



## Matériaux piézoélectriques sous contraintes

Dans le but d'améliorer la tenue en service d'une pièce métallique soumise à des sollicitations mécaniques globales, plusieurs démarches sont possibles. Pourtant, la seule ne nécessitant pas de nouvelle conception de pièce ou un changement de matériau, est celle qui consiste à améliorer les propriétés locales du matériau par mise en précontrainte de compression des zones les plus sollicitées c'est-à-dire, le plus souvent, les couches superficielles de la pièce. En outre, l'introduction de contraintes résiduelles de compression superficielles est souvent associée à une augmentation de la dureté et de la limite d'endurance du matériau, ce qui justifie d'autant plus une telle approche et, in fine, représente la méthode la moins coûteuse.

Dans un champ d'application parallèle, les matériaux piézoélectriques, qui réalisent une conversion électromécanique directe, sont utilisés depuis de nombreuses années dans des applications de puissance telles que la génération ultrasonore ou l'actionnement. Le champ d'utilisation de ces matériaux ne cesse de croître en électronique de puissance, notamment avec le transformateur piézoélectrique et les microsources d'énergie. Dans le but d'améliorer ces dispositifs, le procédé de mise sous contrainte mécanique, mais aussi ici électrique, est largement applicable.

## I Précontraintes et contraintes résiduelles

### I.1 Définitions et catégories de contraintes résiduelles

#### I.1.1 Définitions

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques autoéquilibrées existant dans un système isolé de température uniforme et en l'absence de tout chargement extérieur. Dans une section, la répartition des contraintes résiduelles résulte de l'équilibre mécanique entre la zone occupée par la source des contraintes résiduelles caractérisée par une fonction de distribution bien définie et le reste de la section déformée élastiquement. Dans le cas des traitements de précontrainte, les sources de contraintes résiduelles sont toujours localisées dans les couches superficielles du matériau. La figure I.1 représente l'état d'un matériau ayant subi une déformation plastique en surface et montre en parallèle le champ de contraintes résiduelles  $\sigma_R$  en fonction de la profondeur. On affecte les contraintes de compression d'un signe - et les contraintes de traction d'un signe +.

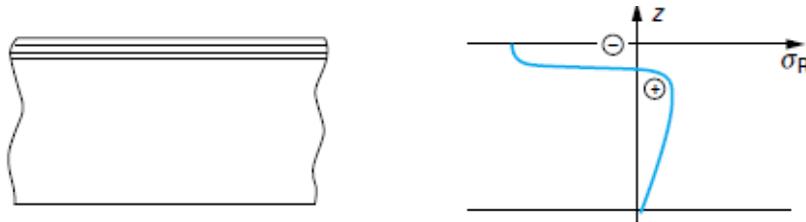


Figure I.1 : Source de contrainte résiduelle [Duquennoy1997].

Ainsi, les divers grains subissent des déformations permanentes plus ou moins importantes. En profondeur, les grains sont faiblement déformés et se trouvent dans un état de tension. A l'inverse, dans la couche superficielle, les grains possèdent une déformation permanente et sont dans un état de compression.

#### I.1.2 Différentes catégories de contrainte résiduelles

Du fait du caractère polycristallin et la plupart du temps polyphasé des matériaux métalliques, les déformations à l'origine des contraintes résiduelles peuvent intéresser des domaines de taille macroscopique, microscopique ou submicroscopique. Selon l'échelle considérée, il est classique de distinguer trois ordres de contraintes. Le champ des contraintes résiduelles apparaît comme le résultat de la superposition de ces 3 ordres de contraintes résiduelles.

Les contraintes résiduelles du premier ordre ou macroscopiques sont homogènes (constantes en intensité et en direction) dans des domaines relativement importants s'étendant sur plusieurs grains dans le cas des matériaux monophasés. Les forces résultant des contraintes du premier ordre sont en équilibre dans chaque section de la pièce et les moments liés à ces forces nuls par rapport à tout axe. Toute modification dans l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du premier ordre, due par exemple à un enlèvement de matière dissymétrique, se traduit par des variations dimensionnelles macroscopiques à l'échelle de la pièce.

Les contraintes résiduelles du deuxième ordre ou microscopiques homogènes sont homogènes dans des domaines correspondant à un grain ou une phase (échelle de quelques dizaines de micromètres). Elles proviennent de la différence d'orientation cristalline entre grains voisins. Les forces résultant des contraintes du second ordre et les moments associés s'équilibrent sur un nombre suffisant de grains. Une modification de l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du second ordre peut se traduire par des variations dimensionnelles macroscopiques à l'échelle de la pièce. L'origine de ces tensions provient généralement des différences de propriétés thermiques ou élastoplastiques entre différentes parties du matériau. Les cas où existent des contraintes du deuxième ordre à l'état pur sont peu nombreux, la figure I.2 montre un exemple pour un matériau biphasé (A ou B).

