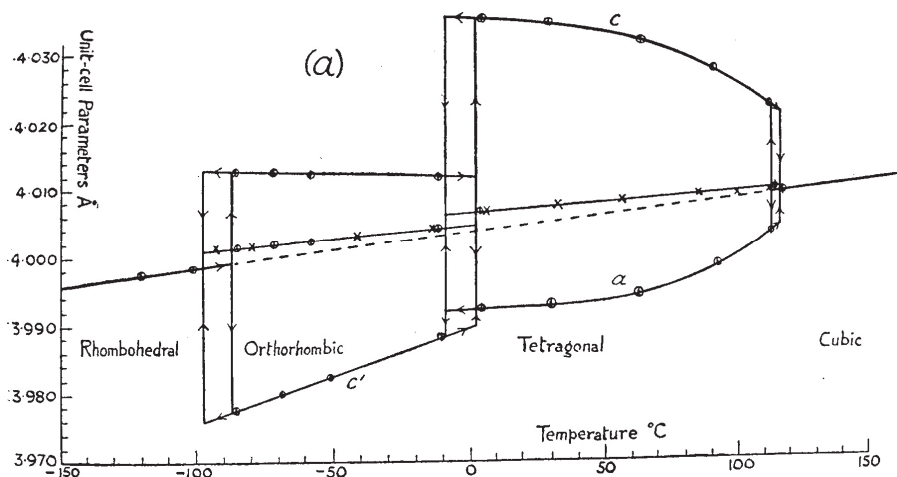


Figure 8 : Transitions de phase successives de BaTiO_3 : évolution des paramètres de maille en fonction de la température^[3]

Les déformations de la structure de BaTiO_3 résultent du déplacement des cations Ba^{2+} et Ti^{4+} dans un même sens et une même direction (exemple dans la phase quadratique, Figure 9). Ces déplacements d'atome modifient les forces de liaisons interatomiques, ainsi les liaisons Ba-O présentent un caractère ionique plus fort et les liaisons Ti-O un caractère covalent plus marqué^[4].

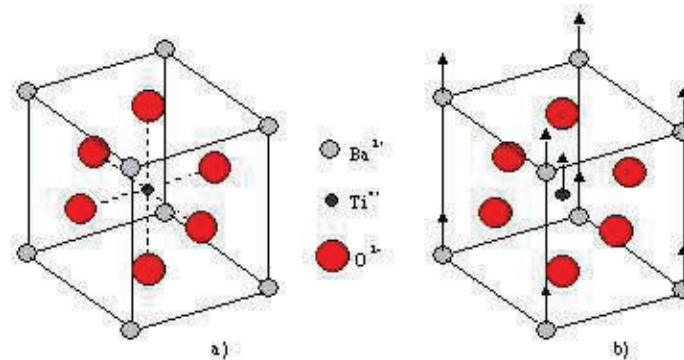


Figure 9 : Structure cubique (a) et quadratique (b) de BaTiO_3 - Dans la phase b) les ions Ba^{2+} et Ti^{4+} se déplacent par rapport aux ions O^{2-} et créent ainsi un moment dipolaire

Lors d'une transition vers une phase ferroélectrique, l'énergie du système est minimisée par l'existence d'un état en domaines. Chaque domaine est défini par une région du cristal de polarisation uniforme. Les domaines peuvent atteindre des tailles macroscopiques et sont séparés les uns des autres par des frontières appelées parois de domaines. La structure en domaines conduit à une polarisation moyenne quasiment nulle en l'absence de champ électrique extérieur.

En général, les transitions ferroélectriques sont aussi ferroélastiques, c'est-à-dire qu'elles s'accompagnent d'une distorsion du réseau cristallin.

2.2 Cycles d'hystérésis

Les diélectriques linéaires acquièrent une polarisation proportionnelle au champ électrique appliqué. Sous champ nul, ces composés sont dépolarisés, c'est-à-dire que les barycentres des charges négatives et positives sont confondus. Les diélectriques non linéaires possèdent, quant à eux, une polarisation spontanée (ou rémanente) notée P_r , même en l'absence de champ électrique.

La particularité des matériaux ferroélectriques est la possibilité d'inverser la polarisation avec un champ électrique de valeur supérieure à un champ seuil, appelé champ coercitif et noté E_c . Cette propriété se traduit par l'existence d'un cycle d'hystérésis. Le cycle d'hystérésis représente donc la variation de la polarisation $\vec{P}$ en fonction du champ électrique appliqué $\vec{E}$ (Figure 10).

Au-dessus de la température de transition de phase T_C , la polarisation rémanente disparaît et la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué devient linéaire.

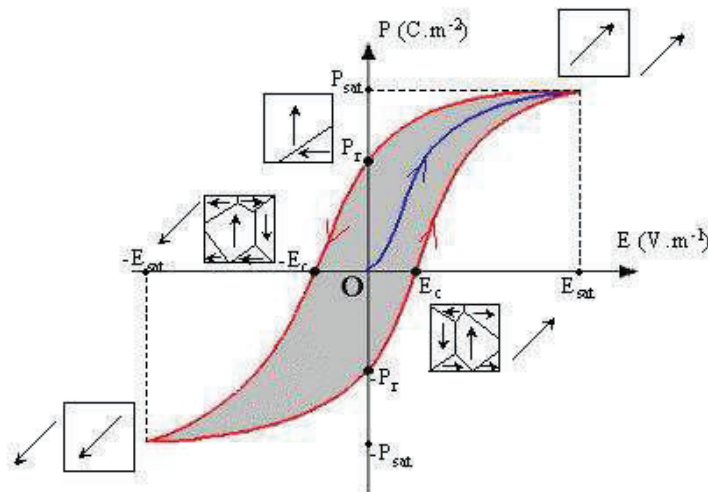


Figure 10 : Cycle d'hystérésis et état en domaines d'un matériau ferroélectrique^[5]

Pour un composé diélectrique non-ferroélectrique il n'y a pas de cycle d'hystérésis mais une droite. La variation de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué est linéaire.

2.3 Constante diélectrique et température de Curie

La transition de phase paraélectrique-ferroélectrique s'accompagne d'un pic étroit de la constante diélectrique ϵ' à la température de transition (Figure 11). La permittivité diélectrique peut atteindre des valeurs de 10^4 dans le cas des pérovskites.

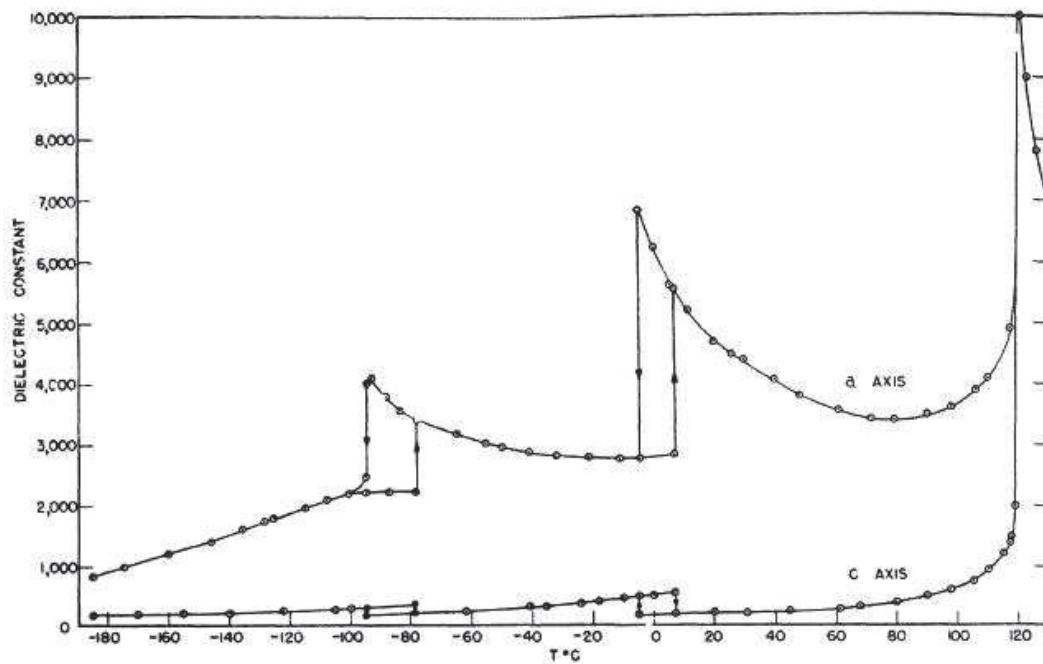


Figure 11 : Variation de la constante diélectrique de BaTiO₃ avec la température^[6]

Dans la phase paraélectrique, au-dessus de T_C , la constante diélectrique suit une loi de Curie-Weiss exprimée ainsi :

$$\epsilon = \frac{C}{(T - T_0)} \quad \text{pour } T > T_0$$

où C et T_0 sont la constante de Curie et la température de Curie-Weiss.

A la permittivité diélectrique réelle, soit ϵ' , est associée une composante complexe, notée ϵ'' . Dans le cas idéal, ϵ'' est nulle, le composé ferroélectrique n'a alors pas de pertes diélectriques. En revanche dès l'apparition d'une valeur de permittivité diélectrique complexe, le matériau possède des pertes diélectriques, définies comme suit :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

3 La piézoélectricité

Le phénomène de piézoélectricité a été observé pour la première fois par l'Abbé R. Haüy en 1817, cependant la découverte de l'effet piézoélectrique revient à Pierre et Jacques Curie qui l'ont caractérisé en 1880. La première application a vu le jour pendant la première guerre mondiale avec l'invention du sonar par Paul Langevin. Le terme « piézoélectricité » vient du grec « piézein » (signifiant « presser », « appuyer ») et caractérise la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (appelé

« effet direct ») et inversement, de provoquer la déformation d'un corps sous l'action d'un champ électrique (appelé « effet indirect »). Ces deux effets sont réversibles et indissociables. On retrouve ces effets dans de nombreux corps tels que le quartz à l'état naturel et dans les céramiques synthétiques.

Ces deux effets sont caractérisés par les équations du tenseur piézoélectrique (a) et (b) :

Effet direct : application d'une contrainte constante, une polarisation électrique apparaît dans le solide.

$$(a) P_i = d_{i(jk)} T_{jk}$$

où $d_{i(jk)}$ est le coefficient piézoélectrique (exprimé en C/N ou m/V), P_i est une composante du tenseur de polarisation (C/m²) et T_{jk} une composante du tenseur des contraintes (N/m²).

Effet inverse : Solide sous contrainte constante ou nulle. Application d'un champ électrique constant, déformation du solide.

$$(b) S_{ij} = d_{k(ij)} E_k$$

où S_{ij} est une composante du tenseur des déformations et E_k une composante du vecteur champ électrique (V/m).

Le tenseur des coefficients piézoélectriques contient 3x3x3 soit 27 composantes d_{ijk} pouvant être réduites à 18 en supposant la matrice symétrique ($T_{jk} = T_{kj}$ et $d_{ijk} = d_{ikj}$)

3.1 Symétrie et piézoélectricité

A l'échelle atomique, la piézoélectricité se manifeste par une polarisation de la maille cristallographique. A l'échelle de la maille, elle résulte de la création de dipôles internes par séparation du centre de gravité des charges négatives et positives suite aux déformations sous l'action de contraintes. Les propriétés de symétrie des matériaux ont donc une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité.

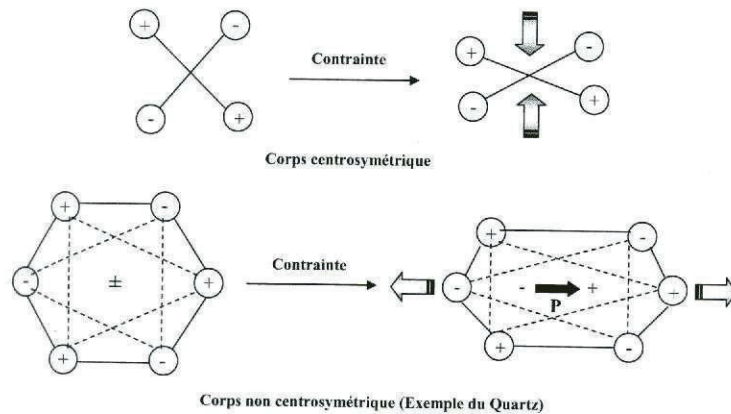


Figure 12 : Apparition schématique de la piézoélectricité

En effet, seuls les cristaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Pour les cristaux centrosymétriques (qui possèdent un centre de symétrie), les barycentres des charges positives et négatives restent confondus quelle que soit la direction de la contrainte (Figure 12). Il n'est donc pas possible de créer un moment dipolaire au niveau de la maille et donc pas de tension électrique à l'échelle macroscopique. La structure perovskite peut être cubique (centrosymétrique) au dessus de la température de Curie du matériau ou de plus basse symétrie (quadratique par exemple) non centrosymétrique, en dessous de sa température de Curie.

4 Propriétés cryogéniques des pérovskites piézoélectriques

4.1 Les céramiques PZT

Les céramiques piézoélectriques se retrouvent aujourd'hui dans beaucoup d'appareils (transducteurs, capteurs, transformateurs, etc.). Depuis des dizaines d'années les composés utilisés dans ces dispositifs sont les céramiques PZT. Ceci est notamment dû, comme vu précédemment, à leurs très bonnes propriétés électromécaniques à température ambiante.

Le besoin en éléments piézoélectriques dans des télescopes pour orienter des miroirs par exemple, est grandissant. De plus en plus, le besoin en ces matériaux devient important dans des environnements particuliers comme dans l'espace où la température est très variable et extrême. Malgré ce besoin, peu de travaux à basse température ont été rapportés.

En 1961, des études ont porté sur les propriétés diélectriques des céramiques PZT à basse température. Notamment concernant la constante diélectrique et le facteur de qualité mécanique de 80 K à 4 K^[20]. Visiblement, la baisse des propriétés diélectriques et

piézoélectriques des céramiques PZT lorsque la température diminue est marquée. Les constantes de charges (coefficients piézoélectriques d) diminuent fortement avec l'abaissement de la température.

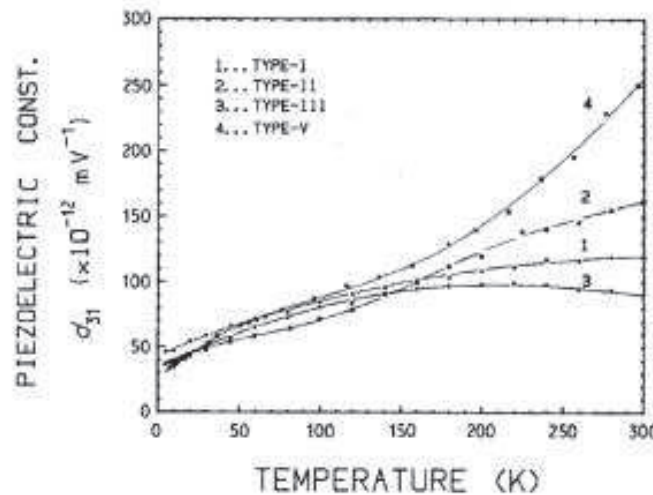


Figure 13 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{31} de 300 K à 4 K^[21]

En 1983, la caractérisation à basse température dans une étude concernant plusieurs types de céramiques PZT montrait une dépendance thermique de ces matériaux substitués avec des ions donneurs par rapport au Pb^{2+} , Zr^{4+} et Ti^{4+} d'une part (PZT doux) et substitués avec des ions accepteurs d'autre part (PZT durs)^[21]. Le coefficient piézoélectrique d_{31} chute de 250 pm/V à 300 K pour atteindre 40 pm/V à 4 K (soit 16% de sa valeur à l'ambiante) (Figure 13).

4.2 Composés relaxeurs

Des travaux réalisés en 1999 ont montré la même tendance pour des céramiques PLZT (PZT substitué Lanthane) et des monocristaux PZN-PT^[22]. La Figure 14 montre que la constante de couplage k_{31} des monocristaux PZN-PT (Figure 14b) et des céramiques PLZT (Figure 14a) diminue fortement lorsque la température diminue. Il en va de même pour le coefficient piézoélectrique d_{31} . Pour les monocristaux PZN-PT, les valeurs de ces coefficients sont évidemment plus élevées que pour des céramiques PLZT.

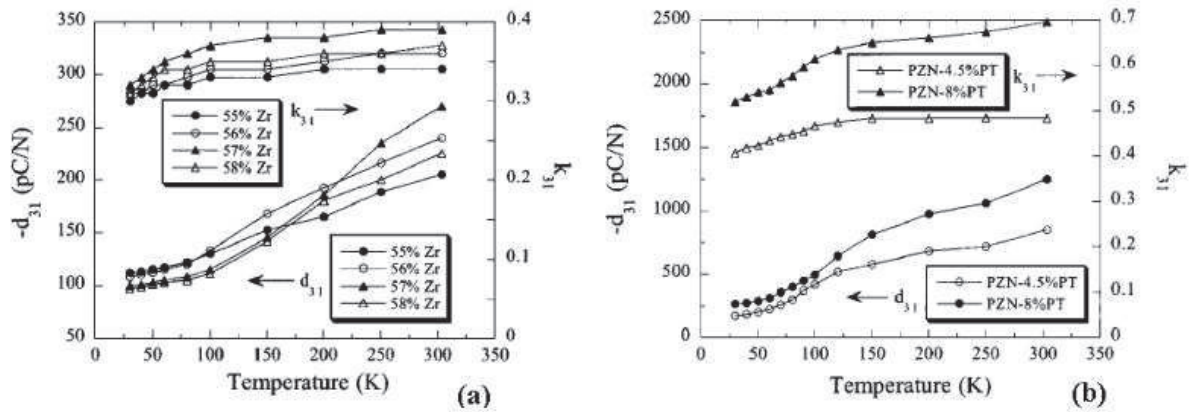


Figure 14 : Dépendance en température de 300 K à 25 K du coefficient piézoélectrique d_{31} et de la constante de couplage k_{31} pour des céramiques PLZT et des monocristaux PZN-PT^[22]

Une étude sur la relaxation diélectrique et les transitions de phases à très basse température a été rapportée^[23] ainsi qu'une étude sur l'activité piézoélectrique de matériaux type relaxeur- PbTiO_3 sous forme de céramiques et monocristaux dans laquelle les contributions extrinsèques (blocage des domaines) et intrinsèques (réseau cristallin) de la piézoélectricité sont reportées comme causes de la diminution de l'activité piézoélectrique aux températures cryogéniques^[24].

Des actionneurs cryogéniques à base de céramiques et monocristaux électrostrictifs (SrTiO_3 , KTaO_3 et PMN-PT) ont été développés par Xinetix pour la Nasa^[25]. Ces actionneurs voient leurs performances fortement diminuées lorsque la température baisse.

Nous l'avons vu précédemment, les composés les plus étudiés et les plus utilisés en recherche et dans l'industrie, sont à base de plomb. A l'image du composé le plus utilisé aujourd'hui le PZT ; également des céramiques comme le PMN-PT et des céramiques PZN-PT ont vu le jour. La technologie avance très rapidement. Dans tous les domaines technologiques, la recherche développe des dispositifs nécessitant des gains de puissance, des allègements en masse, une miniaturisation, avec de faibles coûts de production.

5 Pérovskites piézoélectriques sans plomb

Le succès des céramiques PZT, contribue indirectement à augmenter la présence de plomb dans l'environnement, principalement sous forme d'oxyde de plomb et de titanate zirconate de plomb. L'évaporation de PbO a lieu lors de la synthèse des composés : calcination et densification. Du plomb est également rejeté dans l'environnement lors de l'usinage des composants, et au moment de l'utilisation notamment avec des problèmes de recyclage et d'élimination des déchets. Par conséquent, l'Union européenne en 2003 incluait le PZT dans sa législation afin qu'il soit classé comme substance dangereuse et remplacé par des

matériaux « propre »^[26]. Cette directive a donné une impulsion à la recherche sur les matériaux piézoélectriques sans plomb qui avait déjà démarrée avant les années 2000 comme en témoigne la Figure 15.

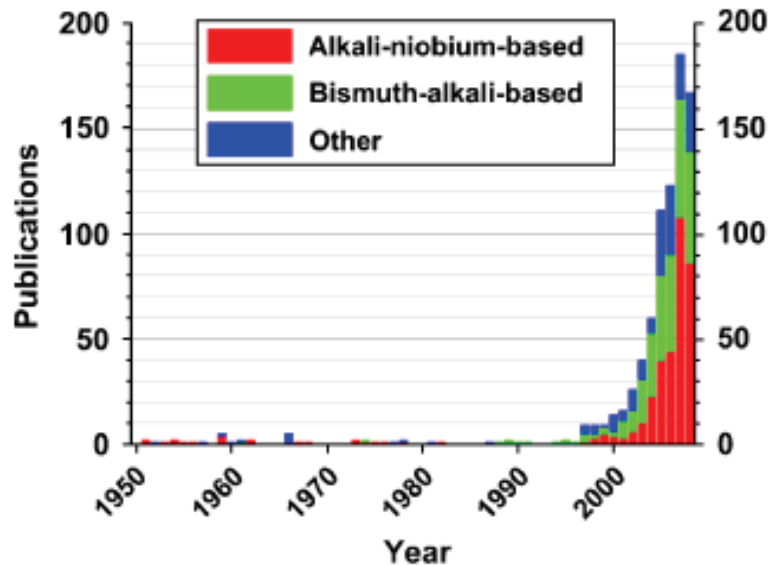


Figure 15 : Nombre de publications concernant les piézocéramiques sans plomb de 1950 à 2008^[27]

5.1 Produire sans plomb

La quantité de déchets provenant d'équipements électriques et électroniques générés dans l'UE est en forte croissance. Les substances dangereuses contenues dans ces déchets sont une préoccupation majeure car leur élimination doit être assurée. Le 1^{er} juillet 2006, le Parlement Européen a adopté des directives sur la gestion des déchets provenant d'équipements électriques et électroniques (WEEE : Waste Electrical and Electronic Equipment Directive) et la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans ces équipements (RoHS : Restriction of Hazardous Substances Directive), afin d'éviter leur réutilisation ou leur recyclage et ainsi de protéger la santé humaine et l'environnement. La directive RoHS s'applique aux catégories spécifiques d'équipements électriques et électroniques utilisés dans les foyers et les instruments présents dans l'industrie. En revanche les appareils à usage médical, les appareils de surveillance et de contrôle, ainsi que les pièces détachées pour les appareils plus anciens sont exclus de cette directive. Pour ces dispositifs, la concentration maximale autorisée en plomb est fixée à 0,1% en poids dans ces matériaux. Certaines applications contenant des substances dangereuses sont exemptées si l'élimination est techniquement ou scientifiquement impraticable. La liste des applications exemptées, qui est examinée tous les quatre ans, comprend l'utilisation du plomb dans les composants

électroniques en céramique, donc les dispositifs piézoélectriques. Par conséquent, l'utilisation de PZT dans les appareils piézoélectrique est toujours autorisée en UE, mais interdite dès qu'il y aura une alternative disponible. En Suisse et en Norvège la législation de l'UE a été adoptée dans des lois nationales^{[28] [29] [30]}.

En Norvège, la réglementation a été étendue à 18 substances dangereuses et pour tous les produits de consommation. Les valeurs de concentration maximale de la directive RoHS sont déjà appliquées^[31]. En Chine et au Japon l'étiquetage des appareils électroniques est nécessaire si les valeurs de l'UE pour les six substances dangereuses définies dépassent les concentrations maximales correspondantes^{[32] [33] [34]}. La Chine a l'intention d'interdire la fabrication et l'importation des appareils électroniques contenant plus que les valeurs maximales de concentration des substances dangereuses.

Autre que la législation, le gain de masse dans des appareils exempts de plomb est un avantage. Des composés comme le PMN-PT ont des masses volumiques de l'ordre de 8 g/cm³. En utilisant des matériaux dont la masse volumique est plus faible, le gain de masse dans les applications est en effet non négligeable.

5.2 Toxicité et coût des éléments

Même si la toxicité du plomb et des composés à base de plomb est avérée, les piézocéramiques comme le PZT sont toujours utilisés dans les applications citées précédemment. C'est évidemment dû à l'absence d'alternative pour le moment. La quantité de plomb présente dans les composés à base de plomb est supérieure à 60%^{[37] [38]}. Il faut donc remplacer les éléments toxiques par des éléments moins ou pas toxiques dans la mesure du possible. La Figure 16 montre la toxicité et le coût de chaque élément entrant dans la composition de composés céramiques connus. En vert les éléments non toxiques et peu coûteux, en jaune les éléments légèrement toxiques et plus ou moins chers, et enfin en orange les éléments toxiques et très coûteux. Ce diagramme montre pourquoi la famille des niobates d'alcalins et la famille des titanates de bismuth sont très étudiées ces dernières années^{[39] [40] [41]}. Le plomb quant à lui, est peu coûteux, mais en revanche il est toxique. Il est à noter que d'après ce tableau le bismuth n'est pas un élément toxique et ne serait pas nocif pour les organismes vivants^[42].

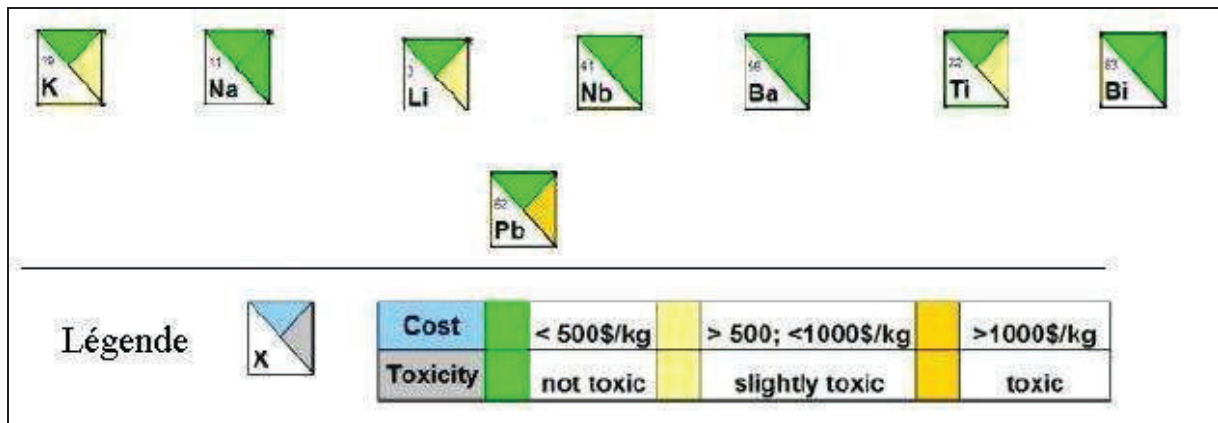


Figure 16 : Schéma montrant le coût et la toxicité des éléments présents dans les familles de sans plomb les plus étudiées et pour le plomb^[27]

Sur la Figure 16 sont présentés les éléments chimiques constituant les matériaux sans plomb les plus étudiés. Pour comparer, le plomb est également présent. Le coût de chaque élément est représenté dans le triangle supérieur des cases comme indiqué dans la légende. Les éléments qui ont le triangle supérieur de couleur verte coûtent peu cher alors que les éléments dont le triangle supérieur est de couleur orange ont un prix élevé. De même pour le triangle droit des cases, qui représente la toxicité. Le plomb est très toxique. En revanche pour les éléments présents dans les composés sans plomb (K, Na, Bi, Li, Ba), les triangles sont verts ou jaunes, ils ne sont pas chers et sont peu ou non toxiques.

5.3 Propriétés requises pour les transducteurs acoustiques

Les transducteurs acoustiques sont des éléments piézoélectriques fonctionnant à des fréquences élevées ou sous conditions de résonance, à des fréquences de quelques kilohertz à des dizaines de Mégahertz.

Les transducteurs sont utilisés pour l'imagerie par ultrasons, en médecine (hautes fréquences = $f > 1\text{MHz}$), dans les sonars (basses fréquences = $100\text{ Hz} < f < 100\text{ kHz}$), et dans les appareils de contrôle non destructif. Les tensions d'utilisation peuvent être élevées donc les effets extrinsèques (mécanismes liés aux parois de domaines dans le matériau) ne peuvent pas être négligés dans les transducteurs. Pour ce type d'appareils, les propriétés les plus importantes sont les coefficients de couplage électromécanique, la permittivité diélectrique, la vitesse du son (dans le matériau), et l'impédance acoustique. L'usinabilité est tout aussi importante : ceci afin d'obtenir de petits éléments nécessaires à une utilisation à hautes fréquences. Les exigences varient d'un type de transducteurs à l'autre.

Avec des exigences dépendantes de la température et de la fréquence de résonance, les transducteurs médicaux doivent avoir une température de Curie élevée afin de résister à la température de stérilisation (environ 130°C). Le plus grand coefficient de couplage k_t (0,69) est obtenu suivant une direction non polaire pour des monocristaux de KNbO_3 ^[35] tandis que le plus grand coefficient de couplage k_{33} (> 0,9) est obtenu dans des directions non polaires pour des monocristaux relaxeurs-ferroélectriques à base de plomb^{[12] [36]}.

Un point intéressant qui mérite d'être remarqué concerne la gamme d'utilisation des matériaux piézoélectriques. En effet, la famille des PZT est très grande, le PZT couvre donc une large gamme d'application à haute température et à basse température.

De la même façon, les matériaux à base de titanates de bismuth ont un haut point de Curie et sont très stables en température. Leurs propriétés piézoélectriques sont inférieures à celles du PZT donc ces matériaux seront peu utilisés en dehors des hautes températures. Un des challenges en développant ces nouveaux matériaux sera de trouver la famille de sans plomb qui couvrira une gamme aussi large que la famille des PZT.

5.4 Les grandes familles de composés sans plomb

Parmi les composés sans plomb, il y a le plus étudié et le plus connu, le BaTiO_3 . Il s'agit du plus ancien et du plus largement étudié. Ce composé n'est donc pas à négliger et nous verrons effectivement qu'il a été étudié de nombreuses fois comme possible alternative aux composés à base de plomb. Ensuite nous trouvons les pérovskites complexes comme les matériaux à base de bismuth $(\text{Bi,Na,K})\text{TiO}_3$, et à base de niobates d'alcalins $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$.

5.4.1 Les céramiques et monocristaux BaTiO_3

BaTiO_3 est le premier composé piézoélectrique développé à grande échelle sous forme de céramique, avant même l'utilisation du PZT. Ce matériau possède de nombreuses transitions de phase en fonction de la température. A 0°C BaTiO_3 passe d'une structure orthorhombique à une structure quadratique et sa température de Curie est de 120°C (cubique à quadratique). Du fait de sa basse température de Curie, et comme les variations de ces propriétés sont fortes aux transitions de phase, l'utilisation de ce matériau doit se faire à des températures très différentes des températures de transition. Mais en dépit de ces basses températures de transitions, BaTiO_3 sous forme de céramique peut montrer de très bon coefficients électromécaniques : $\epsilon_{33}^T = 4200$, $d_{33} = 350 \text{ pC/N}$, $d_{31} = -79 \text{ pC/N}$, $k_{33} = 49\%$, $k_{31} = 20\%$ et $k_p = 36\%$ pour du BaTiO_3 fait à partir de poudres ultra pures produites par synthèse hydrothermale, fabriqué par densification micro-ondes (« microwave sintering »)^[43]. Plus

généralement les propriétés que nous connaissons du BaTiO_3 sont plutôt de l'ordre de 191 pC/N pour le coefficient d_{33} , et $\epsilon_{33}^T = 1680$ à 298 K^[44]. Ces propriétés sont bien évidemment influencées par la taille de grain de la céramique, la densité, et la méthode de synthèse.

5.4.2 Les composés à base de titanate de bismuth

Ces matériaux sont destinés à fonctionner à haute température : en effet la température de Curie du $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ est de 685°C et celle du $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ est de l'ordre de 940°C^[45]. Ce composé est synthétisé sous forme de plaquettes (poudre). La présence de ces particules en forme de plaquettes confère une certaine anisotropie aux propriétés piézoélectriques. Les meilleures propriétés sont observées dans le plan ab , dans lequel les plaquettes de céramiques grandissent et où la polarisation est maximale. Cependant $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ est très difficile à polariser car il y a une très grande conductivité électrique selon le plan ab et elle augmente avec la température. Il existe une méthode pour diminuer cette conductivité électrique, en substituant du niobium sur le site du titane, conduisant à un coefficient piézoélectrique d_{33} de 20 pC/N pour 7% de Nb^[46]. Bien évidemment, cette valeur de d_{33} est très faible, et ce genre de matériaux ne peut en aucun cas égaler les propriétés électromécaniques et piézoélectriques du PZT.

Le bismuth est relativement peu toxique pour l'Homme, par rapport au plomb. Le bismuth a été suffisamment étudié pour en montrer les conséquences sur l'Homme. Toutefois, sa toxicité n'est pas clairement établie^[47].

5.4.3 Les composés $(\text{Bi},\text{Na}/\text{K})\text{TiO}_3$

Les céramiques de $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ appelées BNT sont très difficiles à polariser du fait de leurs très forts champs coercitifs et de leur conductivité non négligeable mais ces céramiques ont des propriétés piézoélectriques intéressantes par rapport à d'autres familles de sans plomb ($d_{33} = 125$ pC/N, $k_{33} = 40\%$, $k_p = 15\%$, $k_t = 58\%$ et $\epsilon_r = 500$ ^[10]). Un autre inconvénient non négligeable du bismuth est sa température de vaporisation qui est de 1574°C et qui de ce fait impose une température de densification inférieure, de l'ordre de 1200°C. Comparé aux BNT, les céramiques $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ ou BKT ont un coefficient d_{33} de 69,8 pC/N et un coefficient de couplage longitudinal k_{33} de 28%^[48].

La solution solide de BNT-BKT montre une transition de phase d'une structure rhomboédrique (BNT) vers une structure quadratique (BKT) autour de 16 à 20% de potassium. Les propriétés piézoélectriques semblent être à leur maximum autour de cette transition de phase avec un coefficient de couplage planaire k_p de 31%, un coefficient de

couplage épaisseur k_t de 42%, une permittivité diélectrique de 1030 et une constante de charge transverse d_{31} de 46,9 pC/N pour une composition en potassium de 16%^[49].

La substitution de BNT dans BaTiO₃ (de même avec BKT) augmente la température de Curie de BT, ce qui permet de favoriser la polarisation par rapport au BNT pur. Les propriétés piézoélectriques sont maximales autour d'une transition de phase à 6% BNT, avec un coefficient d_{33} de 180 pC/N et un k_p de 28%^[50]. Les céramiques de BNT-BT sont fabriquées par la méthode TGG (Templated Grain Growth) utilisant des « templates » ou modèle, de SrTiO₃. Par cette méthode, un coefficient d_{33} de 200 pC/N a été obtenue^{[51] [52]} autour de la transition de phase en question. Pour des champs électriques élevés, les échantillons affichent une forte capacité à la déformation, menant à de forts coefficients piézoélectriques ($d_{33} = 520$ pC/N). Pour le système BNT-BKT-BT, les meilleures propriétés ont été trouvées dans la phase quadratique proche de la transition de phase de la composition 85,2%BNT – 2,8%BKT – 12%BT avec un coefficient piézoélectrique d_{33} de 191 pC/N, une permittivité diélectrique ϵ_{33} de 1140, un coefficient de couplage k_{33} de 56% et une température de Curie T_c de 301°C^[53].

5.4.4 La famille des niobates de potassium/sodium : $(K_x,Na_{1-x})NbO_3$

Cette famille de composés est aujourd'hui largement étudiée à travers le monde. Il semble que le plus prometteur des composés sans plomb soit de la famille des niobates d'alcalins. Ils possèdent d'intéressant coefficients piézoélectriques proche d'une région morphotropique (comme celle que l'on trouve dans le PZT) à des compositions autour de 50% K – 50% Na. Saito et al, est le premier, à avoir mis en évidence les prometteuses propriétés électromécaniques de $(K,Na)NbO_3$ par rapport à celles de la famille des titanates de bismuth^[54].

Outre un diagramme de phase complexe (Figure 17), cette famille $(K_x,Na_{1-x})NbO_3$ possède la même série de transition de phase que BaTiO₃ mais avec des températures plus élevées^[55]. Autour d'une composition en 50% KNbO₃ – 50% NaNbO₃ (ligne verticale verte) Ces transitions sont les suivantes : depuis la température de Curie (qui est de 434°C) cubique P_C vers une phase quadratique F_T , puis à $T = 200^\circ\text{C}$ vers une phase orthorhombique F_O , et enfin vers une phase rhomboédrique F_R à $T = -150^\circ\text{C}$.

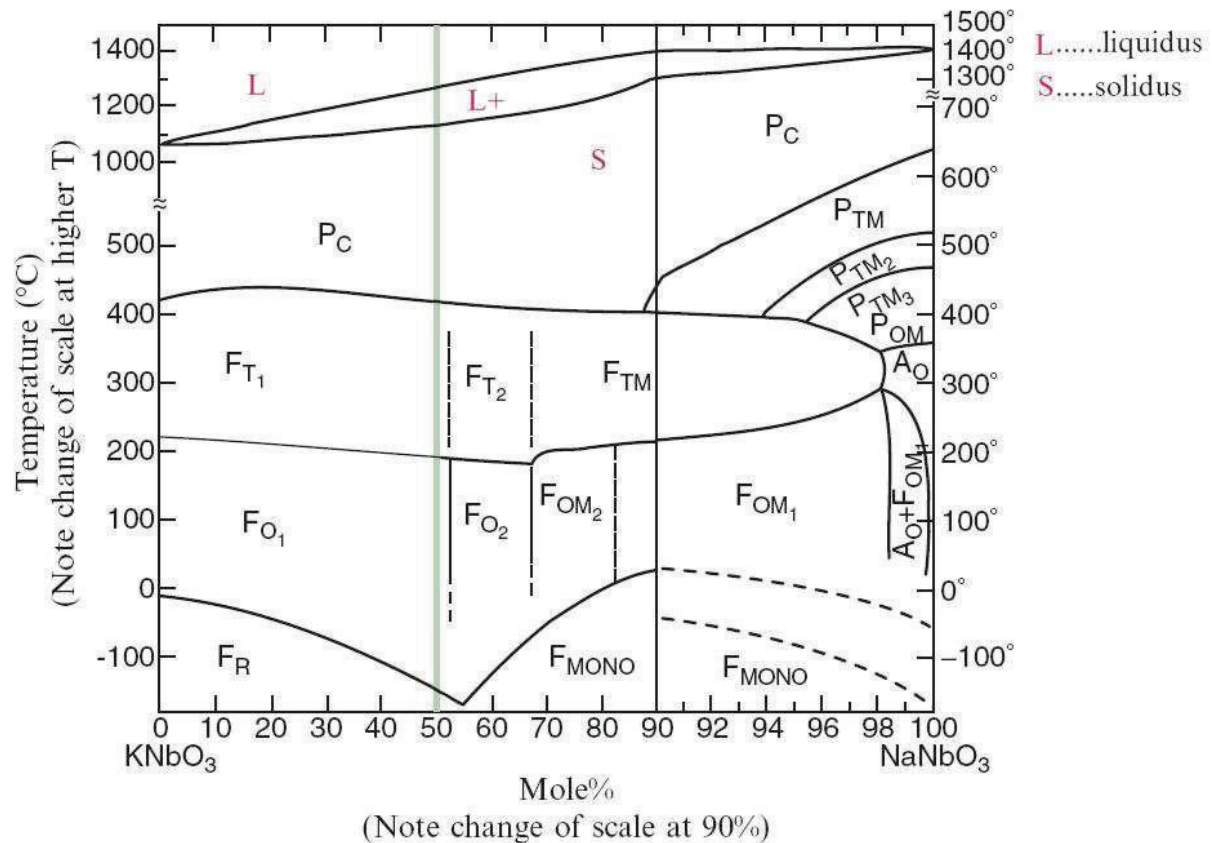


Figure 17 : Diagramme de phase du système $\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$ ^[55]

Sur le diagramme, les transitions de phase entre deux structures orthorhombiques (F_{O2} et F_{OM2}) peuvent être comparées à la zone morphotropique du PZT entre une structure rhomboédrique et une structure quadratique, mais en gardant à l'esprit la similitude entre les deux structures orthorhombiques impliquées. Les propriétés piézoélectriques semblent être plus fortes autour de cette composition ^{[56] [57]}. Le diagramme de phase de cette solution solide KN-NN (ferroélectrique – anti ferroélectrique ^[58]) est beaucoup plus complexe que celui du PZ-PT ^[15]. Il y a beaucoup de transitions de phases induites par la température et de zones morphotropiques ^[59]. La température de Curie de $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ est similaire à la température de Curie de KNbO_3 (430°C) et la transition entre une structure orthorhombique et une structure quadratique est autour de 200°C ^[60]. Par conséquent, une bonne stabilité en température des propriétés peut être attendue pour les céramiques $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$.

En utilisant le procédé de synthèse conventionnelle des céramiques, quatre problèmes sont connus :

- les alcalins sont volatils aux températures de synthèse et de densification usuelles.
- leur composition évolue en température ce qui fait évoluer les propriétés.
- il y a formation de phases secondaires qui sont difficiles à maîtriser.

- la forte hygroscopicité des carbonates utilisés pour la synthèse (K_2CO_3 et Na_2CO_3), est gênante mais contrôlable en prenant certaines précautions.

Un point important pour $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ est l'étape de densification, puisque, et en analogie avec $KNbO_3$, les céramiques fabriquées par synthèse conventionnelle ont des faibles densités. Une solution pour obtenir des densités de l'ordre de 99%^[61] de la densité théorique ($4,51 \text{ g/cm}^3$)^[62], et des céramiques à grains homogènes et fins est de remplacer la synthèse conventionnelle par un pressage à chaud. Les céramiques montrent alors de meilleures propriétés : un fort coefficient k_p , une forte permittivité diélectrique et un faible vieillissement dans le temps^[61]. Néanmoins, le pressage à chaud n'est pas approprié pour des volumes importants. Un résumé des propriétés des céramiques $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ pressées à chaud est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés des céramiques $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ par différentes méthodes de densification^{[61] [62][63]}

Propriétés	Densification sous air ^[61]	Densification sous air ^[62]	Densification sous air ^[63]	Pressage à chaud ^[61]
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	4,25	4,20	4,30	4,46
$d_{33} \text{ (pC/N)}$	80	-	110	160
$d_{31} \text{ (pC/N)}$	21	-	43,4	49
$k_p \text{ (\%)}$	36	23	39	45
$k_{31} \text{ (\%)}$	22	-	23	27

Toujours pour améliorer les densités relatives, des études portent sur une densification par SPS, pour « Spark Plasma Sintering », qui reportent des densités proches de 96% de la densité théorique. Par cette technique, les densités relatives sont légèrement moins bonnes que par la technique du pressage à chaud mais sont tout de même acceptables.

Une phase secondaire tend à apparaître lors de la densification par SPS à une température au dessus de 1100°C . Cette phase serait de structure tungstène-Bronze^[69].

Une autre méthode pour augmenter les densités est d'introduire un dopant sur le site A ou le site B ou les deux, afin de créer des défauts de structure. Certains dopants ont très peu d'effet sur les propriétés, à savoir un excès de niobium Nb^{5+} , l'introduction de magnésium Mg^{2+} , d'oxyde de cuivre CuO (qui abaisse la température de densification), d'alumine Al_2O_3 , de baryum Ba^{2+} , d'oxyde de zircon ZnO . Nous verrons par la suite que d'autres ajouts peuvent augmenter significativement la densité.

Des études ont donc portées sur des matériaux à bases de $(K,Na)NbO_3$, les $(K,Na)NbO_3$ substitués avec du lithium, tantale et antimoine.

Il y a deux voies de modifier le matériau $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$. La première utilise un ajout de dopants afin d'améliorer ses propriétés piézoélectriques et la densification. Cette façon de faire utilise entre autre un dopant comme le cuivre Cu. Le cuivre est connu pour être une aide à la densification^[64]. $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ dopé Cu, a alors une densité relative de 97,5% avec un coefficient piézoélectrique d_{33} de 180 pC/N. Avec du cuivre, les températures de densification sont de l'ordre de 950°C^[65] au lieu d'environ 1100°C sans Cu. Avec un dopage au cuivre il faut noter tout de même une légère diminution de la température de Curie et de la température de transition O-T^[66]. Pour améliorer les conditions de densification, nous trouvons également un dopage à l'argent Ag qui fait augmenter la température de Curie et diminuer la température de transition O-T du composé à base de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ^[67]. Une étude montre qu'un dopage au calcium et au baryum améliore également la densification^[68] de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$.

La seconde voie pour améliorer les performances du composé $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ consiste à modifier le diagramme de phase de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ en déplaçant la transition quadratique-orthorhombique (O-T) qui se trouve autour de 200°C dans $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$, vers des plus basses températures. C'est le travail de Saito et al^[54]. Sur le site A où se trouve le potassium K^+ et le sodium Na^+ est ajouté du lithium Li^+ . L'ajout de lithium améliore la densification^[70]. Sur le site B où se trouve le niobium Nb^{5+} est substitué du tantale Ta^{5+} et de l'antimoine Sb^{5+} . Le tantale et l'antimoine ont tendance à rendre le matériau « doux » c'est à dire de diminuer la température de Curie et de baisser la valeur du champ coercitif. Ils augmentent les coefficients piézoélectriques et les coefficients de couplage électromécanique. En contrepartie l'ajout de tantale Ta^{5+} et de Sb^{5+} augmentent légèrement les pertes diélectriques^[71].

En partant du composé $(\text{K}_{0,5},\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_1\text{O}_3$ et par convention de charge le composé $[(\text{K}_{1-y},\text{Na}_y)_{1-x}\text{Li}_x](\text{Nb}_{1-z-w},\text{Ta}_z,\text{Sb}_w)\text{O}_3$ est synthétisé. Dans son étude, Saito et al. mesure un coefficient piézoélectrique longitudinal d_{33} de 300 pC/N pour des céramiques classiques et de 400 pC/N pour des céramiques texturées. Le Tableau 3 résume les propriétés des matériaux à base de $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$. Dans ce travail de thèse la substitution d'éléments sur le site A et sur le site B a été explorée.

Tableau 3 : Propriétés des matériaux à base de $(K,Na)NbO_3$ ^[27]

System	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_p (%)	d33 (pC/N)	Pr ($\mu C/cm^2$)	E_C (kV/mm)	S_{max}/E_{max} (pm/V)	T_C (°C)	References
KNN+6% Li		38	235	20	2		475	Guo et al. ¹⁸⁹ Higashide et al. ¹⁹⁰ Hollenstein et al. ¹⁹¹
KNN+Li, Ta, Sb	480 500	45	250 300			175 400	450 253	Hollenstein et al. ¹⁹² Saito et al. ²³
	689 1282	35.6 49.6		8.7 4.37	0.2 1.5		338	Zhao and Zhang ¹⁹³ Yoo et al. ¹⁹⁴
KNN+SrTiO3 0-10%	412- 1448	16- 32.5	30-96					Guo et al. ¹⁹⁵
		37	195					
15%	3000 3330					75		Wang et al. ¹⁹⁶ Kosec et al. ¹⁹⁷ Bobnar et al. ¹⁹⁸
KNN-BNT		43	195		1.4		375	Zuo et al. ^{113, 199}
KNN-5BT	1058	36	225					Ahn et al. ²⁰⁰⁻²⁰¹
KNN-2BT	1003	29	104	75	1.2		358	Guo et al. ¹⁰⁶
KNN+Cu	200	39	180	20	1.3	225	402	Matsubara et al. ²⁰²

Dans ses travaux Saito et al.^[54] a interprété cette amélioration des propriétés comme une conséquence de la présence d'une zone morphotropique (autour de 6-7% lithium^[72] entre une phase orthorhombique et une phase quadratique. Pour optimiser les propriétés piézoélectriques à l'ambiante de $(K,Na)NbO_3$, cela passe par un abaissement de la température de transition O-T vers l'ambiante en effectuant quelques changement de composition ou bien en modifiant les conditions de préparation des céramiques. Ce travail de thèse entre complètement dans cette démarche.

Une partie de ce travail de recherche concerne un des composés proches de celui étudié par Saito et al. : KNL NTS ou $[(K_{1-y},Na_y)_{1-x}Li_x](Nb_{1-z-w},Ta_z,Sb_w)O_3$. Il s'agit d'une composition non-stœchiométrique dans laquelle $(AA'A'')$ et $(BB'B'')$ ont un ratio de 0,94 : $(K_{0,38}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_{2,97}$ ^[73]. Ce composé est synthétisé sous forme de céramiques classiques (synthèse à l'état solide) à partir des matières premières suivantes : K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 et Sb_2O_5 . Il est observé lors de la calcination, l'apparition d'une phase secondaire dans le matériau non-stœchiométrique (phase qui n'est pas présente dans le matériau stœchiométrique^[54]). D'après cette étude, le composé non-stœchiométrique, qui a une phase secondaire de type tungstène-bronze, possède de meilleures propriétés électromécaniques, piézoélectriques que le composé stœchiométrique KNL NTS S.

Il est observé également que la température optimale de densification se situe autour de 1125°C. Par un cycle d'hystérésis Rubio-Marcos et al. montre que les deux composés sont difficiles à polariser et que pour se faire, un champ électrique de l'ordre de 25 kV/cm est

nécessaire. Le Tableau 4 résume les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des deux compositions pour des densifications de 2h et de 8h.

Tableau 4 : Propriétés électromécaniques et piézoélectriques des compositions stœchiométriques S et non-stœchiométriques NS à l'ambiante^[73]

	KNL NTS S		KNL NTS NS	
	2h	8h	2h	8h
ρ (g/cm ³)	4,69	4,66	4,63	4,66
T _c (°C)	200	278	270	276
ϵ_{33}^T	1286	1354	1258	1321
tg δ (%)	4,1	3,8	3,3	2,8
d_{33} (pC/N)	54	103	170	195
d_{31} (pC/N)	16,8	39,3	57,3	62,1
k_p (%)	10	23	33	37
Pr (uC/cm ²)	6	11	15,5	17
Ec (kV/cm)	11	16	17	20

De ce tableau résulte des conditions optimales pour synthétiser des céramiques denses de KNL NTS NS (colonne verte). Une densification de 8h semble adéquate d'après Rubio-Marcos et al. Le composé non-stœchiométrique affiche de meilleures propriétés piézoélectriques par rapport au composé stœchiométrique^[73]. Cependant il faut noter qu'ainsi modifiés, les composés (K,Na)NbO₃ ont des performances assez loin des céramiques à base de plomb.

5.5 Les céramiques texturées ou céramiques à grains orientés

Une autre méthode pour augmenter les propriétés électromécaniques et piézoélectriques des composés cités précédemment est d'orienter les grains des céramiques. Les céramiques à grains orientés peuvent être obtenues en alignant des germes avec une forte anisotropie dans une matrice de poudre très fine. De nombreuses méthodes permettent d'orienter préférentiellement la microstructure : en appliquant une force mécanique^[76], électrique et magnétique^[77] ou un gradient de température^[78]. Les procédés mécaniques généralement utilisés sont le forgeage à chaud^[79], le pressage à chaud^[80], l'extrusion^[81] et enfin le coulage en bande^[76].

L'orientation par croissance de germes (TGG pour « Template Grain Growth ») implique une texture dépendante de la géométrie des germes. Les germes sont donc généralement anisotropiques permettant le contrôle de l'orientation. De nombreux matériaux ont été ainsi orientés comme le carbure de silicium SiC^[82], le nitrure de silicium Si₃N₄^[76]. Des

performances accrues des différentes propriétés ont été obtenues avec de tels matériaux : propriétés électriques^[79], propriétés mécaniques^[76] et propriétés piézoélectriques (Tableau 5).

Tableau 5 : Matériaux piézoélectriques texturés et gains de performances^[75]

Matériau	Texture	d33 (pC/N)	Augmentation	Références
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	> 98%	30	77% du monocristal	Yamashita, 2000
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	> 95%	10	26% du monocristal	Hong, 2000
$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.35}\text{K}_{0.15})\text{TiO}_3$	> 90%	63	60% > céramique	Swartz, 1981
$(\text{Pb},\text{K})_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Nb}_2\text{O}_6$	> 50%	120	50% > céramique	Tani, 1998
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	83-100%	45	200% > céramique	Takeuchi, 2000
$\text{Na}_{0.475}\text{Ca}_{0.05}\text{Bi}_{4.475}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	86-93%	44	238% > céramique	Takeuchi, 1999
$\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$	~90%	78	87% du monocristal	Duran, 2000
BaTiO_3	~27%	270	70% > céramique	Ohara, 1985
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$	~90%	1150	100% > céramique	Sabolsky, 2001

Les propriétés piézoélectriques des céramiques isotropes sont bien différents des céramiques orientées. Il est bien connu que quelques monocristaux ferroélectriques sans plomb montrent d'excellentes propriétés piézoélectriques. Cependant, les monocristaux ont un problème de coût de production. Les monocristaux sont également fragiles donc difficiles à utiliser sous contraintes, et donc réduit le champ d'application de ce type de matériaux.

Par conséquent, les céramiques texturées sont une alternative appropriée. Ces céramiques peuvent avoir un degré d'orientation quasi-complet (facteur de Lotgering proche de 1).

5.5.1 Elaboration de céramiques texturées

Afin de synthétiser des céramiques texturées, plusieurs étapes sont nécessaires. La première d'entre elles est la synthèse d'une poudre ultrafine, la matrice, afin de minimiser la croissance des grains. La deuxième étape est la synthèse de germes monocristallins qui sont incorporés dans la matrice ultrafine. Ensuite, ce mélange doit être coulé en bande afin d'orienter les germes monocristallins dans la bande. Enfin, la bande est densifiée par traitement thermique.

La synthèse de la matrice ultrafine est réalisée de manière classique : par réaction à l'état solide. Les germes monocristallins sont fabriqués par la méthode de flux^[75]. Le phénomène qui intervient dans cette synthèse est la sursaturation. Par cette méthode Hemery et al. a synthétisé des germes cubique d'oxyde de plomb PbO de dimensions inférieures à 100 microns^[75].

Le principe de l'orientation nécessite d'obtenir un mélange des germes et de la matrice et nécessite aussi d'orienter les germes suivant au moins une direction de l'espace.

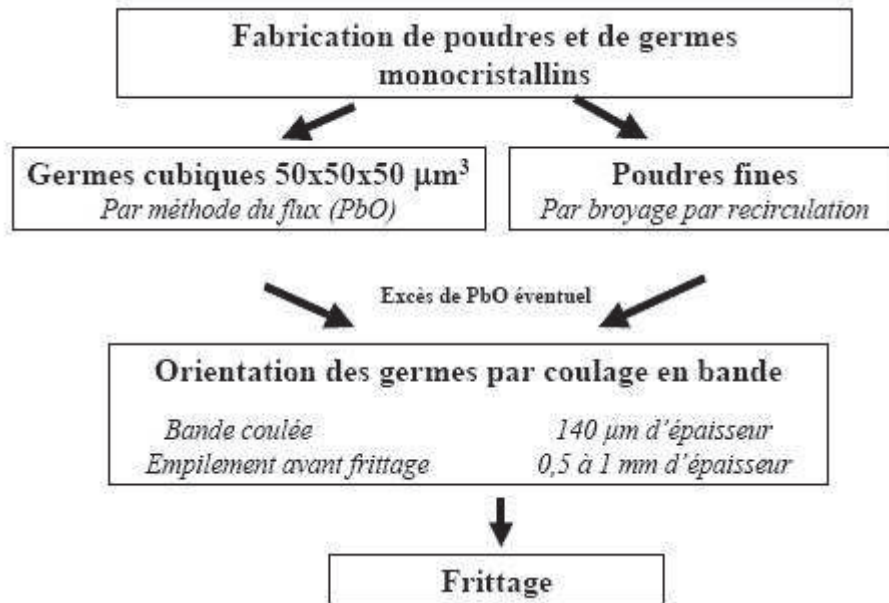


Figure 18 : Schéma de la synthèse de céramiques texturées^[75]

Un mélange de la poudre avec différents agents organiques (aide à la synthèse) afin de former une barbotine est réalisé. Après mélange le coulage est réalisé par la méthode dite « *doctor blade* »^[83]. Grâce à un couteau (une lame), une épaisseur homogène sur toute la bande est obtenue. La bande est coulée sur un support qui peut être de différentes natures (polymère, métal, verre). Celui-ci est entraîné vers un tunnel dans lequel un flux d'air circule. Cela permet un séchage progressif de la bande.

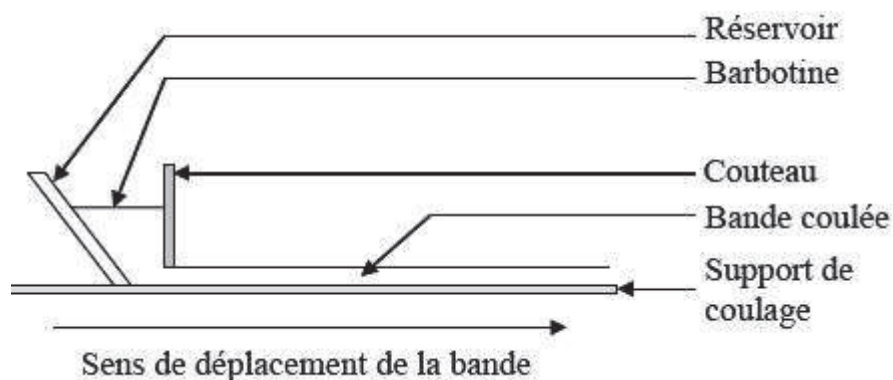


Figure 19 : Principe du coulage en bande ou « *doctor blade* »^[75]

Ensuite, des empilements de bandes sont réalisés puis densifiés par traitement thermique. Le cycle de densification contient une étape de déliantage indispensable à l'élimination des agents organiques. Du fait de la présence d'une quantité importante d'agents organiques, le retrait en épaisseur après densification est d'environ 50%^[75]. La Figure 20 présente une

céramique texturée élaborée par Hemery et al., avec un facteur d'orientation (« *Lotgering factor* ») de 0,95^[75].



Figure 20 : Photographie optique de la surface d'une céramique texturées ($f=0.95$) de PMN-34,5PT:Mn

5.5.1.1 Elaboration de céramiques texturées sans plomb

L'une des étapes les plus importantes dans la fabrication de céramiques texturées sans plomb, est la préparation des plaquettes monocristallines (germes), qui sont utilisées comme modèle morphologique. Saito et al.^[54] a développé une technique de synthèse de plaquettes NaNbO_3 , germes monocristallins servants à orienter le matériau KNL NTS NS. Il synthétise des plaquettes modèles, à base de bismuth, $\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{3,5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ (BiNN5) en tant que précurseur par la méthode de flux. La Figure 21 représente ces germes modèles monocristallins BiNN5.

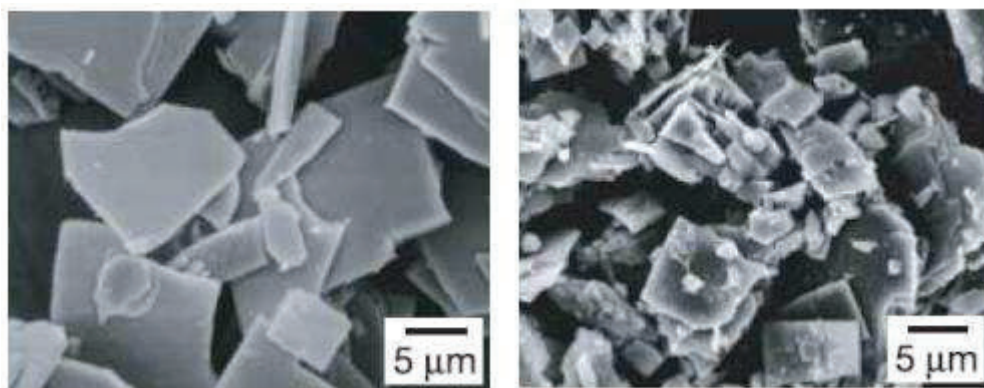


Figure 21 : Clichés MEB de plaquettes de BiNN5 à gauche et NaNbO_3 à droite^[54]

Puis il utilise ce modèle BiNN5, afin de former des plaquettes de NaNbO_3 . Ces plaquettes sont synthétisées par réaction topochimique dans laquelle les plaquettes de NaNbO_3 sont formées par échange d'ions bismuth Bi^{3+} et sodium Na^+ tout en gardant la même morphologie (plaquettes), et orientées dans le plan $\{001\}$ de la pérovskite. La Figure 22 schématise le procédé de réaction topochimique utilisé par Saito et al.^[54]

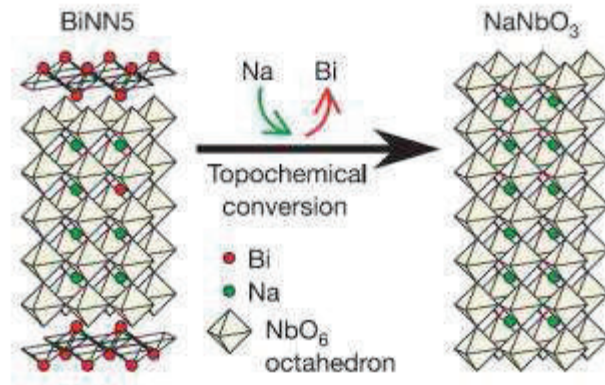


Figure 22 : Schéma de la réaction topochimique^[54]

Ces germes NaNbO_3 monocristallins en forme de plaquettes (Figure 21) sont utilisés pour l'élaboration des céramiques texturées KNL NTS NS.

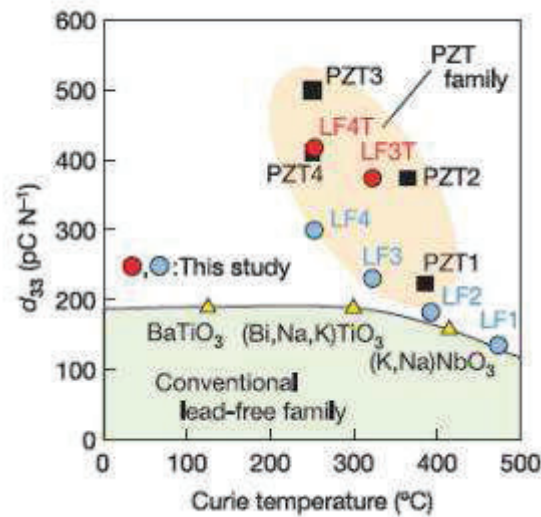


Figure 23 : Comparaison du coefficient d_{33} pour les principaux matériaux sans plomb, LF1, LF2 LF3 et LF4 céramiques sans plomb non texturées, LF3T et LF4T texturées et PZT^[54]

Une céramique isotrope n'est pas orientée dans une direction préférentielle, par conséquent son degré d'orientation (ou facteur de Lötgering) est nul. Un monocristal quant à lui possède un facteur de Lötgering de 1. Saito et al. a obtenu des céramiques texturées orientées $\langle 001 \rangle$ avec un degré d'orientation de 91% (facteur de Lötgering de 0.91), un coefficient

piézoélectrique longitudinal d_{33} de 416 pC/N (Figure 23), une température de Curie de l'ordre de 253°C, un coefficient de couplage radial k_p de 61%, un coefficient piézoélectrique transverse d_{31} de -152 pC/N et une permittivité diélectrique de 1570. Ces valeurs sont proches des valeurs d'un PZT4 (PZT dur).

Les composés à base de niobates d'alcalins sont donc très prometteurs. Dans ce travail, la texturation va être explorée par coulage en bande.

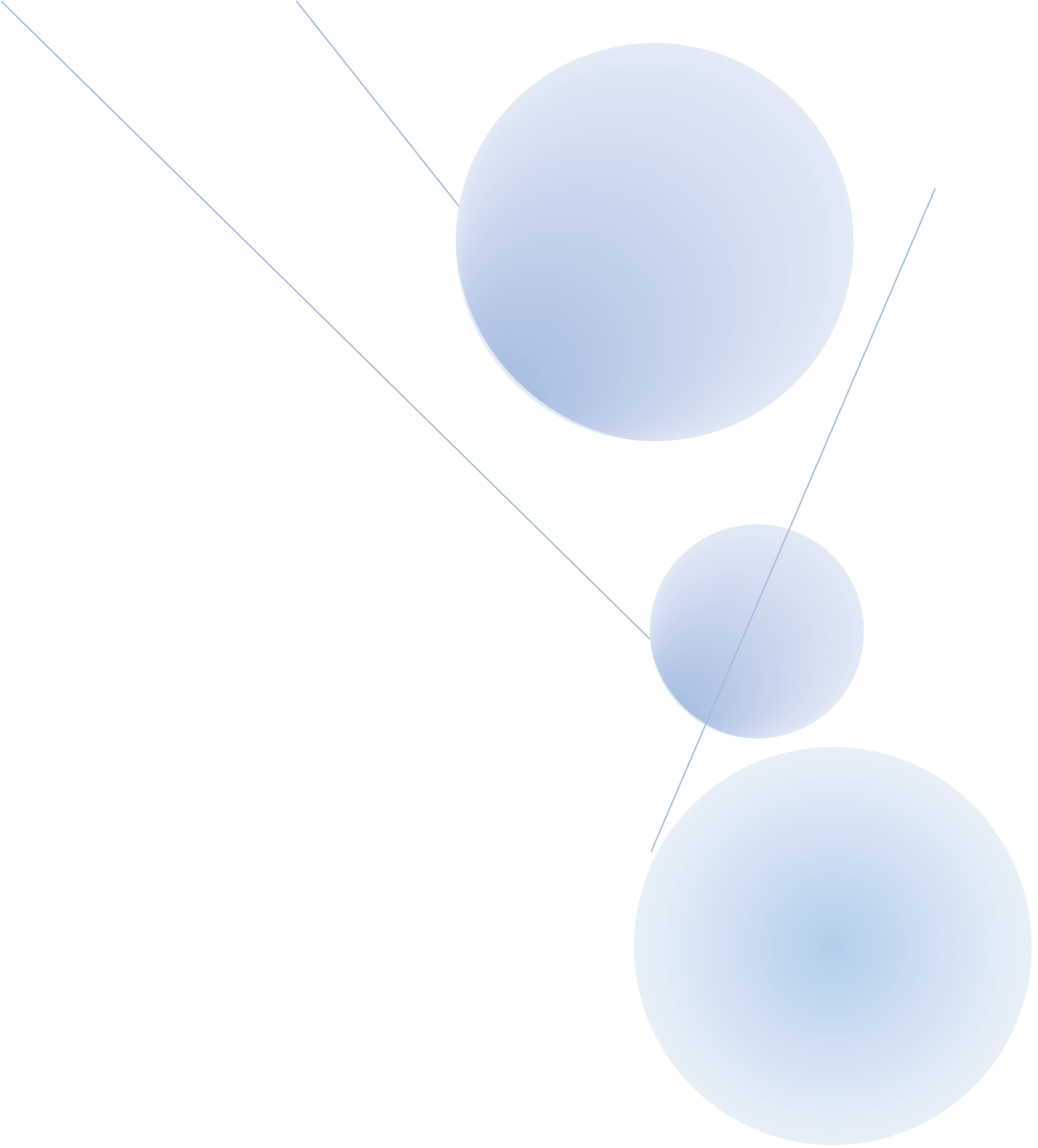
-
- [1] **R. Hazen**, *Pour la Science*, 130, 20 (1988)
 - [2] **V. M. Goldschmidt**, Shriker Norske Videnskaps Akad Oslo 1 : Matemot Naturind Klasse n°2, 1926
 - [3] **H. F. Kay and P. Vousden**: *Philos. Mag.* 40, 1019 (1949)
 - [4] **R. E. Cohen**, *Nature*, 358, 136 (1992)
 - [5] **K. Alilat**, Thèse « Matériaux piézoélectriques pour application transducteurs acoustiques de puissance : PIN-PT nanocéramiques et PMN-PT céramiques texturées », Thèse de l'Ecole Centrale Paris (2009)
 - [6] **W.J. Merz**, *Phys. Rev.*, 76, 1221 (1949)
 - [7] **Wersing**, *Ferroelectrics*, 7, 163 (1974)
 - [8] **H. Dammak**, Transitions de phases et propriétés piézoélectriques des monocristaux de PZN-PT, Habilitation à Diriger des Recherches, Ecole Centrale Paris, 2002-2003
 - [9] **B. Dkhil**, Rôle des nanostructures chimiques et polaires sur la transition de phase relaxeur-ferroélectrique dans les composés PMN et PMNPT, Thèse Ecole Centrale Paris, 1999
 - [10] **G. A. Smolenskii**, *Sov. Phys. Solid State*, 2, 2584 (1961)
 - [11] **N. D. Mathan, E. Husson, G. Calvarin, A. Morell**, *Mater. Res. Bull.*, 26, 1167 (1991)
 - [12] **Y. Park, K. M. Knowles**, *J. Appl. Phys.*, 83, 5702 (1998)
 - [13] **W. Choi, T. R. Shrout, S. J. Jang, A. S. Bhalla**, *Ferroelectrics*, 100, pp.29-38 (1989)
 - [14] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of chemistry terminology 2nd Edition* (1997)
 - [15] **Bouزيد A., E.M. Bourim, M. Gabbay and G. Fantozzi**, *J. of the Europ. Ceram.*, 25, pp. 3213-3221 (2004)
 - [16] **Noblanc O.**, Structures et propriétés électromécaniques de céramiques de PMNPT : application au contrôle actif de vibrations, Thèse Ecole Centrale Paris (1994)
 - [17] **J. M. Kiat, Y. Uesu, B. Dkhil, M. Matsuda, C. Malibert, G. Calvarin**, *Phys. Rev. B.*, 65, pp. 064106-1-4 (2002)
 - [18] **K. A. Singh, D. Pandey**, *J. Phys. Condens. Matter*, 13, pp. L931-L936 (2001)
 - [19] **K. A. Singh, D. Pandey**, *Physical Review B*, 74, 024101 (2006)
 - [20] **R. Gerson**, *J. of Applied Phys.* 33, pp. 830-832 (1961)
 - [21] **X. L. Zhang, Z. X. Chen, L. E. Cross and W. A. Schulze**, *J. Mater. Sci.*, 18, pp. 968 (1983)
 - [22] **D.S Paik, S.E Park and T.R. Shrout**, *J. Mater. Sc.*, 34, pp. 469-473 (1999)
 - [23] **S. P. Singh, A. K. Singh, and D. Pandey**, *Physical Review B*, 76, 054102 (2007)

-
- [24] **F. Li, S. Zhang, Z. Xu, X. Wei, J. Luon, T.R. Shrout**, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 192903 (2010)
- [25] **M.L. Mulvihill, R.J. Shawgo, R. B. Bagwell, M.A. Ealey**, *J. of Electroceram.*, **8**, pp. 121-128 (2002)
- [26] EU-Directive 2002/96/EC: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE),” *Off. J. Eur. Union*, **46** [L37] 24–38 (2003) and “EU-Directive 2002/95/EC: Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS),” *Off. J. Eur. Union*, **46** [L37] 19–23 (2003)
- [27] **J. Rödel, J. Wook, Klaus T. P. Seifert, E-M Anton, and T. Granzow**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** [6] pp. 1153–1177 (2009)
- [28] “Verordnung zur Reduktion von Risiken beim Umgang mit bestimmten besonders gefährlichen Stoffen, Zubereitungen und Gegenständen (Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung, ChemRRV).” Amtliche Sammlung des Bundesrechts (Swiss Federal Legislation) [AS 2005 2917] (2005)
- [29] “Regulations Relating to Restrictions on the Manufacture, Import, Export, Sale and Use of Chemicals and Other Products Hazardous to Health and the Environment.” Produktforskriften (Product Regulations Norway) (2004)
- [30] “Solid Waste: Hazardous Electronic Waste.” U.S. California Senate Bill No. **50** (2004)
- [31] “Act for Resource Recycling of Electrical and Electronic Equipment and Vehicles.” Environment and Labor Committee of the National Assembly of Korea Bill No. **6319** (2007)
- [32] “Law for Promotion of Effective Utilization of Resources.” Minister of Economy, Trade and Industry, Japan (2001)
- [33] “The Marking for Presence of the Specific Chemical Substances for Electrical and Electronic Equipment.” Japan Electronics and information Technology Industries Association JIS C 0950 (2005)
- [34] “Measures for the Administration on Pollution Control of Electronic Information Products.” Ministry of Information Industry China Order No. **39** (2006)
- [37] “Safety Data Sheet, Lead Coarse Powder GR for Analysis,” Merck, Catalogue No. 107362, Merck Chemicals Ltd, Available at www.chemdat.info (2006)
- [38] “Safety Data Sheet, Lead Zirconium Titanium Oxide Sputtering Target,” Stock number: 41068, Alfa Aesar GmbH & Co.KG, Available at www.alfa-chemcat.com (2008)
- [39] **T. R. Shrout and S. J. Zhang**, *J. Electroceram.*, **19** [1] 113–26 (2007)
- [40] **M. D. Maeder, D. Damjanovic, and N. Setter**, *J. Electroceram.*, **13** [1–3] pp. 385–92 (2004)
- [41] **T. Takenaka, H. Nagata, and Y. Hiruma**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** [5] pp. 3787–801 (2008)
- [42] **V. Rodilla, A. T. Miles, W. Jenner, and G. M. Hawksworth**, *Chem.-Biol. Interact.*, **115** [1] pp. 71–83 (1998)
- [35] **K. Nakamura and Y. Kawamura**, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **47** [3] pp. 750–5 (2000)

-
- [36] **J. Kuwata, K. Uchino, and S. Nomura**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **21** [9] pp. 1298–302 (1982)
- [43] **H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, and K. Matsuta**, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, **45**(1):L30–L32 (2006)
- [44] **A. Renault**, Thèse “Propriétés piézoélectriques géantes dans les monocristaux PZN-x%PT (x = 4,5 et 9) : relation condition de polarisation – structures en domaines” (2002)
- [45] **D. Damjanovic**, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**(5) pp. 469–473 (1998)
- [46] **H.S. Shulman, M. Testorf, D. Damjanovic, and N. Setter**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(12) pp. 3124–3128 (1996)
- [47] <http://www.nature.com/news/2000/000413/full/000413-7.html>
- [48] **Y. Hiruma, R. Aoyagi, H. Nagata, and T. Takenaka**, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, **44**(7A):5040–5044 (2005)
- [49] **A. Sasaki, T. Chiba, Y. Mamiya, and E. Otsuki**, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, **38**(9B):5564–5567 (1999)
- [50] **Q. Xu, S. Chen, W. Chen, S. Wu, J. Zhou, H. Sun, and Y. Li**, *Mater. Chem. Phys.*, **90**(1):111–115 (2005)
- [51] **H. Yilmaz, G. L. Messing, and S. Trolier-McKinstry**, *I Processing. J. Electroceram.*, **11**(3):207–215 (2003)
- [52] **H. Yilmaz, S. Trolier-McKinstry, and G. L. Messing**, *II Dielectric and Piezoelectric Properties. J. Electroceram.*, **11**(3):217–226 (2003)
- [53] **H. Nagata, M. Yoshida, Y. Makiuchi, and T. Takenaka**, *Jpn. J. Appl. Phys.* Part 1, **42**(12):7401–7403 (2003)
- [54] **Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura**, *Nature*, **432**(7013):84–87 (2004)
- [55] **Jaffe B, Cook WR, Jaffe H**, Piezoelectric ceramics. Academic Press, London. JCPDS 71–2171 (1971)
- [56] **L. Egerton and D. M. Dillon**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(9):438–442 (1959)
- [57] **B.-P. Zhang, J.-F. Li, K. Wang, and H. Zhang**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(5):1605–1609 (2006)
- [58] **E. A. Wood**, *Acta Crystallogr.*, **4** [4] 353–62 (1951)
- [59] **M. Ahtee and A. M. Glazer**, *Acta Crystallogr.*, Sect. A: Found. Crystallogr., **32**, 434–45 (1976)
- [60] **G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, and R. Pepinsky**, *Phys. Rev.*, **93**(4):672–673 (1954)
- [61] **R. E. Jaeger and L. Egerton**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(5):209–213 (1962)
- [62] **M. Kosec and D. Kolar**, *Mat. Res. Bull.*, **10**(5):335–340 (1975)
- [63] **H. Birol, D. Damjanovic, and N. Setter**, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26**(6):861–866 (2006)

-
- [64] **M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **43** [10] 7159–63 (2004)
- [65] **S.-J. Park, H.-Y. Park, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, D.-H. Kim, and B.-H. Choi**, *Mater. Res. Bull.*, **43** [12] 3580–6 (2008)
- [66] **M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano**, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **44** [1A] 258–63 (2005)
- [67] **J. Wu, Y. Wang, D. Xiao, J. Zhu, and Z. Pu**, *Appl. Phys. Lett.*, **91** [13] 132914-3 (2007)
- [68] **B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec**, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25** [12] 2707–11 (2005)
- [69] **N. M. Hagh, B. Jadidian, E. Ashbahian, and A. Safari**, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **55** [1] 214–24 (2008)
- [70] **J.F. Li, Y. Zhen, B.P. Zhang**, *Ceramics International*, **34**, pp. 783-786 (2008)
- [71] **N.M. Hagh, K. Kerman, B. Jadidian, A. Safari**, *J. of European Ceram. Soc.*, **29**, Issue 11, pp. 2325-2332 (2009)
- [72] **E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter**, *Appl. Phys. Lett.*, **87** [18] 182905 (2005)
- [73] **F. Rubio-Marcos, P. Ochoa, J.F. Fernandez**, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **27** : 4125–4129 (2007)
- [74] **Y. Saito, H. Takao**, *Journal of the European Ceramic Society* **27** pp. 4085–4092 (2007)
- [75] **H. Hemery**, Thèse « *Céramiques orientées hautes performances : Pb(MgNb)O₃-PbTiO₃ par croissance interfaciale* », Thèse de l'INSA Lyon (2003)
- [76] **K. Hirao, M. Ohashi, M.E. Brito, S. Kanzaki**, “Processing strategy for producing highly anisotropic silicon nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [6], pp. 1687-1690 (1995)
- [77] **A. Holloway, R.W. McCallum, S.R. Arrasmith**, “Texture development due to preferential grain growth of Ho-Ba-Cu-O in 1.6T magnetic field”, *J. Matter. Res.*, **8** [4], pp. 727-731 (1993)
- [78] **A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham**, “Polar glass ceramics – a new family of electroceramic materials : tailoring the piezoelectric and pyroelectric properties”, *Mat. Res. Bull.* **18** [8], pp. 1007-1019 (1983)
- [79] **T. Takenaka, K. Sakata**, “Grain orientation and electrical properties of hot-forged BiTiO₁₂ ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19** [1], pp. 31-39 (1980)
- [80] **S. Trolier McKinstry, E.M. Sabolsky, S. Kwon, C. Duran, Yoshimura, Z. Zhang, G.L. Messing**, “Oriented films and ceramics of relaxor ferroelectrics-PbTiO₃ solid solution”, *In* *Piezoelectric materials in devices*, Setter N. (Ed.), EPFL Lausanne, pp. 3327-3330 (2002)
- [81] **T. Takeuchi, T. Tani, Y. Saito**, “Unidirectionally textured CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** [9], pp. 5577-5580 (2000)

-
- [82] **M. Wu, G.L. Messing**, “*Fabrication of oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix composites by tape casting*”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [10], pp. 2586-2592 (1994)
- [83] **Richard E. Mistler**, *Tape Casting: Theory and Practice*, American Ceramic Society, 2006
- [85] **P. Marchet**, Rapport SPCTS, Université de Limoges, 2011
- [86] **Dunmin Lin, K.W. Kwok and H. L. W. Chan**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, pp. 6060–6065 (2007)
- [87] <http://pnf2.dr14.cnrs.fr/>
- [91] **M.W. Hooker**, “Properties of PZT-Based Piezoelectric Ceramics Between –150 and 250C”, *National Aeronautics and Space Administration Report* (1998)
- [92] **Swartz S. L. and Shrout T. R.**, “*Fabrication of perovskite lead magnesium niobates*”, *Mat. Res. Bull.*, vol.17 (1982)
- [93] IRE, « *IRE Standards on Piezoelectric Crystals* », *Proceedings of the IRE*, pp. 1162-1169 (1961)
- [94] **K. Z. Rushchanskii, S. Kamba, V. Goian, P. Vaněk, M. Savinov, J. Prokleš, D. Nuzhnyy, K. Knížek, F. Laufek, S. Eckel, S. K. Lamoreaux, A. O. Sushkov, M. Ležaić and N. A. Spaldin**, *Nature Materials*, DOI: 10.1038, pp. 1-6, (2010)
- [95] **Hans Siethoff, Karl Ahlborn**, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 2968–2974.
- [96] **Makoto Tachibana and Eiji Takayama-Muromachi**, *Phys. Rev. B* 79, 100104(R) (2009).
- [97] **R. D. King-Smith and D. Vanderbilt**, *Phys. Rev. B* 49, 5828 (1994).
- [98] **X. Meng et al.**, *Comput. Mat. Sc.* 49 (2010) S372-S377.
- [99] **G. Xu, Z. Zhong, Y. Bing, Z.-G. Ye and G. Shirane**, *Nature Materials* 5, 134 (2006).
- [100] **S. Priya et al.**, *Appl. Phys. Lett.* 80, 4217 (2002).



Chapitre 2
Céramiques
piézoélectriques
KNL NTS
Non-Stœchiométriques

1	FORMATION DE LA POUDRE PEROVSKITE KNL NTS NON-STœCHIOMETRIQUE	55
1.1	FORMATION DE LA PHASE PEROVSKITE	57
1.2	TEMPERATURE DE FORMATION ET GRANULOMETRIE	58
1.3	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET IDENTIFICATION DE LA PHASE	60
2	DENSIFICATION DES CERAMIQUES.....	61
2.1	MISE EN FORME	61
2.2	DENSIFICATION ET MICROSTRUCTURE.....	61
3	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES DES CERAMIQUES KNL NTS NS.....	65
3.1	CHAMP COERCITIF ET POLARISATION	66
3.2	TRANSITION DE PHASES DE KNL NTS NS	69
3.3	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES ET PIEZOELECTRIQUES DE KNL NTS NS.....	73
4	DENSIFICATION PAR SPS.....	76
4.1	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DENSIFICATION	77
5	CONCLUSION.....	80

FIGURE 24 : PROCEDE DE SYNTHSE DES CERAMIQUES ISOTROPES KNL NTS NS PAR REACTION A L'ETAT SOLIDE	57
FIGURE 25 : ATD/ATG : EVOLUTION THERMIQUE DE KNL NTS NS SOUS AIR DE 25°C A 900°C	58
FIGURE 26 : IMAGES MEB DE POUDRES DE KNL NTS NS NON CALCINEES (A), CALCINEES 700°C (B), 800°C (C) ET 900°C (D) ; ECHELLE : 5 MM	59
FIGURE 27 : IMAGE MEB D'UNE POUDRE DE KNL NTS NS CALCINEE A 800°C ET REBROYEE 1H A 500 TR/MIN. PAR ATTRITION	59
FIGURE 28 : DIFFRACTOGRAMMES A L'AMBIANTE DE POUDRES KNL NTS NS OBTENUES APRES CALCINATION A 700°C, 800°C ET 900°C - ($\text{CuK}_{\alpha 1} \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)	60
FIGURE 29 : ANALYSE DILATOMETRIQUE DU MATERIAU KNL NTS NS REALISEE SOUS AIR A 1150°C DURANT 4H	62
FIGURE 30 : PHOTOGRAPHIE MEB D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS (20 kV)	63
FIGURE 31 : CARTOGRAPHIE LOCALE DE KNL NTS NS (MEME ECHELLE QUE LA FIGURE 30) REALISEE A 20 kV. LES POINTS BLANCS MONTRENT LA REPARTITION DES ELEMENTS, K, NA, NB, TA, SB ET O (DE GAUCHE A DROITE).	64
FIGURE 32 : EVOLUTION DE LA DENSITE RELATIVE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DENSIFICATION POUR UN TEMPS DE 4H (COURBE NOIRE) ET 16H (POINT ROUGE) APRES UN PRESSAGE ISOSTATIQUE	65
FIGURE 33 : CYCLES D'HYSTERESIS DE CERAMIQUES KNL NTS NS SOUS FORME DE DISQUE A 24°C ET 80°C A 0,15 Hz A DES CHAMPS ELECTRIQUES MAXIMUM DE 1 ET 2,5 kV/MM	66
FIGURE 34 : EVOLUTION DU FACTEUR DE COUPLAGE k_p DE CERAMIQUES KNL NTS NS EN FONCTION DU CHAMP ELECTRIQUE ET DU PROCEDE DE POLARISATION	68
FIGURE 35 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE ET DES PERTES DIELECTRIQUES A 1, 10 ET 100 KHz D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS POLARISEE	69
FIGURE 36 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE A 10 KHz, D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS POLARISEE	70
FIGURE 37 : DIFFRACTOGRAMME RX D'UNE POUDRE DE KNL NTS NS A 400°C	71
FIGURE 38 : EVOLUTION DE LA RAIE $(110)_c$ D'UNE POUDRE POLARISEE DE KNL NTS NS A 400°C (A), 210°C ET 130°C (B), 50°C, 30°C ET -10°C (C) ET -70°C, -110°C ET -190°C (D) ; Cu KB ; C : CUBIQUE, T : QUADRATIQUE, O : ORTHORHOMBIQUE	72
FIGURE 39 : RAIE $(200)_c$ D'UNE POUDRE POLARISEE DE KNL NTS NS A 400°C (A), 210°C ET 130°C (B), 50°C, 30°C ET -10°C (C) ET -70°C, -110°C ET -190°C (D) ; Cu KB ; C : CUBIQUE, T : QUADRATIQUE, O : ORTHORHOMBIQUE	73
FIGURE 40 : SPECTRE DE RESONANCE EN MODE RADIAL D'UNE CERAMIQUE PIEZOELECTRIQUE KNL NTS NS POLARISEE PAR « FIELD COOLING » A 2,5 kV/MM	74
FIGURE 41 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA METHODE DE DENSIFICATION PAR SPARK PLASMA ^{88]}	76
FIGURE 42 : RETRAIT LORS DE LA DENSIFICATION PAR SPS DE CERAMIQUES KNL NTS NS, DENSIFIEES A 650°C, 800°C, 850°C ET 950°C	78
FIGURE 43 : DIFFRACTOGRAMMES RX CARACTERISTIQUES D'ECHANTILLONS KNL NTS NS DENSIFIES PAR SPS A 650°C, 800°C, 850°C ET 950°C, COMPARES AU DIFFRACTOGRAMMES RX D'UNE DENSIFICATION CLASSIQUE DE KNL NTS NS A 1125°C	79
FIGURE 44 : PHOTOGRAPHIE MEB D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS DENSIFIEE PAR SPS (A) ET PAR DENSIFICATION CLASSIQUE (B)	80

Les matériaux piézoélectriques sont aujourd'hui intégrés dans divers dispositifs électroniques. Que se soit dans le domaine militaire ou médical, ces matériaux, qui sont des céramiques constituées de plomb, doivent répondre à des spécifications et des normes. Une législation européenne implique aux industriels à faire face à des recommandations évoquées dans le premier chapitre.

Il est temps de concevoir des matériaux de substitution qui répondent aux exigences futures, tout en conservant des propriétés optimales.

Des paramètres physiques sont à prendre en compte dans le choix des matériaux sans plomb. Parmi ces paramètres, il y a les constantes diélectriques sous contrainte T constante, ϵ_{ij}^T , et sous déformation S constante, ϵ_{ij}^S .

Les pertes diélectriques sont un paramètre important car ces pertes renseignent sur la qualité intrinsèque du matériau et par conséquent sur la qualité de l'application.

Les constantes de charge d_{ij} et les constantes de tension g_{ij} sont également essentielles car elles représentent les performances des céramiques. Les constantes de charge et de tension sont directement liées entre elles à travers les constantes diélectriques ϵ_{ij} . Dans le cas des céramiques, les coefficients de charge d_{ij} sont au nombre de trois : d_{31} , d_{33} et d_{15} . Chaque coefficient est calculé en respectant des géométries standards (disques, plaquettes, barreaux) selon les normes CENELEC et ANSI/IEEE^[84].

Il y a deux autres paramètres essentiels : les coefficients de couplage électromécanique qui reflètent le rendement énergétique des transformations (conversions d'énergie), ils sont au nombre de quatre (k_p , k_t , k_{33} et k_{31}), et la température de Curie. Les matériaux à haut point de Curie sont destinés à fonctionner dans un environnement hautes températures. Leur gamme d'utilisation en température est étendue. Contrairement aux matériaux à bas point de Curie.

Comme évoquées dans le premier chapitre, les propriétés électromécaniques des systèmes sans plomb sont moins élevées que les propriétés électromécaniques des systèmes à base de plomb. Cependant, ces dernières années un système a montré de bonnes propriétés électromécaniques : il s'agit du composé $(K,Na)NbO_3$ substitué Li sur le site A, Ta et Sb sur le site B. La composition est une solution solide de $(K,Na)NbO_3$ – $LiTaO_3$ – $LiSbO_3$. Un coefficient de charge d_{33} de 160 pC/N est mesuré, pour un composé avec 4% molaire de lithium et 10% molaire de tantale substitués dans ces céramiques $(K,Na)NbO_3$ préparées par procédé céramique conventionnel^[54]. Sous forme de céramique texturée, des valeurs de coefficient de charge d_{33} proche de celles du PZT dur ont été obtenues pour la composition stœchiométrique $(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ^[54].

Le matériau étudié dans ce chapitre est $(K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$ (KNL NTS NS). Le rapport A/B de la structure ABO_3 est égal à 0,94 : ce matériau est non-stœchiométrique d'où la notation KNL NTS « NS ». Rubio-Marcos et al.^[73] a mis en évidence que le composé KNL NTS NS avait de bien meilleures propriétés électromécaniques que KNL NTS « S », composé stœchiométrique.

Le but de ce deuxième chapitre est de montrer le cheminement qui permet d'obtenir des céramiques isotropes sans plomb de KNL NTS NS. L'exploration des phénomènes observés durant cette phase de synthèse permettra d'aborder la texturation de ce composé.

La synthèse doit être la plus simple possible, rapide et peu coûteuse pour une éventuelle industrialisation future. Les céramiques obtenues à la suite de ce procédé de synthèse doivent être denses, ce qui permettra de rendre fonctionnel le composé KNL NTS NS.

En fin de chapitre, une méthode de densification différente de la méthode classique est présentée : le « Spark Plasma Sintering », notée SPS. Par cette technique, la température de densification est abaissée considérablement, tout en conservant de bonnes densités.

1 Formation de la poudre pérovskite KNL NTS Non-Stœchiométrique

Il a été vu dans le premier chapitre que les alcalins étaient volatils aux températures de densification des céramiques, que durant la synthèse il y a formation de phases secondaires, et que la forte hygroscopie des carbonates utilisés pour la préparation (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3), est gênante. La première difficulté dans la synthèse des céramiques KNL NTS NS est d'obtenir la phase pérovskite. Le deuxième obstacle est de ne pas perdre d'éléments lors des traitements thermiques.

La voie de synthèse choisie est la réaction à l'état solide conventionnelle des céramiques (mélange d'oxydes et de carbonates) pour synthétiser KNL NTS NS.

La première étape concerne le séchage des matières premières (pertes au feu). Les carbonates K_2CO_3 , Na_2CO_3 et Li_2CO_3 sont hygroscopiques. Un séchage à 200°C durant 2h minimum est nécessaire avant la pesée.

La deuxième phase concerne l'augmentation de la réactivité des oxydes lors de la formation de la phase pérovskite par activation mécanique. Il s'agit de la réduction de la taille des grains des matières premières par broyage mécanique (attrition).

Les éléments de la composition visée sont constitués principalement de K_2CO_3 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 . Le carbonate de potassium K_2CO_3 possède la plus petite des surfaces spécifiques des matières premières utilisées soit 0,17 m²/g alors que l'oxyde de niobium Nb_2O_5 possède la

plus grande, soit $16 \text{ m}^2/\text{g}$. Les tailles des grains sont respectivement microscopiques (1 à $2 \text{ }\mu\text{m}$) et submicroniques ($> 0,1 \text{ }\mu\text{m}$) pour K_2CO_3 , Na_2CO_3 et Nb_2O_5 . Pour ce dernier la poudre submicronique est agrégée pour former des agrégats de taille millimétrique. Un tamisage à $400 \text{ }\mu\text{m}$ permet de réduire la taille des agrégats à une taille inférieure ou égale à $400 \text{ }\mu\text{m}$, et d'homogénéiser le mélange.

Le procédé de synthèse des céramiques KNL NTS Non-Stœchiométrique, est présenté en Figure 24. Le broyage est réalisé dans de l'éthanol 95%. Un dispersant (la dibutylamine) est ajouté à raison de 3% massique, pendant le broyage, pour éviter l'agglomération des grains de poudres. Les billes utilisées sont en zircone, elles ont une taille comprise entre 0.7 et 1.7 mm . La vitesse de rotation lors du mélange par attrition est de 500 tr/min . Après une heure de broyage, un premier traitement thermique est réalisé : la calcination.

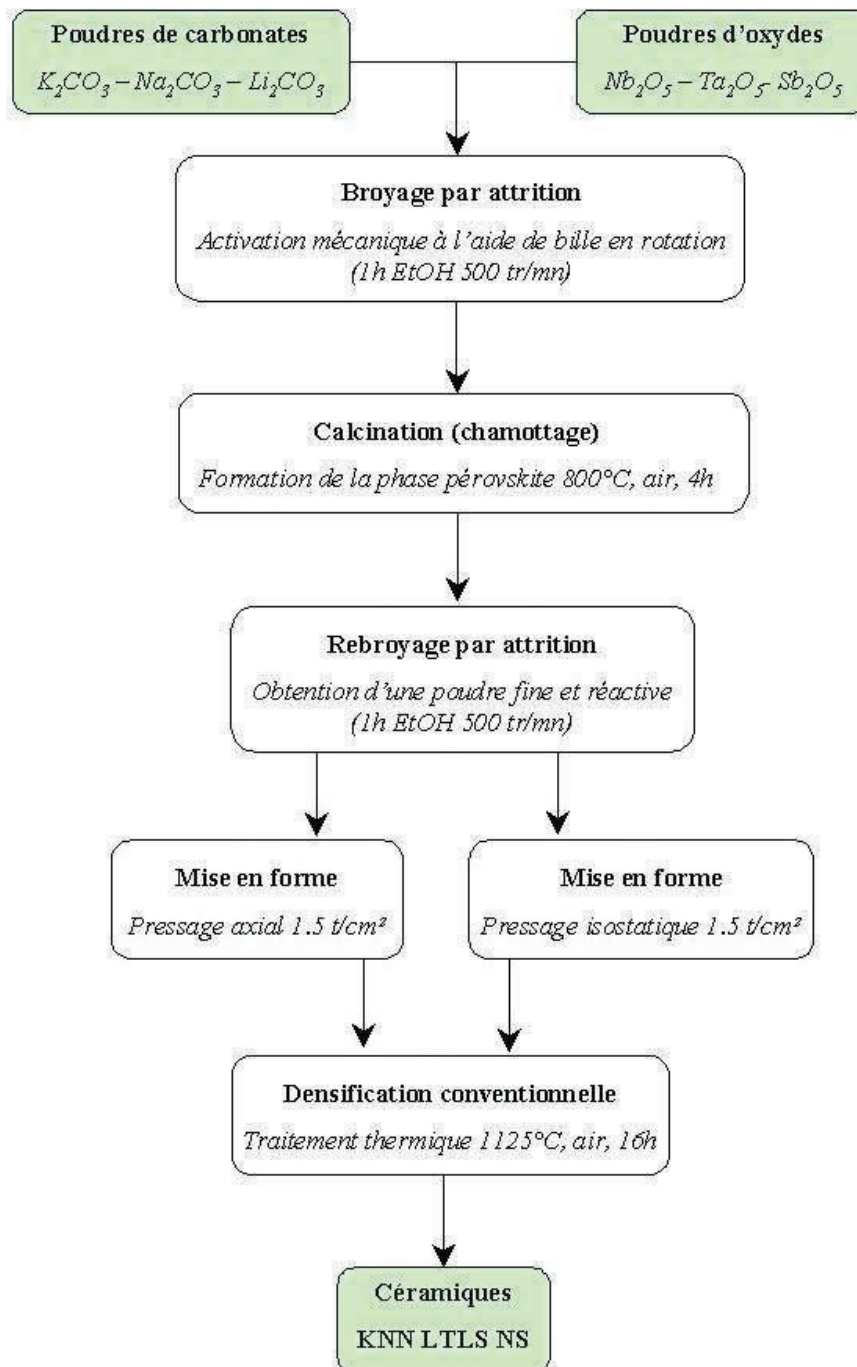


Figure 24 : Procédé de synthèse des céramiques isotropes KNL NTS NS par réaction à l'état solide

1.1 Formation de la phase pérovskite

Préalablement, la formation de la phase principale est étudiée par l'analyse thermique. La Figure 25 représente les courbes d'analyse ATG/ATD réalisées sur le mélange des matières premières constituant KNL NTS NS. L'ATG présente des pertes de masse vers 80°C, 180°C, 440°C, 500°C et 620°C. L'ATD présente des pics endothermiques situés vers les mêmes températures. La courbe rouge représente la dérivée de la courbe d'ATG, elle permet d'accentuer les changements de pente. Les pertes en eau libre et en eau liée de l'ordre de 1%

sont visibles à 80°C et 180°C. Ceci est probablement lié à l'hydratation des oxydes durant le broyage dans l'éthanol. Ces courbes sont similaires à celles obtenues par le laboratoire SPCTS de Limoges^[85].

La courbe d'ATG montre que la décarbonation des matières premières carbonatées commence vers 420°C et se poursuit jusqu'à environ 650°C (courbe verte d'ATG). La perte de masse, environ 11%, correspond à la perte en CO₂ (décarbonation). L'ATD montre un palier entre 600°C et 700°C qui peut être attribué à la formation de la phase pérovskite dès 600°C.