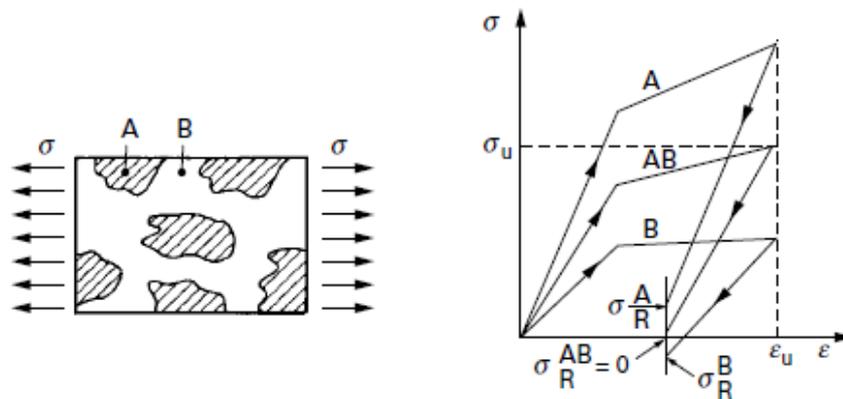


Figure I.2 : Contraintes résiduelles d'ordre 2 dans un matériau biphasé après déformation plastique [Duquennoy1997].

Si le matériau est soumis à des déformations plastiques uniformes  $\varepsilon$ , il existera après relâchement de la contrainte appliquée, des contraintes résiduelles de signes opposées dans chacune des phases A et B, respectivement  $\sigma_R^A$  et  $\sigma_R^B$ , alors que la contrainte résiduelle moyenne  $\sigma_R^{AB}$  est nulle.

Les contraintes résiduelles du troisième ordre ou microscopiques hétérogènes sont hétérogènes même dans des zones s'étendant sur quelques distances interatomiques. Elles sont associées en majorité aux déformations existant au voisinage des défauts cristallins. Les forces résultant des contraintes du troisième ordre et les moments associés s'équilibrent dans des zones

représentant des portions très réduites d'un grain. Une modification de l'équilibre des forces et des moments associés aux contraintes résiduelles du troisième ordre ne se traduit par aucune variation dimensionnelle macroscopique. Comme le montre la figure I.3, ces contraintes sont introduites par toutes les déformations existantes au niveau du réseau cristallin.

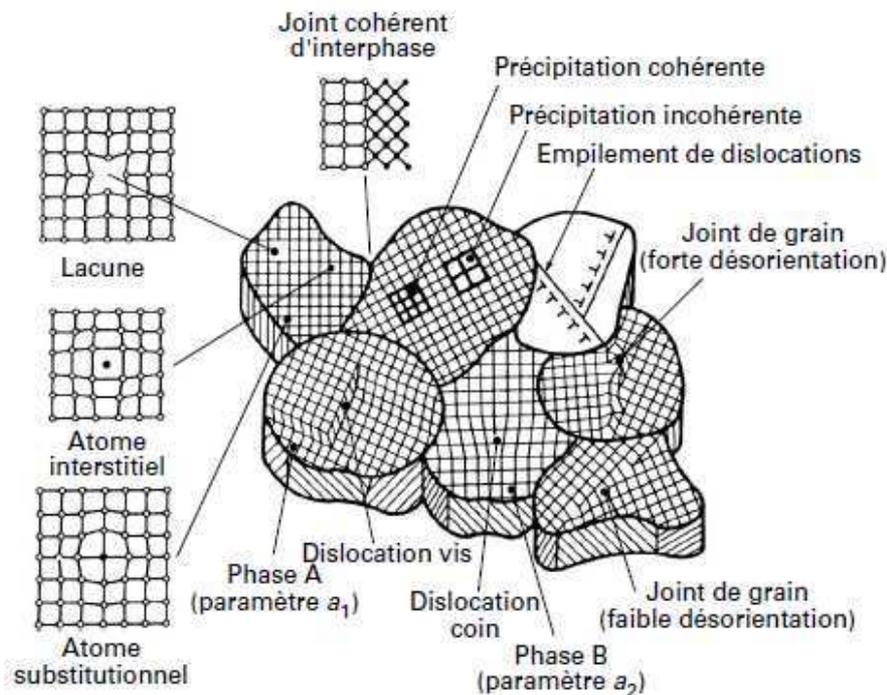


Figure I.3 : Représentation schématique des déformations à l'origine des contraintes résiduelles microscopiques hétérogènes [Duquennoy1997].