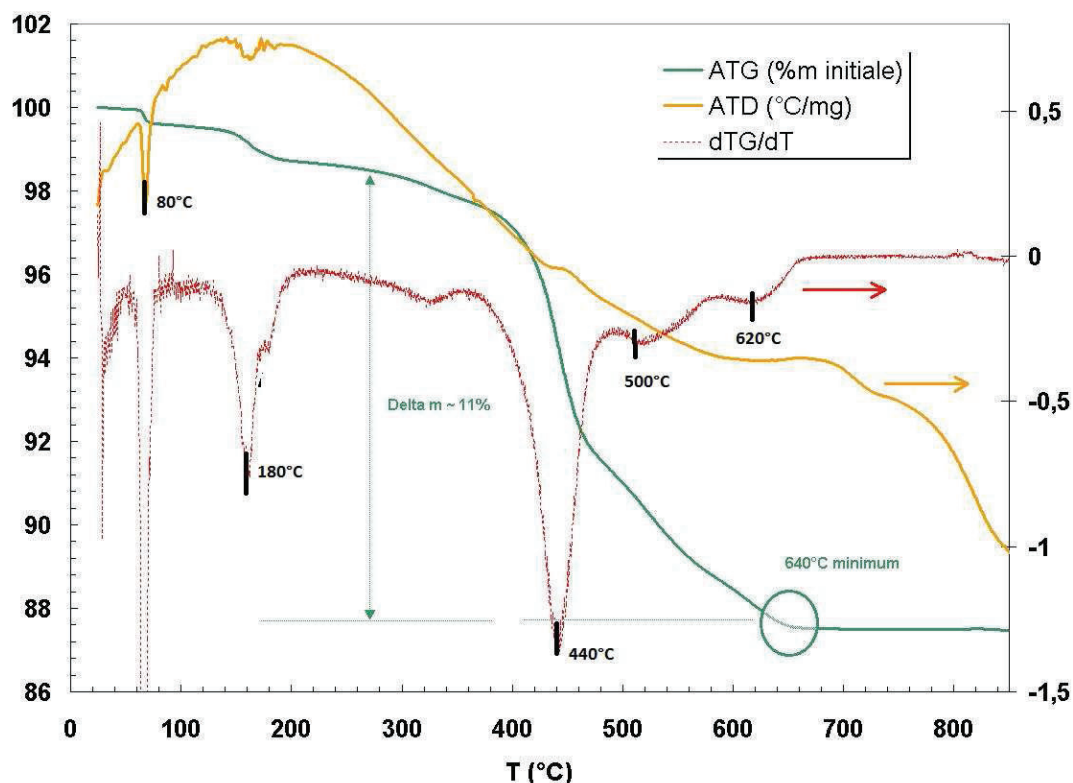


Figure 25 : ATD/ATG : évolution thermique de KNL NTS NS sous air de 25°C à 900°C

1.2 Température de formation et granulométrie

Les mélanges d'oxydes, activés mécaniquement par attrition sont calcinés à 700°C, 800°C et 900°C. A 700°C la surface spécifique (par BET : Brunauer, Emmett et Teller) de la poudre calcinée est de 9 m²/g (très fine), à 800°C elle est de 8 m²/g (fine) et à 900°C de 5 m²/g. La Figure 26 présente l'analyse au microscope électronique à balayage des différentes poudres calcinées à 700°C, 800°C et 900°C. Le mélange des oxydes montre des grains de taille submicronique. La calcination à 700°C permet d'obtenir des poudres assez fines. A 800°C, des plaquettes et des cubes se forment et montrent un grossissement des grains jusqu'à 1-2 µm (Figure 26c). A 900°C ce sont essentiellement des plaquettes et des cubes de 2 à 3 µm qui sont majoritaires (Figure 26d).

Par la suite, l'étape de calcination a été réalisée à 800°C sous air durant 4h, ceci afin de limiter la croissance des grains tout en s'assurant que la phase pérovskite est complète. Une surface spécifique autour de 8 m²/g est considérée comme suffisamment réactive pour l'étape de densification des céramiques.

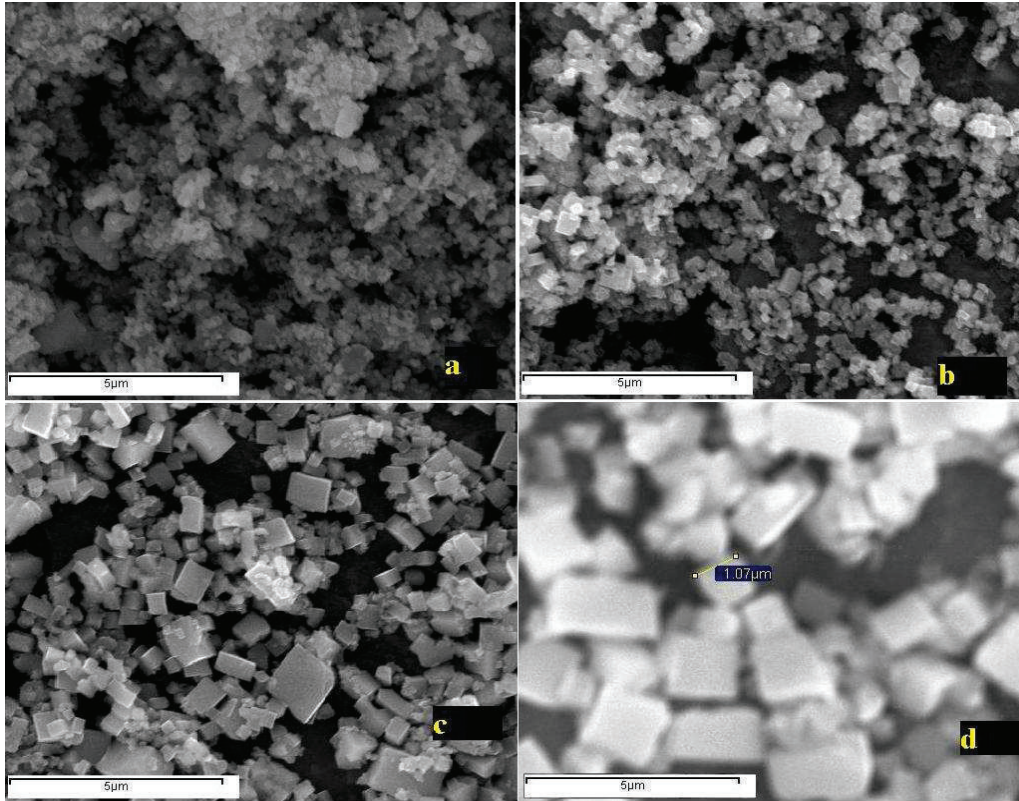


Figure 26 : Images MEB de poudres de KNL NTS NS non calcinées (a), calcinées 700°C (b), 800°C (c) et 900°C (d) ; échelle : 5 μ m

La poudre est ensuite rebroyée (Figure 27) par attrition en milieu alcoolique (1h à 500tr/min.) pour diminuer la taille de grains afin d'augmenter la réactivité de la poudre lors de la densification.

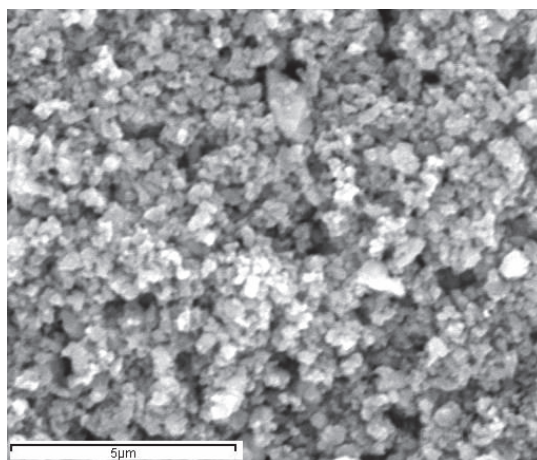


Figure 27 : Image MEB d'une poudre de KNL NTS NS calcinée à 800°C et rebroyée 1h à 500 tr/min. par attrition

Après rebroyage, les plaquettes ont été réduites à des tailles submicroniques, la surface spécifique est de l'ordre de 12 m²/g, et les grains sont homogènes. Sur la Figure 26, on voit que si la calcination a lieu à 700°C, un rebroyage n'est peut être pas nécessaire. En effet, à 700°C, la poudre a une surface spécifique de 9 m²/g. Toutefois, après rebroyage, la surface spécifique de la poudre avoisine les 12 m²/g. Après rebroyage la poudre est plus fine que la poudre calcinée à 700°C.

1.3 Analyse par diffraction des rayons X et identification de la phase

Une analyse par diffraction des rayons X permet l'identification de la phase pérovskite. La Figure 28 représente trois diffractogrammes RX des poudres calcinées à 700°C, 800°C et 900°C. Les pics caractéristiques des phases pérovskites sont observés à 22°, 31,5° et 46° correspondant aux raies (001), (111) et (002). Cette phase, majoritaire, ne présente pas de dédoublement des pics de diffraction, même pour les plaquettes obtenues à 900°C. Les faibles pics observés entre les raies (111) et (002) de la phase pérovskite sont dus à une phase secondaire de type Tungstène-Bronze de formule K₂Nb₄O₁₁. A noter qu'à 900°C, il y a davantage de phase secondaire qu'à 800°C et 700°C. D'après Rubio-Marcos et al.^[73] cette phase secondaire ne dégrade pas les performances des céramiques KNL NTS NS. La suite de la synthèse de KNL NTS NS se fait avec la présence de cette phase secondaire.

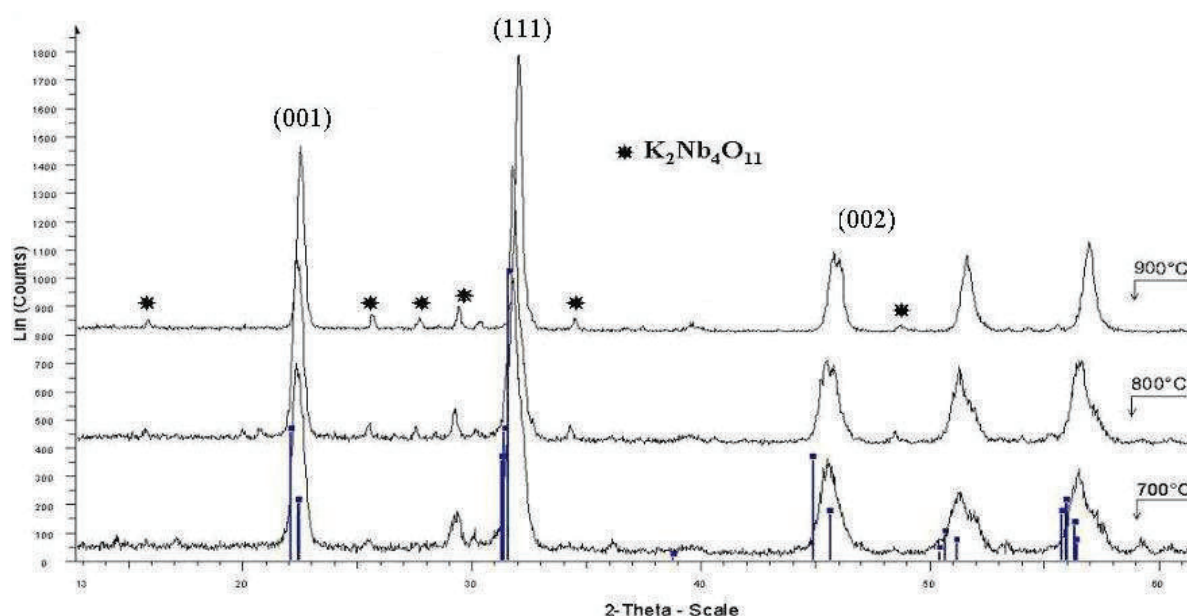


Figure 28 : Diffractogrammes à l'ambiante de poudres KNL NTS NS obtenues après calcination à 700°C, 800°C et 900°C - (CuK_{α1} λ=1,5418 Å)

La poudre, une fois rebroyée, homogène et fine, est densifiée pour l'obtention des céramiques piézoélectriques.

2 Densification des céramiques

2.1 Mise en forme

La poudre calcinée et rebroyée doit être compactée pour assurer une cohésion de la poudre. Deux types de pressages ont été étudiés : le pressage axial et le pressage isostatique.

i) Pressage axial

Les poudres sont préalablement enrobées à l'aide d'une solution faite d'un mélange de liant (Butvar B98), d'un plastifiant (Phtalate de Dibuthyl) et d'un solvant (Ethanol 95%). La poudre enrobée est ensuite compactée sous forme de pastille en utilisant des moules cylindriques de différents diamètres ($\Phi = 12,5 \text{ mm}$, $16,5 \text{ mm}$) par application d'une pression uniaxiale de $1,5 \text{ t/cm}^2$ pendant quelques secondes. Les densités à crue des échantillons atteignent 50% de la densité théorique. Par la suite des essais de densification sur de nombreux échantillons formés par pressage axial ont conduit à des céramiques de densités insatisfaisantes, comprises entre 89% à 95% de la densité théorique.

ii) Pressage isostatique

Cette méthode de mise en forme nécessite de presser la poudre dans une membrane en latex de diamètre $\Phi = 50 \text{ mm}$ qui est placée à l'intérieur d'un support métallique de diamètre légèrement supérieur. La membrane est remplie avec la poudre à presser et introduite dans l'enceinte d'une presse isostatique. La poudre est compactée par application d'une pression isostatique de $1,5 \text{ t/cm}^2$ pendant une minute. Par cette méthode des cylindres crus de quelques centimètres de haut sont obtenus. La densité des échantillons crus est alors de 60 à 65% de la densité théorique. Outre l'obtention de meilleures densités à crue avec cette méthode, la mise en forme des cylindres ne nécessite pas d'étape d'enrobage. Ce qui permet d'éliminer l'étape de déliantage lors du traitement thermique. Tous les échantillons étudiés dans ce chapitre ont été compactés par pressage isostatique.

2.2 Densification et microstructure

Une fois les pièces de céramiques formées, nous réalisons la densification. Cette étape consiste à consolider l'ensemble granulaire, grâce à la diffusion des atomes à la surface des grains, à haute température (supérieure à 1000°C). C'est une étape fondamentale, car du traitement thermique dépendent la densité relative de la céramique et sa microstructure, donc ses propriétés mécaniques et fonctionnelles. La microstructure (taille des grains, homogénéité

des grains, joints de grains, porosités,...) agit directement sur les propriétés thermiques, élastiques et électriques du composé. La densification des niobates d'alcalins est une étape notée difficile par plusieurs travaux antérieurs de Kosec et al.^[62].

Les atmosphères de densification sont diverses : dans ce cas de la densification sous air, les alcalins étant très volatils aux températures de densifications, ils se retrouvent en déficit dans le composé, et ce déficit est difficilement quantifiable. Une solution à ce déficit est de saturer l'entourage des céramiques lors du traitement thermique avec une poudre composée de 50% d'alumine et 50% du composé KNL NTS NS. Cependant de nombreux essais ont montré que le composé réagit fortement avec l'alumine autour de 1000°C.

Confiner le matériau dans du platine semble une très bonne solution. Les cylindres crus sont enroulés dans une grille de platine, puis introduit dans un creuset en platine couvert, et enfin placé dans une gazette en mullite. Ce confinement limite l'évaporation des alcalins lors de la montée en température.

Afin de déterminer la température optimale de densification du composé l'analyse dilatométrique a été réalisée entre la température ambiante et 1150°C. La Figure 29 montre les courbes d'analyse dilatométrique réalisée sous air avec une rampe de montée et de descente de 100°C/heure (palier de 4h) sur un cylindre de diamètre 6 mm et de quelques millimètres de haut. Le composé est positionné entre de petites cales de platine.

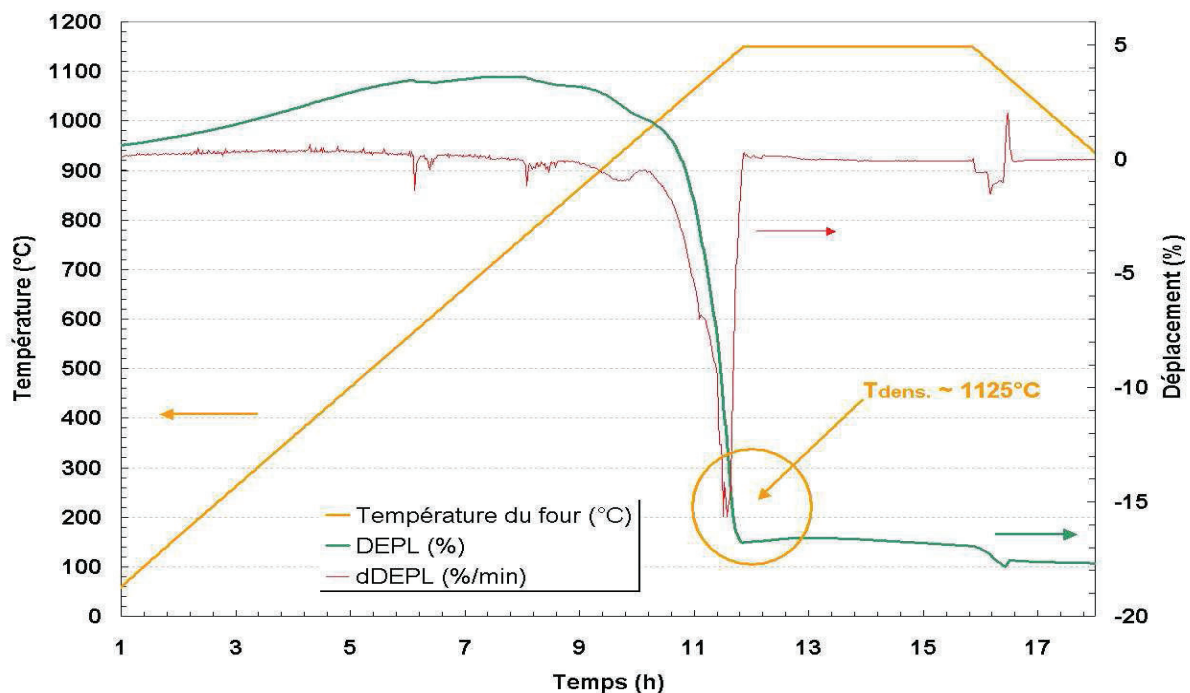


Figure 29 : Analyse dilatométrique du matériau KNL NTS NS réalisée sous air à 1150°C durant 4h

Entre la température ambiante et 600°C on observe une dilatation de 4% puis un retrait brusque de 15% vers 1100°C et enfin une stabilisation durant le palier ; cette expansion observée entre l'ambiante et 600°C est due à une contribution de la dilatation thermique de KNL NTS NS et de la dilatation thermique des cales de platine, ainsi qu'une probable calcination résiduelle. La courbe de dérivée (courbe rouge) indique que la densification du composé KNL NTS NS est obtenue autour de 1100°C (minimum de la dérivée). Le retrait lors de la densification est d'environ 15%.

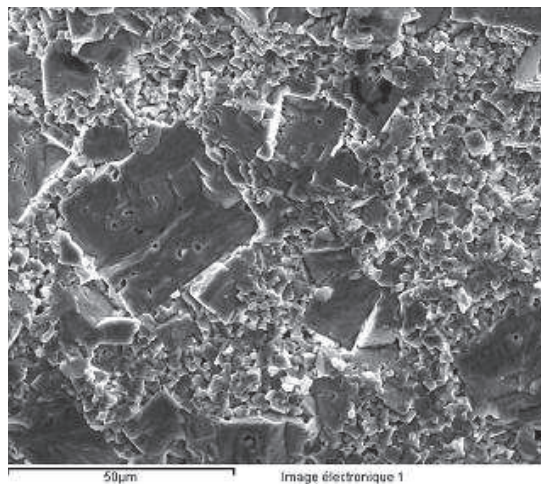


Figure 30 : Photographie MEB d'une céramique KNL NTS NS (20 kV)

La Figure 30 présente la photographie MEB d'une céramique KNL NTS NS. La microstructure est composée de grains cubiques de quelques micromètres et de très gros grains allant jusqu'à 50 µm. Ces gros grains sont probablement dus à une croissance exagérée de grains, liée à la présence d'une phase liquide à la température de densification^[24]. Cette croissance exagérée des grains n'est pas due à la présence d'une phase secondaire comme le confirme la Figure 31. Cette figure représente le résultat de l'analyse EDS sur un échantillon de KNL NTS NS. Les différents éléments chimiques présent dans KNL NTS NS (dans l'ordre K, Na, Nb, Ta, Sb, O) sont répartis de façon homogène au sein du matériau.

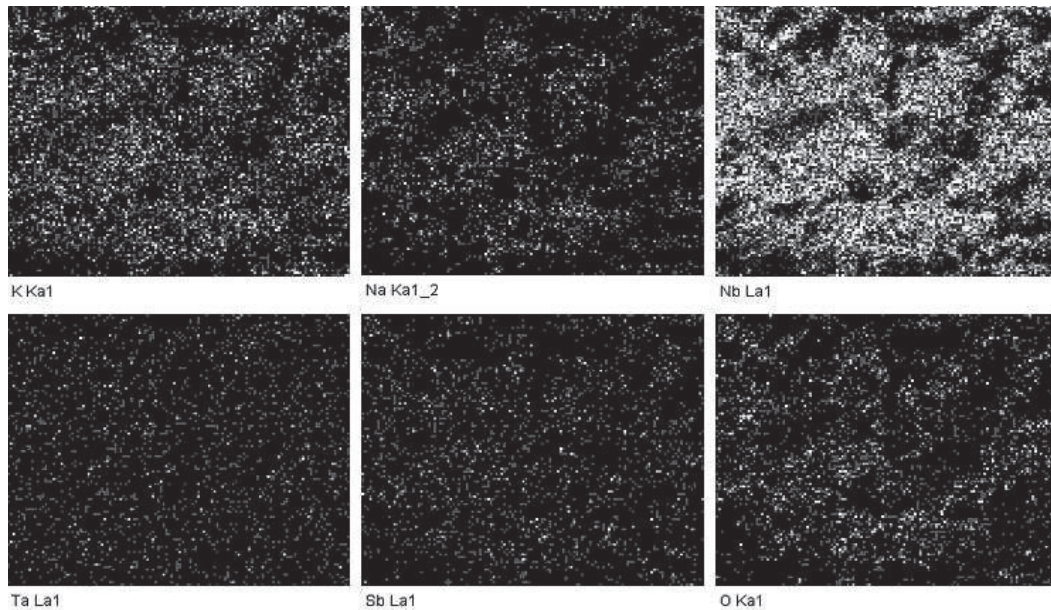


Figure 31 : Cartographie locale de KNL NTS NS (même échelle que la Figure 30) réalisée à 20 kV. Les points blancs montrent la répartition des éléments, K, Na, Nb, Ta, Sb et O (de gauche à droite).

La densification du composé KNL NTS NS est effectuée entre 1050°C et 1150°C avec des paliers de 4h et 16h et une vitesse de montée en température et de refroidissement de 100°C/h. Les densités des céramiques obtenues sont mesurées par la méthode d'Archimède au moyen d'une balance hydrostatique. Les valeurs de densités obtenues sont comparées à la valeur théorique déduite de la structure cristallographique de KNL NTS NS qui est égale à 4,656 g/cm³.

La Figure 32 présente les densités relatives du composé KNL NTS NS obtenue avec différentes températures de densification. Les céramiques densifiées à 1050°C ont une densité égale à 86% de la densité théorique, lorsque les céramiques KNL NTS NS sont consolidées au dessus de 1100°C, elles sont plus denses.

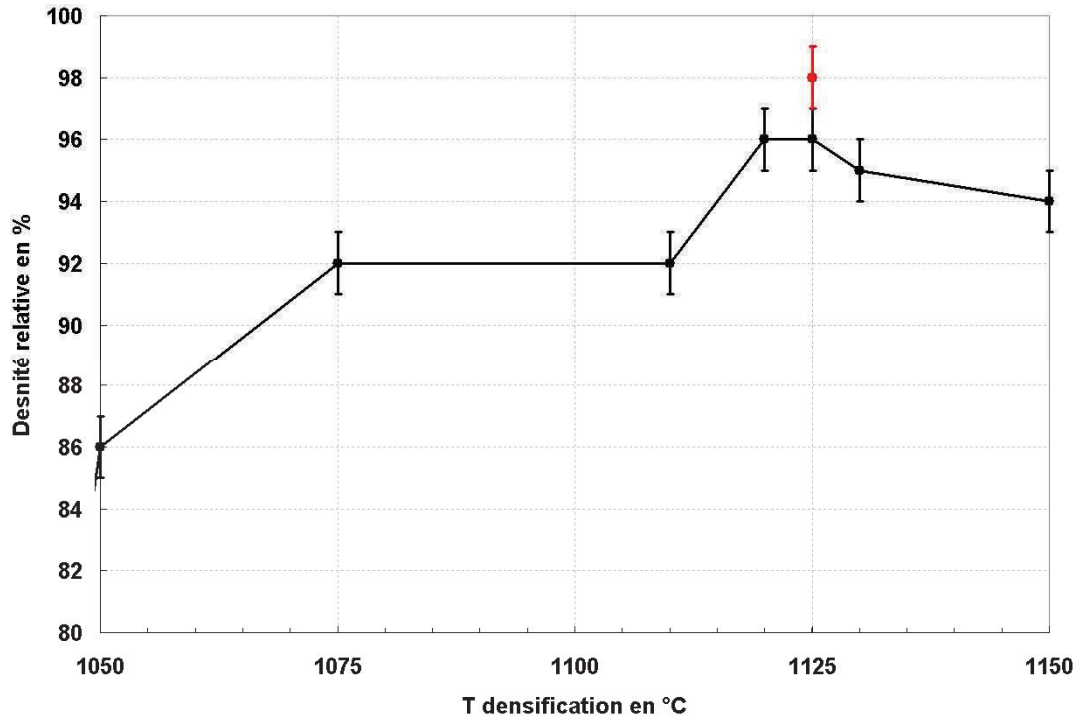


Figure 32 : Evolution de la densité relative en fonction de la température de densification pour un temps de 4h (courbe noire) et 16h (point rouge) après un pressage isostatique

Les densités du composé KNL NTS NS augmentent avec la température de densification jusqu'à un maximum de 96% de la densité théorique pour un temps de densification de 4h à 1125°C. Au-delà de cette température, la densité mesurée diminue. Cette baisse est probablement due à l'évaporation des oxydes de potassium à plus haute température^[73]. Avec un temps de densification de 16h, la densité relative des céramiques KNL NTS NS est de l'ordre de 98% de la densité théorique (point rouge).

La mise en forme par pressage isostatique suivie d'un traitement thermique classique à 1125°C pendant 16h permet d'obtenir des céramiques KNL NTS NS de très bonne densité.

3 Propriétés électromécaniques des céramiques KNL NTS NS

Afin d'obtenir des coefficients électromécaniques et piézoélectriques, les céramiques KNL NTS NS sont usinées à la scie diamantée sous forme de pastilles de diamètre compris entre 11 et 16 mm et d'épaisseur comprises entre 0,3 et 0,6 mm. Des électrodes à base de laque d'argent sont déposées au pinceau sur les faces des échantillons. Après un séchage à 100°C pendant 5 minutes par face, les pastilles sont chauffées à 500°C. La température de recuit est fixée à 500°C pour limiter la diffusion de l'argent dans le composé^[5]. Les pastilles sont ensuite usinées afin d'obtenir des échantillons ayant des dimensions correspondant aux normes CENELEC et ANSI/IEEE^[84], afin de découpler les différents modes de résonance lors

des mesures de résonance électromécanique. Deux géométries d'échantillon qui correspondent à deux modes de résonance, ont été utilisées pour caractériser les tenseurs piézoélectriques :

- le disque (mode de résonance radial) qui permet de mesurer le coefficient de couplage radial k_p et la constante de charge d_{33} par la méthode de Berlincourt. Avec des disques suffisamment minces le mode épaisseur peut également être déterminé, et donne accès au coefficient de couplage électromécanique en mode épaisseur k_t .
- la plaque (mode de résonance transverse) qui permet de mesurer la constante de charge d_{31} et le coefficient de couplage électromécanique k_{31} .

3.1 Champ coercitif et polarisation

La mesure du champ coercitif E_C et de la polarisation rémanente P_R du composé KNL NTS NS donnent des indications sur la « dureté » (en terme de champ coercitif) du composé et sur sa stabilité lors de sollicitations électriques et mécaniques : plus le champ coercitif est élevé, plus le matériau est « dur » et plus le champ électrique nécessaire pour le dépolariser est important. Un exemple de cycle à température ambiante et à 80°C pour une céramique de KNL NTS NS est représenté sur la Figure 33.

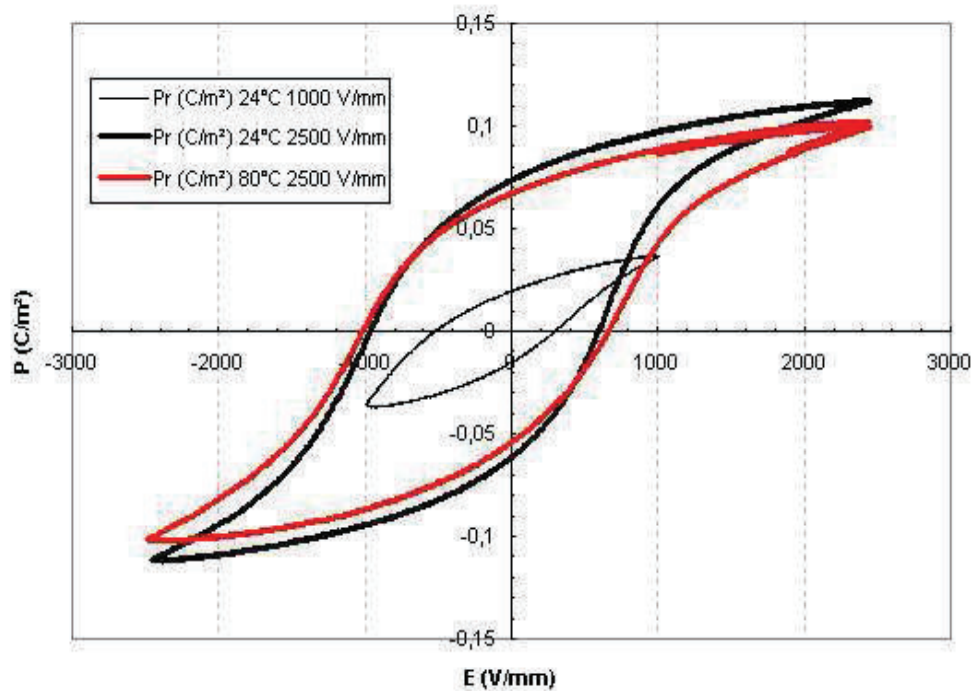


Figure 33 : Cycles d'hystérésis de céramiques KNL NTS NS sous forme de disque à 24°C et 80°C à 0,15 Hz à des champs électriques maximum de 1 et 2,5 kV/mm

Le cycle d'hystérésis de la céramique de KNL NTS NS présente à la température ambiante une polarisation rémanente P_R maximale de $0,12 \text{ C/m}^2$ pour un champ coercitif E_C de 600 V/mm . A une température de 80°C , la céramique de KNL NTS NS possède une polarisation rémanente P_R moindre (égale à $0,1 \text{ C/m}^2$) pour un champ coercitif de 650 V/mm . Le champ coercitif et la polarisation saturée dépendent de la tension appliquée, mais aussi de la température de l'échantillon. La valeur de polarisation rémanente de KNL NTS NS est faible par rapport à la valeur de la polarisation rémanente d'un PZT dur ($0,3 \text{ C/m}^2$).

Le champ coercitif du composé KNL NTS NS est faible par rapport à celui d'autres composés. Le champ coercitif d'une céramique à base de plomb comme par exemple le PIN-3PMN-PT et un PZT dur, est de 1270 V/mm ^[5] et 800 V/mm , respectivement. Le composé KNL NTS NS est visiblement un matériau « doux ». Le cycle d'hystérésis de KNL NTS NS a permis de connaître la tension à appliquer afin de polariser le matériau.

En utilisant une alimentation haute tension, deux types de polarisation ont été expérimentés :

- la polarisation à champ électrique croissant et à température constante, appelée « *increasing field* »
- la polarisation à champ électrique constant et à température décroissante ou « *field cooling* ».

3.1.1 Polarisation à champ électrique croissant et température constante « *increasing field* »

Les céramiques sont plongées dans un bain d'huile à température ambiante permettant d'éviter le risque de claquage dans l'air sous fort champ électrique. Ce procédé a été utilisé sur des disques de KNL NTS NS d'épaisseur $0,5 \text{ mm}$ à différentes tensions. Les tensions électriques sont appliquées durant 10 minutes à température ambiante.

L'évolution du coefficient de couplage radial (k_p) mesuré à la résonance en fonction du champ électrique est présentée sur la Figure 34. Entre 1 kV/mm et $3,5 \text{ kV/mm}$, le coefficient de couplage radial évolue progressivement. Le champ seuil à partir duquel le coefficient de couplage électromécanique k_p atteint une valeur constante se situe au-delà de $3,5 \text{ kV/mm}$ dans le cas de la polarisation « *increasing field* » (courbe claire pointillés Figure 34). Ce coefficient k_p atteint une valeur maximale d'environ 28% à $3,5 \text{ kV/mm}$. Ces valeurs sont très grandes par rapport à la valeur de champ coercitif mesurée vers $0,65 \text{ kV/mm}$.

3.1.2 Polarisation à champ électrique constant et température décroissante « *field cooling* »

La polarisation à température décroissante consiste à porter les céramiques à une température de 180°C dans de l'huile silicone. Pour des raisons de sécurité ce système doit

être placé sous aspiration afin d'éviter les risques d'inhalation des vapeurs d'huile de silicone. L'idéal est de porter la température au-delà de la température de Curie, mais le matériau KNL NTS NS a une température de Curie supérieure à 300°C, trop élevée pour le type d'huile de silicone utilisée qui se dégrade à partir de 200°C. Une tension électrique est appliquée et il en résulte un champ électrique dans le matériau. Après trois minutes à champ électrique constant et à 180°C, les céramiques sont refroidies toujours sous champ électrique constant. La vitesse de refroidissement est approximativement de 3°C/minute. Cette polarisation a été réalisée sur des disques de céramiques de KNL NTS NS d'épaisseur 0,5 mm.

La Figure 34 montre que le champ électrique seuil à partir duquel le coefficient de couplage électromécanique radial k_p atteint une valeur constante, est 2,5 kV/mm. Les céramiques de KNL NTS NS atteignent une valeur maximale de coefficient de couplage k_p d'environ 35%. Le champ électrique seuil obtenu par cette méthode est inférieur à celui obtenu par la méthode « *increasing field* ». Quand il est nécessaire d'appliquer un champ électrique visiblement supérieur à 3,5 kV/mm en « *increasing field* » à la température ambiante, seulement 2,5 kV/mm sont nécessaires par « *field cooling* », à 180°C.

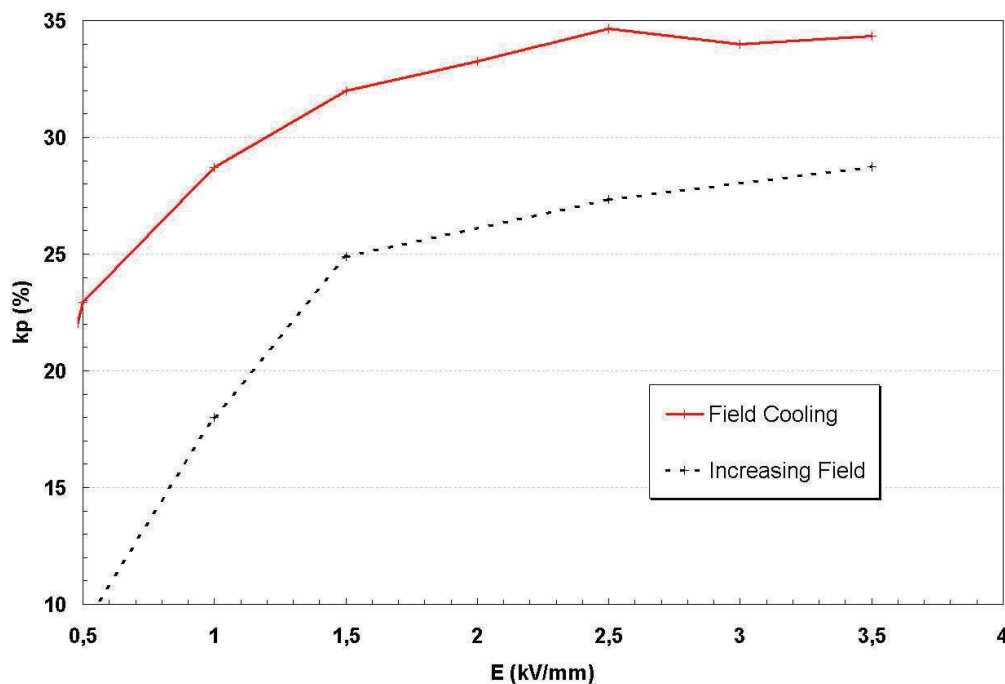


Figure 34 : Evolution du facteur de couplage k_p de céramiques KNL NTS NS en fonction du champ électrique et du procédé de polarisation

Par la suite, la polarisation par « *field cooling* » est utilisée pour les céramiques KNL NTS NS étudiées.

3.2 Transition de phases de KNL NTS NS

La Figure 35 présente la dépendance thermique (mesure à température croissante) de la permittivité diélectrique relative $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ et des pertes diélectriques $\text{tg } \delta$, d'une céramique KNL NTS NS polarisée (propriétés mesurées à 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz).

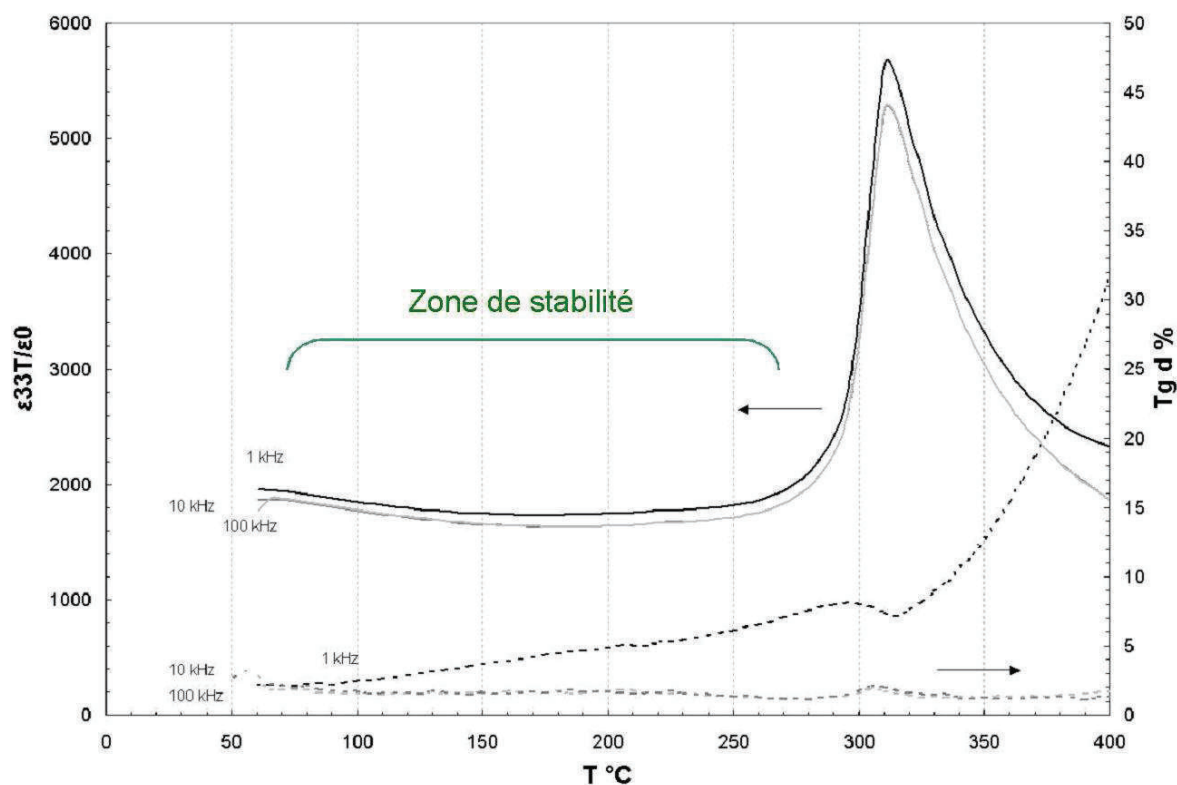


Figure 35 : Dépendance thermique de la constante diélectrique et des pertes diélectriques à 1, 10 et 100 kHz d'une céramique KNL NTS NS polarisée

D'après la Figure 35, le composé KNL NTS NS n'est pas un matériau relaxeur : la température à laquelle la permittivité relative est maximale (T_{MAX}) ne varie pas en fonction de la fréquence de sollicitation (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz).

Un fort pic est visible autour de 310°C, il correspond au maximum de la permittivité diélectrique et est attribuée à la transition entre la phase ferroélectrique quadratique (T) et la phase paraélectrique cubique (C). Pour comparer, le composé KNL NTS NS synthétisé par Rubio-Marcos et al. présente une température de Curie de 270°C et 276°C pour un temps de densification de 2h et 8h, respectivement^[73]. La température de densification peut conduire à une évaporation de certains éléments donc à un déficit de composition. La différence de T_{MAX} observée entre cette étude et l'étude de Rubio Marcos et al. est cohérente avec l'hypothèse de la perte de tantale que Rubio-Marcos et al. évoque ; à une température de Curie plus haute dans notre cas.

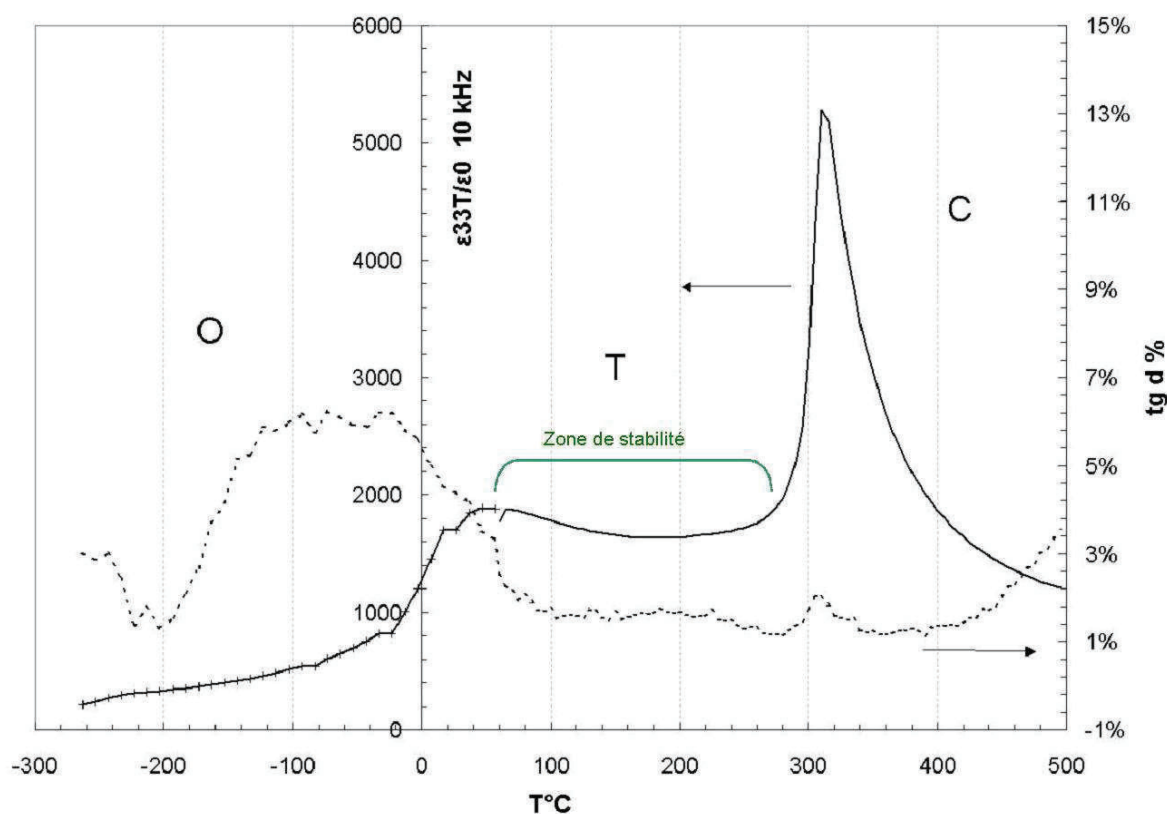


Figure 36 : Dépendance thermique de la constante diélectrique à 10 kHz, d'une céramique KNL NTS NS polarisée

La Figure 35 montre clairement que la permittivité diélectrique de KNL NTS NS est très stable en température sur une large gamme allant de 70°C à 250°C.

La Figure 36 a été réalisée en deux parties, dans deux dispositifs différents : la partie haute température (500°C – 70°C) dans un four. La partie basse température a été réalisée dans un cryostat hélium liquide, sur le même composé.

Une anomalie apparaît autour de 50°C (Figure 36) : cette augmentation de la permittivité diélectrique pourrait correspondre à la transition structurale entre la phase ferroélectrique haute température de symétrie quadratique (T) et une phase ferroélectrique basse température de symétrie orthorhombique (O)^[86]. Cette anomalie est accompagnée d'une augmentation des pertes diélectriques entre - 200°C et 80°C. Cette hausse des pertes diélectriques est décalée en température par rapport à l'augmentation de la permittivité. Afin de connaître la nature de l'anomalie à 50°C, une analyse RX a été réalisée.

La Figure 37 représente le diffractogramme RX d'une poudre (céramique broyée dans de l'azote) de KNL NTS NS dans sa phase cubique à 400°C. Ce diffractogramme montre que deux phases sont présentes : la phase KNL NTS NS et la phase secondaire de type tungstène-bronze $K_2Nb_4O_{11}$. Le paramètre de maille de la phase principale est de 3,96 Angström.

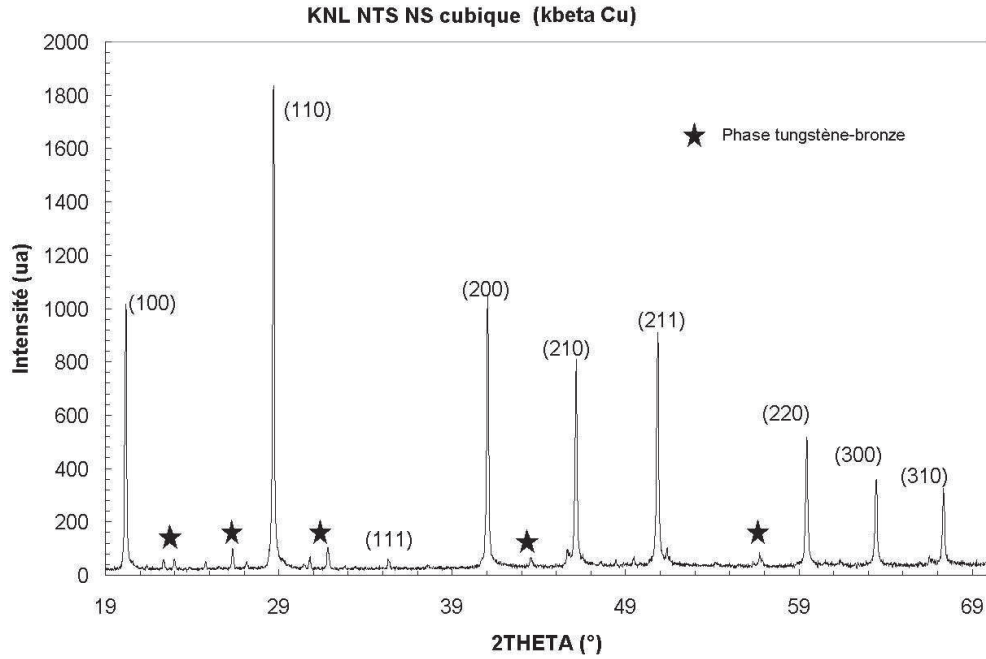


Figure 37 : Diffractogramme RX d'une poudre de KNL NTS NS à 400°C

Le Tableau 6 présente les dégénérescences des raies (h00) (hhh) et (hh0) pour chaque structure cristalline. En utilisant ce tableau et en utilisant une analyse RX détaillé de la raie (110)_C entre 400°C et -190°C, il est possible de vérifier si l'anomalie diélectrique observée à 50°C est le résultat d'un changement de structure de KNL NTS NS à cette température.

Tableau 6 : Indices des raies (h00)_C, (hhh)_C, et (hh0)_C dégénérées selon le système cristallin^[44]

Système cristallin	Paramètres de maille	Type de raies		
		(h00) _C	(hhh) _C	(hh0) _C
Cubique	$a_C = b_C = c_C, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	h00	hhh	hh0
Tétraгонаle	$a_T = b_T \neq c_T, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	00h, 0h0	hhh	hh0, h0h, 0hh
Rhomboédrique	$a_R = b_R = c_R, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	h00	hhh, $\bar{h}hh$	hh0, $\bar{h}h0$
Orthorhombique P	$a_O \neq b_O \neq c_O, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	00h, h00, 0h0	hhh	h0h, 0hh, hh0
Orthorhombique B	$a'_O = a_C\sqrt{2}, b'_O \neq b_C, c'_O = c_C\sqrt{2}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	h0h, 0h0	0h2h, 2hh0	002h, 2h00, hhh
Monoclinique	$a_M \neq b_M \neq c_M, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$	00h, h00, 0h0	hh $\bar{h}$, hhh	h0 $\bar{h}$, h0h, 0hh, hh0

3.2.1 Analyse de la raie (110)

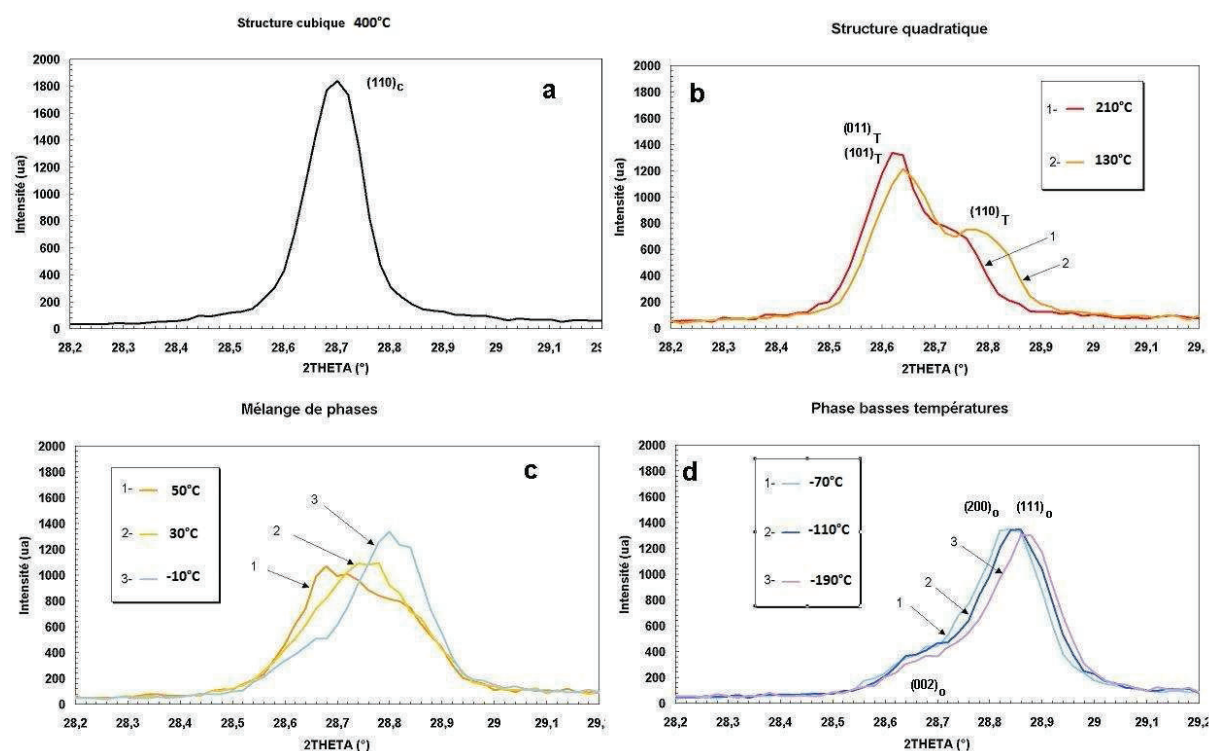


Figure 38 : Evolution de la raie (110)_C d'une poudre polarisée de KNL NTS NS à 400°C (a), 210°C et 130°C (b), 50°C, 30°C et -10°C (c) et -70°C, -110°C et -190°C (d) ; Cu k β ; C : cubique, T : quadratique, O : orthorhombique

La Figure 38 montre l'évolution en température de la raie (110)_C à différentes températures. A 400°C la raie (110)_C est simple, la structure est cubique (Figure 38a)

En descendant en température et entre 210°C et 130°C la raie (110)_C devient triple : (101)_T (011)_T et (110)_T : la structure est quadratique (Figure 38b). La raie située la plus à gauche est plus intense car elle est double : il s'agit de la raie (101)_T et (011)_T.

Autour de l'ambiante, plusieurs phases coexistent. Il est difficile d'identifier les raies. En revanche à plus basse température la raie (110)_C devrait être triple si la structure devenait orthorhombique B (doublement du volume de la maille cristalline) selon le Tableau 6 : sur la Figure 38d, ce n'est pas évident. La raie (110)_C semble toujours double même si elle pourrait être triple selon l'indexation (002)_O, (200)_O et (111)_O.

L'analyse de la raie (200)_C permet de mieux conclure sur cette anomalie diélectrique.

3.2.2 Analyse de la raie (200)

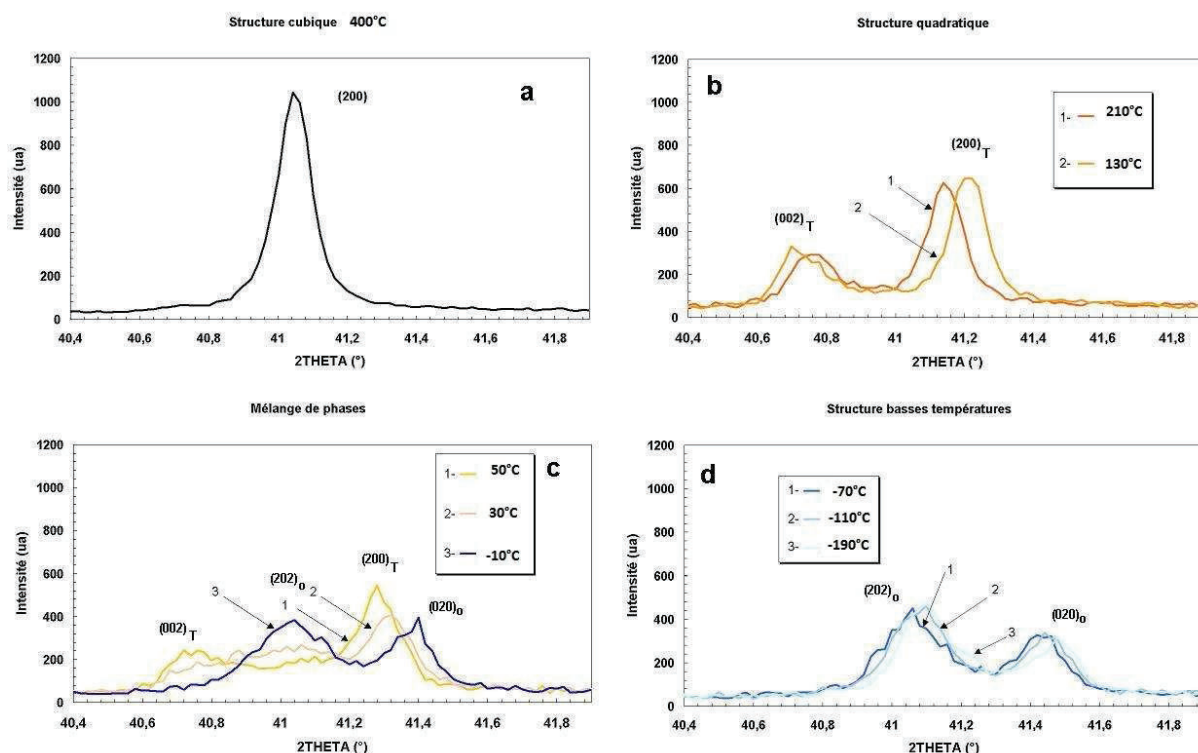


Figure 39 : Raie (200)_C d'une poudre polarisée de KNL NTS NS à 400°C (a), 210°C et 130°C (b), 50°C, 30°C et -10°C (c) et -70°C, -110°C et -190°C (d) ; Cu k β ; C : cubique, T : quadratique, O : orthorhombique

La Figure 39 représente l'évolution en température de la raie (200)_C d'une céramique polarisée broyée (« poudre polarisée ») de KNL NTS NS. Entre 210°C et 130°C la structure de KNL NTS NS est quadratique, comme vu précédemment pour la raie (110)_C. La raie est double (002)_T et (200)_T. Plus la température baisse et plus les deux raies s'éloignent l'une de l'autre. Autour de l'ambiante, la coexistence de phases est toujours présente. Il est encore une fois difficile de distinguer les raies de manière précise. Cela pourrait être un mélange de phase quadratique et orthorhombique B. Lorsque la température descend en dessous de 260 K la raie est double : (202)_O et (020)_O.

Ceci permet de conclure que l'anomalie diélectrique visible autour de 50°C (Figure 36) est bien reliée à un changement structural de KNL NTS NS, d'après ces diffractogrammes. Cependant il est nécessaire de faire une analyse aux rayons X plus poussée pour déterminer les différentes phases basses températures. Selon la littérature, cette phase serait orthorhombique^[86].

3.3 Propriétés électromécaniques et piézoélectriques de KNL NTS NS

Les mesures électromécaniques ont été réalisées avec un analyseur d'impédance Agilent (4294A) et un porte échantillon de type Agilent 16034E. La tension électrique utilisée pour

ces mesures à bas niveau est de 0,5 V. Un spectre d'impédance d'une céramique piézoélectrique KNL NTS NS résonant en mode radial est présenté sur la Figure 40. Les fréquences de résonance et d'antirésonance sont identifiables respectivement f_s et f_p par le maximum et le minimum d'admittance (minimum et maximum d'impédance) ainsi que par une phase nulle ($\varphi = 0^\circ$).

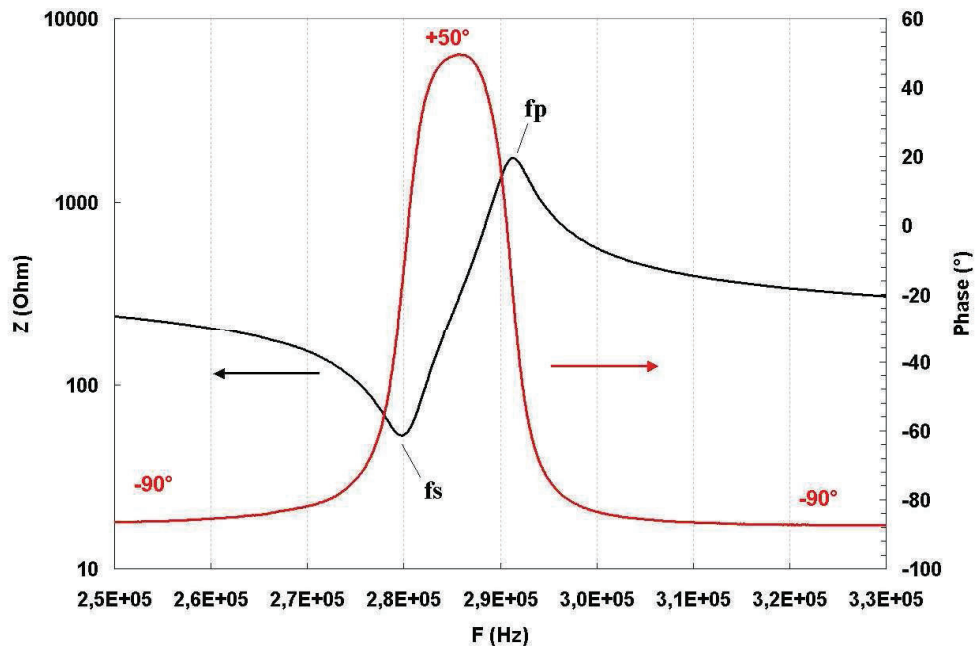


Figure 40 : Spectre de résonance en mode radial d'une céramique piézoélectrique KNL NTS NS polarisée par « field cooling » à 2,5 kV/mm

En théorie, un matériau ferroélectrique doit voir sa phase atteindre $+90^\circ$ au maximum (régime inductif) et -90° au minimum (régime capacitif) : c'est le cas d'un composé à pertes diélectriques et pertes mécaniques nulles. Lorsque le composé présente des pertes diélectriques et mécaniques, la phase est proche de $\pm 90^\circ$ sans atteindre ces valeurs. La phase de KNL NTS NS n'atteint que $+50^\circ$. Cette mesure indique que la céramique KNL NTS NS possède de fortes pertes mécaniques (donc un faible facteur de qualité mécanique Q_m). En revanche cette céramique possède de faibles pertes diélectriques car la phase hors résonance atteint -90° .

Le Tableau 7 indique les caractéristiques diélectriques et électromécaniques mesurées sur des disques de céramiques de KNL NTS NS (mode de résonance radial). Les mesures de d_{33} indiquées ont été obtenues grâce à la méthode Berlincourt en utilisant un « Pennbaker Model 8000 Piezo d_{33} Tester » de chez APC.

Tableau 7 Effet de la polarisation sur des disques de céramiques de KNL NTS NS

Echantillon	Méthode de polarisation	ϵ' à 1kHz	$\text{tg } \delta$ (%) à 1kHz $\pm 0,98^2$	Q_m	k_p (%)	d_{33} (pC/N)
KNL NTS NS	Field Cooling 2,5 kV/mm 180°C	1175 $\pm 12^1$	2,85	71,2	36	160
	Increasing Field 3 kV/mm	1000 $\pm 10^1$	4,2	74	29	100

^{1,2} Incertitudes calculées à partir des valeurs et des formules de la documentation de l'impédancemètre Agilent 4294A

Les permittivités obtenues avec une polarisation en « *field cooling* » sont supérieures à celles obtenues par « *increasing field* ». En particulier, $\epsilon_r = 1175$ en « *field cooling* » et $\epsilon_r = 1000$ en « *increasing field* ». De plus, les pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ sont plus importantes avec une polarisation « *increasing field* ». Les pertes mécaniques sont très proches, avec les deux méthodes de polarisation. Enfin, les constantes piézoélectriques d_{33} obtenues par polarisation « *field cooling* » sont de 160 pC/N et sont supérieures à celles obtenues en polarisation « *increasing field* » (100 pC/N). La polarisation par la méthode « *field cooling* » est donc nécessaire pour obtenir des céramiques KNL NTS NS avec de meilleures propriétés électromécaniques et piézoélectriques.

Tableau 8 : Constantes piézoélectriques des céramiques isotropes, en mode épaisseur, radial et transverse.

Mode	Propriétés	KNN ^[61]	KNL NTS S ^[73]	KNL NTS NS	KNL NTS NS	PZT-4D [Matroc]
Longitudinal	Polarisation	FC	IF	FC	IF	FC
	ρ (%)	4,25	95	98	98	-
	(ρ théorique)		(4,68)	(4,66)	(4,66)	
	T_C (°C)		278	310	310	330
	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ @ 1kHz		1354	1175	1000	1300
	$\tan \delta$ @ 1kHz (%)		3,8	2,85	4,2	0,4
Longitudinal	d_{33} (pC/N)	-	-	-	-	315
Radial	d_{33} Berlincourt (pC/N)	80	103	160	100	-
Radial	$g_{33}=(d_{33}/\epsilon_{33}^T)$ (pC/N)	-	-	0,128	0,1	0,24
Radial	Q_m	-	-	71,2	74	600
Radial	k_p (%)	36	23	36	29	57
Transverse	k_{31} (%)	22	-	30	25	32,5
Transverse	d_{31} (pC/N)	21	39,3	-95	-60	-135
Transverse	s_{11}^E (pm ² /N)	-	-	12	11	13,3
Epaisseur	k_t (%)			45	40	

Le Tableau 8 présente les propriétés électromécaniques sous un champ électrique alternatif de $0,5 V_{RMS}$ de céramiques isotropes KNL NTS NS après polarisation « *increasing field* » et polarisation « *field cooling* » et compare les propriétés de ces céramiques KNL NTS NS à celles mesurées sur des céramiques isotropes KNN^[61], KNL NTS S^[73] et PZT-4D.

Les modes de résonance mesurés ici sont le mode radial, le mode transverse et le mode épaisseur. Pour le mode transverse des échantillons en forme de plaque ont été usinés dans des pastilles de KNL NTS NS (dimensions $L \times l \times e$: 8mm x 1mm x 1mm). Pour les modes, radial et épaisseur, des pastilles de 0,3 mm ont été utilisées.

4 Densification par SPS

Cette méthode de densification est réalisée en collaboration avec Damien Brégiroux à l'Ecole de Chimie de Paris. Le procédé « Spark Plasma Sintering » offre une voie prometteuse à la densification des céramiques. Le principe est le suivant : le composé est introduit sous forme de poudre dans une enceinte et confiné entre deux pistons en graphite. La Figure 41 présente un schéma de la méthode de densification par « Spark Plasma Sintering ». L'usage de graphite permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. La densification est généralement effectuée sous vide secondaire.

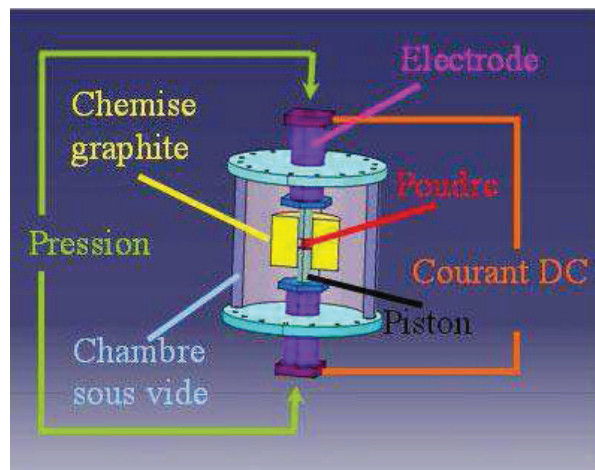


Figure 41 : Schéma de principe de la méthode de densification par Spark Plasma^[88]

La différence majeure entre le pressage à chaud et la densification par SPS réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais vient d'un courant électrique (continu - continu pulsé - ou alternatif) appliqué via des électrodes passant à travers l'enceinte de pressage conductrice. Dans la plupart des installations SPS, des séries de trains de pulses de

fréquences variables d'une durée de 3 ms entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables sont appliquées de manière à atteindre la température de densification désirée. L'enceinte elle-même agit en tant que source de chaleur ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffe très élevées (jusqu'à 600°C/min) et assure un bon transfert de chaleur à l'échantillon. Cette méthode présente un gain de temps considérable. Les températures de densification sont inférieures aux températures usuelles de densification. Grâce à des températures de densification relativement basse, la taille des grains après densification est faible et homogène.

4.1 Influence de la température de densification

Nous avons effectué plusieurs essais de densification sur le composé KNL NTS NS. Pour tous les essais, la pression est de 50 MPa.

La Figure 42 présente le retrait lors de la densification par SPS en fonction de la température : à 650°C KNL NTS NS possède un retrait de 0,7 (unité arbitraire) alors qu'à 950°C le retrait maximal est d'environ 1,3 soit environ le double. Pour obtenir un retrait de l'ordre de 1,3 une densification à 850°C est suffisante.

Les disques densifiés par SPS sont recouverts de carbone résiduel. Une fois le carbone enlevé (par traitement thermique à 800°C durant 1h), l'aspect des céramiques densifiées par SPS est différents de l'aspect des céramiques densifiées de façon classique. La couleur est plus claire (jaune pâle) et répartie de façon homogène sur les pastilles. C'est l'aspect de surface qui est très différent ; par densification SPS, les pastilles sont légèrement craquelées et du carbone entre dans la porosité du composé pendant le traitement thermique. Nous verrons que l'introduction du carbone a un effet indésirable sur le composé KNL NTS NS. En terme de densité, la céramique densifiée par SPS à 950°C possède une densité relative de 97,7% de la densité théorique. Cette valeur est très proche de la valeur de densité des céramiques KNL NTS NS densifiées de manière classique. Les céramiques densifiées à 850°C, 800°C et 650°C ont une densité relative de 97%, 96% et 70%, respectivement.

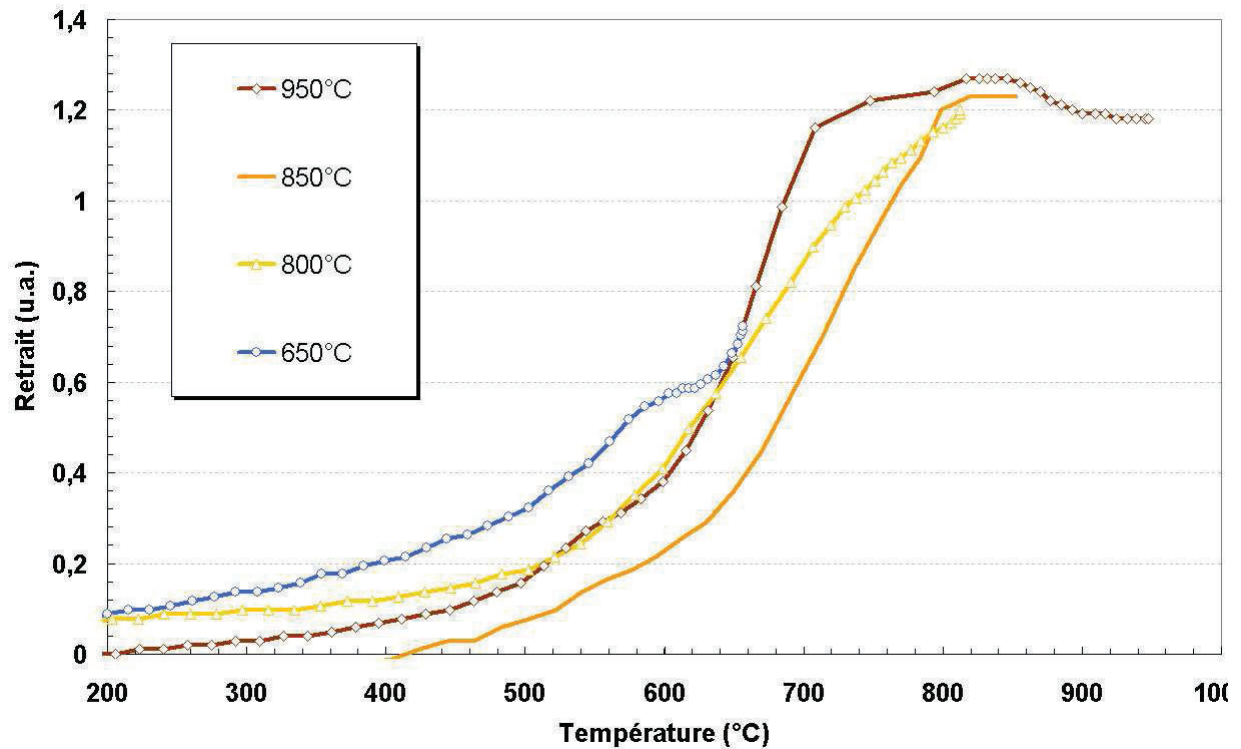


Figure 42 : Retrait lors de la densification par SPS de céramiques KNL NTS NS, densifiées à 650°C, 800°C, 850°C et 950°C

La Figure 43 représente cinq diffractogrammes RX de céramiques isotropes KNL NTS NS. Un diffractogramme pour chaque température de densification par SPS (950°C, 850°C, 800°C et 650°C) et un diffractogramme d'une céramique densifiée de manière classique à 1125°C. Sur quatre diffractogrammes, la phase secondaire de type Tungstène-Bronze (déjà observée lors de la densification de KNL NTS NS de manière classique) est visible sur trois diffractogrammes « SPS ». Cette phase secondaire n'est cependant pas visible sur le diffractogramme de la céramique densifiée à 950°C par SPS. Les céramiques ont été densifiées dans les mêmes conditions de pression et de vitesse de montée en température.

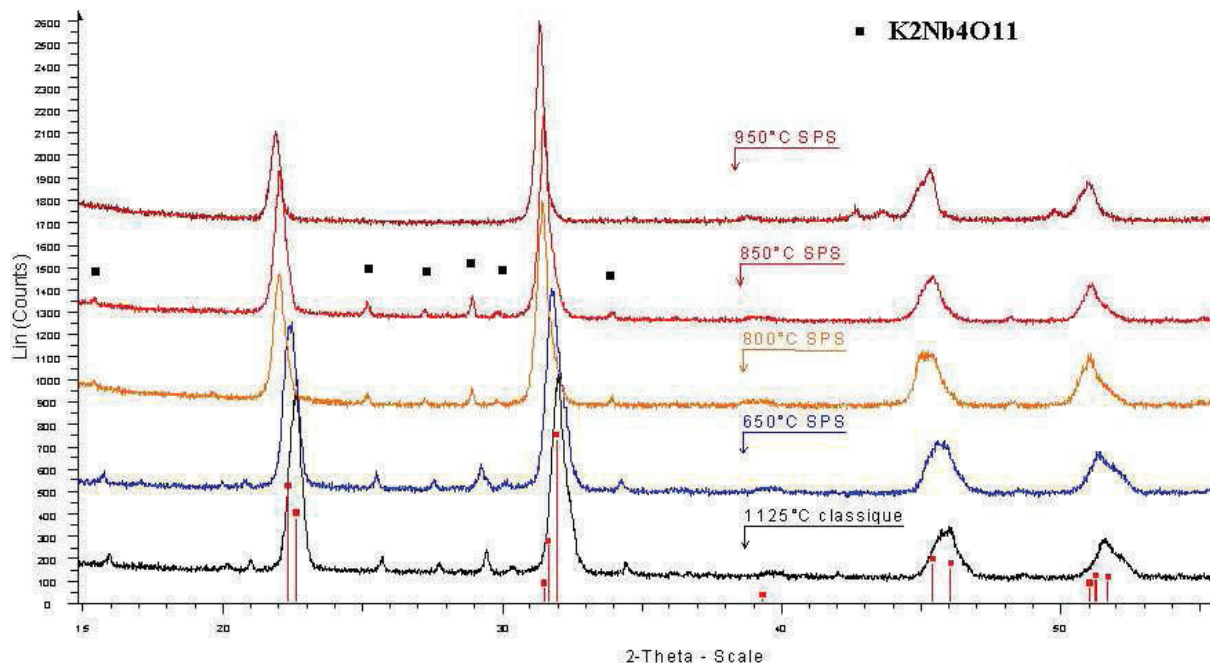


Figure 43 : Diffractogrammes RX caractéristiques d'échantillons KNL NTS NS densifiés par SPS à 650°C, 800°C, 850°C et 950°C, comparés au diffractogrammes RX d'une densification classique de KNL NTS NS à 1125°C

La Figure 44 représente la microstructure de céramiques isotropes KNL NTS NS densifiées par SPS (à gauche), et densifiée de manière classique (à droite).

La croissance des grains dans le cas de la densification par SPS est très limitée, les grains sont homogènes et de très petite taille. Il n'y a pas de croissances exagérées des grains. Les céramiques obtenues par SPS présentent une contamination au carbone sur toute la surface des échantillons. Un polissage permet d'enlever le carbone résiduel de surface, cependant les micro-fractures observées indiquent une pénétration du graphite dans le volume des céramiques, lors de la densification. Les essais de polarisation n'ont pas permis d'obtenir des disques polarisés. Le carbone présent dans le volume des céramiques, provoquant des claquages électriques à très basses tension.

Si la faible taille des grains et la rapidité de densification sont des avantages, en revanche pour les oxydes, l'atmosphère réductrice lors du procédé de densification conduit à des sous stœchiométrie en oxygène. De plus, la contamination par le carbone est un très fort inconvénient pour les céramiques piézoélectriques qui sont de nature isolante.

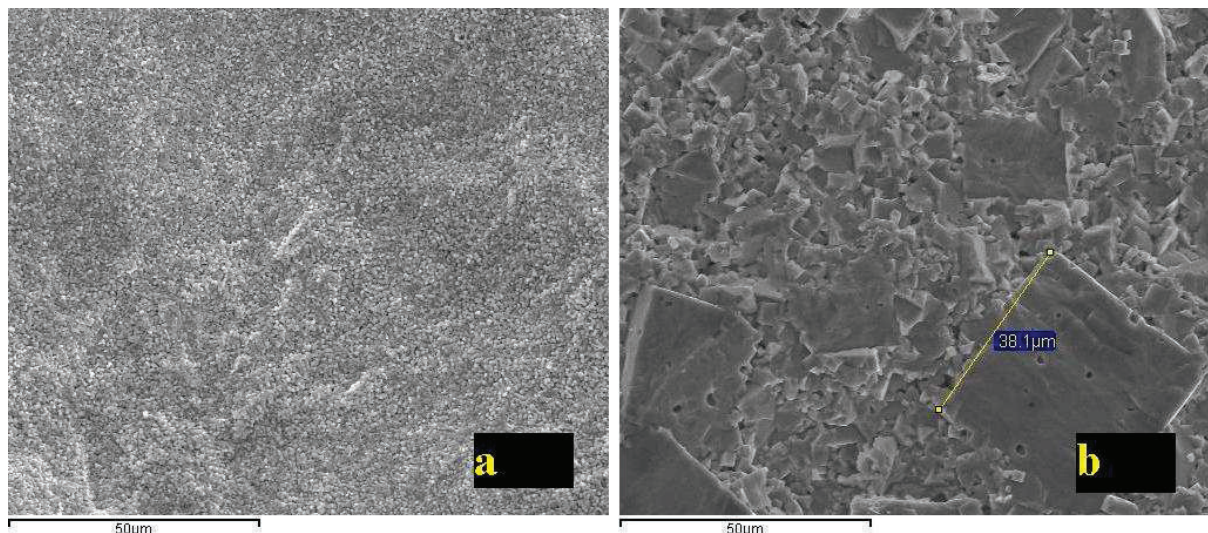


Figure 44 : Photographie MEB d'une céramique KNL NTS NS densifiée par SPS (a) et par densification classique (b)

5 Conclusion

Ce travail a permis d'appréhender les difficultés de la synthèse des céramiques isotropes sans plomb à base de KNN : hygroscopie des matières premières, densification. Cette étude a permis de contrôler et de maîtriser la synthèse du composé sans plomb $(K_{0,38}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_{2,97}$. Ce composé présente une haute température de Curie ($\sim 310^{\circ}C$) et donc un large domaine d'utilisation en température. Ses propriétés électromécaniques sont stables sur une large gamme de température allant de $70^{\circ}C$ à $250^{\circ}C$. Les meilleures conditions qui ont été retenues pour la synthèse des céramiques isotropes KNL NTS NS denses sont les suivantes :

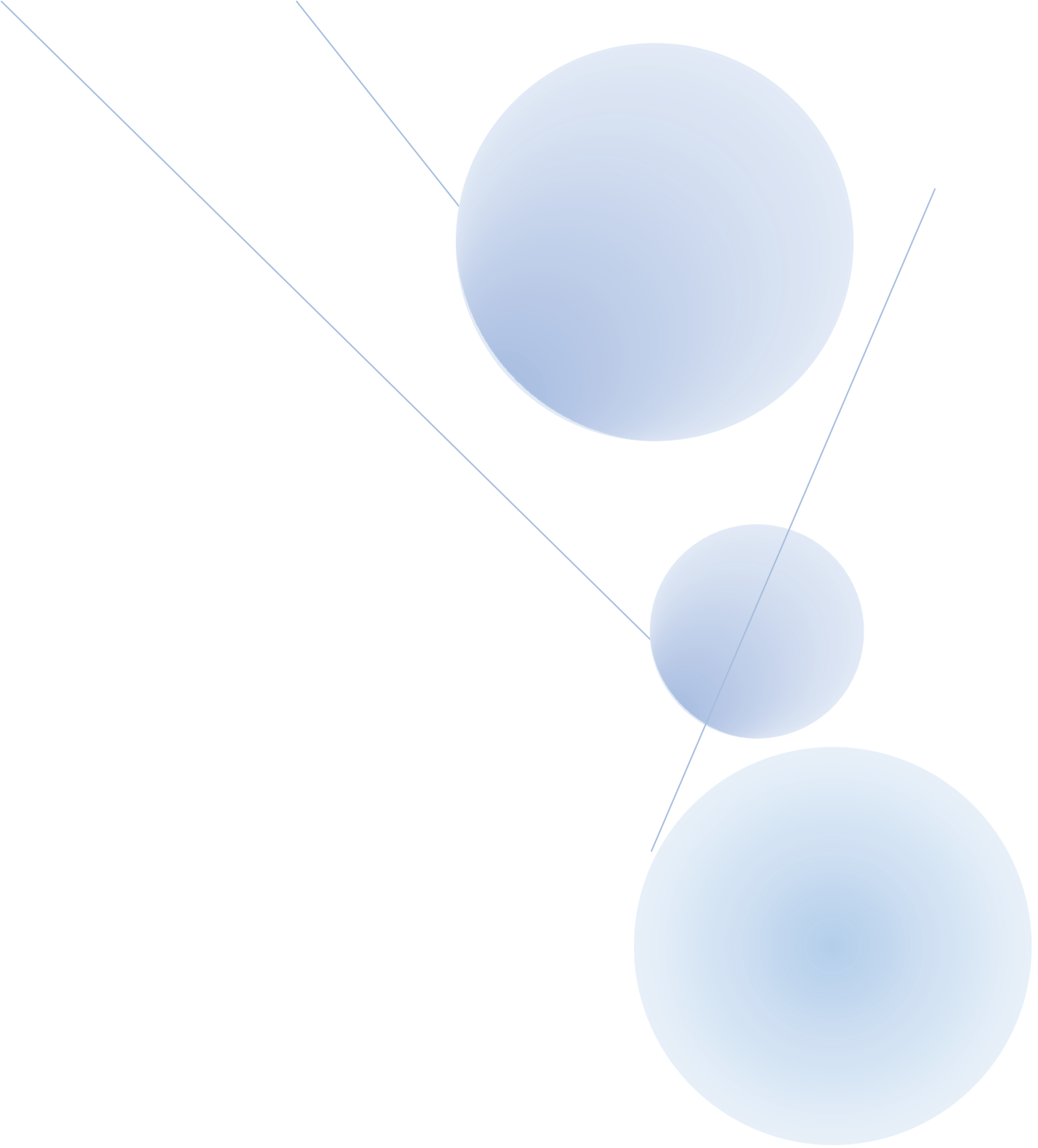
- Type de pressage : le pressage isostatique permet d'obtenir des densités bien meilleures que le pressage axial. Densités à crues de 50 à 60% de densité théorique.
- Conditions de densification : de nombreux essais de densification ont été effectués afin de densifier les céramiques KNL NTS NS. Les meilleures densités relatives (98%) ont été obtenues avec un traitement thermique à $1125^{\circ}C$ sous air durant 16h confiné dans un creuset en platine.
- Influence du type de polarisation : les propriétés électromécaniques dépendent directement du type de polarisation. Les constantes piézoélectriques sont meilleures lorsque les céramiques sont polarisées par la polarisation « *field-cooling* ».

Toutefois, le composé KNL NTS NS présente une anomalie diélectrique autour de 50°C qui correspond à une transition structurale diminuant fortement sa permittivité diélectrique, passant de 2000 à 1000. L'anomalie observée est attribuée à une transition quadratique-orthorhombique^[86].

Une méthode de densification alternative a été explorée. La densification par « Spark Plasma Sintering » est intéressante car la croissance des grains des céramiques est limitée par la faible température de densification ($T < 1000^{\circ}\text{C}$). C'est une voie intéressante pour la synthèse de céramiques isotropes, qui mérite d'être explorée plus amplement.

Enfin, si l'on compare les propriétés du composé KNL NTS NS étudié dans ce chapitre, aux différents composés sans plomb étudiés dans la littérature, KNL NTS NS fait partie des composés sans plomb les plus prometteurs, avec les matériaux à base de bismuth^{[45] [46] [50]}. Toutefois, les performances des composés à base de niobates d'alcalins doivent être augmentées de façon significative pour être une alternative potentielle aux céramiques PZT.

-
- [84] Cenelec Document European Standard EN 50324-1. Piezoelectric properties of ceramics materials and components (2002)
- [85] **P. Marchet**, Rapport SPCTS, Université de Limoges, 2011
- [86] **Dunmin Lin, K.W. Kwok and H. L. W. Chan**, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, pp. 6060–6065 (2007)
- [88] <http://pnf2.dr14.cnrs.fr/>



Chapitre 3
Céramiques
piézoélectriques
KNL NTS NS
texturées

1	SYNTHESE DES CERAMIQUES TEXTUREES KNL NTS NS	87
1.1	METHODE DU COULAGE EN BANDE.....	88
1.2	NATURE ET SYNTHESE DES GERMES.....	89
1.3	ORIENTATION DES GERMES NaNbO_3 DANS LA MATRICE DE POUDRE	93
1.4	DENSIFICATION DES CERAMIQUES ORIENTEES DE KNL NTS NS	94
2	DEGRE D'ORIENTATION DE CERAMIQUES KNL NTS NS TEXTUREES	96
3	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES DE KNL NTS NS TEXTUREES.....	99
3.1	CYCLE D'HYSTERESIS	99
3.2	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES	100
4	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	101

FIGURE 45 : SCHEMA DE PRINCIPE DE L'ELABORATION DE CERAMIQUES TEXTUREES.....	88
FIGURE 46 : DISPOSITIF DU BANC DE COULAGE ^[83]	89
FIGURE 47 : DIFFRACTOGRAMME RX DES GERMES MODELES BINN5 ET BINN4 ; Cu K α_1	90
FIGURE 48 : PHOTOGRAPHIES MEB DES GERMES BINN5ET BINN4 ; ECHELLES 100 μ M ET 30 μ M	91
FIGURE 49 : DIFFRACTOGRAMME RX MONTRANT L'ORIENTATION DES GERMES NaNbO $_3$	92
FIGURE 50 : PHOTOGRAPHIE MEB DE GERMES NaNbO $_3$ SYNTHETISES	92
FIGURE 51 : METHODE DE MISE EN FORME DES PASTILLES DE KNL NTS NS CRUES ^[5]	93
FIGURE 52 : EN ENCART, PHOTOGRAPHIE D'UN DISQUE POLI DE CERAMIQUE KNL NTS NS TEXTUREE MONTRANT LES EMPLACEMENTS DES GERMES ARRACHES EN SURFACE (STRIES) ET A DROITE PHOTOGRAPHIE MEB DES TROUS CAUSES PAR LE POLISSAGE	95
FIGURE 53 : PHOTOGRAPHIE EN LUMIERE POLARISEE AU MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SURFACE D'UN DISQUE CERAMIQUE KNL NTS NS TEXTURE ET DENSIFIE A 1125°C DURANT 4H (ECHELLE 50 μ M).....	96
FIGURE 54 : DIFFRACTOGRAMME RAYONS X DES GERMES NaNbO $_3$ (A), D'UNE CERAMIQUE ISOTROPE (B) KNL NTS NS DE STRUCTURE QUADRATIQUE COMPARE AU DIFFRACTOGRAMME D'UNE CERAMIQUE TEXTUREE KNL NTS NS (C) ; Cu K α_1	97
FIGURE 55 : RAIES (001) $_T$ ET (100) $_T$ D'UNE CERAMIQUE ISOTROPE KNL NTS NS DE STRUCTURE QUADRATIQUE POUR LE CALCUL DU FACTEUR P $_0$; Cu K α_1	98
FIGURE 56 : RAIES (001) $_T$ ET (100) $_T$ D'UNE CERAMIQUE TEXTUREE KNL NTS NS DE STRUCTURE QUADRATIQUE POUR LE CALCUL DU FACTEUR P ; Cu K α_1	99
FIGURE 57 : CYCLES D'HYSTERESIS D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS TEXTUREE ET D'UNE CERAMIQUE KNL NTS NS ISOTROPE (CC = CERAMIQUE CLASSIQUE) A 2,5 kV/MM - 25°C; F = 0,15 Hz	100

Les performances des transducteurs acoustiques dépendent des matériaux piézoélectriques utilisés. Ce qui motive aujourd'hui la recherche sur les matériaux piézoélectriques est l'évolution des transducteurs actuels vers des dispositifs de plus faible poids et de plus haute densité d'énergie. Afin d'augmenter les performances des dispositifs, les solutions solides à base de plomb ont largement été étudiées, et plus récemment les monocristaux relaxeur.

Les monocristaux peuvent être utilisés pour des applications telles que les sondes échographiques, de part leur faible taille, mais les applications sonars nécessitent des échantillons de plus grande dimension. Les monocristaux sont difficiles à synthétiser et leur coût de fabrication est important comparé au coût des céramiques isotropes. Une solution intermédiaire pour avoir à la fois des composés performants et peu cher à synthétiser réside dans la fabrication de céramiques à grains orientés. Compromis entre monocristaux et céramiques isotropes.

Aujourd'hui, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les matériaux sans plomb sont au centre des recherches. Les céramiques isotropes KNL NTS NS étudiées au chapitre précédent pourraient être une alternative intéressante pour remplacer les PZT, si leurs performances peuvent être augmentées de façon significative. La méthode de texturation par « template grain growth » déjà utilisée pour la famille des PMN-PT a déjà été utilisée avec succès pour orienter la famille de composés KNN^{[75] [80] [5]}. C'est ce thème qui est abordé dans ce chapitre. Il y sera détaillé le procédé de synthèse des céramiques KNL NTS NS texturées, la méthode utilisée, et enfin les propriétés électromécaniques et piézoélectriques de ces céramiques texturées.

1 Synthèse des céramiques texturées KNL NTS NS

Les méthodes utilisées pour élaborer les céramiques texturées est la croissance de germes ou « template grain growth » et le coulage en bande^[83]. La méthode « template grain growth » consiste à faire croître autour de germes orientés dans la direction désirée par croissance interfaciale à partir d'une matrice de poudre ultrafine (nanométrique).

La première étape consiste en la synthèse de germes sous forme de plaquettes et la synthèse de la poudre ultrafine. La deuxième étape est l'orientation des germes dans la matrice de céramique crue, par coulage en bande. Cette méthode consiste à disperser des monocristaux NaNbO_3 , appelés « germes » dans une matrice de poudre de $(\text{K}_{0,38}\text{Na}_{0,52}\text{Li}_{0,04})(\text{Nb}_{0,86}\text{Ta}_{0,10}\text{Sb}_{0,04})\text{O}_{2,97}$ afin d'orienter les grains de la matrice lors du

traitement thermique. Ce traitement thermique est l'étape la plus délicate : c'est à cette étape que la croissance des grains autour des germes se réalise.

Une suspension est réalisée avec la poudre KNL NTS NS, à laquelle sont ajoutés des solvants, des agents de dispersion, des liants et des plastifiants. La suspension est ensuite coulée en bandes, de quelques dizaines à quelques centaines de microns d'épaisseur et de quelques mètres de longueur. Les germes ont le rôle « d'empreinte » cristallographique dans le composé. Les germes sont des monocristaux avec une anisotropie géométrique (forme de plaquettes ou d'aiguilles). Ce chapitre concerne la texturation de KNL NTS NS à partir de germes de NaNbO_3 .

1.1 Méthode du coulage en bande

La méthode du coulage en bande^[83] est utilisée depuis la seconde guerre mondiale afin d'obtenir des matériaux capacitifs sous formes de couches épaisses. Cette technique est couramment utilisée pour les technologies multicouches. Des bandes coulées de cinq à plusieurs centaines de micromètres peuvent être obtenues. Le coulage en bande permet d'obtenir des bandes de poudres ou céramiques crues, dont la cohésion est assurée par les liants organiques et les plastifiants. La Figure 45 montre le cheminement pour réaliser la texturation des céramiques. Il y a d'abord le mélange des germes et de la poudre, puis l'orientation par coulage en bande et enfin la densification par traitement thermique.

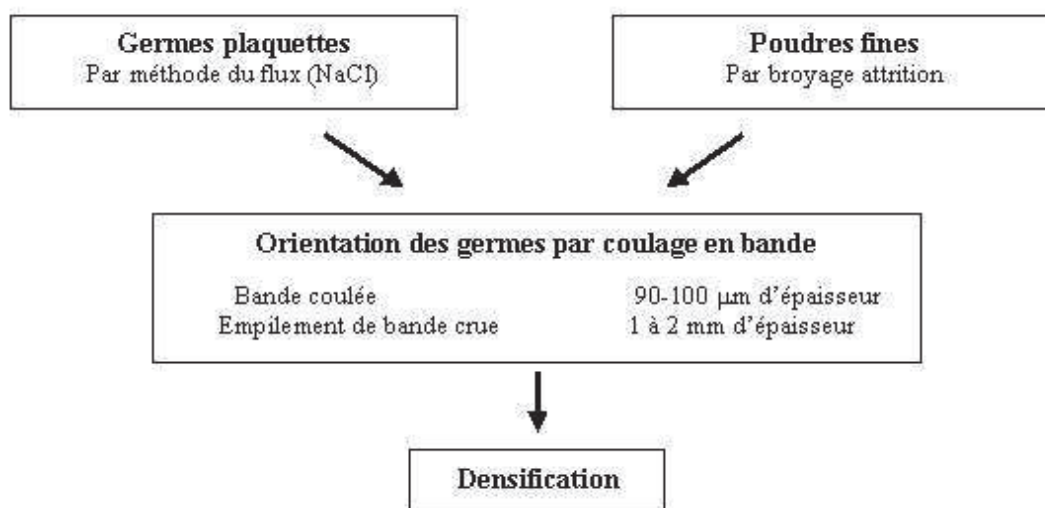


Figure 45 : Schéma de principe de l'élaboration de céramiques texturées (orientation des grains céramiques)

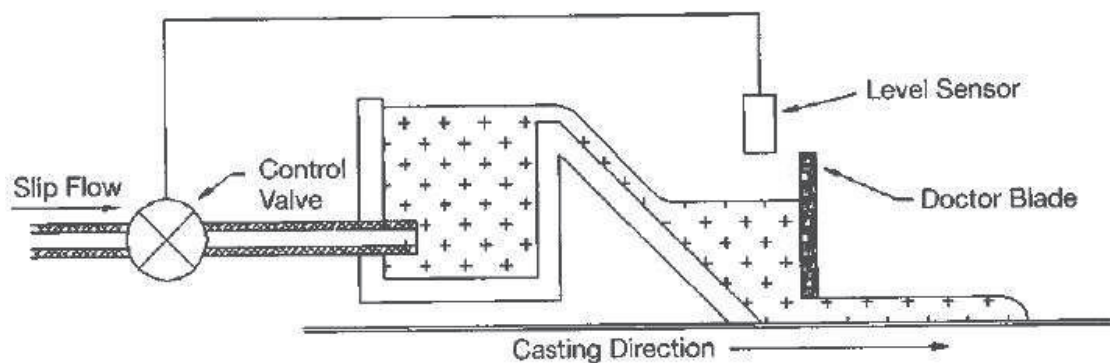


Figure 46 : Dispositif du banc de coulage^[83]

La barbotine contenant les germes est stockée dans un récipient en téflon. Puis elle est introduite dans un autre récipient situé avant le couteau « Doctor Blade ». Lorsque le tapis roulant est actionné, la bande tire la barbotine qui se dépose de façon régulière et homogène sur la surface siliconée.

La barbotine est coulée sur une bande Mylar® (Polyéthylène téréphtalate) siliconée. La bande est confinée dans une atmosphère saturée en solvants (50% éthanol, 50% Mek), cela permet un séchage progressif de la bande et donc permet d'éviter les craquelures, qui empêcheraient le décollement de la bande. Le dispositif utilisé pour le coulage en bande est illustré en Figure 46.

1.2 Nature et synthèse des germes

La méthode de flux en sel fondu a été utilisée pour la synthèse des germes monocristallins. Cette méthode est réalisée en deux étapes : la synthèse de germes modèles BiNN5 sous forme de plaquettes et la synthèse des plaquettes NaNbO₃ à partir des germes modèles BiNN5.

1.2.1 Plaquettes modèles BiNN5

La première étape consiste à élaborer des germes monocristallins à base de bismuth : Bi_{2,5}Na_{3,5}Nb₅O₁₈ notés BiNN5. Ces premiers germes monocristallins sont des germes modèles qui donnent la morphologie aux germes finaux NaNbO₃. La synthèse des germes BiNN5 est réalisée par mélange durant 4h, des matières premières Na₂CO₃, Bi₂O₃ et Nb₂O₅ et d'un sel, NaCl qui sera fondu lors du traitement thermique. Une fois le mélange homogène, la poudre est ensuite confinée dans un creuset en alumine. Le creuset est porté à haute température (1125°C) et refroidit jusqu'à température ambiante. La réaction de synthèse en « sel fondu » est la suivante :



Les germes sont noyés dans le sel fondu NaCl, puis extraits du flux dans un bain d'eau déminéralisée porté à ébullition et enfin triés par ultrason et tamisage mécanique.

La diffraction des rayons X des germes présente le spectre caractéristique de la phase majoritaire BiNN5 et une phase secondaire de composition différente en niobium et sodium, BiNN4 ($\text{Bi}_{2,5}\text{Na}_{2,5}\text{Nb}_4\text{O}_{15}$). Les deux phases sont de structure quadratique (Figure 47).

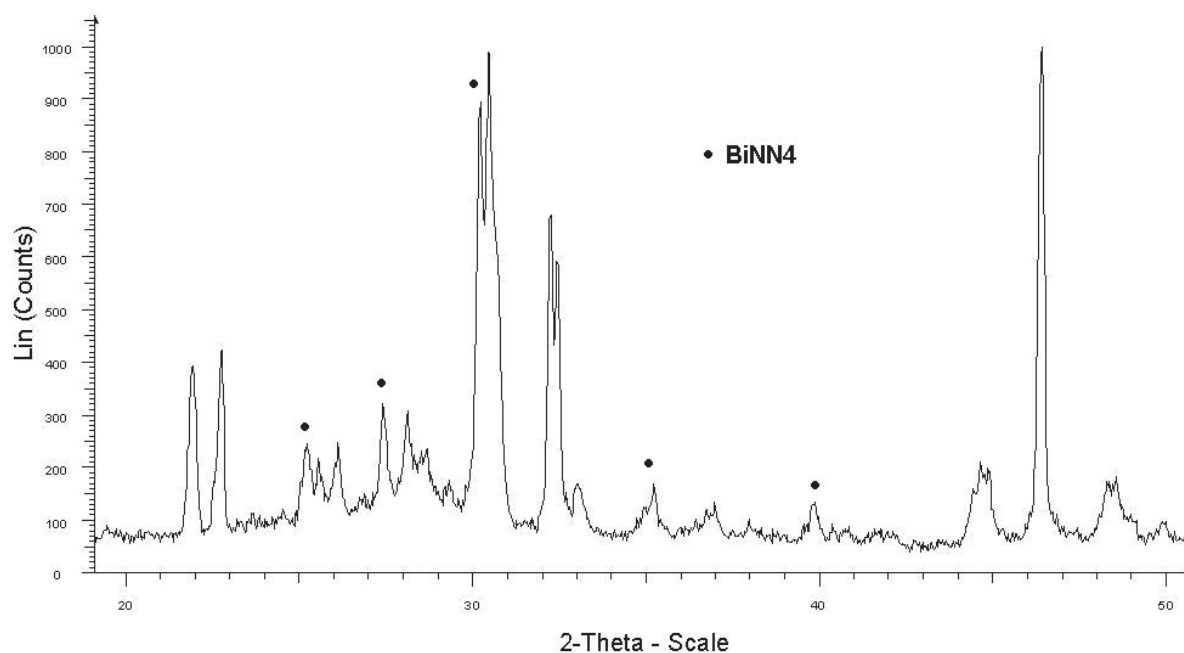


Figure 47 : Diffractogramme RX des germes modèles BiNN5 et BiNN4 ; $\text{Cu } \alpha_1$

La Figure 48 représente à deux échelles (100 μm et 30 μm), les photographies MEB des germes monocristallins obtenus. Les germes sont principalement des plaquettes d'environ 10-15 micromètres de long et de large pour une épaisseur proche du micron. A côté des grandes plaquettes, de petites plaquettes d'environ 2 micromètres sont observées. En accord avec la diffraction des rayons X, les larges plaquettes sont probablement des germes de BiNN5 et les petites plaquettes des germes BiNN4.