## I.2 Origines des contraintes résiduelles

Tous les procédés de fabrication de mise en forme comme le forgeage, le soudage, l'usinage ou les traitements thermiques génèrent dans la pièce des champs de contraintes résiduelles plus ou moins complexes et plus ou moins maîtrisables. Nous traitons ici les deux procédés à l'origine de la plupart des contraintes résiduelles que sont la déformation plastique et les traitements thermiques.

### I.2.1 La déformation plastique

Lorsqu'un solide cristallin est soumis à une contrainte mécanique, il se déforme de manière réversible tant que la contrainte est inférieure à une certaine valeur critique dite limite élastique. Au-delà de ce seuil de microélasticité  $\sigma_m$ , la déformation cesse d'être réversible. La déformation correspondante  $\varepsilon_m$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Ce seuil ne correspond pas toujours à une rupture marquée

de la pente de la courbe de traction, c'est pourquoi il est souvent difficile à déceler. Ce phénomène se produit pour une déformation plus élevée  $\varepsilon_M$ , pouvant atteindre  $10^{-2}$ , et une valeur de la contrainte  $\sigma_M$  pouvant être 10 à 20 fois supérieure à  $\sigma_m$ . La contrainte  $\sigma_M$  est appelée la limite macroélastique. Le domaine s'étendant entre  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_M$  est le domaine de macroélasticité. Dans certains cas (comme pour les monocristaux cubiques à face centrée purs) ce domaine est pratiquement négligeable. Dans la pratique,  $\sigma_M$  correspond à ce que l'on appelle classiquement la limite d'élasticité. La déformation plastique est thermiquement activée. A quelques rares exceptions, la limite d'élasticité décroît avec la température.

Toute hétérogénéité de déformation introduite à toute échelle de la structure entraîne l'existence de contraintes résiduelles. Selon l'importance de la déformation imposée par le traitement, ce retour, après suppression du chargement est soit élastique (adaptation) soit élastique puis plastique (accommodation). Ces deux cas sont illustrés respectivement par les figures I.3.a et I.3.b.

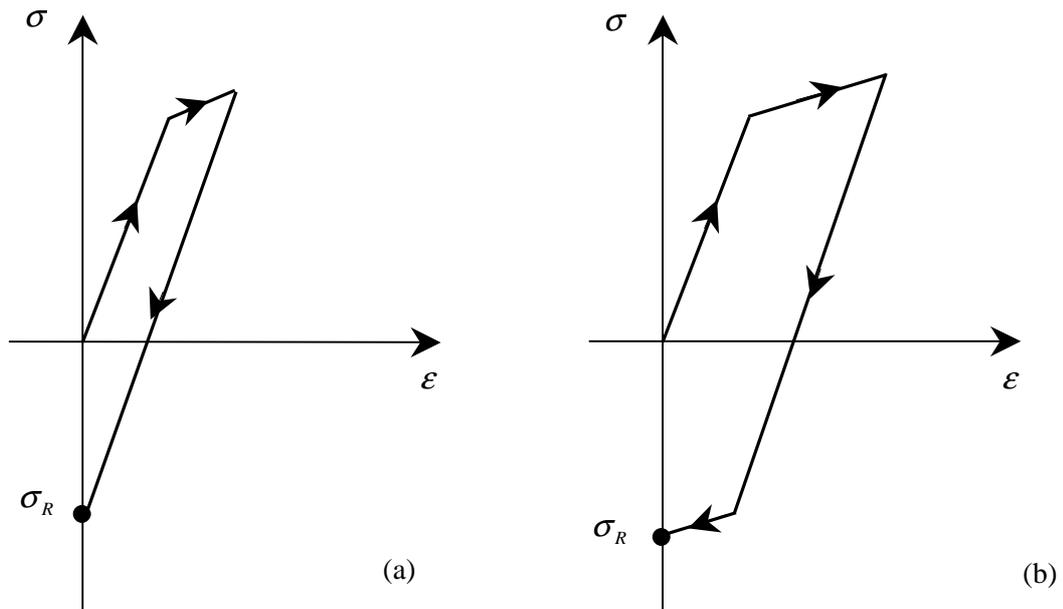


Figure I.3 : Trajet de déformation ( $\varepsilon$ ) élastoplastique à champ de contrainte ( $\sigma$ ) hétérogène dans le cas d'une adaptation (a) et d'une accommodation (b).

La valeur de la contrainte résiduelle  $\sigma_R$  varie entre zéro et la limite d'élasticité  $\sigma_M$  en zone adaptée. Elle se stabilise au seuil d'écoulement plastique en zone accommodée.