Ces germes servent ensuite de modèle à la synthèse des germes NaNbO_3 .

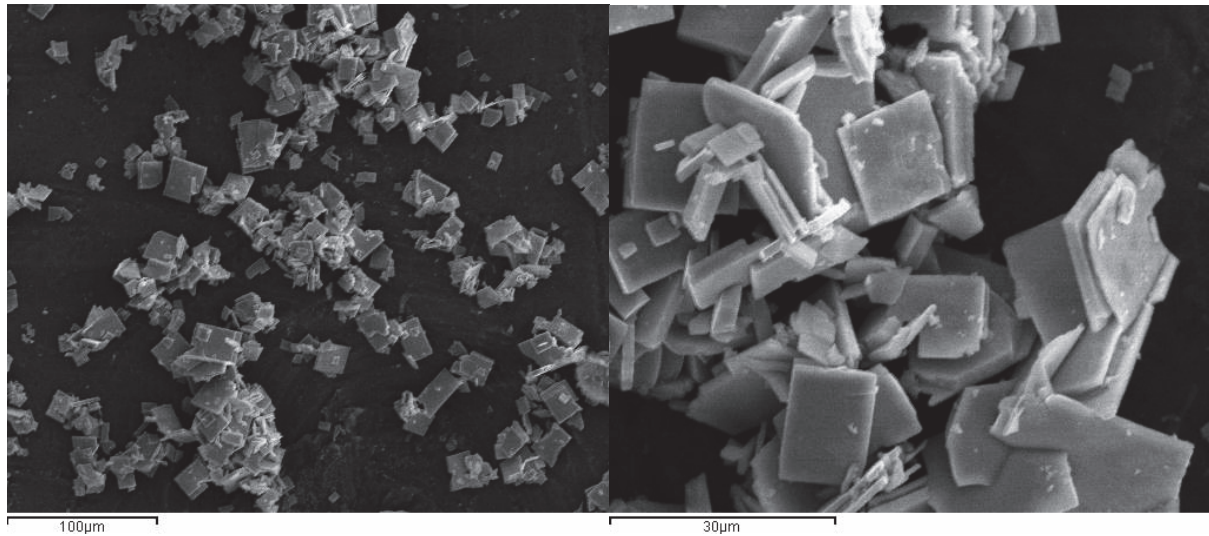
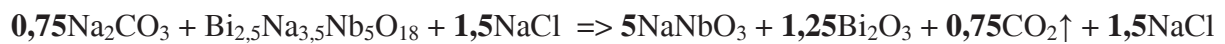


Figure 48 : Photographies MEB des germes BiNN5 et BiNN4 ; échelles 100 µm et 30 µm

1.2.2 Plaquettes NaNbO₃

La seconde étape est la synthèse des germes NaNbO₃. Les germes modèles BiNN5 sont mélangés à Na₂CO₃ et au fondant, NaCl. Le mélange confiné dans un creuset en alumine, est porté à 1140°C et refroidit jusqu'à température ambiante. Les germes NaNbO₃ sont formés par la réaction :



Les germes NaNbO₃ et l'oxyde de bismuth sont mélangés dans un sel fondu NaCl. Les germes NaNbO₃ sont extraits du flux à l'aide d'un bain d'acide nitrique HNO₃ (70% molaire) légèrement chauffé dans un système ballon-réfrigérant pour éliminer l'oxyde de bismuth, puis ils sont triés par ultrason et tamisage mécanique. Plusieurs lavages successifs sont nécessaires pour extraire les germes NaNbO₃ de la solution. La Figure 49 présente le spectre caractéristique de la phase majoritaire NaNbO₃. La phase est de structure quadratique. Les germes NaNbO₃ semblent être orientés (0k0) ou (h00) puisque les raies (010) et (020) sont plus intenses que les autres raies.

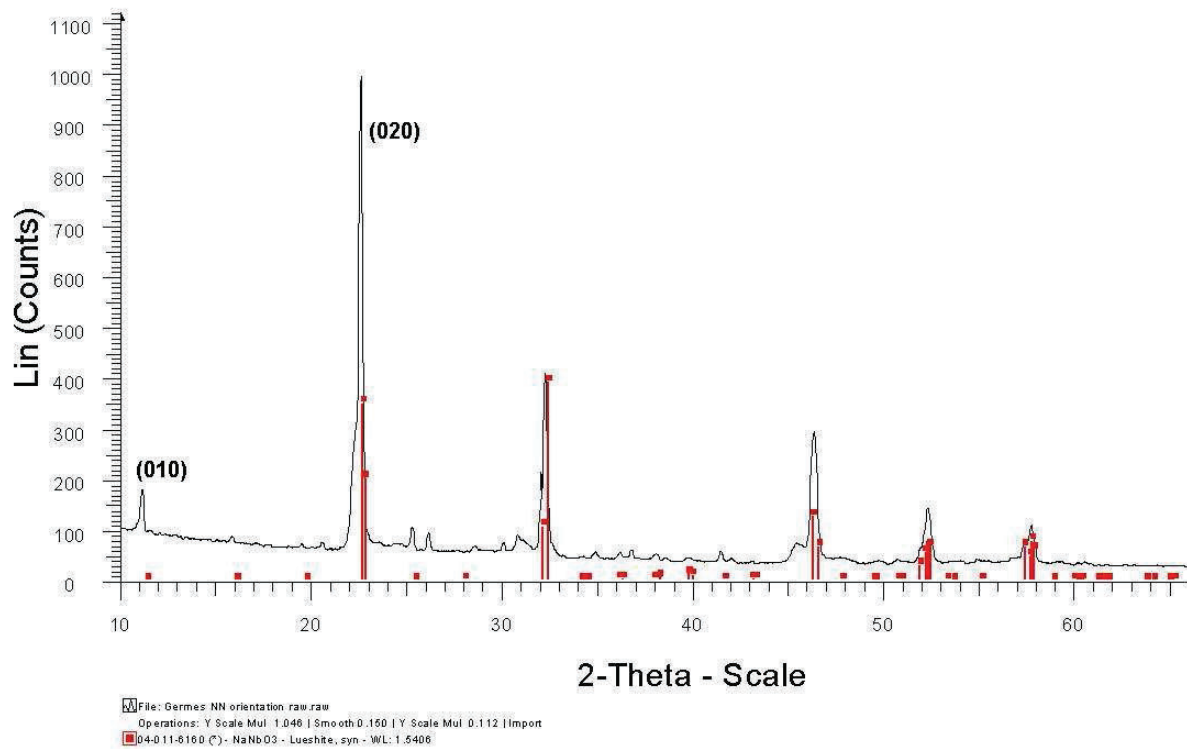


Figure 49 : Diffractogramme RX montrant l'orientation des germes NaNbO_3

La Figure 50 représente les germes NaNbO_3 . Ils sont sous forme de plaquettes, entre 10 et 30 micromètres de long et de large pour une épaisseur proche du micron.

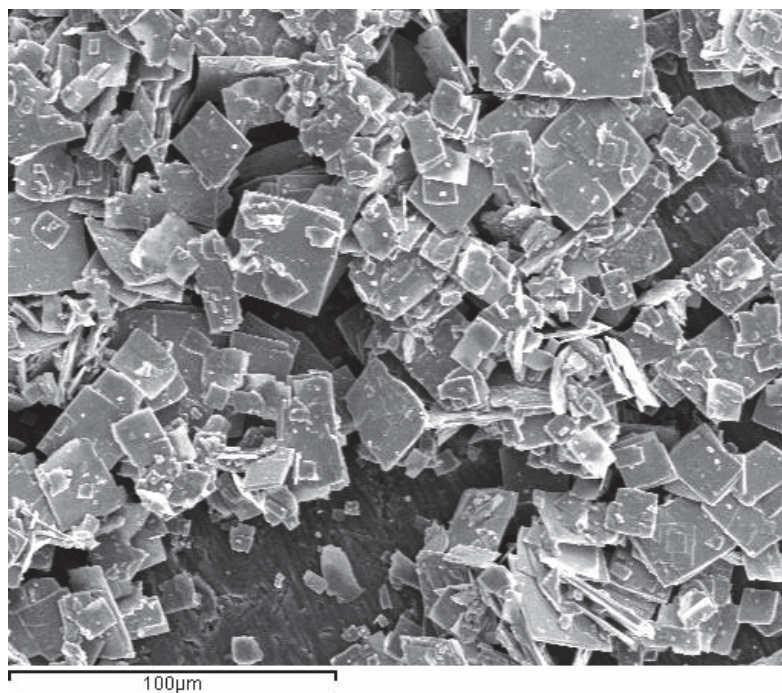


Figure 50 : Photographie MEB de germes NaNbO_3 synthétisés

La matrice de poudre $(K_{0,38}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_{2,97}$ et les germes $NaNbO_3$ sont ensuite mélangés pour procéder à la texturation, par coulage en bande.

1.3 Orientation des germes $NaNbO_3$ dans la matrice de poudre

- Suspension de poudres et de germes

La poudre ultrafine KNL NTS NS est obtenue par réaction à l'état solide puis activée par broyage par attrition (Chap. 2). La phase pérovskite n'est pas pure, on note la présence d'une phase secondaire, et la surface spécifique est de $12 \text{ m}^2/\text{g}$. La barbotine est réalisée par la suspension des germes $NaNbO_3$, de la poudre ultrafine KNL NTS NS, des liants, des plastifiants dans un solvant organique qui est un mélange d'éthanol et de méthyléthylcétone.

Le plastifiant et le liant sont respectivement le dibuthylphtalate et le Butvar B-98. La barbotine est obtenue par broyage en jarre durant 16h, dans un tourne-jarre. La barbotine contient 80 g de poudre de KNL NTS NS et 10% massique de germes $NaNbO_3$.

- Coulage des bandes céramiques crues KNL NTS NS

Les bandes crues sont réalisées avec le banc de coulage conçu à Thales R&T. La hauteur de couteau, c'est-à-dire la distance entre la lame et le substrat, est réglable à l'aide de vis micrométriques. A la température du laboratoire (21°C), le contrôle de la vitesse ($\sim 2 \text{ mm/s}$) de défilement de la bande Mylar® et une hauteur de couteau de 200 microns permettent d'obtenir des bandes céramiques crues de 90-100 microns.

- Disques crus KNL NTS NS

La Figure 51 présente la mise en forme de disques crues par empilements et laminage des bandes coulées. La bande coulée est découpée en feuille de format A4 puis des rectangles de quelques dizaines de centimètres carrés sont découpés, empilés (nombre de 20 coupons) et pressés à 60°C sous une pression axiale de $0,2 \text{ t/cm}^2$. Des disques de diamètre 16 mm sont découpés à l'emporte-pièce dans ces rectangles pour obtenir des pastilles. Les pastilles sont ensuite pressées à 60°C sous $0,1 \text{ t/cm}^2$.

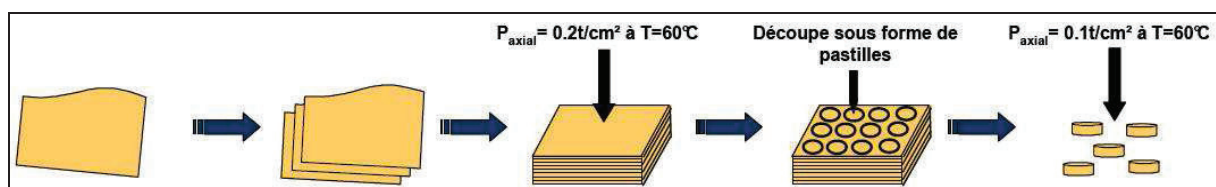


Figure 51 : Méthode de mise en forme des pastilles de KNL NTS NS crues^[5]

Des pastilles crues de diamètre 16 mm, et d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm, dont les densités sont supérieures à 50% de la densité théorique sont obtenues. Cette étape de pressage est importante car elle permet d'améliorer l'orientation des plaquettes dans la matrice céramique crue. Si la pression est trop forte, l'écrasement des plaquettes peut conduire à une désorientation des plaquettes et de la céramique densifiée^[75].

1.4 Densification des céramiques orientées de KNL NTS NS

Les disques sont placés dans une grille de platine et confinés dans un creuset en platine. La densification et la texturation des céramiques sont réalisées par une réaction à l'état solide à haute température. Le profil thermique utilisé comporte une montée lente et un palier vers 600°C pour éliminer le solvant et les matières organiques. La densification est réalisée entre 1125°C et 1140°C avec des temps de palier de 4h et 16h.

Le tableau 1 résume les densités obtenues pour les céramiques densifiées à différentes températures : les densités augmentent de 4,31 à 4,54 lorsque la température de densification passe de 1125°C à 1135°C. Les céramiques densifiées KNL NTS NS présentent une densité de 95 à 98% de la densité théorique lorsqu'elles sont densifiées durant 4h vers 1125°C-1135°C. En revanche les céramiques sont nettement moins denses lorsque la température de densification dépasse 1140°C. La densité relative est alors de 80% de la densité théorique.

Les disques présentent une importante rugosité de surface avec des points brillants révélant la présence de microcristaux. Le premier disque a été densifié à 1125°C durant 4h, puis il a été poli avec du papier abrasif. La densité calculée est de 91% de la densité théorique.

Tableau 9 : Densités des céramiques texturées

Disques	Densification	Etat de surface	Densités
1	1125°C 4h	Polie	4,24 (91%)
2	1125°C 16h	Non polie	4,31 (93%)
3	1125°C 4h	Non polie	4,54 (98%)
4	1135°C 4h	Non polie	4,42 (95%)
5	1140°C 4h	Non polie, Germes non visibles	3,75 (81%)

Le polissage engendre un arrachage des microcristaux présents à la surface des disques. La Figure 52 montre un disque dont les microcristaux ont été arrachés par polissage au papier abrasif. Sur le disque, des stries réparties de façon plus ou moins symétrique sont présentes. Lorsque l'on regarde au microscope électronique à balayage, les trous qui contenaient les

microcristaux sont nettement visibles. Dans le cas du premier disque de céramiques texturées, le polissage a créé une porosité de surface, qui diminue la densité des céramiques. La taille des microcristaux arrachés est de l'ordre de 30-50 micromètres, taille largement supérieure à celle des germes NaNbO_3 de départ (10 micromètres). Ceci indique une croissance autour des germes NaNbO_3 . La mesure de densité sur un disque non poli, densifié dans les mêmes conditions, indique une meilleure densité, de l'ordre de 98% de la densité théorique (disque 3).

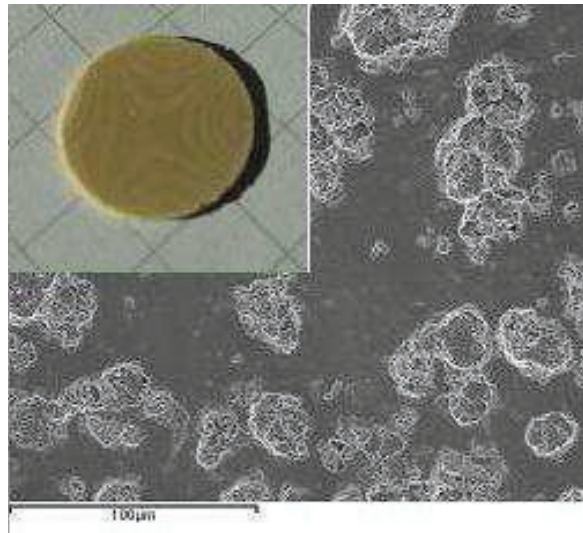


Figure 52 : En encart, photographie d'un disque poli de céramique KNL NTS NS texturée montrant les emplacements des germes arrachés en surface (stries) et à droite photographie MEB des trous causés par le polissage

L'augmentation du temps de palier conduit à une diminution de la densité. En effet, le disque 2 densifié pendant 16h, a une densité de 93% de la densité théorique.

La densité diminue également lorsque la température de densification augmente. Les disques 4 et 5 ont été densifiés respectivement à une température de 1135°C et 1140°C, leur densité est de 95% et 81% de la densité théorique, respectivement. La diminution des densités indique que la température optimale pour cette céramique est voisine de 1125°C.

La Figure 53 montre des microcristaux d'une céramique texturée densifiée à 1125°C pendant 4h. Les microcristaux sont entourés par la matrice KNL NTS NS et sont répartis de façon homogène sur la surface du disque et de manière dense. Ils sont également de taille homogène, de l'ordre de 50 micromètres. Cette observation supporte l'hypothèse de l'arrachage des microcristaux dans le cas du disque 1 lors du polissage. La taille des microcristaux indique un grossissement des germes NaNbO_3 qui sont de l'ordre de 10 micromètres avant densification.

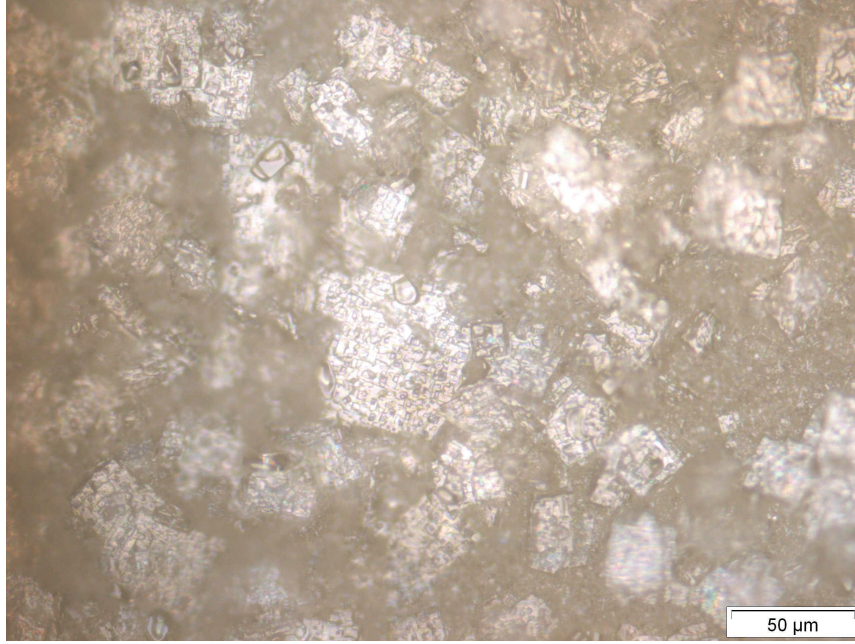


Figure 53 : Photographie en lumière polarisée au microscope optique de la surface d'un disque céramique KNL NTS NS texturé et densifié à 1125°C durant 4h (échelle 50μm)

2 Degré d'orientation de céramiques KNL NTS NS texturées

Les céramiques sont caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des céramiques, élaborées par la méthode classique (a) et par TGG (b) sont présentés sur la Figure 54. Les céramiques texturées sont orientées suivant la direction cristallographique (h00), les intensités de la famille des raies de diffraction sont augmentées suivant cette même direction, au détriment des autres raies. La méthode utilisée pour caractériser les degrés de texture des céramiques consiste à calculer le facteur de Lotgering, f ^[89].

Le facteur f est défini comme suit :

$$f = \frac{p - p_0}{1 - p_0} \quad \text{avec} \quad p = \frac{\sum A_{(h00)}}{\sum A_{(hkl)}}$$

où A est l'aire intégrée des pics de diffraction ; p est défini comme le rapport des aires des raies de la famille (h00) sur la somme totale de toutes les raies du diffractogramme et est compris entre p_0 et 1 ; p_0 est défini comme p mais pour une céramique isotrope (non orientées). On définit alors un intervalle en 2θ sur lequel les aires des raies sont mesurées à l'aide de courbes de profil Lorentzien. Le facteur de Lotgering est donc compris entre 0 pour une céramique isotrope et 1 dans le cas d'une céramique 100% texturée. Le facteur f est calculé à partir de diffractogramme, or les rayons X ont une profondeur de pénétration

inférieure à 10 μm . Par conséquent, le facteur f ne donne donc qu'une indication surfacique du degré de texturation de la céramique.

La caractérisation a été réalisée sur le disque 3 non poli, densifié à 1125°C durant 4h ayant une densité de 98% de la densité théorique. La plage en 2θ qui a été retenue est 20° - 60°. Le calcul du facteur p_0 a été fait sur une céramique classique, non texturée. La Figure 54 présente le diffractogramme RX de céramiques isotropes KNL NTS NS élaborées par la méthode conventionnelle (b), ainsi que le diffractogramme RX de céramiques texturées élaborées par la méthode TGG (c).

Le spectre des germes NaNbO_3 a été ajouté pour la discussion (a). Le spectre des céramiques isotropes (b) est caractéristique d'une pérovskite avec les trois raies principales observées vers 22° (001), 32° (101) et 45° (002).

Le diffractogramme des céramiques texturées (c) présente une augmentation de l'intensité des pics (h00) avec le dédoublement de ces pics. L'augmentation de l'intensité des pics (h00) et la diminution de l'intensité des autres raies indique une orientation des céramiques suivant l'axe (h00).

L'examen du spectre RX des germes NaNbO_3 montre une très forte intensité du pic vers 22°. Ces données révèlent la croissance autour des germes NaNbO_3 .

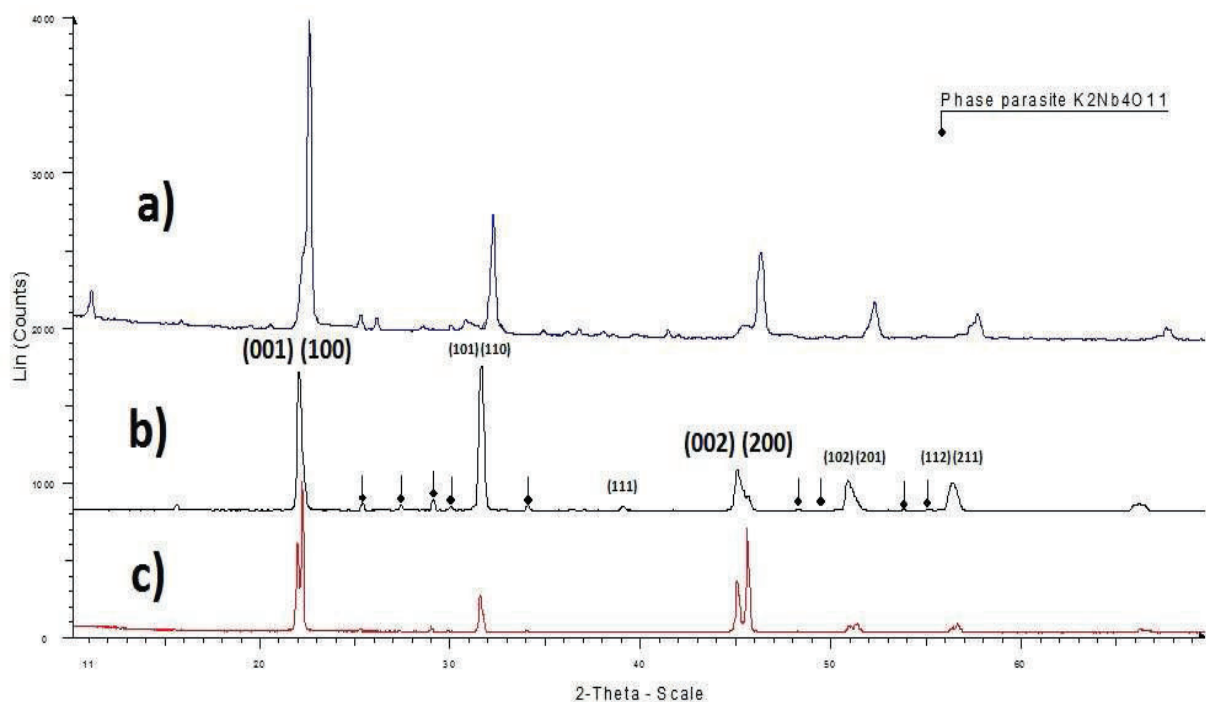


Figure 54 : Diffractogramme rayons X des germes NaNbO_3 (a), d'une céramique isotrope (b) KNL NTS NS de structure orthorhombique comparé au diffractogramme d'une céramique texturée KNL NTS NS (c) ; $\text{Cu } \alpha_1$

Le calcul du degré d'orientation est réalisé à l'aide du logiciel EVA. Les pics de la phase secondaire $K_2Nb_4O_{11}$ n'ont pas été comptabilisés. Le coefficient p_0 calculé est de 0,43.

La Figure 55 présente le détail des aires des raies $(001)_T$ et $(100)_T$. La courbe noire représente la courbe d'origine, les courbes rouges sont les courbes simulées par EVA (Lorentzien), et la courbe orange est la courbe globale simulée (somme des raies).

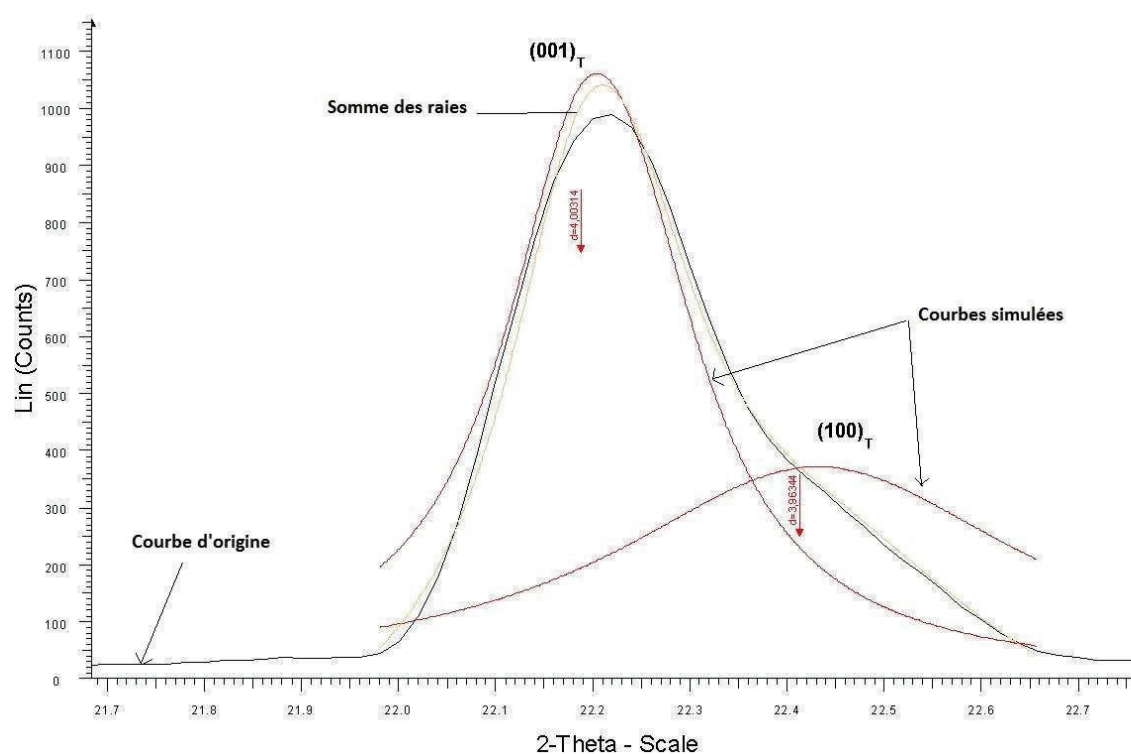


Figure 55 : Raies $(001)_T$ et $(100)_T$ d'une céramique isotrope KNL NTS NS de structure quadratique pour le calcul du facteur p_0 ; $Cu\ ka_1$

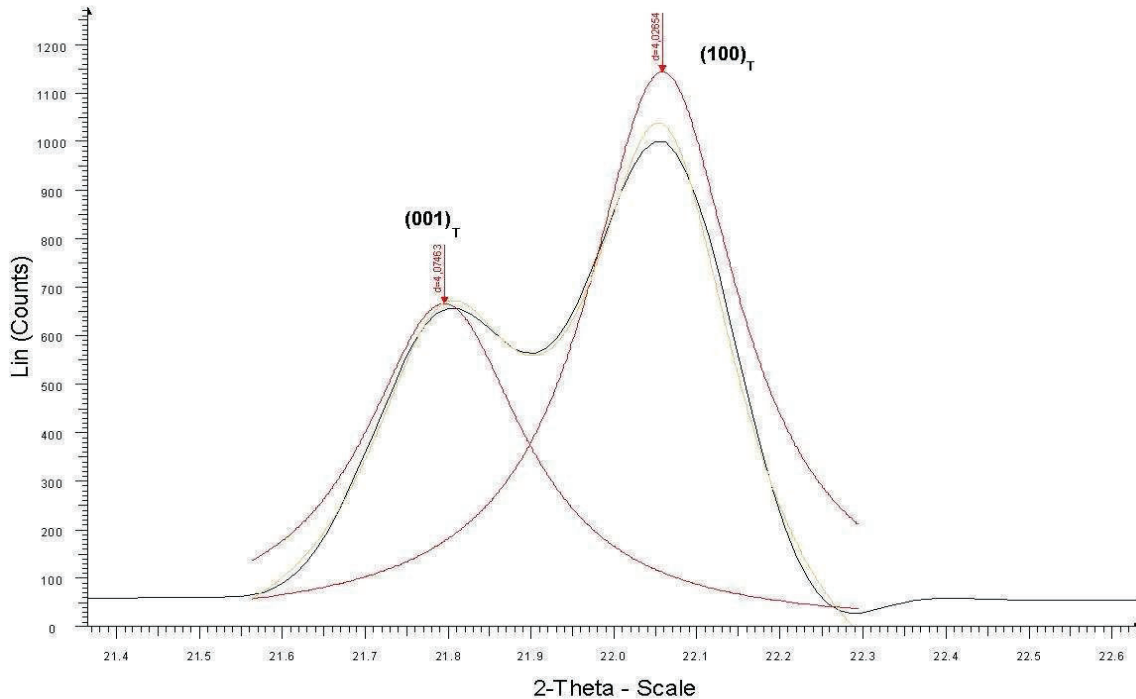


Figure 56 : Raies $(001)_T$ et $(100)_T$ d'une céramique texturée KNL NTS NS de structure quadratique pour le calcul du facteur p ; $\text{Cu } \alpha_1$

La Figure 56 représente le détail des mêmes raies $(001)_T$ et $(100)_T$ que sur la précédente figure. La raie $(100)_T$ est nettement plus intense que sur le diffractogramme de la céramique classique (Figure 55). Le facteur de Lotgering de la céramique texturée densifiée à 1125°C durant 4h est de l'ordre de 0,6 soit une texturation de 60%. Saito et al. a obtenu un degré d'orientation de 91%^[54], pour le même composé.

3 Propriétés électromécaniques de KNL NTS NS texturées

3.1 Cycle d'hystérésis

La Figure 57 montre le cycle d'hystérésis d'une céramique classique comparé au cycle d'hystérésis d'une céramique texturée à 60%. Les deux cycles ont été réalisés dans les mêmes conditions, à savoir une température de 25°C, un champ électrique de 2,5 kV/mm, dans un bain d'huile silicone, à une fréquence de 0,15 Hz. *Un des cycles est légèrement asymétrique : ceci est dû au montage expérimental.*

Dans le cas d'une céramique classique, le champ coercitif E_C est d'environ 600 V/mm contre deux fois plus, soit 1200 V/mm pour la céramique texturée. Cela signifie que la céramique texturée est plus « dure » que la céramique isotrope. La tension à appliquer pour orienter les domaines à la céramique texturée doit être plus importante que la tension à appliquer à une céramique isotrope KNL NTS NS. Ceci est probablement dû à l'interface « matrice-germes »

de la céramique texturée. A noter également que la polarisation rémanente de la céramique texturée est plus élevée que la polarisation rémanente de la céramique isotrope : $0,1 \text{ C/m}^2$ contre $0,075 \text{ C/m}^2$, respectivement.

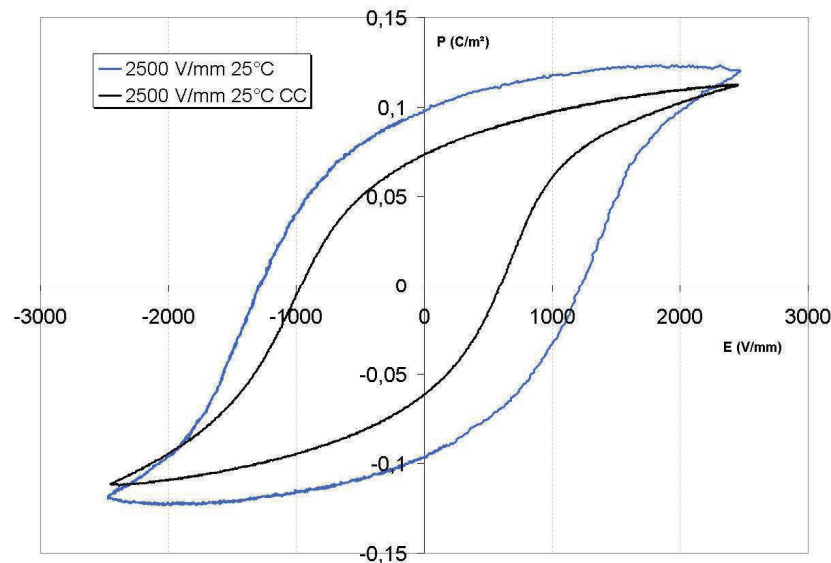


Figure 57 : Cycles d'hystérésis d'une céramique KNL NTS NS texturée et d'une céramique KNL NTS NS isotrope (CC = céramique classique) à 2,5 kV/mm - 25°C; $F = 0,15 \text{ Hz}$

3.2 Propriétés électromécaniques

Les différents disques de céramiques texturées KNL NTS NS étudiés ont été polarisés par « *field cooling* » 2,5 kV/mm en partant d'une température de 180°C. Il n'a pas été possible de polariser le disque 5 ($d=81\% d_{th}$).

Le Tableau 10 résume les constantes mesurées à 0,5 VRMS des céramiques texturées et d'une céramique isotrope densifiée à 1125°C durant 16h et polarisée par le même procédé. Avec la méthode standard (à faible niveau), les performances des céramiques texturées ne sont pas améliorées de manière significative. La céramique texturée présente des constantes équivalentes aux céramiques isotropes avec une plus faible constante diélectrique. Ces données sont en accord avec les résultats des céramiques texturées PMN-PT^[5,25].

Les pertes diélectriques des céramiques texturées sont légèrement plus élevées que les pertes diélectriques de la céramique isotrope, 3,5% contre 3% respectivement.

Le coefficient de couplage électromécanique k_p des céramiques texturées est globalement inférieur au k_p de la céramique isotrope.

Enfin, la constante de charge d_{33} des céramiques texturées, mesurée par la méthode de Berlincourt, est équivalente à celle d'une céramique isotrope, soit environ 170 pC/N.

Tableau 10 : Propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques KNL NTS NS texturées comparées à une céramique isotrope KNL NTS NS

Disques	ϵ' à 1 kHz	$\text{tg } \delta$ (%) à 1kHz $\pm$ 0,98	k_p (%)	d_{33} Berlincourt (pC/N)	Densités (%) d_{th}
1	941	3,5	28	160	91
2	923	3,5	30	160	93
3	976	3,6	30	170	98
4	953	6	20	120	95
5*	-	-	-	-	81
Céramique isotrope	1175	2,85	36	160	98

*La pastille 5 n'a pu être polarisée : claquage électrique à moins de 1 kV/mm

4 Conclusions et perspectives

L'étude des propriétés électromécaniques et piézoélectriques des céramiques $(K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$ a montré dans le chapitre 2 des coefficients piézoélectriques encourageants, ce composé est une alternative à des composés à base de plomb.

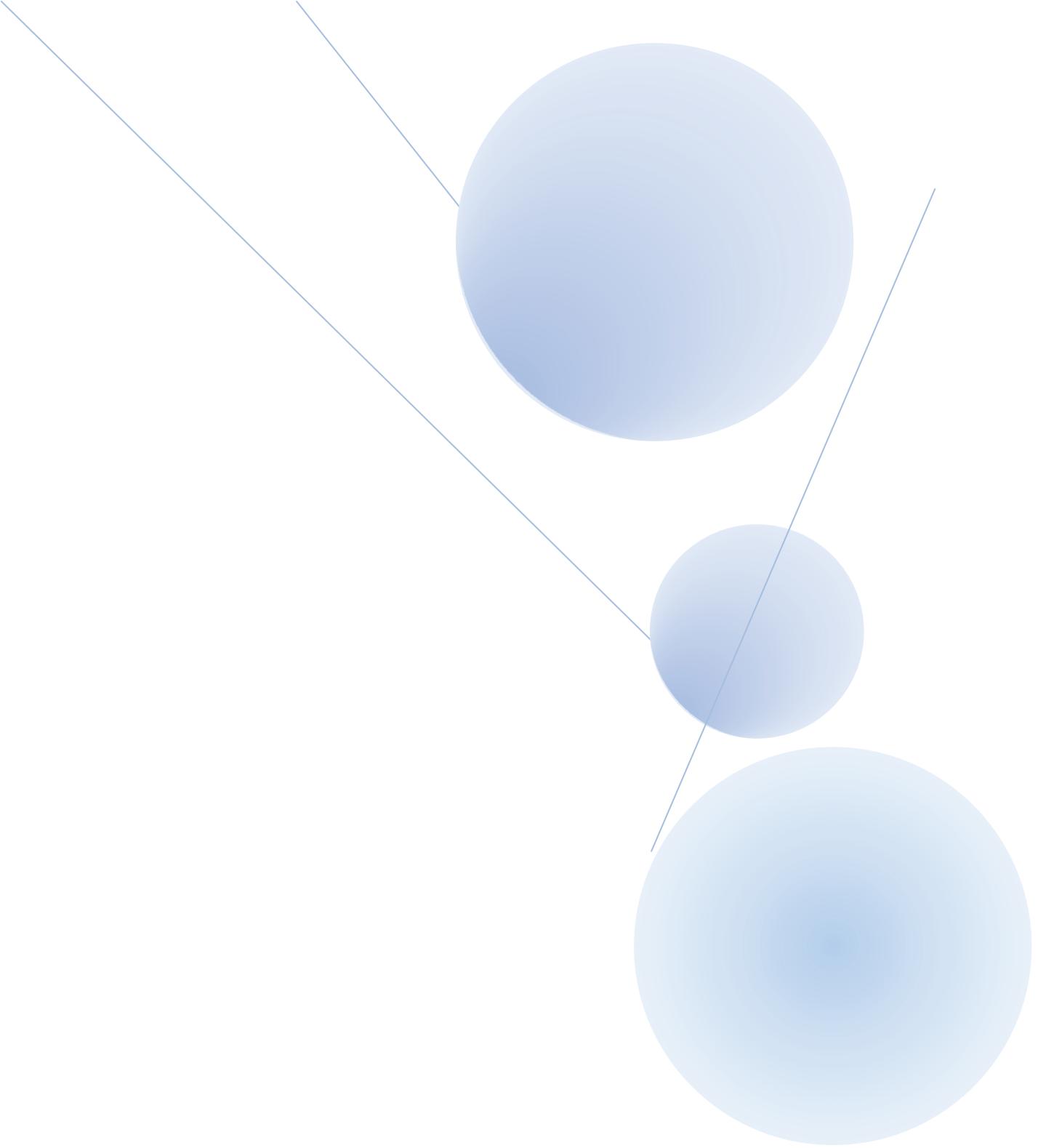
Ce travail a présenté les premiers résultats concernant des céramiques texturées KNL NTS non stœchiométriques par la méthode de croissance interfaciale. Les poudres de KNL NTS NS ont été obtenues en synthèse par voie solide.

Les germes monocristallins ont été synthétisés par la méthode de flux. Des monocristaux de $NaNbO_3$ de dimensions 10 μm en moyenne et de géométrie parallélépipédique ont été obtenus.

Les germes ont pu être orientés par la méthode du coulage en bande au sein d'une matrice de poudre ultrafine de $(K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$. Une formulation à base de méthyléthylecétone (Mek) permet d'obtenir des bandes de céramiques homogènes et sans défauts. L'orientation des germes est réalisée dans les bandes, suivant l'épaisseur. L'axe perpendiculaire à la surface des bandes est parallèle à l'axe (100), dans le plan l'orientation est aléatoire. Des empilements de disques d'environ 100 μm ont pu être réalisés par pressage à chaud. Cette étape de pressage est cruciale afin de conserver l'orientation des germes dans l'empilement des bandes.

Enfin, des traitements thermiques avec différentes conditions ont été réalisés afin de texturer les céramiques KNL NTS NS. Le traitement thermique sous un environnement confiné a permis d'obtenir des céramiques texturées denses (98% de la densité théorique) avec un facteur de Lotgering de l'ordre de 0,6.

Le coefficient électromécanique k_p des céramiques texturées est inférieur au coefficient k_p des céramiques isotropes. Le coefficient piézoélectrique d_{33} est équivalent. Les premières céramiques texturées KNL NTS NS non-stoechiométriques réalisées par densification conventionnelle à Thales R&T ne présentent qu'une texturation de 60% comparée à la quasi complète texturation (91%) obtenue pour KNL NTS stoechiométrique par Saito et al.^[54]. Une densification sous charge avec des ajouts de phase liquide devrait pouvoir augmenter l'orientation des céramiques KNL NTS NS.



Chapitre 4
Matériaux
piézoélectriques pour
actionneurs spatiaux

1	PREPARATION DES CERAMIQUES ET MONOCRISTAUX PMN-PT	111
1.1	SYNTHESE ET PREPARATION DES CERAMIQUES PMN-PT	112
1.2	TEMPERATURES DE CURIE	114
1.3	PREPARATION DES MONOCRISTAUX	115
1.4	PREPARATION DES MESURES - ECHANTILLONNAGE	116
1.5	MONTAGE EXPERIMENTAL BASSE TEMPERATURE	117
2	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES : CAS DES CERAMIQUES	118
2.1	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ϵ_{33}^T	120
2.2	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE k_{31}	120
2.3	DEPENDANCE THERMIQUE DU COEFFICIENT PIEZOELECTRIQUE d_{31}	122
2.4	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA COMPLIANCE ELASTIQUE s_{11}^E	123
2.5	PERTES DIELECTRIQUES	124
3	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES A BASSE TEMPERATURE : CAS DES MONOCRISTAUX.....	126
3.1	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE	126
3.2	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE k_{31}	128
3.3	DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE CHARGE d_{31}	128
4	SYNTHESE DES PROPRIETES BASSE TEMPERATURE DES CERAMIQUES ET MONOCRISTAUX PMN-PT	130
5	COMPORTEMENT A TRES BASSE TEMPERATURE.....	130
6	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	134

FIGURE 58 : DEPENDANCE THERMIQUE DU COEFFICIENT DE CHARGE D_{31} POUR TROIS TYPES DE PZT DE 570 K A 120 K ^[91]	110
FIGURE 59 : DIFFRACTOGRAMME RX D'UNE CERAMIQUE DENSIFIEE DE PMN-38PT A STRUCTURE QUADRATIQUE, CU KA1.....	113
FIGURE 60 : PHOTOGRAPHIE MEB D'UNE CERAMIQUE DE PMN-38PT (20 kV)	114
FIGURE 61 : EVOLUTION THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE DE CERAMIQUES PMN-25PT, PMN-34,5PT, PMN-38PT ET PMN-42PT ENTRE 600 K ET 250 K	115
FIGURE 62 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MONOCRISTAL PARALLELEPIPEDIQUE DONT LA DIRECTION DE PROPAGATION EST [110] ET LA DIRECTION DE POLARISATION EST [001], DECOUPE DANS UN MONOCRISTAL DE FORME CARREE.	116
FIGURE 63 : SPECTRES DE RESONANCE, EN FREQUENCE, DE CERAMIQUES (A) PMN-25PT, (B) PMN-34,5PT (Mn), (C) PMN-38PT, (D) PMN-42PT, (E) D'UN PZT DOUX ET (F) D'UN PZT DUR, A L'AMBIANTE	119
FIGURE 64 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE POUR LES CERAMIQUES PMN-25PT, PMN-34.5PT(Mn), PMN-38PT, PMN-42PT ET POUR PZT TLZ1 (PZT DUR) ET TLZ6 (PZT DOUX) DE 300 K A 10 K	121
FIGURE 65 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE K_{31} POUR LES CERAMIQUES DE PMN-PT ET DE PZT DE 300 K A 10 K.	121
FIGURE 66 : DEPENDANCE THERMIQUE DU D_{31} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LES CERAMIQUES PMN-PT ET PZT ETUDIEES DE 300 K A 10 K.....	123
FIGURE 67 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA COMPLIANCE ELASTIQUE S_{11}^E CALCULEE A LA RESONANCE DE 300 K A 10 K POUR LES PMN-PT ET PZT ETUDIES	124
FIGURE 68 : DEPENDANCE THERMIQUE DES PERTES DIELECTRIQUES $TG \Delta$ CALCULEES A 1 KHz DE 300 K A 10 K POUR LES CERAMIQUES DE PMN-PT ET PZT ETUDIEES.....	125
FIGURE 69 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE REELLE ϵ' DES MONOCRISTAUX PMN-28PT ET PMN-38PT DE 300 K A 10 K.....	127
FIGURE 70 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE COMPLEXE ϵ'' DES MONOCRISTAUX PMN-28PT ET PMN-38PT DE 300 K A 10 K	127
FIGURE 71 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE COUPLAGE K_{31} DES MONOCRISTAUX PMN-28PT ET PMN-38PT ET DES CERAMIQUES PMN-25PT ET PMN-38PT, DE 300 K A 10 K	129
FIGURE 72 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DE CHARGE D_{31} DES MONOCRISTAUX PMN-28PT ET PMN-38PT ET DES CERAMIQUES PMN-25PT ET PMN-38PT, DE 300 K A 10 K.....	129
FIGURE 73 : CHALEUR SPECIFIQUE D'UN CRISTAL MGO EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	131
FIGURE 74 : CONSTANCE DIELECTRIQUE COMPLEXE D'UN MONOCRISTAL $BaTiO_3$ SUIVANT LA DIRECTION [001].	133
FIGURE 75 : DEPENDANCE THERMIQUE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE COMPLEXE D'UNE CERAMIQUE KNL-NTS DE 300 K A 10 K	134

La science de l'observation de la Terre qui nécessite la détection d'objets de plus en plus lointains, implique la mise à disposition d'équipements d'observation de plus en plus évolués. Ces objets sont d'une plus petite dimension angulaire, et d'une plus faible luminosité. De plus à cause du décalage vers les grandes longueurs d'ondes ou « redshift » ces objets paraissent de plus en plus froids (longueurs d'ondes basses). Afin d'obtenir une image de bonne qualité, il est nécessaire de créer des instruments d'observation de plus en plus grands pour obtenir une bonne luminosité (surface collectrice de photons) et une bonne résolution (limitée par la diffraction à l'entrée de l'instrument). Pour de grandes dimensions, il est de plus en plus difficile de réaliser les instruments de manière classique ; cela devient très lourd (coûteux à placer en orbite) et difficile à faire rentrer sous la coiffe d'une fusée. La solution est de réaliser des instruments déployables qu'il faut alors régler et corriger en orbite à des précisions de l'ordre du micron. C'est l'optique adaptative.

Une autre solution qui permet d'obtenir de bonnes images, est d'avoir un instrument sous refroidissement. Cela permet non seulement de réduire le niveau de bruit électronique du capteur mais surtout le rayonnement propre de l'instrument. L'instrument peut être refroidi de manière « active » ou par évaporation d'un fluide (par exemple le télescope « ISO », réalisé par Thales Alenia Space). Dans l'idéal et le plus pratique est de placer l'instrument en orbite autour du point de Lagrange L2. Il suffit alors d'occulter le soleil, la terre et la lune avec un pare-soleil et le satellite n'est plus exposé qu'à très peu de rayonnement, il se refroidit alors considérablement avec une température d'équilibre autour de 50 K. Il est fréquemment utilisé un refroidissement actif pour descendre à des températures de l'ordre de 3K, et occasionnellement encore plus bas (100 mK sur Planck par exemple). Cette situation est idéale ; de plus le satellite sera soumis à très peu de perturbations orbitales à cet endroit et peut rester focalisé durant de très longues périodes sur un objet pour collecter une image lumineuse. Pour des besoins en température encore plus bas on peut combiner position en L2 et refroidissement actif.

La combinaison des deux besoins, optique adaptative et instrument froid, amène à devoir étudier la question des actionneurs de précision pouvant fonctionner à des températures cryogéniques.

Ce travail vise à la réalisation de nouveaux matériaux électro-actifs (dans notre cas piézoélectriques) efficaces aux températures cryogéniques (150 K – 10 K).

Les céramiques piézoélectriques se retrouvent aujourd'hui dans beaucoup d'appareils de mesure. Depuis des dizaines d'années le composé utilisé pour remplir ce rôle de céramique

piézo-active dans les appareils de mesure est le PZT ou $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti})\text{O}_3$. Notamment grâce à ces très bonnes propriétés piézoélectriques, à la température ambiante.

Malgré de très bonnes propriétés piézoélectriques à l'ambiante, le PZT n'est pas un bon candidat pour intégrer des applications fonctionnant à basse température. La Figure 58 montre la constante piézoélectrique en mode transverse (d_{31}) de trois types de PZT. Le PZT-4 qui est un PZT « dur » (avec une température de Curie T_C de 330°C), le PZT-5A qui est un PZT « doux » ($T_C \sim 350^\circ\text{C}$) et le PZT-5H également un PZT « doux » ($T_C \sim 235^\circ\text{C}$). Le coefficient piézoélectrique d_{31} du PZT-5H, varie de 500 pm/V à 100 pm/V avec un maximum à 150°C (ou 423 K). Le coefficient piézoélectrique d_{31} du PZT-5A varie de 300 à 100 pm/V et le coefficient piézoélectrique d_{31} du PZT-4 de 150 à 90 pm/V. La Figure 58 montre globalement que les performances de ces trois PZT se dégradent lorsque la température décroît.

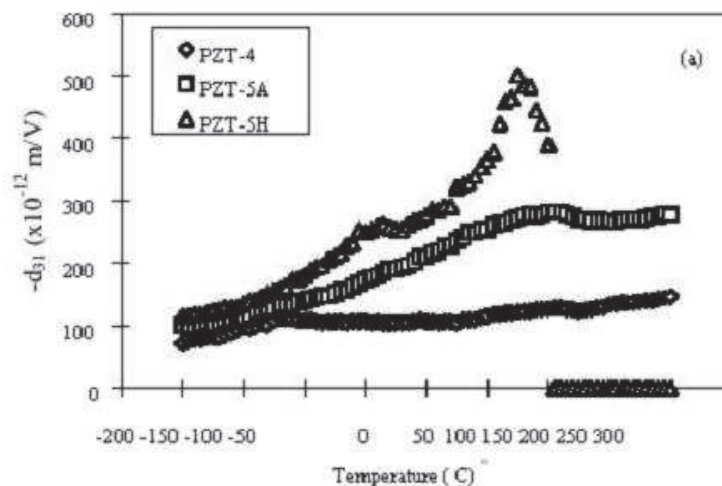


Figure 58 : Dépendance thermique du coefficient de charge d_{31} pour trois types de PZT de 570 K à 120 K^[91]

D'autres types de matériaux actifs existent. Les cryo-magnétostricteurs sont trop onéreux en terme de fabrication. Ils sont également sujets aux perturbations magnétiques provoquées dans les circuits électriques les entourant, et par le champ magnétique terrestre. Les matériaux électrostrictifs nécessitent d'être sous tension continue pour être actif, ce qui inclut l'embarquement d'une batterie et d'un système électronique supplémentaire.

Les matériaux piézoélectriques semblent être les mieux adaptés à ces besoins. Notamment, les matériaux à structure pérovskite relaxeurs qui sont sujets à une attention particulière depuis la découverte du PMN-PT, correspondant à une solution-solide entre un relaxeur ($\text{PbMn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ou PMN) et un ferroélectrique (PbTiO_3 ou PT). Le diagramme de phase de cette solution-solide PMN-PT montre une zone morphotropique (notée MPB pour Morphotropic Phase Boundary) dans la quelle les propriétés piézoélectriques sont améliorées^[25].

L'objectif de ce travail est d'explorer des composés à structure pérovskite capables d'avoir à la fois une constante piézoélectrique d_{31} peu dépendante de la température et un fort d_{31} , supérieur ou égal à la constante piézoélectrique des PZT, à basse température. On cherche également une bonne stabilité thermique des propriétés dans une large gamme de température. Pour cela, la solution solide PMN-PT a été choisie et étudiée sous forme de céramiques classiques et sous forme de monocristaux. Sa température de Curie varie de 480 K à 270 K, ce qui en fait un candidat intéressant à un fonctionnement à basses températures.

1 Préparation des céramiques et monocristaux PMN-PT

Pour ce travail, plusieurs compositions de céramiques PMN-PT ont été élaborées :

- 1- PMN-25PT dont la température de Curie est de 380 K ($\sim 107^\circ\text{C}$) qui a une structure rhomboédrique à l'ambiante,
- 2- PMN-34,5PT dopé Mn, présentant des propriétés piézoélectriques optimisées, dont le point de Curie de 440 K ($\sim 167^\circ\text{C}$) est situé dans la zone morphotropique à la température ambiante,
- 3- PMN-38PT avec une température de Curie de 460 K ($\sim 187^\circ\text{C}$) qui est à la frontière entre la zone morphotropique et la phase quadratique à la température ambiante,
- 4- PMN-42PT, $T_C = 475$ K ($\sim 202^\circ\text{C}$) avec une structure quadratique à la température ambiante.

PMN-38PT et PMN-42PT ont des températures de Curie plus élevées que PMN-25PT et PMN-34,5PT. D'après le diagramme de phase du PMN-PT^[19], PMN-38PT et PMN-42PT devraient donc être moins dépendants thermiquement à basse température mais devraient avoir des coefficients piézoélectriques plus faibles que les autres compositions, sauf transitions de phases vers les basses températures, qui pourraient modifier les valeurs et la dépendance thermique.

Des monocristaux ont également été étudiés dans le but de s'affranchir des contraintes liées aux céramiques. En effet, dans le cas des monocristaux la direction de polarisation et la direction de propagation de l'onde acoustique peuvent être optimisés alors que dans une céramique les valeurs des coefficients électromécaniques et piézoélectriques sont moyennées sur toutes les orientations possibles des grains (cristallites).

Un monocristal coupé et polarisé suivant les directions optimisées, permet d'avoir de plus forts coefficients électromécaniques et piézoélectriques. Nous avons choisi les monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT polarisés suivant [001].

1.1 Synthèse et préparation des céramiques PMN-PT

Toutes ces compositions de PMN-PT ont été élaborées sous forme de céramiques. Ces céramiques ont été synthétisées en deux étapes par procédé classique de mélange d'oxyde et de synthèse de Colombite MgNb_2O_6 . La difficulté de synthèse des céramiques PMN-PT est d'obtenir une phase pure. La présence de phases secondaires appelées « pyrochlores » provient de la forte réactivité de Nb_2O_5 et de PbO qui ensemble forment deux types de « pyrochlore » : une phase cubique $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ et une phase rhomboédrique $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ^[92]. La formation de la phase Colombite lors de la calcination permet d'éviter la formation de phases secondaires.

Les oxydes de plomb et de titane, ainsi que la Colombite sont mélangés et broyés dans l'eau par attrition. La Colombite est une poudre commerciale (Starck HCST) contenant 6% d'excès de MgO . Les poudres de PbO , Nb_2O_5 , TiO_2 et MgNb_2O_6 sont calcinées à 800°C sous oxygène durant 4h. La mise en forme des céramiques est réalisée par pressage axial à une pression de $1,5 \text{ t/cm}^2$. Des céramiques (sous forme de disques) crues de diamètre 16 mm et d'épaisseur supérieure à 1 mm sont obtenues. La densification des céramiques a été réalisée à 1140°C durant 4h et sous oxygène. La diffraction des rayons X permet de caractériser et d'identifier la phase et la structure des céramiques. La Figure 59 présente le diffractogramme d'une céramique PMN-38PT densifiée. Les raies caractéristiques de la phase pérovskite sont présentes. Toutes les céramiques PMN-PT synthétisées sont exemptes de phases secondaires. La céramique PMN-38PT est de structure quadratique $P4\text{mm}$. La phase a été identifiée avec la PDF Card 01-076-9082 (Tetragonal $P4\text{mm}$).

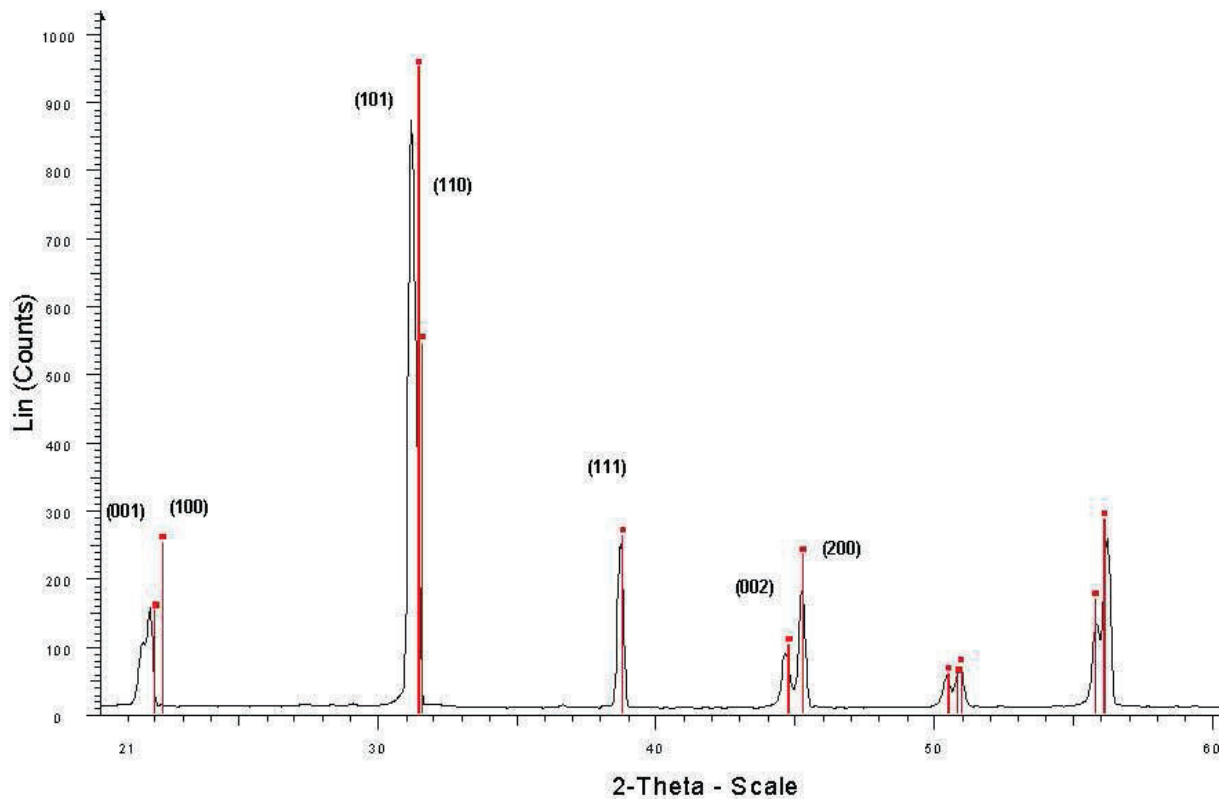


Figure 59 : Diffractogramme RX d'une céramique densifiée de PMN-38PT à structure quadratique, Cu ka1.

La microstructure des céramiques a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Les échantillons sont polis optiquement puis les grains sont révélés par traitement thermique. Le traitement thermique a été effectué avec une vitesse de montée en température de 700°C/h jusqu'à 1000°C durant 30 minutes. Ensuite les échantillons sont refroidis à l'air (trempe). Cette méthode permet de bien révéler les joints de grains. La Figure 60 présente la photographie au microscope électronique à balayage d'une céramique PMN-38PT. Les grains sont de taille micrométrique et sont homogènes. Ils ont une forme légèrement arrondis. Il semble ne pas y avoir de porosité, ce qui est cohérent avec des densités de l'ordre de 99% de la densité théorique.

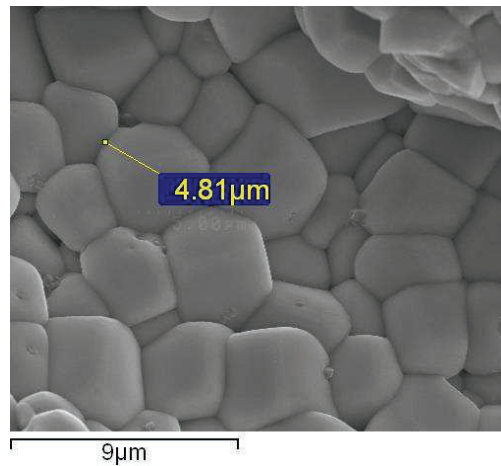


Figure 60 : Photographie MEB d'une céramique de PMN-38PT (20 kV)

Les densités des céramiques sont mesurées par deux méthodes complémentaires. La méthode de mesure hydrostatique et la mesure des dimensions des échantillons. La mesure hydrostatique renseigne sur la densité sans prendre en compte la porosité interne. La densité par mesure des dimensions renseigne sur la densité ouverte et fermée. Les deux types de mesure montrent des densités relatives avoisinant les 99% avec un écart relatif entre les deux méthodes de l'ordre de 2%.

1.2 Températures de Curie

Les mesures de constantes diélectriques en fonction de la température ont permises dans un premier temps de déterminer les températures de dépolarisation des matériaux. La Figure 61 montre l'évolution de la constante diélectrique en fonction de la température (proche de la transition de phase paraélectrique-ferroélectrique des PMN-PT étudiés). La température correspondant au maximum de la permittivité est appelée T_{MAX} . Cette valeur est légèrement différente de la température de Curie T_C .

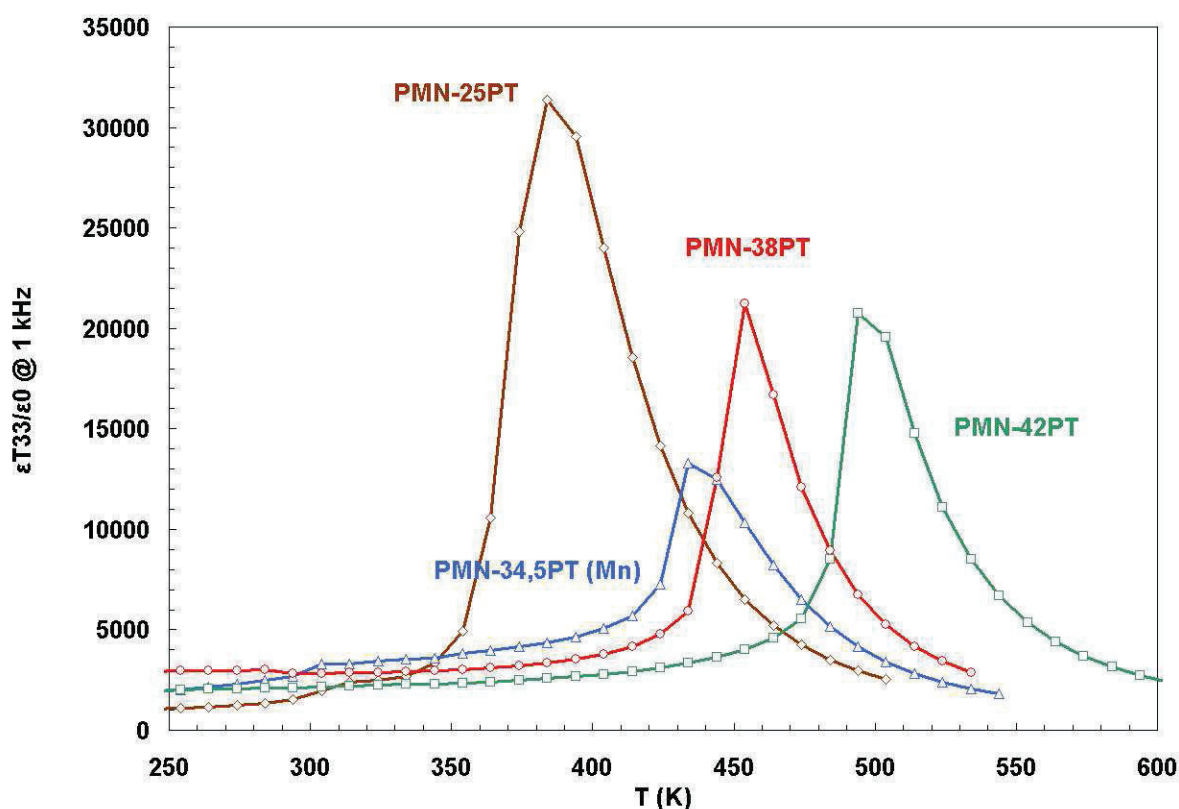


Figure 61 : Evolution thermique de la permittivité diélectrique de céramiques PMN-25PT, PMN-34,5PT, PMN-38PT et PMN-42PT entre 600 K et 250 K

Le Tableau 11 indique les valeurs de T_{MAX} mesurées pour les composées PMN-PT et PZT étudiés. Les températures auxquelles la permittivité est maximale sont visibles également sur la Figure 61. L'augmentation de T_{MAX} avec le pourcentage de PT croissant est cohérent avec la loi de Végard dans le cas de solutions solide entre PMN ($T_c = 273$ K) et PT ($T_c = 760$ K).

Tableau 11 : Valeurs de la température T_{MAX} des céramiques PMN-PT et PZT étudiés

Matériaux	T_{MAX} (°C)
PMN	0 (273 K)
PT	487 (760 K)
PMN-25PT	111 (384 K)
PMN-34,5PT (Mn)	161 (434 K)
PMN-38PT	181 (454 K)
PMN-42PT	221 (494 K)
PZT doux (TLZ6)	200 (473 K)
PZT dur (TLZ1)	320 (593 K)

1.3 Préparation des monocristaux

Les monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT sont commercialisés par MTI Corporation. Le monocristal PMN-28PT a été choisit car il se situe à la limite de la zone morphotropique, il devrait avoir un comportement entre le PMN-34,5PT et le PMN-25PT. Les monocristaux sont

polarisés suivant la direction $[001]$ et la direction des ondes acoustiques transversales est choisie parallèle à $[110]$. Pour la suite la notation est la suivante : PMN-28PT $[001]/[110]$ et PMN-38PT $[001]/[110]$ (Figure 62).

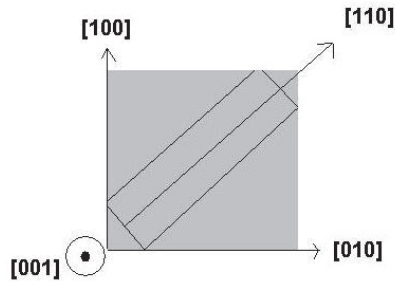


Figure 62 : Représentation schématique d'un monocristal parallélépipédique dont la direction de propagation est $[110]$ et la direction de polarisation est $[001]$, découpé dans un monocristal de forme carrée.

1.4 Préparation des mesures - échantillonnage

Le composé PMN-PT est synthétisé en vue d'utilisation comme les actionneurs piézoélectriques dans lesquels le mode de déformation sollicité est le **mode transverse**. Ce mode de vibration nécessite des géométries d'échantillons précises, selon les standards en vigueur^[93] ; les modes de résonance sont alors découplés en fréquence.

Le mode transverse correspond à la vibration dont la propagation de l'onde acoustique dans le matériau est orthogonale à la direction de polarisation. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons en forme de parallélépipède.

En annexe C est présenté un tableau qui résume les cinq modes de vibration piézoélectrique : le mode longitudinal ou barreau, le mode transverse ou latéral, le mode radial ou planaire, le mode épaisseur, et enfin le mode cisaillement. Dans ce travail, le mode transverse (ou latéral) a été étudié. Les échantillons sont découpés, à partir d'un disque de céramique, à l'aide d'une scie à fil (type WS-22B) et d'un fil de diamètre 25 μm , en Tungstène. Les échantillons sont ensuite polis manuellement à l'aide de papiers abrasifs P1200 (taille de grain de 15 μm) et P2400 (taille de grain de 10 μm), puis nettoyés aux ultrasons dans l'acétone pour supprimer toute trace de pollution qui pourrait empêcher les électrodes d'argent d'adhérer aux faces. Les échantillons ont une longueur moyenne de 8 mm et une largeur et épaisseur moyenne de 1 mm. Les électrodes sont à base de laque d'argent et sont déposées sur les faces à l'aide d'un pinceau, puis les échantillons subissent un premier traitement thermique à l'étuve à 100°C pendant 10 minutes. Ensuite, les électrodes subissent un second traitement thermique à 500°C pendant 10 minutes. Une température plus élevée favoriserait la diffusion de l'argent dans les céramiques.

Les échantillons sont polarisés par la méthode « *Field Cooling* ». Les céramiques PMN-25PT, PMN-34,5PT (Mn), PMN-38PT, PMN-42PT, synthétisées sont ainsi polarisées et les coefficients piézoélectriques sont mesurés par la méthode de résonance électromécanique.

Afin de comparer avec un matériau connu, ces mêmes mesures ont été réalisées sur deux types de PZT céramiques : un PZT « doux » (noté TLZ6) et un PZT « dur » (noté TLZ1).

1.5 Montage expérimental basse température

Les différentes céramiques et monocristaux PMN-PT cités en amont ont été étudiés afin d'évaluer la dépendance thermique des coefficients piézoélectriques d_{31} entre 300 K à 10 K. Un montage expérimental permettant de descendre en température jusqu'à 10 K a été réalisé à l'Ecole Centrale Paris, laboratoire SPMS.

L'échantillon est placé sur une canne de cryostat munie de deux électrodes de contact dont une électrode de platine de 1 mm de diamètre (en forme de bille). Le contact avec les électrodes d'argent des céramiques est assuré par un système mécanique. Pour éviter les contraintes sur les échantillons, la force exercée par les contacts est réduite à son minimum.

La température est contrôlée par une sonde de résistance placée à coté de l'échantillon. La canne est introduite dans le cryostat double parois, préalablement rempli d'azote liquide, puis d'hélium. Une pompe turbomoléculaire est reliée au cryostat, ainsi qu'un régulateur Eurotherm pour contrôler respectivement le vide et la température. Un multimètre Keithley est relié à la sonde résistance du cryostat, il sert à l'affichage de la température. L'analyseur d'impédance (Agilent 4294A 40Hz – 110 MHz) est contrôlé par le logiciel Labview. Le déclenchement de la mesure se fait lorsque la sonde atteint la température désirée. La vitesse de descente et de montée en température est fixée à 2 K/minute, avec un pas de 10 K ou 5 K en fonction de la résolution désirée.

Les mesures de température de Curie à haute température (au-delà de 300 K), sont réalisées à l'aide d'un four de très petite taille, en lieu et place du cryostat hélium.

Toutes les mesures ont été réalisées sur plusieurs échantillons de plusieurs compositions de PMN-PT et PZT, afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les mesures sont reproductibles avec une incertitude de $\pm 0,98\%$ sur l'impédance et $\pm 0,56^\circ$ sur la phase. Pour des raisons de clarté, seuls les résultats d'un échantillon par composition sont présentés.

2 Propriétés électromécaniques : cas des céramiques

Afin d'obtenir les paramètres piézoélectriques et électromécaniques des échantillons, la première mesure est la mesure du module de l'impédance « $|Z|$ » et de la phase « Thêta ». La Figure 63 présente six spectres de résonance (Log Z en fonction de la fréquence). La courbe d'impédance renseigne sur la fréquence de résonance « f_s » et sur la fréquence d'antirésonance « f_p ». La mesure de la phase « Thêta » renseigne sur les pertes diélectriques et les pertes mécaniques du matériau.

Le principe de la mesure est le suivant : le logiciel informatique Labview enregistre les données récoltées avec l'analyseur d'impédance, et les converties en fichiers exploitables informatiquement, pour chaque pas de température de 300 K à 10 K. Ensuite, les valeurs nécessaires aux calculs sont notées (valeur de « Thêta » à 1 kHz, la fréquence de résonance « f_s », la fréquence d'antirésonance « f_p », et la valeur de l'impédance à 1 kHz, selon les normes CENELEC et ANSI/IEEE^[94]) et les constantes piézoélectriques et électromécaniques sont calculées en fonction du mode de résonance avec les formules mathématiques appropriées et indiquées en Annexe C et D.

La première remarque notable sur la Figure 63 est que la résonance n'a pas lieu à la même fréquence pour tous les PMN-PT et PZT. La vitesse de propagation du son est différente selon les compositions. Ceci est dû au pourcentage de titane dans les PMN-PT qui est différents et à la nature des PZT : « doux » ou « dur ».

On remarque que la courbe de phase n'atteint jamais $+90^\circ$. Au maximum de la courbe « Thêta », une valeur inférieure à $+90^\circ$ est due au fait que le matériau présente des pertes mécaniques. La Figure 63 montre que les céramiques PMN-PT ont des pertes mécaniques plus élevées que les PZT. En revanche, hors résonance les PMN-PT et PZT étudiés ont des courbes de phases proches de -90° . Cela signifie que les pertes diélectriques sont faibles. Les pertes diélectriques (notées $\text{tg } \delta$ et calculées à partir de la phase « Thêta » relevée à 1 kHz) sont identiques pour les PMN-PT et pour les PZT.

Les PZT ont une meilleure résonance (plus grand Δf) à l'ambiante que les PMN-PT. C'est ce que nous disions dans le premier chapitre : le PZT est reconnu pour ses excellentes propriétés à la température ambiante. Le seul PMN-PT qui égal à l'ambiante les propriétés des PZT, est le PMN-34.5PT dopé Mn, qui se situe dans la zone morphotropique du diagramme de phase du PMN-PT.

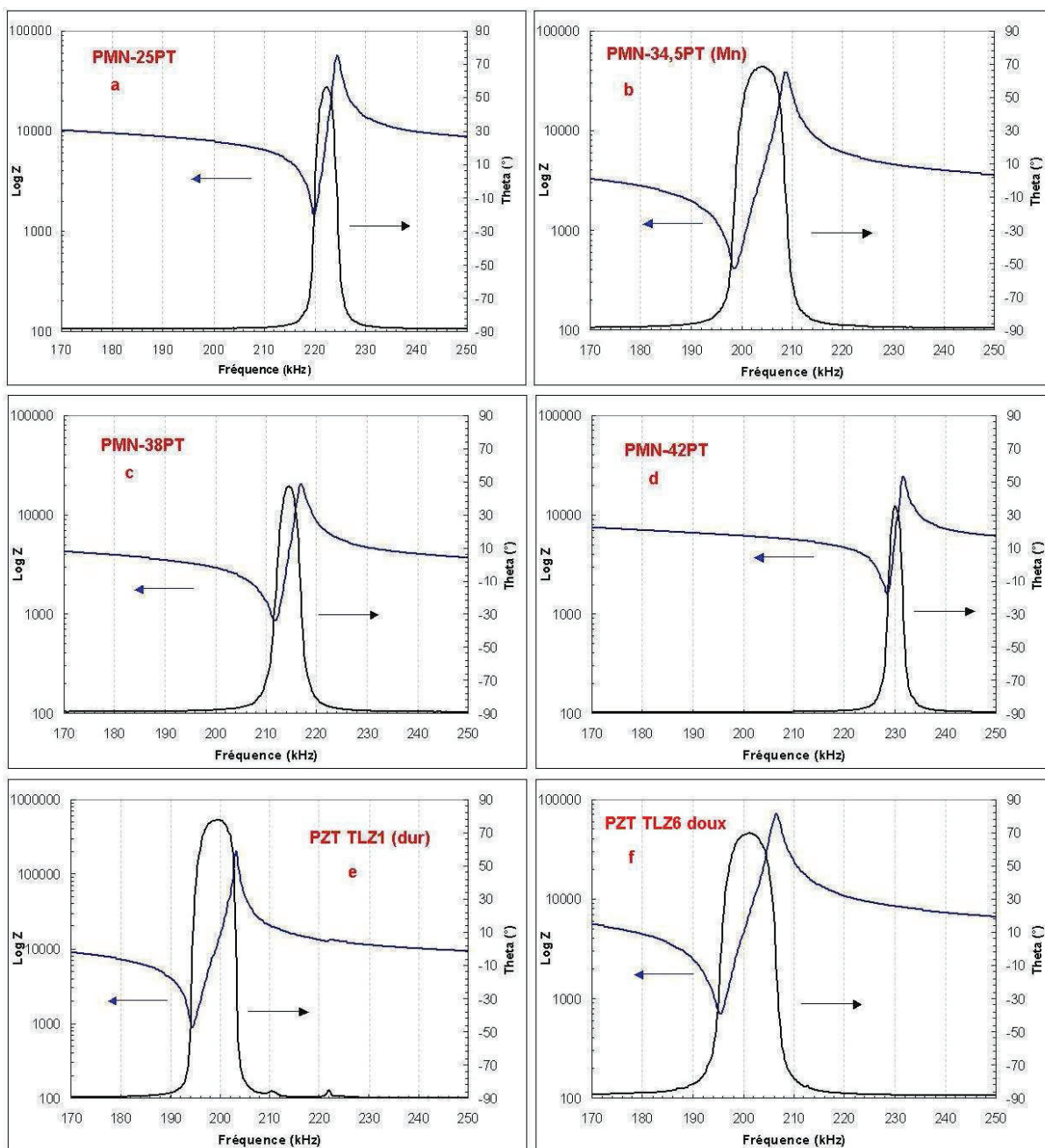


Figure 63 : Spectres de résonance, en fréquence, de céramiques (a) PMN-25PT, (b) PMN-34,5PT (Mn), (c) PMN-38PT, (d) PMN-42PT, (e) d'un PZT doux et (f) d'un PZT dur, à l'ambiante

2.1 Dépendance thermique de la permittivité diélectrique ϵ_{33}^T

La Figure 64 montre la variation de la constante diélectrique (ϵ_{33}^T) en fonction de la température entre 300 K et 10 K. La tendance générale de la permittivité est de chuter lorsque la température diminue, pour les quatre composés PMN-PT étudiés et pour les deux types de PZT. A 10 K, tous les matériaux étudiés ont une permittivité inférieure à 500, ce qui est très faible par rapport à leurs valeurs à la température ambiante. La permittivité diélectrique ϵ_{33}^T est de 240, 320, 390 et 420 respectivement pour PMN-25PT, PMN-34,5PT(Mn), PMN-38PT et PMN-42PT à 10 K. Le PZT TLZ6 a une constante diélectrique de 320 et le PZT TLZ1 de 269, à 10 K, ces valeurs sont plus faibles que les PMN-PT de structure quadratique. La baisse de la permittivité diélectrique du PMN-25PT (de structure purement rhomboédrique) est modérée, il y a un changement de comportement autour de 80 K. Le même comportement est visible pour le PMN-42PT qui a une structure purement quadratique. Le comportement en température de la permittivité des PMN-PT qui sont proches de la zone morphotrope et/ou dans la zone morphotrope (PMN-38PT et PMN-34,5PT (Mn)) est différent des autres PMN-PT : le PMN-38PT montre une forte valeur de permittivité à 300 K ($\epsilon_{33}^T = 3800$) puis chute de manière importante à partir de 200 K. Pour le PMN-34,5PT dopé Manganèse, la constante diélectrique décroît rapidement avec un changement de pente visible autour de 200 K.

2.2 Dépendance thermique de la constante de couplage k_{31}

La Figure 65 présente l'évolution de la constante de couplage transverse k_{31} en fonction de la température. Le coefficient k_{31} est calculé à partir des fréquences de résonance et d'antirésonance. Cette constante est le rapport de l'énergie transformée sur l'énergie fournie. Deux groupes de courbes sont distincts à l'ambiante : la constante de couplage k_{31} des PMN-38PT, PMN-25PT et PMN-42PT est autour de 20-25% alors que la constante de couplage k_{31} du PMN-34,5PT (Mn) et des deux PZT est autour de 35%. C'est le résultat de ce qui a été vu précédemment sur la Figure 63 : les céramiques à fort Δf ont un fort k_{31} . A plus basse température : le PMN-38PT voit sa constante de couplage k_{31} augmenter entre 250 K et 130 K avec un maximum de 30% à 130 K puis chuter pour atteindre moins de 15% à 10 K. Les PMN-25PT et PMN-42PT sont stables de l'ambiante jusqu'à 70 K et 120 K, respectivement. A 10 K, ce sont les PZT qui ont la meilleure constante de couplage électromécanique soit 22%. L'anomalie présente sur la courbe du PMN-38PT (c'est à dire l'augmentation de la constante de couplage entre 250 K et 130 K) suggère que le PMN-38PT subit une modification structurale autour de ces températures. Il est probable que PMN-38PT transite d'une phase quadratique à une phase monoclinique (« entrer » en zone morphotrope)^[19].

La question est de savoir si ce changement de structure a un lien avec l'anomalie à basse température qui fait augmenter les pertes diélectriques (§2.5).

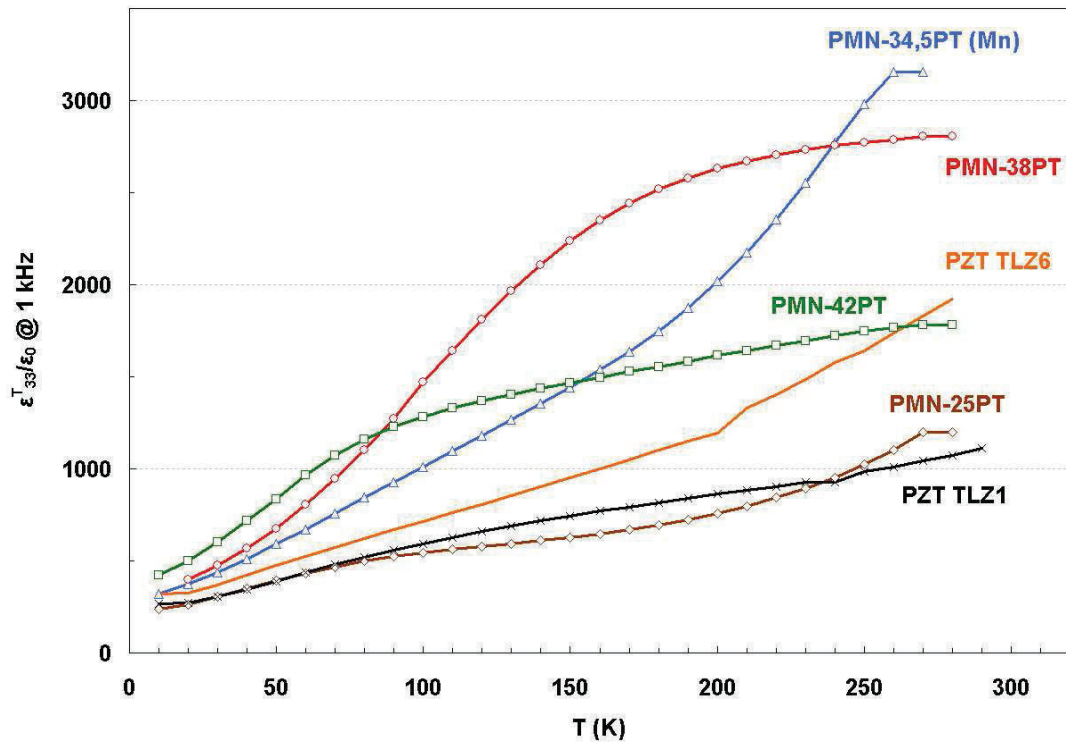


Figure 64 : Dépendance thermique de la permittivité diélectrique pour les céramiques PMN-25PT, PMN-34.5PT(Mn), PMN-38PT, PMN-42PT et pour PZT TLZ1 (PZT dur), TLZ6 (PZT doux) de 300 K à 10 K

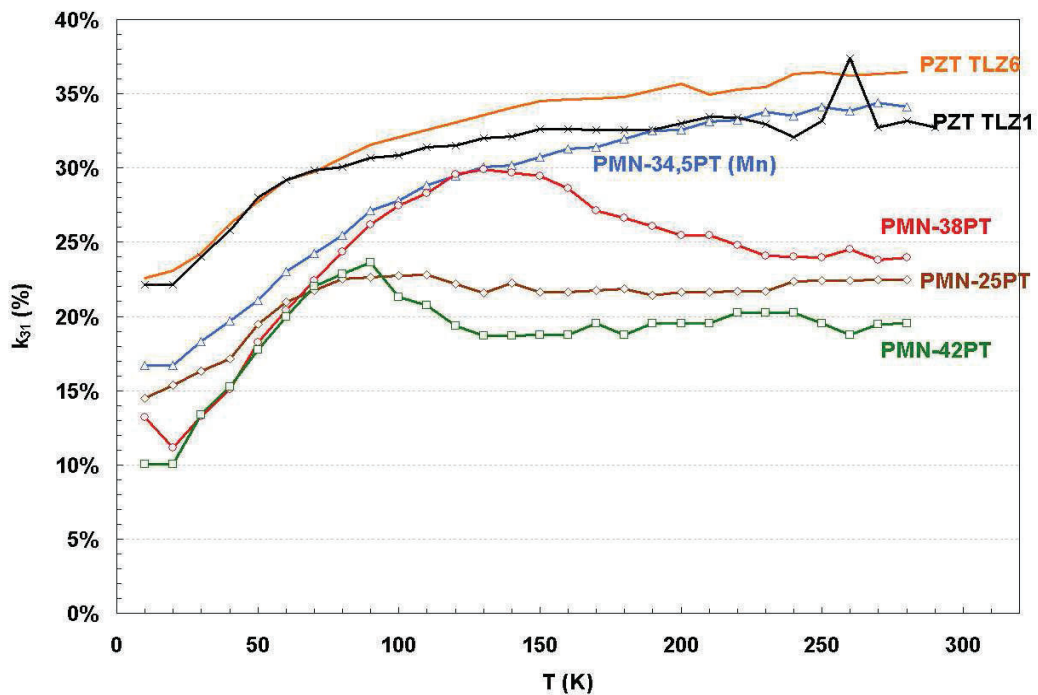


Figure 65 : Dépendance thermique de la constante de couplage k_{31} pour les céramiques de PMN-PT et de PZT de 300 K à 10 K.

2.3 Dépendance thermique du coefficient piézoélectrique d_{31}

La Figure 66 montre l'évolution thermique du coefficient piézoélectrique d_{31} entre 300 K et 10 K des quatre PMN-PT et des deux PZT. Le comportement observé est semblable à celui de la permittivité, la chute du coefficient.

A la température ambiante, la céramique qui a le plus fort coefficient piézoélectrique d_{31} est le PMN-34,5PT dopé Manganèse avec un d_{31} de -200 pC/N ; cette composition PMN-PT a été préalablement optimisée pour avoir de fortes valeurs de coefficient piézoélectrique à l'ambiante.

Chaque composition PMN-PT étudiée possède un comportement et des valeurs de coefficient piézoélectrique d_{31} intéressantes, dans une gamme de température spécifique.

Le PMN-34,5PT (Mn) offre un fort coefficient à l'ambiante. Mais la stabilité en température n'est pas adéquate. Le coefficient piézoélectrique d_{31} diminue de façon régulière quand la température baisse. Le PMN-34,5PT perd 50% de sa capacité fonctionnelle de l'ambiante lorsque la température diminue de 150 K.

Le PZT TLZ6 (PZT doux), offre également une forte valeur de coefficient piézoélectrique d_{31} à l'ambiante (-170 pC/N), mais manque également de stabilité en température. La pente est tout de même moins abrupte que pour le PMN-34,5PT (Mn).

Le PZT dur (PZT TLZ1), est très dépendant de la température et offre des valeurs de d_{31} plus faible que le PZT « doux ».

Concernant le PMN-25PT, le coefficient piézoélectrique d_{31} n'est ni stable ni élevé.

L'obtention de la stabilité thermique est très importante car l'utilisateur du produit final est certain d'obtenir des performances égales en toute circonstance thermique. Le matériau qui a la plus longue gamme de stabilité thermique, est le PMN-42PT : sa valeur est certes faible (-70 pC/N) mais stable entre 300 K et 60 K.

Enfin, le PMN-38PT offre le meilleur compromis : il a une forte valeur de d_{31} et une très bonne stabilité dans l'intervalle de température 110 K – 300 K (valeur constante à 135 pC/N). Après 110 K, il y a une forte dépendance thermique du coefficient piézoélectrique d_{31} .

Un point commun à toutes ces céramiques PMN-PT et PZT est la convergence des valeurs de coefficient piézoélectrique d_{31} à basse température. En effet, les valeurs de constante de charge d_{31} convergent toutes vers une valeur comprise entre -20 et -40 pC/N, alors qu'elles sont à la température ambiante, très éloignées.

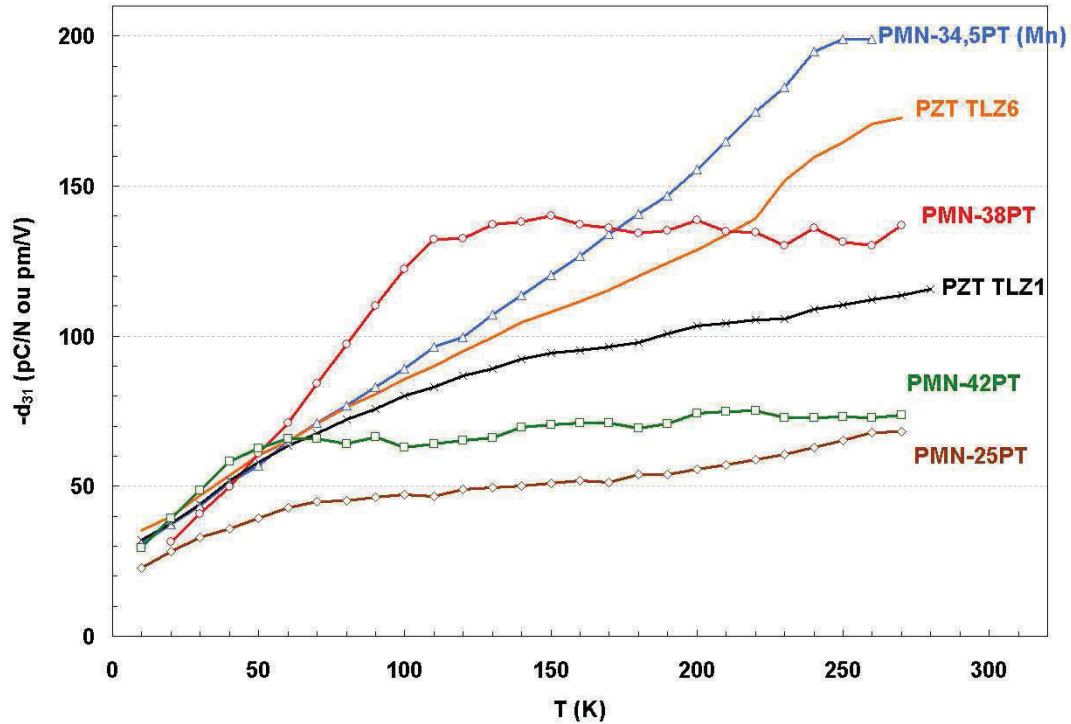


Figure 66 : Dépendance thermique du d_{31} en fonction de la température pour les céramiques PMN-PT et PZT étudiées de 300 K à 10 K

2.4 Dépendance thermique de la compliance élastique s_{11}^E

La Figure 67 présente la compliance élastique s_{11}^E en fonction de la température, de 300 K à 10 K. La compliance est calculée à partir de la fréquence du minimum d'impédance (résonance).

A l'ambiante, les céramiques qui ont la plus forte compliance élastique s_{11}^E sont le PMN-38PT, les deux PZT, et le PMN-34,5PT (Mn), respectivement $s_{11}^E = 1,23 \cdot 10^{-11}$, $1,32 \cdot 10^{-11}$, $1,24 \cdot 10^{-11}$ et $1,15 \cdot 10^{-11}$ m.s².kg⁻¹. Le PMN-25PT et le PMN-42PT ont une compliance élastique voisine, de l'ordre de $9,5 \cdot 10^{-12}$ m.s².kg⁻¹, c'est une valeur faible par rapport aux autres céramiques étudiées, mais c'est cependant le PMN-25PT et le PMN-42PT qui ont la souplesse la plus stable en température sur une gamme allant de l'ambiante à 110 K et 130 K respectivement. Le PZT TLZ1 possède également une compliance élastique stable entre l'ambiante et 150 K mais beaucoup plus élevée que PMN-25PT et PMN-42PT. Globalement, entre la température ambiante et 10 K, la compliance de toutes les céramiques étudiées suit la même tendance que pour les autres paramètres, s_{11}^E décroît. Cela signifie que lorsque la température diminue, les composés PMN-PT et PZT étudiés « durcissent ».

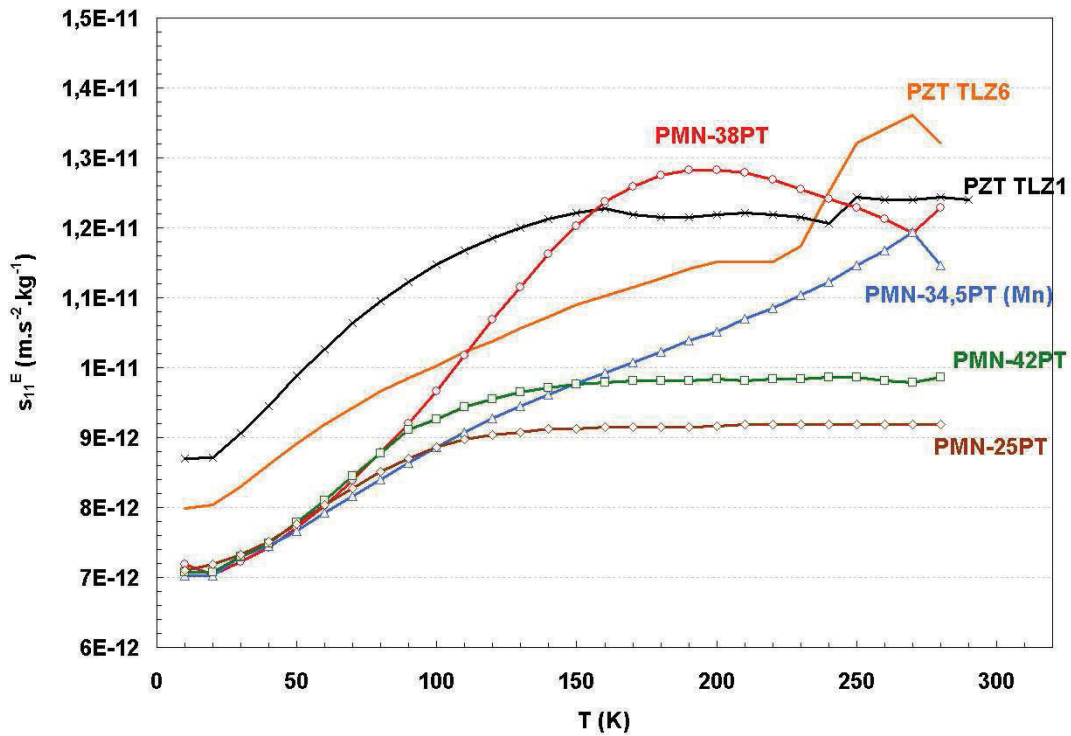


Figure 67 : Dépendance thermique de la compliance élastique s_{11}^E calculée à la résonance de 300 K à 10 K pour les PMN-PT et PZT étudiés

2.5 Pertes diélectriques

L'évolution thermique des pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$) des PMN-PT et PZT étudiés, est représentée sur la Figure 68. A l'ambiante, les céramiques PMN-PT ont des pertes diélectriques comprises entre 1% et 2,5% et à 20 K elles sont comprises entre 1% et 3%. Toutefois, chaque PMN-PT étudié, voit ses pertes diélectriques augmenter lorsque la température diminue, excepté le PMN-25PT et le PMN-42PT (deux compositions pures et hors zone morphotropique). Dans le cas du PMN-42PT, les pertes diélectriques sont stables sur une gamme de température 280 K – 150 K. Les pertes diélectriques de PMN-25PT diminuent avec la température, dans une plage de température 300 K – 150 K également.

Le point commun à toutes les compositions du système PMN-PT, est la forte augmentation des pertes diélectriques entre 200 K et environ 70 K – 100 K. A 70 K, les pertes diélectriques de PMN-25PT atteignent un maximum de 4%, à 90 K, les pertes diélectriques de PMN-34,5PT(Mn) atteignent 5,5%, à 100 K, 7% pour PMN-38PT et enfin à 70 K, 6% pour PMN-42PT. Après ces températures de $(\text{tg } \delta)_{\text{MAX}}$ les pertes diélectriques des PMN-PT chutent pour atteindre moins de 1% vers 10 K.

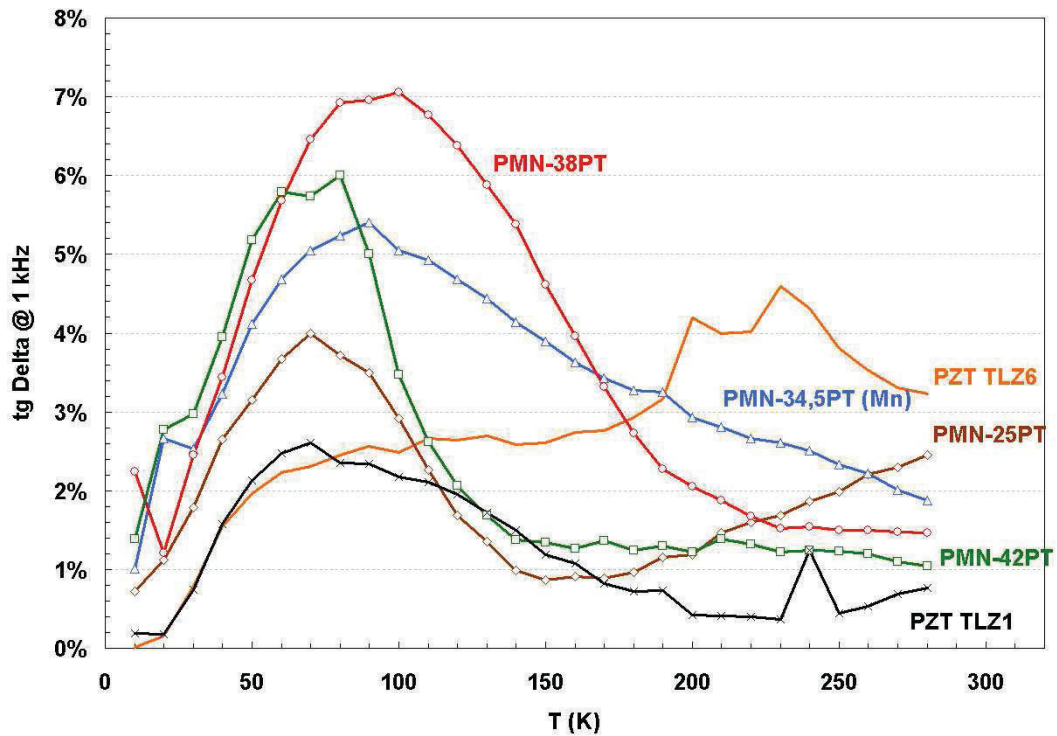


Figure 68 : Dépendance thermique des pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ calculées à 1 kHz de 300 K à 10 K pour les céramiques de PMN-PT et PZT étudiées

Le comportement des pertes diélectriques des deux PZT est différent de celui des PMN-PT. Le PZT TLZ6 voit ses pertes diélectriques augmenter de 3% à 4,5% entre l'ambiante et 230 K. Dans une gamme de température 180 K – 80 K, les pertes sont stables à 2,8%. Puis elles chutent pour atteindre une valeur très faible à 10 K. Les pertes diélectriques du PZT TLZ1 sont très faibles, de l'ambiante à 200 K (0,5%). Elles augmentent entre 200 K et 70 K pour atteindre un maximum de 2,5%. Puis elles chutent à 0,2% à 10 K.

Pour résumer, il est intéressant de remarquer que les céramiques PMN-PT ont un bon comportement lorsqu'elles ont une structure quadratique et qu'elles sont proches de la zone morphotropique (cas du PMN-38PT). Leurs coefficients piézoélectriques et électromécaniques (d_{31} et k_{31}), diélectriques (ϵ_{33}^T) et mécaniques (s_{11}^E) augmentent jusqu'à un maximum (ou sont stables dans le cas du d_{31}), lorsque la température décroît. Le PMN-38PT est plus intéressant que les autres céramiques PMN-PT et PZT. En effet, il a un coefficient piézoélectrique d_{31} stable sur une large gamme de température (110 K – 300 K) et plus fort que celui des autres céramiques. Cela en fait un candidat intéressant au remplacement des céramiques PZT dans cette gamme de température.

3 Propriétés électromécaniques à basse température : cas des monocristaux

3.1 Dépendance thermique de la permittivité diélectrique

Comme dans le cas des céramiques, la permittivité diélectrique des monocristaux PMN-38PT [001]/[110] et PMN-28PT [001]/[110] diminue avec la température. Cependant l'allure des courbes est différente de l'allure des courbes des céramiques. En effet, les valeurs de permittivité sont un peu plus fortes et la dépendance thermique est plus importante.

La Figure 69 présente l'évolution de la permittivité diélectrique réelle ϵ' des monocristaux PMN-38PT [001]/[110] et PMN-28PT [001]/[110]. Le PMN-28PT [001]/[110] a une permittivité réelle de 4000 à l'ambiante contre 3000 pour le PMN-38PT [001]/[110]. Une première inflexion des courbes a lieu vers 200 K et une seconde vers 100 K. Ces points d'inflexions peuvent traduire une modification au niveau de la structure des monocristaux. Seules des analyses poussées en diffraction neutrons et rayons-X permettraient d'établir ce lien. A 20 K, les valeurs de permittivité sont de l'ordre de 350 pour le PMN-38PT [001]/[110] et de l'ordre de 500 pour le PMN-28PT [001]/[110].

La Figure 70 représente la permittivité diélectrique complexe ϵ'' qui est liée aux pertes diélectriques $\tan \delta$. Lorsque ϵ'' est différent de zéro, cela signifie que le composé possède des pertes diélectriques et plus la permittivité diélectrique imaginaire ϵ'' est grande, plus il y a de pertes diélectriques. La permittivité diélectrique complexe ϵ'' montre une anomalie entre 180 K et 50 K, le même phénomène est visible en amont pour les céramiques. L'anomalie diélectrique est moins marquée pour le PMN-38PT [001]/[110] que pour le PMN-28PT [001]/[110]. Cela reste un point à éclaircir. Ce phénomène d'augmentation des pertes diélectriques n'est donc pas restreint qu'aux céramiques.

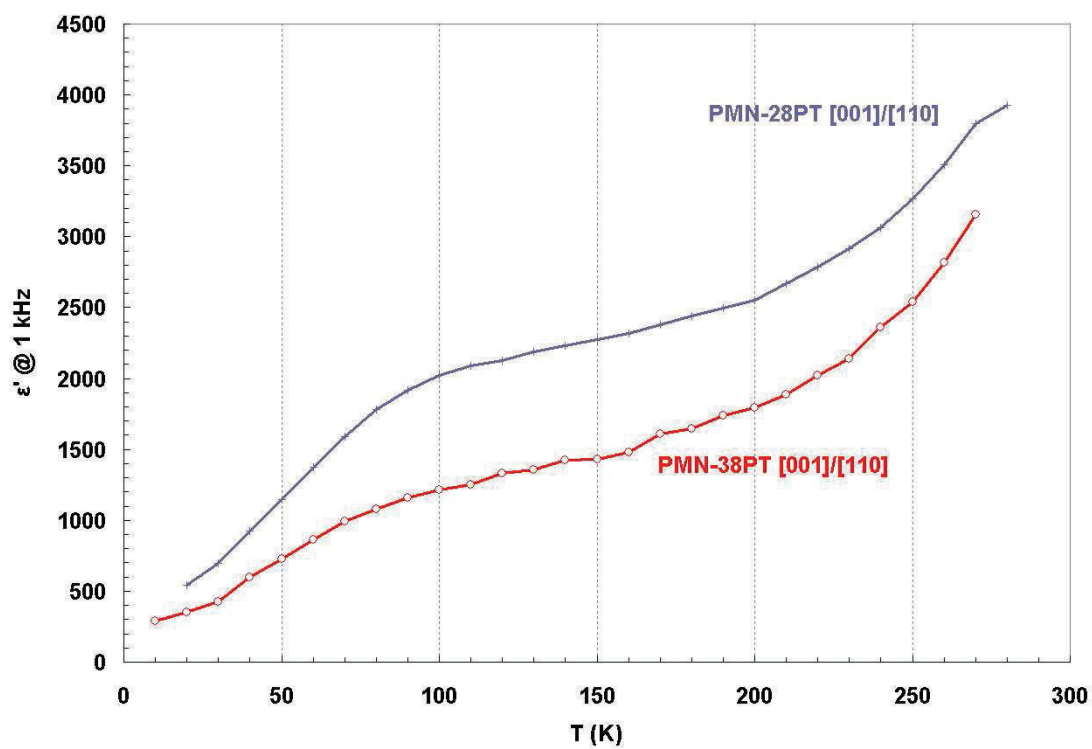


Figure 69 : Dépendance thermique de la permittivité diélectrique réelle ϵ' des monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT de 300 K à 10 K

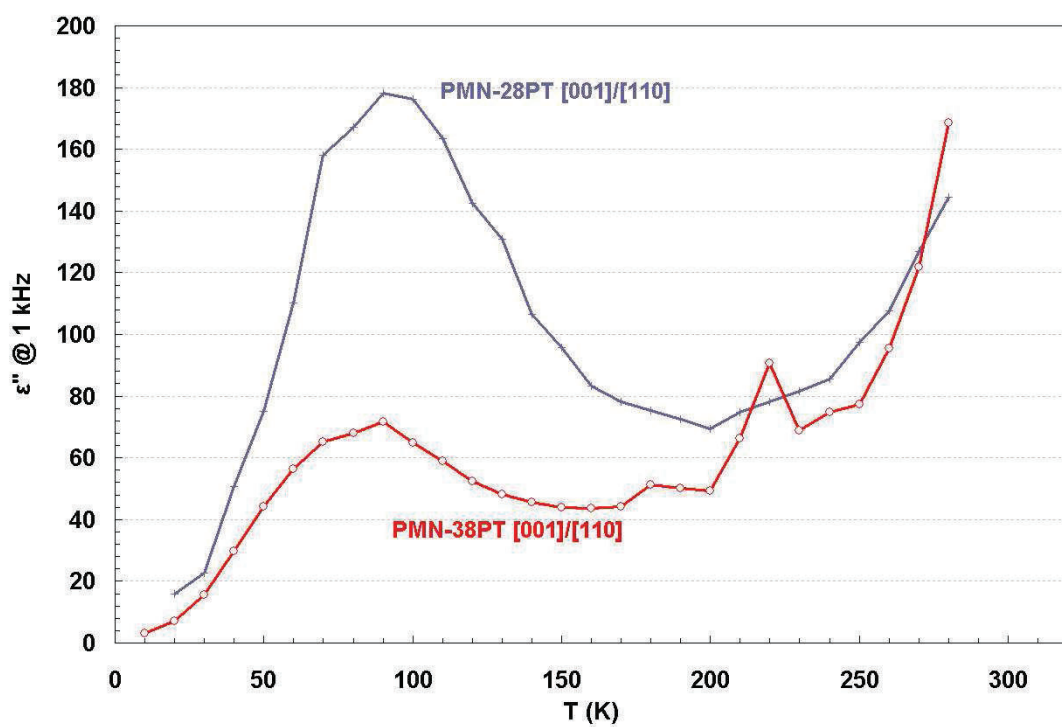


Figure 70 : Dépendance thermique de la permittivité diélectrique complexe ϵ'' des monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT de 300 K à 10 K

3.2 Dépendance thermique de la constante de couplage k_{31}

La Figure 71 présente l'évolution thermique du coefficient de couplage électromécanique k_{31} de ces deux monocristaux et de trois céramiques du système PMN-PT. Les deux monocristaux voient leur coefficient de couplage électromécanique k_{31} respectif chuter après 100 K. La chute est plus marquée pour le PMN-28PT [001]/[110]. Le PMN-28PT [001]/[110] possède toutefois un coefficient de couplage électromécanique k_{31} plus stable entre 300 K et 100 K et égale à 70 % contre 90 % pour le PMN-38PT [001]/[110]. Le PMN-28PT [001]/[110] a une constante de couplage k_{31} qui a un comportement proche de PMN-25PT sous forme de céramique. Par rapport aux céramiques, les monocristaux ont un coefficient de couplage électromécanique k_{31} bien plus fort. Ce résultats étaient attendu, du fait de l'orientation cristallographique des monocristaux. Leurs propriétés sont bien plus importantes puisqu'elles ne sont pas moyennées comme dans le cas des céramiques isotropes.

3.3 Dépendance thermique de la constante de charge d_{31}

Autre conséquence de ce phénomène basse température, il y a une chute du coefficient piézoélectrique d_{31} après 100 K que se soit pour les monocristaux ou pour les céramiques. La Figure 72 représente l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{31} des monocristaux PMN-28PT [001]/[110] et PMN-38PT [001]/[110], comparé au coefficient piézoélectrique d_{31} des céramiques PMN-25PT, PMN-34,5PT (Mn) et PMN-38PT. Le PMN-38PT [001]/[110] a un coefficient piézoélectrique d_{31} beaucoup plus élevé que le PMN-28PT [001]/[110] à l'ambiante, mais peu stable en température. Notons les points d'inflexions remarquables sur les courbes de permittivité diélectrique. En revanche, à basse température le PMN-38PT [001]/[110] a une constante de charge d_{31} légèrement plus forte que le PMN-28PT [001]/[110] mais l'écart est plus faible qu'à l'ambiante. On retrouve cette convergence des coefficients vers 10 K que l'on remarquait précédemment pour les céramiques. En termes de valeur, les coefficients piézoélectriques et électromécaniques des monocristaux sont très élevés par rapports aux céramiques isotropes.

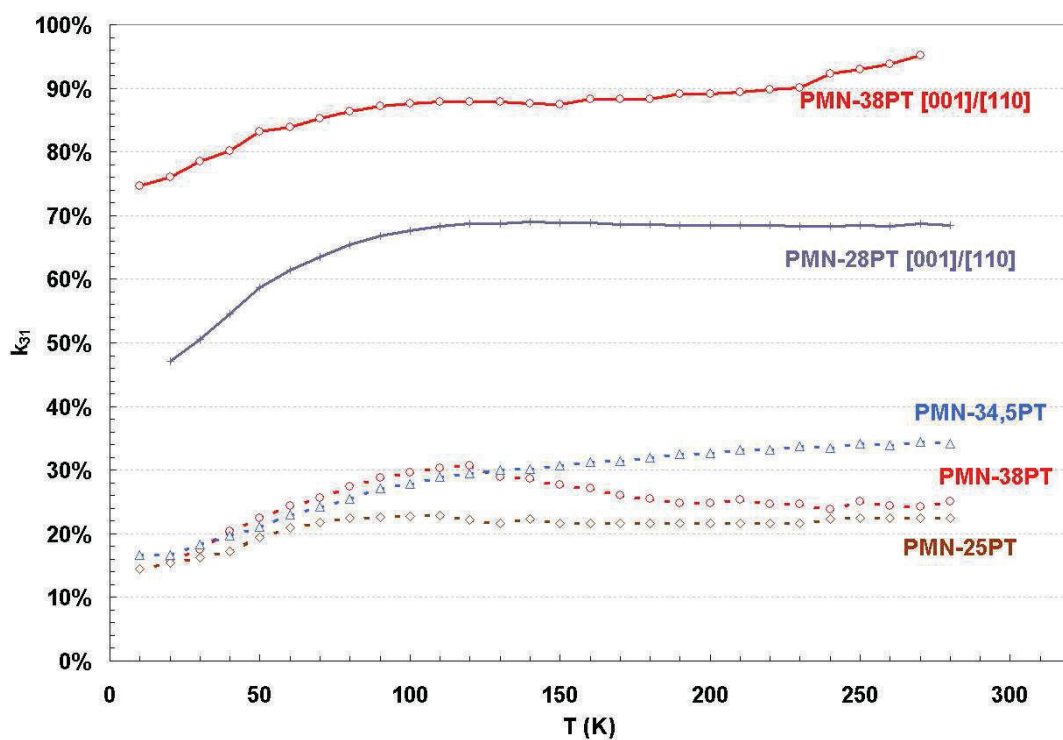


Figure 71 : Dépendance thermique de la constante de couplage k_{31} des monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT et des céramiques PMN-25PT et PMN-38PT, de 300 K à 10 K

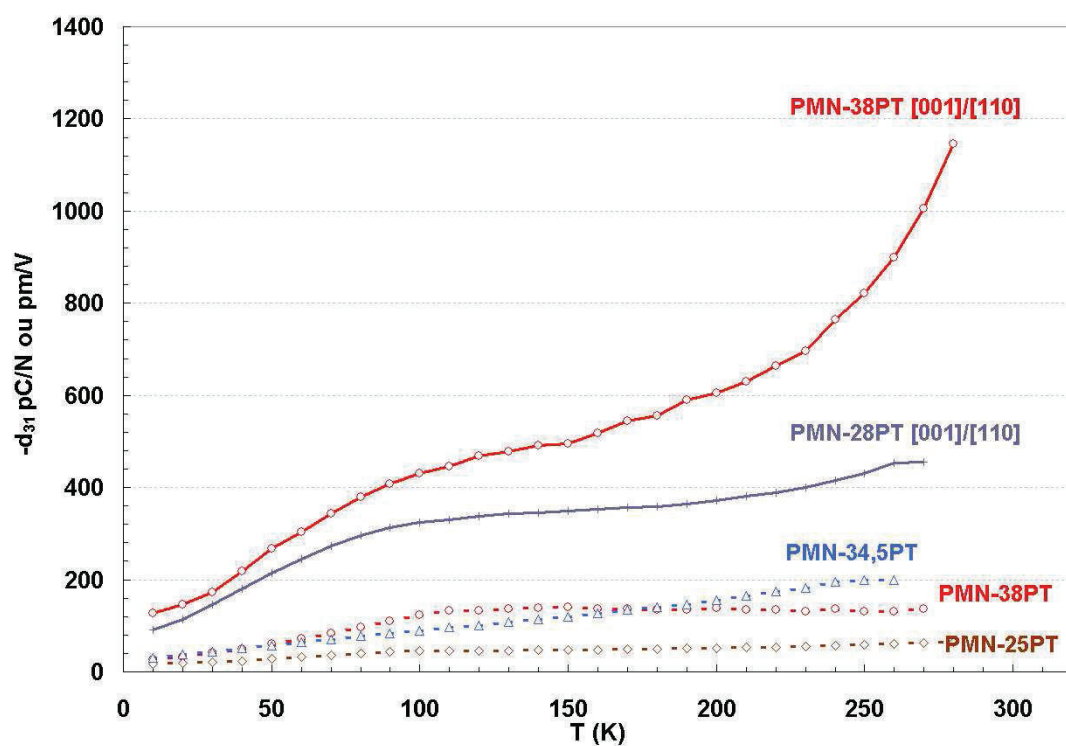


Figure 72 : Dépendance thermique de la constante de charge d_{31} des monocristaux PMN-28PT et PMN-38PT et des céramiques PMN-25PT et PMN-38PT, de 300 K à 10 K

4 Synthèse des propriétés basse température des céramiques et monocristaux PMN-PT

De manière générale, la permittivité diélectrique des céramiques et des monocristaux PMN-PT et des céramiques PZT chute avec la température. Les PMN-PT à structure quadratique à l'ambiante (PMN-38PT et PMN-42PT) ont la plus forte constante diélectrique à basse température. Des changements de pentes sont visibles à basses températures pour les PMN-PT.

A l'ambiante comme à 10 K, les PMN-PT ont de faibles pertes diélectriques. Toutefois, tous les PMN-PT voient un accroissement plus ou moins brutal des pertes diélectriques et de la permittivité complexe entre 200 K et 50 K. Ce phénomène semble commun aux pérovskites à base de plomb.

Les céramiques PZT ont de meilleures constantes de couplage électromécanique k_{31} que les céramiques PMN-PT sur une gamme 300 K – 10 K. En revanche les monocristaux PMN-28PT [001]/[110] et PMN-38PT [001]/[110] ont les plus forts coefficients de couplage k_{31} . La plupart des PMN-PT et PZT ont une constante de couplage k_{31} stable entre l'ambiante et environ 150 – 100 K. A plus basse température il y a une chute de la constante de couplage plus ou moins importante selon le matériau.

Lorsque la température baisse, les céramiques et monocristaux PMN-PT et les céramiques PZT subissent un durcissement structural. C'est à dire que leur souplesse (ou compliance) diminue.

Comme pour toutes les constantes précédentes, le coefficient piézoélectrique d_{31} décroît avec la température. La seule céramique PMN-PT qui a un d_{31} stable et fort est le PMN-38PT, sa gamme de stabilité est 300 K – 100 K. Les monocristaux ont de très forts coefficients piézoélectriques, mais ils sont peu stables.

Enfin, le PMN-38PT semble présenter à la fois une transition de phase autour de 200 K d'après Singh et al.^[19] passant d'une structure quadratique à une structure monoclinique, et un phénomène basse température pour le moment non explicable.

5 Comportement à très basse température

Nous l'avons mentionné, un changement de comportement se manifeste entre 100 K et 50 K. Ce phénomène est visible à la fois sur les céramiques et les monocristaux. Tous les coefficients chutent brutalement.

Ce changement de comportement observé à très basse température peut être attribué à des effets quantiques. En effet, lorsqu'on regarde des propriétés non fonctionnelles comme la capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique ou la conductivité thermique d'un

solide, les mesures montrent que ces deux grandeurs tendent vers zéro quand T tend vers 0 K et tendent vers une constante à haute température (Figure 73). A très basse température le système reste « figée » dans son état fondamental caractérisé par son énergie du point zéro. Quand la température augmente, l'énergie du système augmente grâce à l'excitation des phonons. Comme l'énergie d'un phonon ne peut varier que par une quantité proportionnelle à sa fréquence égale à $h \times \nu$, les phonons de plus basses fréquences (acoustiques) sont excités en premiers et plus la température augmente plus la fréquence des phonons excités augmente. A haute température le système tend vers un régime appelé « équipartition d'énergie » où l'énergie moyenne d'un phonon ne dépend plus de sa fréquence et est égale à $k_B \times T$ (k_B : constante de Boltzmann). Ce changement de comportement est caractérisé par la température de Debye θ_D du solide qui est généralement égale à quelques centaines de Kelvin. La Figure 73 montre que la chaleur spécifique décroît lentement entre θ_D et $\theta_D/2$ et décroît plus rapidement ensuite en dessous de $\theta_D/3$.

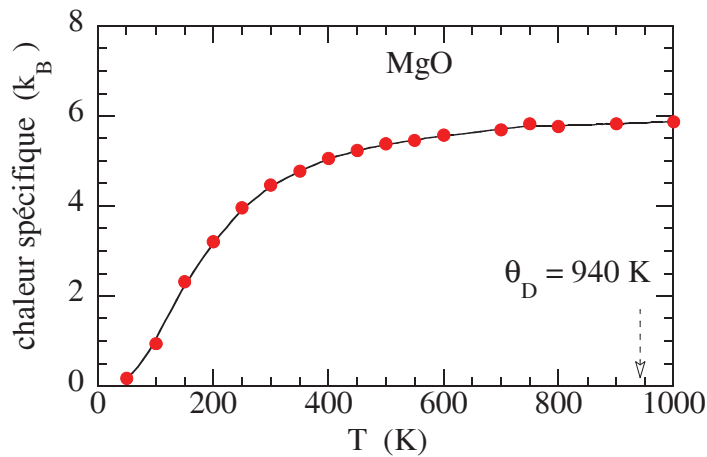


Figure 73 : Chaleur spécifique d'un cristal MgO en fonction de la température.

Dans le composé PMN-x%PT, des mesures à basse température de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique^[96] ont permis de mesurer une température de Debye égale à, environ 160 K pour les compositions inférieures à 30%, 180 K pour la composition 56% et 230K pour PT pur. Par analogie à l'évolution typique de la chaleur spécifique, on peut s'attendre donc à une diminution importante de la permittivité, de la constante diélectrique et du coefficient de couplage électromécanique pour une température en dessous de 50-90 K. C'est ce que montrent les Figure 71 et Figure 72.

Cet effet quantique lié à l'excitation des phonons en fonction de la température permet donc d'expliquer qualitativement l'évolution des propriétés électromécaniques observées à très basse température. Cependant, la présence d'un maximum dans la courbe de ϵ'' (Figure 70) dans le domaine de température en dessous de 150 K ne peut s'expliquer *a priori* par ce type

d'effet quantique. En effet, cette anomalie présente autour de 90 K ressemble à celle que l'on observe habituellement à la température de transition de phase ferroélectrique-ferroélectrique ou ferroélectrique-paraélectrique. Or, d'après le diagramme de phase de PMN-PT^[19] ou les affinements structuraux à très basse température^[17], aucune transition de phase n'a été reportée en dessous de 150 K pour les compositions inférieure à 35%.

Pour aller un peu plus loin dans l'explication, on doit exploiter le fait qu'il s'agit dans notre cas de composés ferroélectriques de la famille des pérovskites. En effet on remarque déjà que la température de Debye mesurée dans PMN-PT (160-210 K) est plus faible que les valeurs connues dans les autres oxydes simples et qui sont plutôt égales à plusieurs centaines de Kelvin^[95]. Ceci est dû à la nature du potentiel d'interaction atomique qui est fortement anharmonique^[97] conduisant à des transitions de phase à des températures proches voire en dessous de la température ambiante. D'autre part, les composés étudiés présentent les particularités suivantes qui peuvent être à l'origine de cette anomalie diélectrique :

1. le désordre topologique de deux ions (Zr^{4+} , Ti^{4+}) ou trois ions (Mg^{2+} , Nb^{5+} , Ti^{4+}) sur le même sous réseau B,
2. le sous réseau A est occupé par l'ion Pb^{2+} qui possède une paire libre d'électron,
3. la présence de nanodomaines polaires responsables de la propriété « relaxeur » et qui est lié au désordre topologique des ions sur le site B,
4. la présence de parois de domaines, dans les monocristaux polarisés suivant [001] et dans les grains de céramiques polarisés.

Afin d'identifier l'origine du comportement observé nous avons réalisé des mesures de la constante diélectrique à très basse température sur un monocristal de $BaTiO_3$, polarisé suivant [001]. La Figure 74 montre l'absence d'anomalie dans le domaine de stabilité de la phase rhomboédrique ($T < 200$ K). La partie réelle de la constante diélectrique augmente lentement à basse température et augmente plus rapidement quand la température s'approche de la température de transition R-O. La partie imaginaire reste stable avec une valeur très faible, de l'ordre de l'unité.

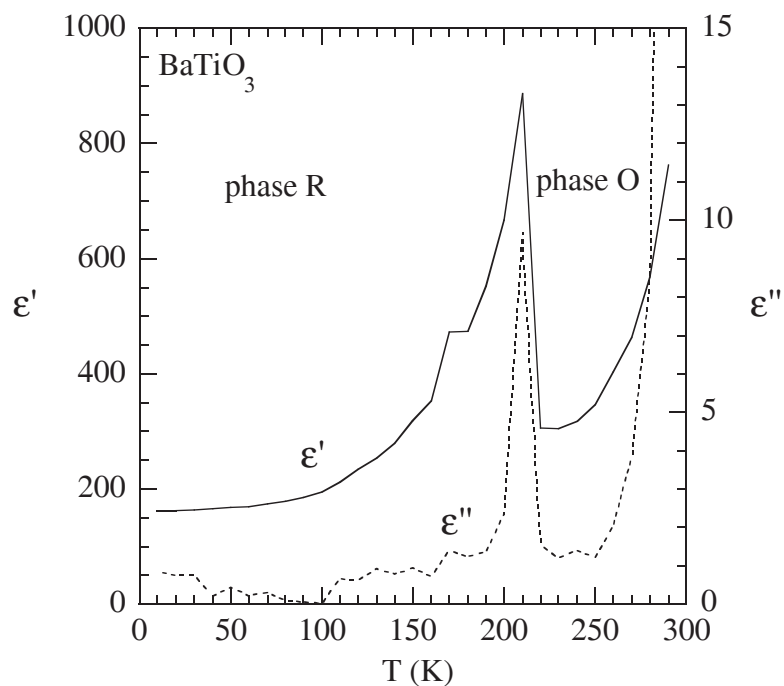


Figure 74 : Constante diélectrique complexe d'un monocristal $BaTiO_3$ suivant la direction $[001]$.

Ce comportement observé dans $BaTiO_3$ est cohérent avec une valeur de température de Debye mesurée dans la phase quadratique qui est environ égale à 480 K^[98] et plus grande que celle mesurée dans PMN-PT.

Nous avons également réalisé des mesures sur le composé sans plomb (§ chapitre II) KNL-NTS non-stœchiométrique sous forme de céramique isotrope qui présente du désordre topologique sur les sites A et B et qui possède deux transitions de phase aux températures ~ 280 K et ~ 590 K. La Figure 75 montre clairement un maximum de ϵ'' autour de 120 K c'est-à-dire en dessous de la température de la plus basse de transition de phase (~ 280 K).

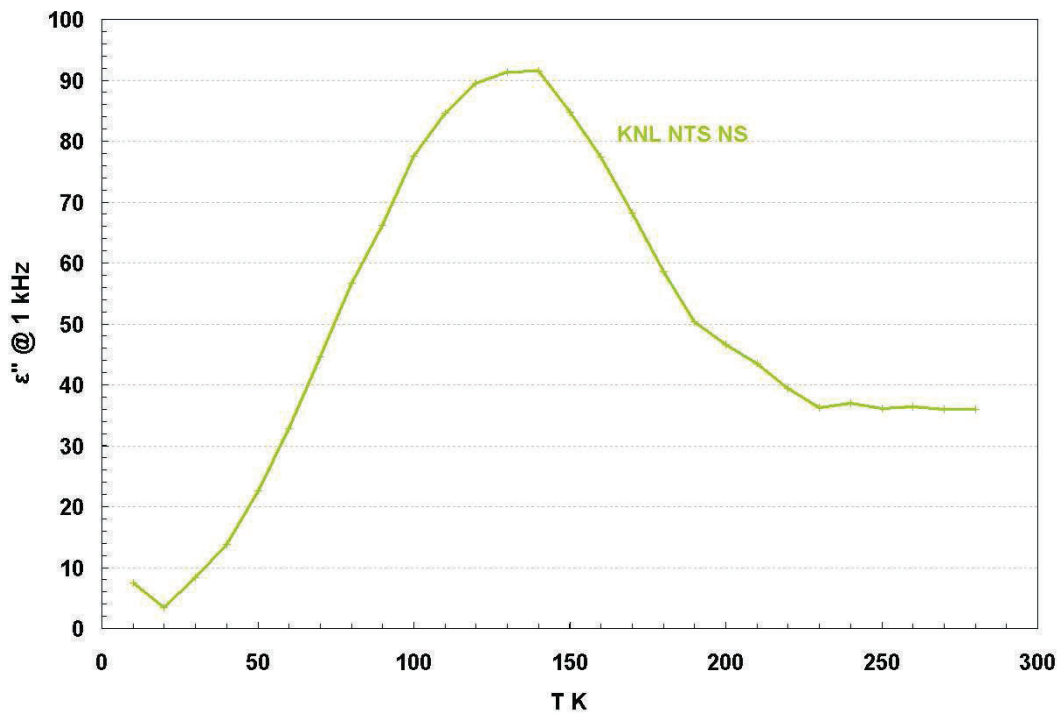


Figure 75 : Dépendance thermique de la constante diélectrique complexe d'une céramique KNL-NTS de 300 K à 10 K

Les comportements de la constante diélectrique observés à basse température sur les composés BaTiO_3 et KNL NTS NS comparés aux résultats observés dans les composés PMN-PT permettent d'illustrer que l'origine de l'anomalie observée est très probablement due à la présence du désordre topologique. En effet, le désordre topologique brise la symétrie de translation d'une part et conduit à la formation de nano-régions connues sous le nom de nano-domaines polaires (NP)^[99]. S. Priya *et al.*^[100] avait observé cette anomalie de ϵ'' dans le composé PMN-32%PT et l'a comparé à celle observée dans les systèmes magnétiques désordonnés. Les auteurs attribuent cette augmentation anormale des pertes diélectriques à la présence d'irrégularités structurales sous forme d'agrégats fractals de basse symétrie sans en préciser leur nature.

6 Conclusions et perspectives

Le positionnement d'équipements embarqués dans les satellites implique que le matériau devra avoir la forme d'un parallélépipède inséré dans une ossature (actionneur piézoélectrique). La température de fonctionnement de ces actionneurs serait comprise entre 150 K et 50 K.

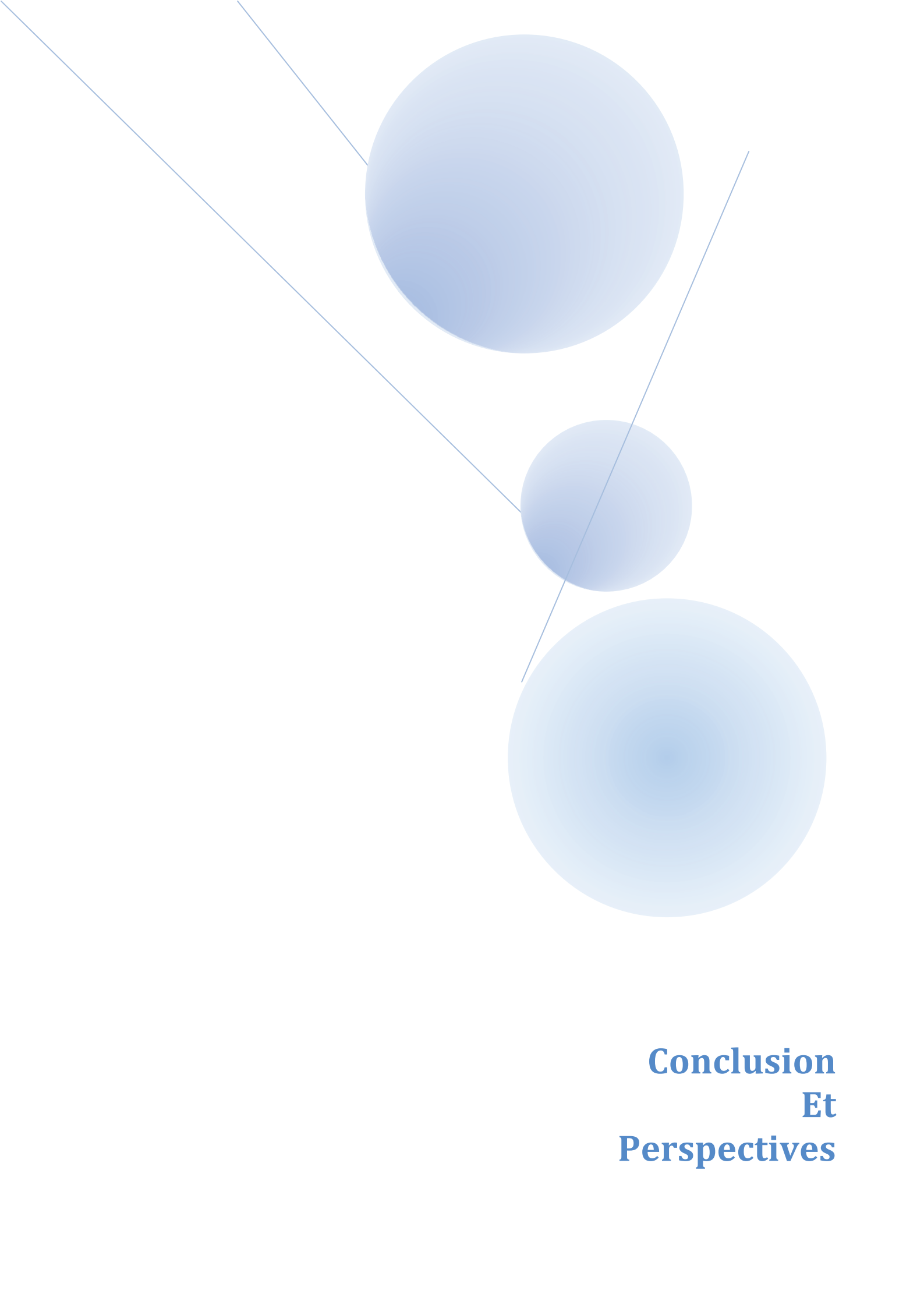
Ce chapitre fournit nombre d'informations sur le PMN-PT et le PZT. Premièrement, les céramiques PZT qui sont les céramiques piézoélectriques les plus utilisées et commercialisées

depuis des dizaines d'année, ne réunissent pas les conditions nécessaires pour intégrer ce genre de dispositifs. En effet, autour de l'ambiante, les céramiques PZT ont d'excellentes propriétés mais à basse température, elles sont dépassées par certains composés PMN-PT. La constante de couplage k_{31} est le seul coefficient qui offre aux céramiques PZT un avantage. En effet, les céramiques PMN-PT ont un k_{31} plus faible.

Deuxièmement, le composé PMN-PT est un bon candidat pour intégrer ces applications. Parmi les compositions étudiées sous forme de céramiques, il semble que les plus prometteuses soient situées dans la phase quadratique à partir du PMN-38PT. En effet, la phase quadratique procure une stabilité des propriétés piézoélectriques des céramiques PMN-PT sur une gamme allant de l'ambiante à 110 K pour le coefficient piézoélectrique d_{31} du PMN-38PT et de l'ambiante à 50 K pour le PMN-42PT. La différence entre ces deux compositions est due au fait que les céramiques PMN-38PT se situent proche de la zone morphotropique, ce qui leur permet d'avoir à la fois une bonne stabilité et une valeur de coefficient piézoélectrique d_{31} deux fois plus élevée que les céramiques PMN-42PT sur une gamme 300 K – 110 K. Ces céramiques PMN-42PT sont intéressantes à conditions que les valeurs du coefficient piézoélectrique d_{31} conviennent pour un type d'actionneur donné. Si la valeur est trop faible, il faudra s'orienter vers une céramique PMN-38PT ou une céramique PZT quitte à perdre en stabilité thermique.

Troisièmement, les monocristaux PMN-PT ont de très forts coefficients piézoélectriques d_{31} mais manquent de stabilité thermique sur une large gamme de température. Les monocristaux de PMN-PT (et surtout le PMN-38PT [001]/[110]) ont une constante de couplage électromécanique k_{31} beaucoup plus élevée que les céramiques PMN-PT et PZT, tout en ayant une bonne stabilité thermique.

Enfin, des études plus complètes doivent être réalisées sur les céramiques et monocristaux PMN-PT pour essayer d'obtenir de meilleures propriétés piézoélectriques à basse température. On peut citer le dopage des monocristaux, ou peut être l'étude de céramiques texturées PMN-PT qui pourrait offrir à la fois une bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés.



**Conclusion
Et
Perspectives**

Cette étude a trois objectifs. Le premier est de maîtriser la synthèse de matériaux piézoélectriques sans plomb sous forme de céramiques classiques, et d'étudier leurs propriétés diélectriques, mécaniques, et piézoélectriques, à l'ambiante. Le deuxième a pour objectif de montrer que le procédé de texturation des céramiques par « template grain growth » est applicable aux céramiques sans plomb. Enfin, le dernier objectif est d'étudier les propriétés diélectriques, mécaniques, et piézoélectriques, à basse température, de matériaux piézoélectriques à base de plomb. Cela concerne les applications spatiales.

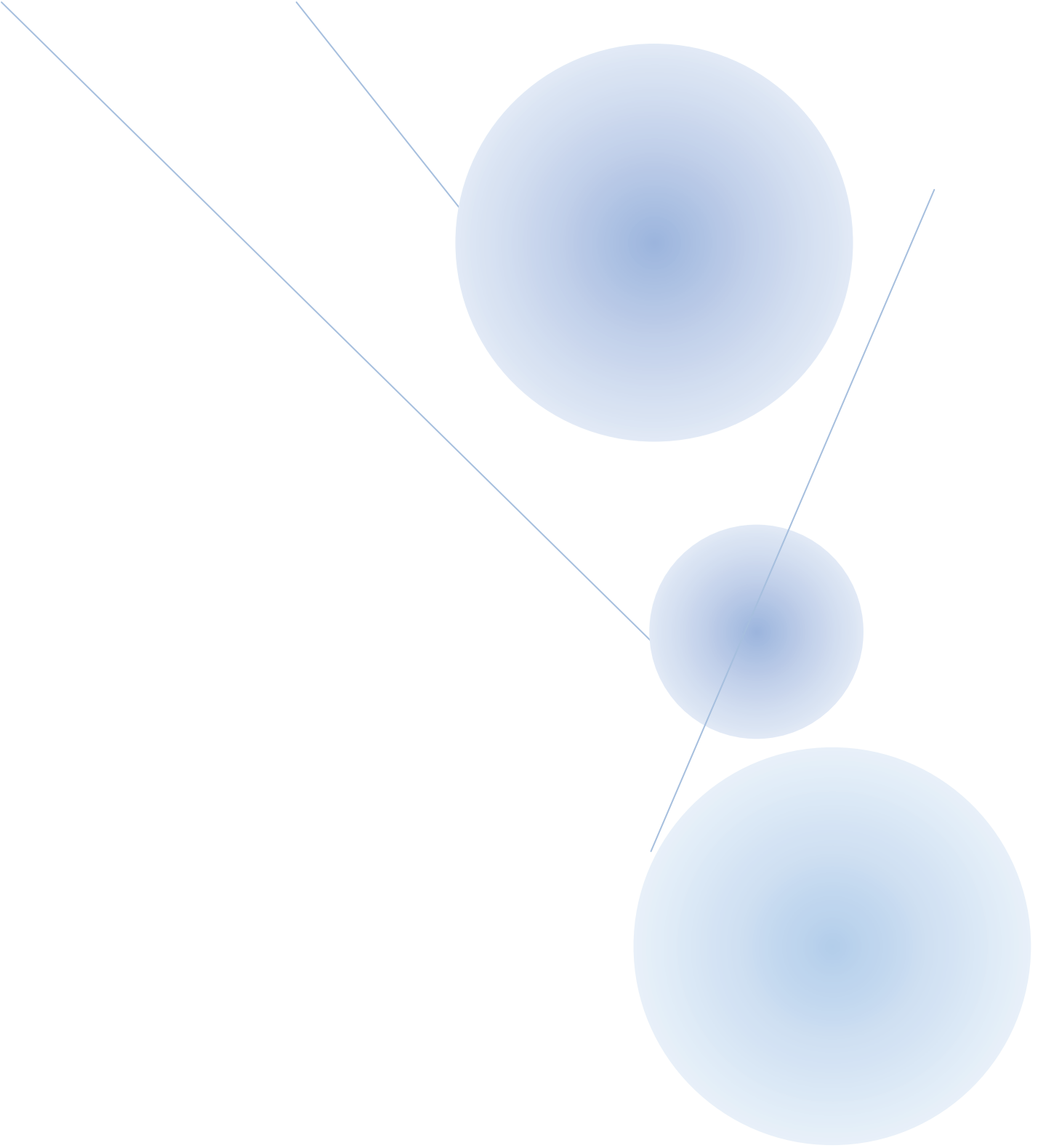
Dans un premier temps, l'étude a porté sur les céramiques piézoélectriques sans plomb à base de niobates d'alcalins ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN). Le composé exploré est la composition non-stœchiométrique ($K_{0.38}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_{2.97}$ (KNL NTS NS). Ce composé est à base de KNN substitué lithium sur le site A, tantale et antimoine sur le site B. Le composé KNL NTS NS a été synthétisé par voie solide sous forme de céramique isotrope avec une densité de 98% de la densité théorique, notamment grâce au pressage isostatique. La température de densification est de 1125°C et le temps de palier est de 16h. L'étude du type de polarisation a montré que le « *field cooling* » permettait d'obtenir de meilleures performances, au détriment de l'« *increasing field* ». KNL NTS NS semble présenter une transition de phase autour de 50°C passant d'une structure quadratique à une structure orthorhombique. Cette étude a également permis d'explorer la méthode de densification « *Spark Plasma Sintering* » : cette méthode permet de densifier KNL NTS NS à plus basse température ($T < 1000^\circ C$), les densités relatives sont proches de 98% de la densité théorique. La densification par SPS a permis d'obtenir une microstructure plus homogène en éliminant la croissance exagérée survenue lors de la densification classique.

Par la suite, l'étude a concerné la texturation de céramiques KNL NTS NS. Avec la texturation on s'attend à augmenter les propriétés piézoélectriques des céramiques KNL NTS NS. Pour cela, des germes $NaNbO_3$ ont été élaborés à partir de germes modèles à base de bismuth en forme de plaquettes, qui ont donné cette forme de plaquette aux germes $NaNbO_3$. Ces germes $NaNbO_3$ ont été incorporés à une suspension de poudre KNL NTS NS. Afin d'orienter mécaniquement les germes $NaNbO_3$, la méthode utilisée est le coulage en bande. La suspension (barbotine) est coulée en forme de bande grâce à un banc de coulage équipé d'un tapis roulant et d'un couteau réglable en hauteur. Après densification à 1125°C durant 4h, les céramiques texturées KNL NTS NS ont une densité proche de 98% de la densité théorique et un degré d'orientation de 60% (facteur de Lotgering f de 0,6). La texturation des céramiques n'est pas encore complète, de ce fait l'augmentation des propriétés piézoélectriques des céramiques KNL NTS NS est modérée. L'optimisation des conditions de

densification permettra d'obtenir des céramiques KNL NTS NS texturées quasiment complète ($f \sim 0,9$ à 1) denses. Ces céramiques texturées pourraient alors être une alternative acceptable pour les applications de fortes puissances.

La troisième et dernière partie de ce travail de recherche concerne l'étude de matériaux piézocéramiques PMN-PT et PZT et de monocristaux PMN-PT à basse température. Les céramiques PMN-PT étudiés sont PMN-25PT, PMN-34,5PT(Mn), PMN-38PT et PMN-42PT. Les céramiques PZT sont un PZT dur et un PZT doux. Le mode de résonance étudié est le mode de résonance transverse. Chaque composition du système PMN-PT est choisie en fonction de sa position dans le diagramme de phase. Les céramiques sont polarisées par la méthode « *field cooling* ». Cette étude a permis également d'étudier deux compositions de PMN-PT sous forme de monocristaux : PMN-28PT et PMN-38PT. Elle permet de conclure que les matériaux à structure quadratique à l'ambiante et proche de la zone morphotropique (PMN-38PT) ont des meilleures propriétés diélectriques, mécaniques et piézoélectriques. Les céramiques PMN-PT ont des propriétés équivalentes aux céramiques PZT voire supérieures à basse température.

Les monocristaux présentent des performances remarquables avec des constantes de couplage de 50 à 75% à 10 K et une constante piézoélectrique importante. Pour le moment ce sont les matériaux de choix pour applications cryogéniques.



Annexes

ANNEXE A

Procédé de synthèse des céramiques piézoélectriques

Cette annexe est consacrée à la description du procédé général de synthèse des céramiques.

1 Préparation de la poudre

1.1. Pesée des matières premières

Les matières premières, dont la sélection se base essentiellement sur des critères de pureté et granulométrie, sont pesées en tenant compte des pertes au feu et selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée. Ce sont le plus souvent des poudres d'oxydes ou de carbonates.

1.2. Premier broyage

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des poudres. La méthode de broyage utilisé dans cette étude est le broyage par attrition. Le broyage par attrition nécessite l'emploi de billes en zircone. Les matières premières et les billes sont mises en mouvement par un bras vertical possédant des branches horizontales (Figure 1). Le broyage est alors réalisé par cisaillement des grains de poudre entre les billes. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le broyage en jarres.

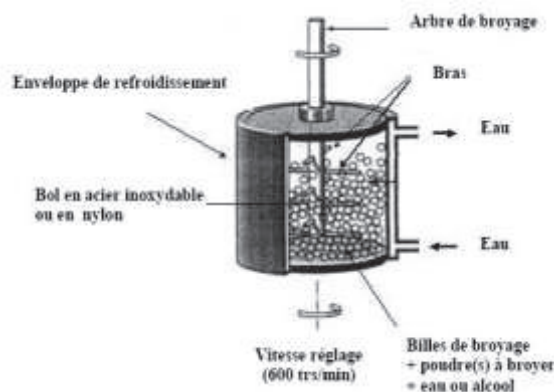


Figure 1 : Schéma du système de broyage par attrition utilisé à Thales R&T

Après broyage, le mélange, appelé barbotine, est séché en étuve puis tamisé à l'aide d'un tamis d'ouverture 400 micromètres.

1.3. Calcination

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination ou « chamottage ». Cette réaction chimique à l'état solide permet d'obtenir la phase pérovskite

recherchée. Elle peut se faire sous différentes atmosphères. La « *chamotte* », nom donné au matériau après calcination, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

1.4. Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors de la calcination, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. La barbotine est ensuite de nouveau étuvée puis la poudre est tamisée.

2 Mise en forme de la poudre

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. A Thales R&T, il existe deux méthodes de mise en forme : le coulage, et le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique. Le pressage uniaxial est réalisé par l'intermédiaire d'une presse et nécessite l'enrobage préalable de la poudre avec un liant organique, généralement de l'alcool polyvinylique (ou P.V.A.). Cette étape est primordiale car elle permet après pressage, d'assurer la tenue mécanique de la pièce. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. L'autre mode de compactage, le pressage isostatique, est utilisé pour la réalisation de barreaux. La poudre est placée dans une membrane en latex que l'on immerge dans un fluide. Le pressage se fait par compression du fluide. Cette méthode permet, à la différence du pressage axial, d'obtenir une pièce crue compactée de façon homogène et dépourvue de liants organiques.

3 Densification

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente. Après frittage, la densité finale représente 90 à 98% de la densité théorique.

ANNEXE B

Analyses physico-chimiques des matériaux

Cette annexe est consacrée aux techniques d'analyses physico-chimiques utilisées pendant la thèse pour caractériser les matériaux élaborés.

1 Densité et analyses morphologiques

1.1 Densité

La densité des matériaux doit être mesurée avant et après densification.

Il existe deux manières de la mesurer :

- en mesurant les cotes et en pesant la pièce :

$$\rho = \frac{m}{\pi \cdot \left(\frac{\varphi}{2}\right)^2 \cdot h}$$

la densité correspond au rapport de la masse sur le volume, dans le cas d'un cylindre de diamètre φ et de hauteur h , avec ρ , la densité en g.cm^{-3}

- par la méthode hydrostatique en mesurant la masse de l'échantillon dans l'air (m_{air}), ainsi que sa masse dans l'eau (m_{eau}) lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre de masse m_{fil} . La densité est donnée par :

$$\rho = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{air}}}{m}$$

avec $m = m_{\text{air}} - m_{\text{eau}} + m_{\text{fil}}$ et ρ et $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ étant les densités respectives du matériau et de l'eau à la température de la mesure en g.cm^{-3} .

2.1 Surface spécifique : BET

La surface spécifique d'une poudre peut être déterminée par une méthode d'adsorption de gaz selon la théorie BET (du nom des inventeurs Brunauer, Emmett et Teller). L'appareil utilisé au laboratoire est le Micromeritics Flowsorb II 2300 qui fonctionne selon une méthode dynamique d'adsorption par flux continu. La méthode consiste au passage d'une quantité connue d'adsorbat (azote) mélangé à un gaz effluent inerte et non adsorbable (hélium) au travers d'un adsorbant préalablement dégazé. L'échantillon est balayé de façon continue par le mélange azote-hélium de proportions connues à pression atmosphérique. Dans un premier temps, la cellule échantillon est refroidie par immersion dans l'azote liquide. L'échantillon adsorbe alors de l'azote. Dans un deuxième temps, la cellule est réchauffée à température

ambiante et l'échantillon libère l'azote adsorbé. Un circuit électronique d'asservissement calcule le volume adsorbé V_a puis désorbé par l'échantillon et la surface spécifique S selon la théorie BET. La quantité de gaz adsorbé croît avec la pression et avec l'inverse de la température. Généralement, on trace des isothermes représentant le volume de gaz adsorbé en fonction de la pression. L'équation BET linéarise ces courbes en faisant intervenir la notion de gaz adsorbé sous forme de monocouche :

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a(1-\frac{P}{P_s})} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_s}$$

avec V_a le volume total de gaz adsorbé à la pression P , V_m le volume de gaz adsorbé sous forme de monocouche, P_s la pression saturante du gaz à la température d'adsorption, C une constante relative à l'énergie d'adsorption.

Généralement C est très supérieure à 1 et P/P_s est supérieur à $1/C$. L'équation précédente a pour expression simplifiée :

$$V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)$$

On peut alors déterminer la surface spécifique S de l'échantillon :

$$S = \frac{V_m N_A s}{V}$$

Avec s la surface d'encombrement d'une molécule d'adsorbat, N_A le nombre d'Avogadro, V le volume molaire du gaz dans les conditions normales, la surface spécifique s'exprime en m^2/g d'échantillon. La reproductibilité des mesures est donnée avec une précision de $\pm 0,7\%$.

2 Analyses structurales et microstructurales

Ce paragraphe dédié aux analyses structurales et microstructurales comprend deux techniques : la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques seront décrites dans les paragraphes suivants.

1.1 Diffraction des rayons X

2.1.1. Diffractomètre INEL $\theta - 2\theta$

Le diffractomètre utilisé (Figure 1) est constitué d'une source de rayons X et d'un détecteur courbe INEL CPS 120. Le détecteur courbe décrit une plage angulaire de 120° , donc pour l'étude de poudres ou d'échantillons polycristallins, tous les plans vont diffracter, quel

que soit l'angle d'incidence ω . Le détecteur permet d'obtenir les signaux en temps réel. Le diffractomètre est également équipé d'une tête goniométrique qui est mise en rotation au cours de l'acquisition. Cela permet de faire les réglages de l'échantillon à étudier, ainsi que d'améliorer la statistique de comptage sur les différents plans diffractant. Un monochromateur au germanium permet de disperser les longueurs d'onde à la sortie du tube, et un système de fentes de sortie permet de sélectionner la longueur d'onde $\lambda_{K_{\alpha 1}}$ du cobalt ou du cuivre qui valent respectivement 1,78897 et 1,54056 Å. L'acquisition des diffractogrammes est informatisée, et le dépouillement de ceux-ci permet de déterminer la présence des différentes phases et d'identifier les pics parasites ; ces derniers pouvant être liés à la présence d'oxydes n'ayant pas réagi, ou à une phase parasite.

2.1.2. Diffractomètre à anode tournante (SPMS-ECP)

Les diffractogrammes permettant d'étudier l'évolution thermique des paramètres de maille ont été réalisés sur un goniomètre prototype haute résolution monté sur une anode tournante de Cuivre, Rigaku RU 300-18 kW, permettant de générer des faisceaux de longueurs d'ondes égales à $K_{\alpha 1} = 1.54056\text{\AA}$ ou $K_{\beta} = 1.39223\text{\AA}$. Ces goniomètres possèdent la particularité d'avoir des plateaux θ et 2θ se déplaçant indépendamment de l'embase fixe. Les plateaux sont entraînés par des moteurs pas à pas qui permettent des déplacements élémentaires de 2.10^4 degrés d'angle. Les poudres ou céramiques sont placées dans un cryofour fonctionnant entre -200°C et $+200^{\circ}\text{C}$ pour les acquisitions basse température ou dans un four réfractaire pouvant chauffer jusqu'à 1200°C pour les acquisitions haute température.

2.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie à balayage est le résultat du bombardement des atomes de la surface de l'échantillon à observer par des électrons d'énergie E_0 . Différentes particules sont émises selon la nature du choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon. Les différents signaux sont captés par le détecteur approprié, de façon synchrone avec le balayage de la surface à imager, et ceci de manière à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.

Selon leur énergie, on peut distinguer les particules émises par la surface : les électrons rétrodiffusés ; les électrons secondaires ; les photons X ; et les électrons Auger. Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils ressortent donc avec une énergie similaire à l'énergie du faisceau incident.

Les électrons secondaires, ceux qui servent à faire de l'imagerie, sont le fruit de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface imagée en les excitant par éjection d'un autre électron, appelé électron secondaire et de faible énergie (quelques centaines d'eV). Ces deux espèces, électrons rétrodiffusés et électrons secondaires sont collectés par un scintillateur. Celui-ci transforme l'énergie cinétique de l'électron entrant en photon. Le signal transformé est ensuite amplifié par un photomultiplicateur pour obtenir l'image.

ANNEXE C

Caractérisations diélectriques, mécaniques et piézoélectriques

Cette annexe présente les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

1 Propriétés diélectriques et résonances électromécaniques

1.1 Constante diélectrique et pertes diélectriques (hors résonance)

Dans un matériau ferroélectrique, il a été montré que la densité de charges sur les surfaces perpendiculaires à l'axe de polarisation varie avec la température et par conséquent, la valeur de P varie aussi avec la température. Cela n'est pas la seule cause possible de variation puisque la polarisation est aussi sensible au champ électrique créé dans le matériau lors de la polarisation.

On a alors l'équation : $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ et χ la susceptibilité du matériau définie par :

$\chi = \epsilon_r - 1 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1$. La permittivité ϵ_r est mesurée à 1kHz sur des disques de céramique.

La relation suivante est utilisée afin de la calculer : $\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S}$

où :

ϵ_r est la constante diélectrique ou permittivité relative [sans dimension]

ϵ_0 est la permittivité du vide : $(1/36\pi) \cdot 10^{-9}$ [F.m⁻¹]

e est la distance entre les électrodes [m]

S est la surface des électrodes? [m²]

C est la capacité mesurée à 1kHz [F]

Les pertes diélectriques sont généralement exprimées en % et mesurées à 1 kHz. Elles sont définies comme le rapport des parties imaginaire et réelle de la permittivité :

$$\tan \delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

où : ϵ'' partie imaginaire de la permittivité

ϵ' partie réelle de la permittivité

1.2 Coefficients de couplage électromécanique et facteur de qualité (à la résonance)

La méthode utilise des mesures de résonance électromécanique. Elle est communément utilisée pour les céramiques et nécessite des échantillons sous trois géométries différentes

avec des considérations de rapport de forme, afin de découpler les différents modes de vibrations. La précision obtenue sur les constantes est liée à la pureté des modes obtenus ainsi qu'à la validité du modèle unidimensionnel utilisé. Les matériaux piézoélectriques sont également caractérisés par un coefficient de couplage k :

$$k = \frac{\text{Energie transformée}}{\text{Energie fournie}} = \frac{U_m}{\sqrt{U_e U_d}}$$

où U_m est l'énergie mécanique, U_e l'énergie élastique et U_d l'énergie diélectrique.

k correspond à la capacité du matériau à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Le modèle de circuit équivalent de Mason [Berlincourt, 1964] permet de déduire les constantes caractéristiques des céramiques piézoélectriques à bas niveau.

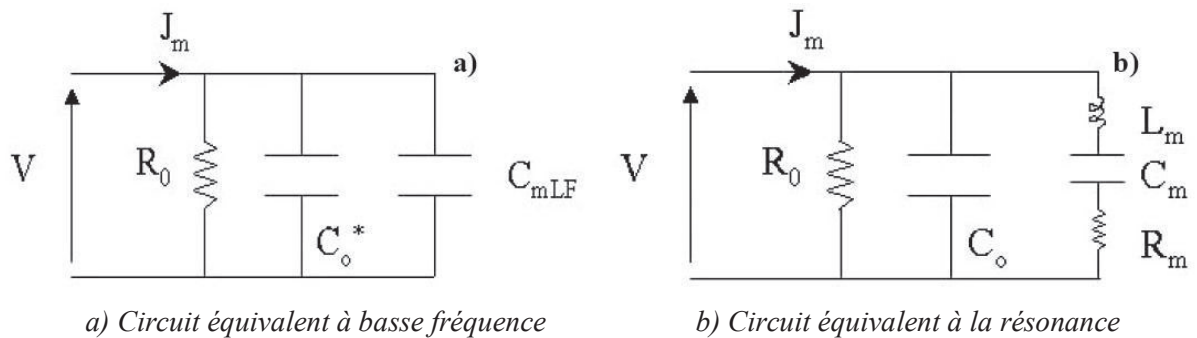


Figure 1 : Circuit électrique équivalent de Mason pour une céramique piézoélectrique

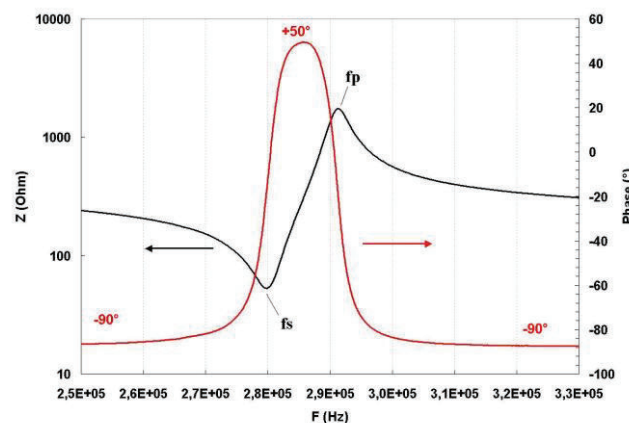
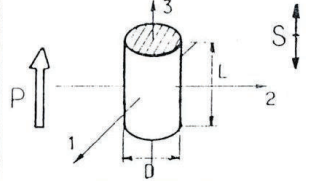
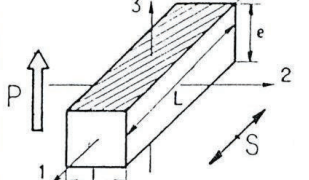
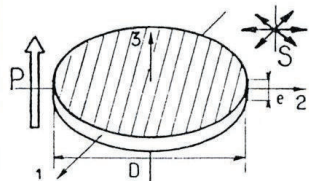
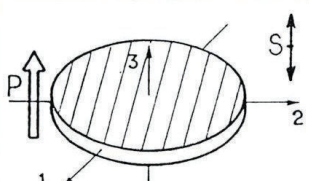
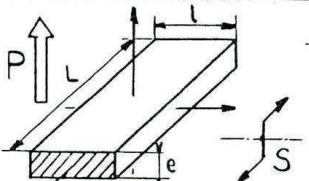


Figure 2 : Diagramme de résonance

Pour découpler les différents modes de propagation, la géométrie des échantillons est définie par la norme CENELEC.

Tableau 1 : Mode de résonance pour la détermination des coefficients

	ECHANTILLONS <i>P: Polar. - S: Deformation</i>	DIMENSIONS		Constantes Mesurées	
		I.R.E	Usuelles	piezoelectr. et diélectr.	mécaniques
BARREAU		$D < \frac{L}{5}$	$L = 16\text{mm}$ $D = 6.35\text{mm}$	k_{33} d_{33} g_{33} ϵ_{33}^T ϵ_{33}^S	s_{33}^D s_{33}^E Q_{33}
LATERAL		$l < \frac{L}{3}$ $e < \frac{L}{3}$	$L = 25\text{mm}$ $e = 5\text{mm}$ $l = 5\text{mm}$	k_{31} d_{31} g_{31}	s_{11}^D s_{11}^E Q_{31}
RADIAL ou PLANAIRE		$D > 5e$	$D = 20\text{mm}$ $e = 2\text{mm}$	k_p k_{31} ϵ_{33}^T	σ^E s_{12}^E Q_p
EPAISSEUR		$D \gg e$	idem.	k_t ϵ_{33}^S h_{33} ϵ_{33}^S	c_{33}^D c_{33}^E c_{33}^S Q_t
CISAILLEMENT		$L > 8e$	$L = 10\text{mm}$ $e = 1\text{mm}$ $l = 5\text{mm}$	k_{15} d_{15} g_{15} ϵ_{11}^S ϵ_{11}^T	c_{55}^D c_{55}^E c_{55}^S s_{55}^D s_{55}^E s_{55}^S Q_{15}

2 Mesure de polarisation

La polarisation consiste à appliquer un champ électrique. En présence d'un champ, les domaines polaires vont s'aligner suivant une direction cristallographiquement la plus proche possible de la direction du champ appliqué. Il en résulte un champ électrique rémanent. Cette polarisation rémanente est stable à température ambiante. Deux méthodes de polarisation peuvent être utilisées : la polarisation à champ croissant (IF) et la polarisation à température décroissante (FC).

2.1 Polarisation à température ambiante (ou Increasing Field : IF)

Ce procédé consiste à appliquer un champ électrique croissant sur l'échantillon, à température constante. Les échantillons sont plongés dans un bain d'huile à température ambiante permettant d'éviter le risque de claquage de l'air sous fort champ électrique ($>1\text{kV/mm}$).

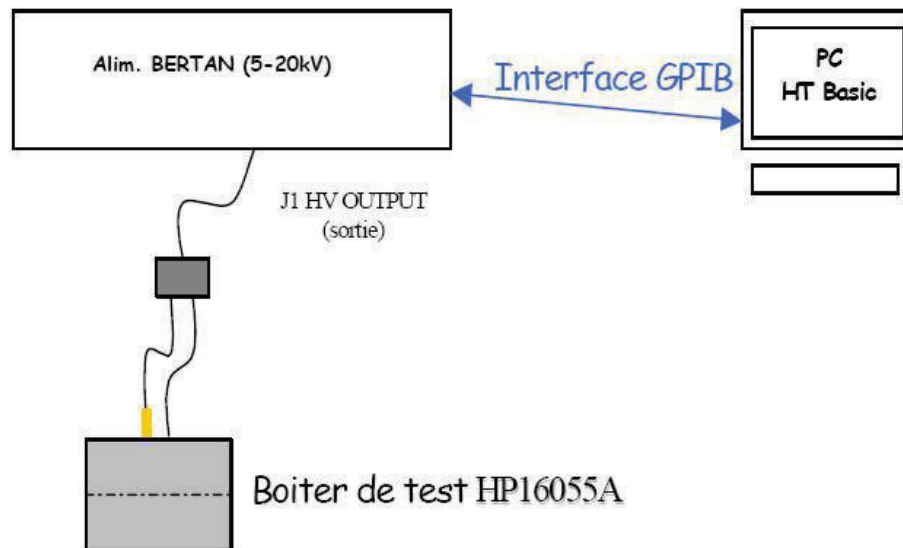


Figure 3 : Schéma du montage de la polarisation à la température ambiante (IF)

2.2 Polarisation à température ambiante (ou Field Cooling : FC)

La polarisation à température décroissante consiste à porter les échantillons à une température de l'ordre de 170°C inférieure à la température de transition ferroélectrique-paraélectrique. Un champ électrique est alors appliqué. Après quelques minutes, les échantillons sont refroidis sous champ. Ainsi, les domaines polaires sont orientés dans la direction la plus proche du champ électrique permise par la structure cristallographique dès leur apparition. Ce procédé permet l'application de champs inférieurs à ceux utilisés durant les polarisations en champ croissant à température ambiante.

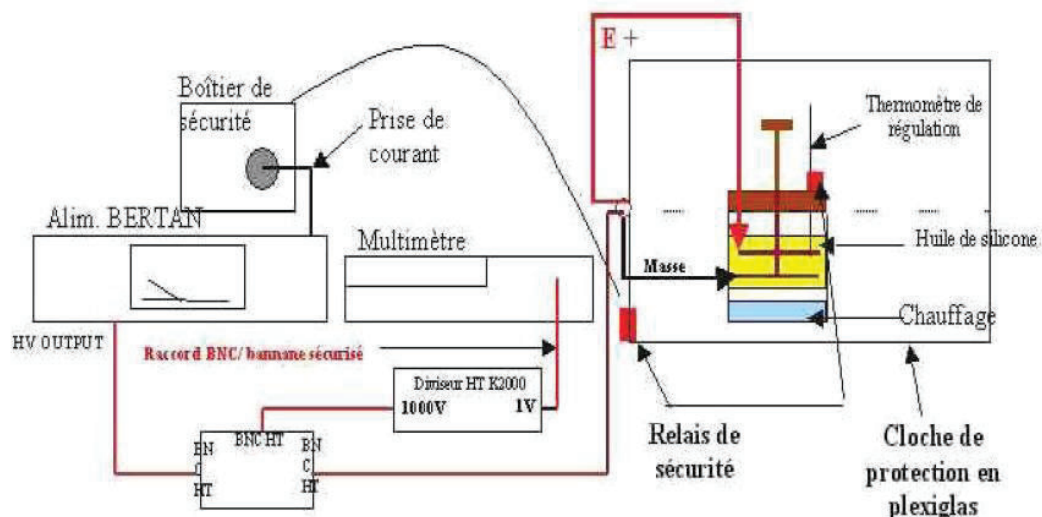


Figure 4 : Schéma du montage de la polarisation à température décroissante (FC)

3 Mesure du cycle d'hystérésis de la polarisation

3.1 Principe de polarisation et cycle d'hystérésis

La propriété intéressante d'un diélectrique est qu'il se polarise sous l'action d'un champ électrique. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures. Cette polarisation est toujours présente même après l'annulation du champ électrique. Elle est représentée par un cycle d'hystérésis $P=f(E)$ (Figure X). La polarisation est saturée à $\pm P_s$ pour des valeurs de champ très importantes et la polarisation rémanente $\pm P_r$ correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Le champ coercitif est défini comme étant le champ nécessaire pour faire passer la polarisation de P_s à $-P_s$.

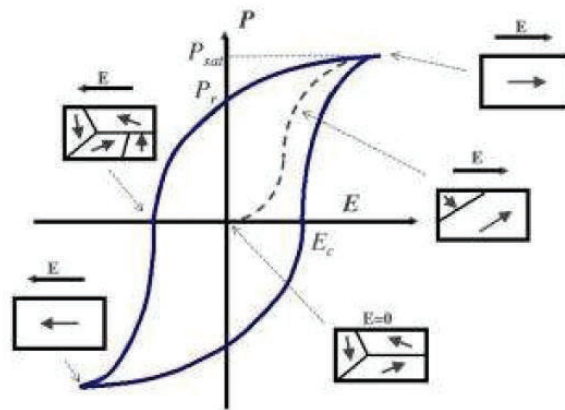


Figure 5 : Représentation de la polarisation en fonction du champ appliqué

L'application d'un champ électrique a pour effet de déplacer les parois de domaines et d'induire une polarisation. Pour de faibles valeurs du champ, celle-ci est proportionnelle au champ, ce qui permet de définir une permittivité relative apparente, fonction de la température. Pour un échantillon céramique, la permittivité relative mesurée est une moyenne sur toutes les orientations possibles.

3.2 Dispositif de mesure du cycle d'hystérésis de la polarisation

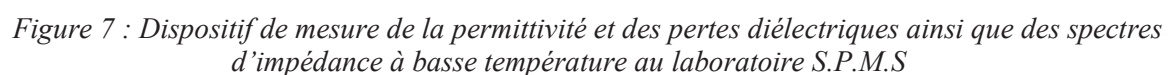
L'échantillon mesuré est monté en série avec une capacité de référence $C_i = 470 \text{ nF}$. Le générateur de fonction HP3314A envoie aux bornes de l'échantillon un signal triangulaire amplifié par l'alimentation Heinzinger. La mesure de la tension V_i aux bornes de la capacité de référence permet de remonter à la charge q_i via la relation $V_i = q_i / C_i$.

L'échantillon mesuré et la capacité de référence étant en série, $i_i = i$ et donc $q_i = q$. La polarisation de l'échantillon est calculée par intégration de la charge q et mesurée sur la voie Y_B de l'oscilloscope Nicolet. Le générateur de fonction HP3314A envoie aux bornes de

Le schéma illustre la configuration matérielle pour la mesure de la constante de temps d'un condensateur. Au centre se trouve un **Intégrateur SAME**, alimenté par une source **Alimentation Heinzinger HNCP**. L'alimentation est contrôlée par un **Générateur HP3314A** via une **Interface GPIB**. Le générateur fournit également un signal TTL à l'intégrateur. L'intégrateur reçoit une entrée HT (Haute Tension) et son output est connecté à un **Échantillon** (condensateur). La sortie de l'échantillon, notée S_2 , est envoyée à un **Oscilloscope Nicolet** pour l'acquisition du signal. L'oscilloscope est également connecté à un **PC LABVIEW** via une **Interface GPIB** pour l'analyse des données. Les paramètres de l'oscilloscope sont configurés sur X_A , Y_B et $Trig(Ext)$.

4 Mesures diélectriques en température

Les mesures de permittivité et de pertes diélectriques ainsi que de spectre d'impédance à basse température sont faites via un impédancemètre interfacé HP 41192A 5Hz-13MHz relié à un cryostat pouvant fonctionner entre -200°C et +200°C et un voltmètre Keithley 196 permettant de lire la température du thermocouple sur le porte échantillon.



4.2 Mesure diélectrique haute température

L'objectif est de mesurer la dépendance thermique de constante diélectrique et pertes diélectriques et ainsi déterminer les différentes températures de transitions structurales. Les mesures de permittivité et de pertes diélectriques à haute température sont effectuées par un impédancemètre interfacé Agt 4292A 40Hz-110MHz relié à une étuve Pyrox contenant 6 portes échantillons et pouvant fonctionner entre -150°C et +500°C. Un scanner Agt 34970A assure l'ouverture et la fermeture des voies de mesures lors de l'acquisition. Le multimètre HP34401 permet de lire la température mesurée par le thermocouple K à l'intérieur de l'étuve. L'étuve Pyrox est programmée manuellement et indépendamment via un régulateur. L'ensemble de ce dispositif est piloté par un programme HT Basic. L'étuve Pyrox est programmée manuellement et indépendamment via un régulateur.

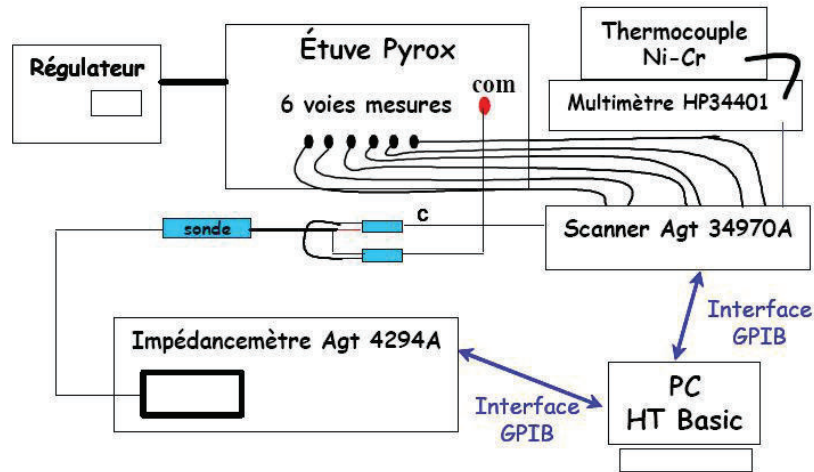


Figure 8 : Dispositif de mesure de la permittivité et des pertes diélectriques en température à TRT France

ANNEXE D

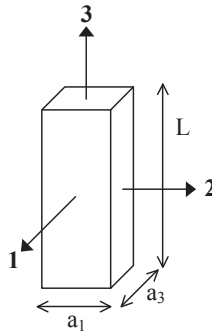
Détermination des caractéristiques tensorielles des matériaux piézoélectriques

Cette annexe présente la méthode de caractérisation tensorielle des céramiques piézoélectriques.

La détermination des caractéristiques tensorielles d'une céramique piézoélectrique est une opération longue et délicate du fait d'une part, du grand nombre de paramètres intervenant dans les équations de fonctionnement, et d'autre part, de l'influence importante des conditions aux limites sur le type de paramètre mesuré (à contrainte ou à déformation nulles, ou encore à champ ou à induction constants). Il est nécessaire de disposer de divers échantillons de formes très variées permettant de privilégier tel ou tel mode de vibration et d'avoir accès ainsi à différents paramètres. La précision obtenue sur la valeur de ces paramètres est liée directement à la pureté du mode de vibration obtenu et aussi à la validité du mode unidimensionnel utilisé.

1 Vibration en mode longitudinal

Soit un barreau de longueur L polarisé dans la direction 3 tel que $L \gg a_1$ et $L \gg a_2$.



Les faces 12, 23 et 31 étant libres, on a :

$$T_1(0) = T_1(a_1) = 0$$

$$T_2(0) = T_2(a_2) = 0$$

$$T_3(0) = T_3(L) = 0$$

De même pour les contraintes tangentielles :

$$\text{en prenant } T_{23} = T_4 \quad T_{31} = T_5 \quad T_{12} = T_6$$

$$\begin{aligned}
T_4(0)=T_4(a_1)=0 & \quad \text{et} \quad T_6(0)=T_6(a_1)=0 \\
T_5(0)=T_5(L)=0 & \quad \text{et} \quad T_4(0)=T_4(L)=0 \\
T_6(0)=T_6(a_2)=0 & \quad \text{et} \quad T_5(0)=T_5(a_2)=0
\end{aligned}$$

De plus si $a_1 \ll L$, cela implique que les contraintes T_1 et T_2 seront petites à l'intérieur du barreau. Comme elles sont nulles sur les faces extérieures, on les supposera aussi nulles à l'intérieur du barreau.

$T_1=T_2 \approx 0$ il reste T_3 qu'on prendra comme variable indépendante

De même on suppose que $D_1=D_2=0$. Par suite la relation de Poisson $\text{div} \vec{D} = 0$ devient :

$$\frac{\partial D_3}{\partial x_3} = 0$$

On utilise les 2 équations piézoélectriques suivant l'axe 3 :

$$S_3 = s_{33}^D \cdot T_{33} + g_{33} \cdot D_3 \quad (1)$$

$$E_3 = -g_{33} \cdot T_3 + \beta_{33}^T \cdot D_3 \quad (2)$$

En supposant la propagation an ondes planes longitudinales, l'équation du mouvement s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{1}{s_{33}^D} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad (v^D)^2 = \frac{1}{\rho s_{33}^D} \quad \text{et} \quad v^D = v_3^D$$

On peut prendre une solution de la forme :

$$u_3(x, t) = (A \sin \alpha x_3 + B \cos \alpha x_3) e^{j\omega t} = U(x) e^{j\omega t}$$

et si on pose :

$$S(x, t) = S(x) e^{j\omega t}$$

$$S(x) = S = \frac{\partial U(x)}{\partial x} = \alpha [A \cos \alpha x - B \sin \alpha x] \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{\omega}{v^D}$$

où A et B sont déterminés par les conditions aux limites qu'on peut prendre :

$$\left\{ \begin{array}{l} x=0 \quad T = 0 = \frac{1}{s}[S(0) - gD(0)] \\ x=L \quad T = 0 = \frac{1}{s}[S(L) - gD(L)] \end{array} \right.$$

en $x = 0$, $T = \frac{1}{s}[\alpha A - g.D] = 0 \longrightarrow A = \frac{g.D}{\alpha}$

en $x = L$, $T = \frac{1}{s}[\alpha(A \cos \alpha L - B \sin \alpha L) - g.D] = 0$

soit $g.D (\cos \alpha L - 1) = \alpha B \sin \alpha L$

d'où $B = -\frac{g.D}{\alpha} \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2}$

et donc : $U(x) = \frac{g.D}{\alpha} \left(\sin \alpha x - \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} \cdot \cos \alpha x \right)$

En supposant D indépendant de x, on peut écrire.

$$D = D_0 e^{j\omega t} \quad i = \frac{dQ}{dt} = a_1 a_2 \frac{\partial D}{\partial t} = j\omega a_1 a_2 D$$

L'impédance du barreau $Z = \frac{V}{i}$ avec $V = \int_0^L E dx$ où E tiré de (2) s'écrit :

$$E = -gT + \beta^T D = -g\left(\frac{S}{s} - \frac{g}{s} D\right) + \beta^T D$$

avec (1) $E = D \left[\beta^T + \frac{g^2}{s} \right] - \frac{g}{s} S$

avec $S = g.D \cos \alpha x + g.D \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} \sin \alpha x$

$$E = D[\beta + \frac{g^2}{s}] - \frac{g^2}{s} D [\cos \alpha x + \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} \sin \alpha x]$$

et donc par intégration:

$$V = (\frac{g^2}{s} + \beta^T) L.D - \frac{2g^2.D}{s.\alpha} \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2}$$

et comme $i = j\omega a_1 a_2 . D$:

$$Z = \frac{V}{i} = [L(\frac{g^2}{s} + \beta^T) - \frac{2g^2 v}{\omega s} \operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v}] \frac{1}{j\omega a_1 a_2}$$

a) $Z = \infty$ pour $\operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} = \operatorname{tgn}(\frac{\pi}{2})$:

$$\frac{\alpha L}{2} = n(\frac{\pi}{2}) \quad \frac{\omega L}{2v} = \frac{2\pi f_M L}{2v} = \frac{\pi}{2}$$

$$\boxed{f_m = \frac{v^D}{2L}} \quad \text{correspondant au minimum de l'admittance}$$

et comme $v^D = \frac{1}{\sqrt{\rho s_{33}^D}}$,

la détermination de cette fréquence au maximum d'impédance permet de déterminer s_{33}^D .
C'est la fréquence f_p de résonance en $\frac{\lambda}{2}$ de l'élément piézoélectrique fonctionnant à induction constante.

b) $Z = 0$, pour l'expression $L(\frac{g^2}{s} + \beta^T) - \frac{2g^2 v}{\omega s} \operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v} = 0$

On pose : $k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E \epsilon_{33}^T} = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^E} . \beta_{33}^T$

où $s_{33}^D = s_{33}^E (1 - k_{33}^2) \longrightarrow k_{33}^2 = \frac{d_{33}^2}{s_{33}^D} (1 - k_{33}^2) \beta_{33}^T$

On écrira pour simplifier $k = k_{33}$

D'autre part, en introduisant la capacité du barreau :

$$C = \epsilon_{33}^T \frac{\text{surface}}{\text{épaisseur}} = \frac{a_1 a_2}{\beta_{33}^T \cdot L} \quad \frac{k^2}{1-k^2} = \frac{d^2 \beta}{s^D}$$

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \left(\frac{g^2}{s^D \cdot \beta} + 1 - \frac{2g^2 \cdot V}{s^D \beta \omega L} \operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v} \right)$$

$$= \frac{1}{jC\omega} \left(\frac{k^2}{1-k^2} + 1 - \frac{2k^2}{1-k^2} \frac{v}{\omega L} \operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v} \right)$$

Posons : $X = \frac{\omega L}{2v} = \frac{2\pi f L}{2v} = \frac{\pi f}{f_m}$

$$Z = \frac{1}{jC\omega} \left(\frac{k^2}{1-k^2} + 1 - \frac{k^2}{1-k^2} \frac{1}{X} \operatorname{tg} X \right)$$

expression qui s'annule pour une fréquence f_M telle que :

$$\frac{k^2}{1-k^2} + 1 - \frac{k^2}{1-k^2} \frac{1}{X} \operatorname{tg} X = 0$$

soit pour :

$$1 - k^2 \frac{\operatorname{tg} X}{X} = 0$$

satisfait pour une fréquence f_m telle que :

$$k_{33}^2 = \frac{\pi f_M}{2 f_m} \operatorname{cotg} \frac{\pi f_M}{2 f_m}$$

Les mesures des fréquences correspondant au maximum et au minimum de l'impédance permettent de déterminer s_{33}^D et k_{33}^2 . On en déduit ensuite s_{33}^E par la relation :

$$s_{33}^D = s_{33}^E (1 - k_{33}^2)$$

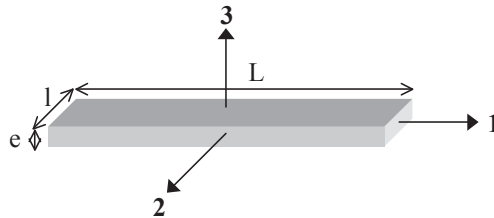
Si on connaît ϵ_{33}^T on en déduit d_{33} en utilisant la relation :

$$d_{33}^2 = k_{33}^2 s_{33}^E \epsilon_{33}^T$$

$M_0 = \left(\frac{d_{33}}{s_{33}^E} \right)^2$ est appelé le facteur de mérite du matériau. Il intervient dans le mécanisme de transformation électro-acoustique.

2 Vibration en mode transverse

Soit une plaquette polarisée dans la direction 3 telle que $l, e \ll L$ (typiquement $l < \frac{L}{3}$ et $e < \frac{L}{3}$)



Les faces latérales sont libres, par suite :

$$T_3(0) = T_3(e) = 0$$

$$T_2(0) = T_2(l) = 0$$

$$T_1(0) = T_1(L) = 0$$

De plus, on suppose que puisque e et $l \ll L$, on a aussi :

$$T_3 = T_2 = 0$$

Le mouvement principal est suivant la direction 1, il ne reste que T_1 comme variable indépendante.

On suppose nulle T_{ij} lorsque $i \neq j$.

Les faces intérieures et supérieures forment des surfaces équipotentiels dans les directions du mouvement. Par suite, on prendra E comme variable indépendante.

De plus, puisque sur les surfaces métallisées $E_1 = E_2 = 0$ et puisque e est petite, on suppose que dans toute la plaquette :

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_2 = \mathbf{0}$$

Il ne reste que E_3 qu'on prendra comme variable indépendante. D'autre part, comme $\text{div } \vec{D} = 0$, et $D_1 = D_2 = 0$:

$$\frac{\partial \mathbf{D}_3}{\partial x_3} = 0 \quad \mathbf{D}_3 = \text{cte suivant } x_3, \text{ mais } \mathbf{D}_3(x_1, x_2) \neq 0$$

Dans ces conditions il vient :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_1 &= s_{11}^E \mathbf{T}_1 + \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_3 & \mathbf{S}_2 &= s_{12}^E \mathbf{T}_1 + \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_3 \\ \mathbf{D}_3 &= \mathbf{d}_{31} \mathbf{T}_1 + \epsilon_{33}^T \mathbf{E}_3 & \mathbf{S}_3 &= s_{13}^E \mathbf{T}_1 + \mathbf{d}_{33} \mathbf{E}_3 \\ \mathbf{S}_4 &= \mathbf{S}_5 = \mathbf{S}_6 = \mathbf{0} \end{aligned}$$

La loi de Newton appliquée à l'échantillon en résonance suivant 1 s'écrit:

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} = \frac{1}{s_{11}^E} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial x_1^2}$$

$$\text{soit} \quad \rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial t^2} = (v^E)^2 \frac{\partial^2 \mathbf{u}_1}{\partial x_1^2} \quad \text{avec} \quad \boxed{(v^E)^2 = \frac{1}{\rho s_{11}^E}}$$

Si on considère un déplacement des faces de la forme dans la direction 1 :

$$\mathbf{u}_1(\mathbf{x}, t) = \left(\mathbf{A} \sin \frac{\omega \mathbf{x}_1}{v^E} + \mathbf{B} \cos \frac{\omega \mathbf{x}_1}{v^E} \right) e^{j\omega t}$$

On obtient en supposant $E_3 = E_0 e^{j\omega t}$:

$$\mathbf{u}_1(\mathbf{x}, t) = \frac{v^E \mathbf{d}_{31}}{\omega} \left[\sin \frac{\omega \mathbf{x}}{v^E} + \frac{\cos \frac{\omega L}{v^E} - 1}{\sin \frac{\omega L}{v^E}} \cos \frac{\omega \mathbf{x}}{v^E} \right] E_0 e^{j\omega t}$$

En écrivant l'admittance de la plaquette sous la forme $\mathbf{Y} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Z}} = \frac{\mathbf{i}}{\mathbf{V}}$, on calcule i et V. On pose :

$$\alpha = \frac{\omega}{v^E} \text{ nombre d'onde et } \mathbf{V} = \int_0^L \mathbf{E}_3 d\mathbf{x} = \mathbf{E}_3 \cdot L$$

Calculons les deux constantes A et B :

$$\mathbf{S}_1 = \frac{\partial \mathbf{u}_1}{\partial \mathbf{x}} = \alpha (\mathbf{A} \cos \alpha x - \mathbf{B} \sin \alpha x) e^{j\omega t}$$

Ecrivons que :

$$\begin{aligned} (\mathbf{T}_1)_{x=0} &= \frac{1}{s_{11}} (\mathbf{S}_1 - \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_3)_{x=0} = 0 \\ (\mathbf{S}_1)_{x=0} &= (\mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_3)_{x=0} = \alpha \mathbf{A} e^{j\omega t} \quad \text{avec} \quad \mathbf{E}_3 = \mathbf{E}_0 e^{j\omega t} \\ \mathbf{A} &= \frac{\mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0}{\alpha} = \frac{\mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0 v_{11}^E}{\omega} \end{aligned}$$

Ecrivons de plus $[\mathbf{T}_1]_{x=L} = 0$

$$\alpha (\mathbf{A} \cos \alpha L - \mathbf{B} \sin \alpha L) = \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0$$

$$\mathbf{B} = \frac{\alpha \mathbf{A} \cos \alpha L - \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0}{\alpha \sin \alpha L} = \frac{\mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0 \cos \alpha L - \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0}{\frac{\omega}{v} \sin \alpha L}$$

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{d}_{31} \cdot v}{\omega} \cdot \mathbf{E}_0 \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2}$$

$$\mathbf{S}_1 = \mathbf{d}_{31} \mathbf{E}_0 \left[\cos \alpha x + \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} \sin \alpha x \right] e^{j\omega t}$$

D'autre part,

$$\mathbf{D}_3 = \mathbf{d}_{31} \mathbf{T}_1 + \epsilon_{33}^T \mathbf{E}_3$$

$$\mathbf{D}_3 = \frac{\mathbf{d}_{31}^2}{s_{11}^E} \left(\left(\cos \alpha x + \operatorname{tg} \frac{\alpha L}{2} \sin \alpha x \right) + \left(\epsilon_{33}^T - \frac{\mathbf{d}_{31}^2}{s_{11}^E} \right) \right) \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$$

La charge Q totale portée par une électrode s'écrit :

$$Q = l \int_0^L \mathbf{D}_3 dx_1$$

et comme

$$i = \frac{dQ}{dt} = j\omega Q$$

$$i = j\omega l \int_0^L \mathbf{D}_3 dx_1$$

$$i = j\omega l \epsilon_{33}^T \left[\left(1 - \frac{\mathbf{d}_{31}^2}{s_{11}^E \epsilon_{33}^T} \right) + \frac{\mathbf{d}_{31}^2 2v_{11}^E}{s_{11}^E \omega \epsilon_{33}^T L} \operatorname{tg} \alpha \frac{L}{2} \right] \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$$

$$V = \int_0^e \mathbf{E}_3 dx_3 = e \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}$$

$$\boxed{\mathbf{Y} = \frac{i}{V} = j\omega \frac{lL}{e} \epsilon_{33}^T \left[\left(1 - k_{31}^2 \right) + \frac{k_{31}^2}{\frac{\omega L}{2v^E}} \operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v^E} \right]}$$

avec

$$\boxed{k_{31}^2 = \frac{\mathbf{d}_{31}^2}{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$$

La relation précédente devient ∞ lorsque $\operatorname{tg} \frac{\omega L}{2v^E}$ est infinie,

soit
$$\frac{2\pi f_M L}{2v^E} = n \frac{\pi}{2}$$

d'où

$$\boxed{f_M = \frac{v^E}{2L}}$$

correspondant au maximum de l'admittance

La relation devient nulle lorsque :

$$(1 - k_{31}^2) + \frac{k_{31}^2}{X_m} \operatorname{tg} X_m = 0$$

avec

$$X_m = \frac{\omega_m L}{2v^E} = \frac{2\pi f_m L}{2v^E} = \frac{\pi f_m}{2 f_M}$$

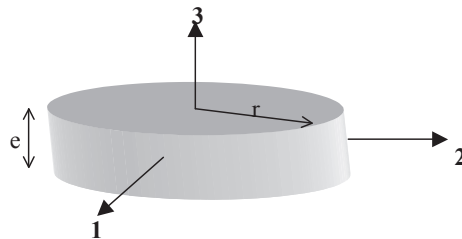
d'où

$$\frac{k_{31}^2 - 1}{k_{31}^2} = \frac{\operatorname{tg} \frac{\pi f_m}{2 f_M}}{\frac{\pi f_m}{2 f_M}}$$

Des relations précédentes, on peut déduire v^E , s_{11}^E et k_{31}^2 . Si on connaît ϵ_{33}^T , on pourra déterminer d_{31} par la relation :

$$d_{31}^2 = k_{31}^2 s_{11}^E \epsilon_{33}^T$$

3 Vibration en mode radial (uniquement pour les céramiques)



Soit un disque de rayon r et d'épaisseur e tel que $e < \frac{r}{5}$ polarisé suivant la direction 3.

Du fait de la symétrie de constitution et de la symétrie des relations tensorielles on doit avoir $T_1 = T_2$.

Les faces sont libres, donc :

$$T_1(r) = 0 \quad \text{et} \quad T_3(0) = T_3(e)$$

De plus à l'intérieur du disque mince $T = 0$.

On suppose nul d_{15} et donc $T_{ij} = 0$ si $i \neq j$

On prend comme seconde variable indépendante E parce que les faces supérieures et inférieures sont des équipotentiels pour le mouvement selon 1 et 2.

$$(E_1)_{x=0} = (E_2)_{x=0} \quad \text{et} \quad (E_1)_{x=e} = (E_2)_{x=e} \quad \text{de même à l'intérieur}$$

Les équations piézoélectriques vont s'écrire :

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + d_{31} E_3$$

$$S_2 = s_{12}^E T_1 + s_{11}^E T_2 + d_{31} E_3$$

$$S_3 = s_{13}^E T_1 + s_{13}^E T_2 + d_{33} E_3$$

$$D_3 = d_{31} T_1 + d_{31} T_2 + \epsilon_{33}^T E_3$$

$$\text{Posons :} \quad S = \frac{S_1 + S_2}{2} \quad \text{et} \quad T = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

On obtient alors les trois seules relations suivantes :

$$S = (s_{11}^E + s_{12}^E) T + d_{31} E_3$$

$$S_3 = 2s_{13}^E T + d_{33} E_3$$

$$D_3 = d_{31} T + \epsilon_{33}^T E_3$$

En utilisant les coordonnées cylindriques, on obtient la relation :

$$\frac{1}{s_{11}^E (1 - \sigma^2)} \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) = -\omega^2 \rho u_r$$

u_r est le déplacement selon le rayon et $\sigma = -\frac{s_{12}^E}{s_{11}^E}$ est le coefficient de Poisson.

On choisit une solution de la forme : $u_r = A J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right)$

Où J_1 = **fonction de Bessel** de 1^{ère} espèce d'ordre 1 avec $v_p^2 = \frac{1}{\rho s_{11}^E (1 - \sigma^2)}$

Le calcul de l'admittance du disque s'écrit alors :

$$Y = Y_0 \left(1 + \frac{k_p^2}{1 - k_p^2} \frac{(1 + \sigma) J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right)}{\frac{\omega r}{v_p} J_0 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right) - (1 - \sigma) J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right)} \right)$$

$Y = \infty$ lorsque $\omega = \omega_M$ telle que :

$$\frac{\omega r}{v_p} J_0 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right) - (1 - \sigma) J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right) = 0$$

La première solution R_1 est voisine de 2.03 pour $\sigma=0.27$ et varie peu avec σ puisque $R_1=2.05$ pour $\sigma=0.31$.

La fréquence de résonance correspond à $R_1 = 2\pi f_M \frac{r}{v_p}$

Soit

$$f_M = \frac{R_1 v_p}{2\pi r} = \frac{R_1}{2\pi r} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}^E (1 - \sigma^2)}}$$

$Y=0$ pour $\omega = \omega_m$ telle que :

$$\frac{k_p^2}{1 - k_p^2} = \frac{(1 - \sigma) J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right) - \left(\frac{\omega r}{v_p} \right) J_0 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right)}{(1 - \sigma) J_1 \left(\frac{\omega r}{v_p} \right)}$$

De la mesure des fréquences de résonance et d'antirésonance de l'admittance, on déduit la valeur de k_p .

Cette détermination est plus précise si on connaît s_{11}^E et σ .

A partir des résultats du mode transverse, on peut déterminer s_{11}^E . Puis à partir de la mesure de f_M on calcule v_p . On peut alors déterminer σ .

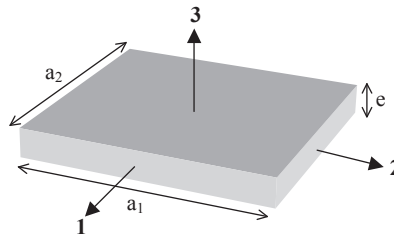
La valeur du coefficient de Poisson étant calculée, on pourra avoir une meilleure précision sur la détermination de k_p .

De plus, on peut relier k_p et k_{31} par la relation :

$$k_p = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1-\sigma}}$$

4 Vibration en mode épaisseur

Soit une plaque d'épaisseur e , de longueur L et de largeur a telle que $e \ll a_i = L \times l$. Cette plaque est polarisée suivant la direction 3.



On suppose que les faces latérales sont libres :

$$T_1(0) = T_1(a_1) = 0$$

$$T_2(0) = T_2(a_2) = 0$$

$$T_3(0) = T_3(e) = 0$$

On suppose aussi que tous les points de la surface vibrent en phase. Ce n'est pas le cas pratiquement car on observe des modes indésirables encore appelés « Spurious Modes » qui sont des partiels de mode latéraux.

Si les dimensions latérales sont très grandes, on peut considérer en première approximation que la plaque est bridée latéralement, donc que pour une onde qui se propage selon l'épaisseur :

$$S_1 = S_2 = S_4 = S_5 = S_6 = 0$$

Du fait de la métallisation de la face supérieure, on a sur les autres faces :

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_2 = \mathbf{0}$$

$$\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2 = \mathbf{0}$$

Et par suite on aussi:
$$\frac{\partial \mathbf{D}_3}{\partial \mathbf{x}_3} = \mathbf{0}$$

Les conditions aux limites sur S et D imposent de prendre ces deux grandeurs comme variables indépendantes.

Les relations piézoélectriques sont considérablement simplifiées et on a :

$$\mathbf{T}_3 = \mathbf{c}_{33}^D \mathbf{S}_3 - \mathbf{h}_{33} \mathbf{D}_3$$

$$\mathbf{E}_3 = -\mathbf{h}_{33} \mathbf{S}_3 + \beta_{33}^S \mathbf{D}_3$$

La loi de Newton devient :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_3}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{c}_{33}^D}{\rho} \frac{\partial^2 \mathbf{u}_3}{\partial x_3^2}$$

ou encore :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}_3}{\partial t^2} = \mathbf{v}_t^D \frac{\partial^2 \mathbf{u}_3}{\partial x_3^2} \quad \text{avec} \quad \boxed{\left(\mathbf{v}_t^D\right)^2 = \frac{\mathbf{c}_{33}^D}{\rho}}$$

En prenant un déplacement $\mathbf{u}_3$ de la forme :

$$\mathbf{u}_3 = \left(\mathbf{A} \sin \frac{\omega \mathbf{x}_3}{\mathbf{v}_t^D} + \mathbf{B} \cos \frac{\omega \mathbf{x}_3}{\mathbf{v}_t^D} \right) e^{j\omega t}$$

on obtient
$$\mathbf{u}_3 = \frac{\mathbf{v}_t^D \mathbf{h}_{33} \mathbf{D}}{\omega \mathbf{c}_{33}^D} \left(\sin \frac{\omega \mathbf{x}_3}{\mathbf{v}_t^D} - \text{tg} \frac{\omega \mathbf{e}}{2 \mathbf{v}_t^D} \cos \frac{\omega \mathbf{x}_3}{\mathbf{v}_t^D} \right)$$

Finalement l'impédance de la céramique autour de la résonance sera :

$$\mathbf{Z} = \frac{\int_0^e \mathbf{E}_3 d\mathbf{x}_3}{j\omega \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \mathbf{D}_3} = \frac{1}{j\mathbf{C}_0 \omega} \left(1 - \mathbf{k}_t^2 \frac{\text{tg} \frac{\omega \mathbf{e}}{2 \mathbf{v}_t^D}}{\frac{\omega \mathbf{e}}{2 \mathbf{v}_t^D}} \right)$$

avec :

$$\mathbf{C}_0 = \frac{1}{\beta_{33}^S} \frac{\mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2}{\mathbf{e}} \quad \text{c'est la capacité du transducteur bloqué}$$

et

$$k_t^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \epsilon_{33}^S} = \frac{h_{33}^2 \epsilon_{33}^S}{c_{33}^2}$$

$Z = \infty$ lorsque $\text{tg} \frac{\omega e}{2v_t^D}$ est infinie, c'est à dire lorsque :

$$\frac{2\pi f_m e}{2v_t^D} = n \frac{\pi}{2} \quad \text{d'où} \quad \boxed{f_m = \frac{v_t^D}{2e}}$$

$Z = 0$ lorsque

$$1 - \frac{k_t^2 \text{tg} X_M}{X_M} = 0 \quad \text{avec} \quad X_M = \frac{\omega_M e}{2v_t^D} = \frac{\pi f_M}{2 f_m}$$

donc finalement :

$$\boxed{\frac{\pi f_M}{2 f_m} \cotg \frac{\pi f_M}{2 f_m} = k_t^2}$$

La mesure de la valeur de la capacité à une fréquence donnée, double de f_m , permet la détermination de ϵ_{33}^S . On peut alors en déduire e_{33} par la relation :

$$e_{33}^2 = k_t^2 c_{33}^D \epsilon_{33}^S$$