Si la déformation plastique est homogène dans toute la section de la pièce, il n'existe plus d'incompatibilité au sens mécanique du terme et il subsiste une déformation après retour élastique sans qu'il y ait génération de macrocontraintes résiduelles (figure I.4).

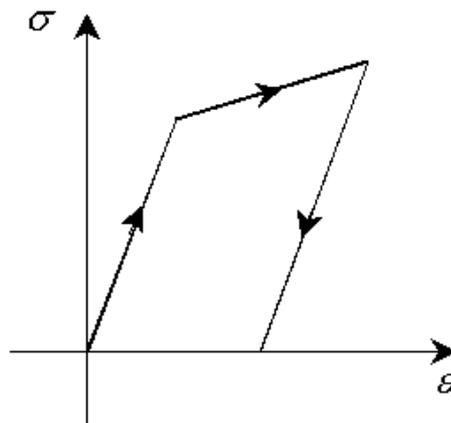


Figure I.4 : Trajet de déformation élastoplastique à champ de contrainte homogène.

Un traitement mécanique superficiel est donc d'autant plus efficace qu'il déforme plastiquement et localement le matériau.

Notons que les contraintes résiduelles de compression introduites par les différents traitements de mise en précontrainte n'ont d'intérêt que si elles restent stables en service. Des relaxations des contraintes résiduelles sont souvent constatées et peuvent mettre les pièces traitées en péril et nuire à la sécurité.

### I.2.2 Les traitements thermiques

Il existe différentes techniques de durcissement et mise en précontrainte des couches superficielles d'une pièce par utilisation d'un cycle thermique de chauffage et de refroidissement. Chacune de ces techniques de trempe génère des contraintes résiduelles dans la pièce. La trempe est une opération thermique de refroidissement dans des milieux permettant d'atteindre des vitesses de refroidissement plus élevées que celles permises à l'air libre. On emploie pour cela de l'eau, des huiles spéciales, des solutions polymère, des milieux fluidiques, des écoulements gazeux sous pressions en contact avec la pièce. Cette opération a pour but principal d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau.

Le champ de (macro)contraintes résiduelles existant dans une pièce après trempe a schématiquement deux origines :

- Les contraintes résiduelles provenant de l'existence d'une répartition non uniforme de la température dans la pièce en cours de refroidissement. Ces contraintes sont liées au champ de gradient thermique. Nous les appellerons les contraintes thermiques.

- Les contraintes résiduelles provenant de la non simultanée en tous les points de la pièce des variations de volume et/ou des phénomènes de pseudoélasticité induites par les transformations de phase. Nous les appellerons simplement contraintes de transformation.

Ainsi, les divers phénomènes métallurgiques et thermiques intervenant au cours du refroidissement conditionnent l'état mécanique (au travers du champ de contraintes résiduelles) de la pièce avant trempe, mais il faut noter qu'il modifie aussi son état géométrique, au travers d'une torsion macroscopique de la pièce.

### I.3 Intérêts et effets des précontraintes et contraintes résiduelles

#### I.3.1 Intérêts des traitements superficiels

Dans le domaine des matériaux, la technologie des traitements superficiels constitue actuellement un des développements prioritaires. Les enjeux techniques concernent :

- l'amélioration de la résistance à la fatigue sous certains types de sollicitations,
- l'amélioration de la résistance à la corrosion,
- l'amélioration de la résistance à l'usure.

À l'échelle microscopique, les défauts de surface sont à découvert et soumis à l'attaque directe du milieu environnant. Le mouvement des dislocations est pratiquement libre et les domaines cristallins surfaciques se déforment plus aisément que ceux situés en pleine matière. À l'échelle macroscopique, les zones de concentration de contrainte (raccordements, entailles, stries d'usinage...) sont le plus souvent associées aux surfaces libres des pièces. En outre, la plupart des modes de sollicitation statique ou cyclique comme la flexion ou la torsion génèrent des maxima de contraintes situés en surface.

Les zones superficielles d'un composant sont les plus exposées aux agressions extérieures, les propriétés de ces couches superficielles résultent de l'intervention simultanée et à des degrés divers selon les cas, des caractéristiques géométriques, des caractéristiques physico-chimiques, des caractéristiques mécaniques propres (limite d'élasticité, résistance à la rupture, dureté...) et de l'état de contraintes résiduelles. Il semble donc logique de rechercher une meilleure tenue en service globale de la pièce en essayant d'améliorer les caractéristiques de ces régions critiques. Dans ce but, la modification d'une couche superficielle de la pièce originale sur une épaisseur suffisante par traitement superficiel mécanique est souvent envisagée.

### I.3.2 Influence sur la déformation

Les contraintes résiduelles, présentes dans une pièce, forment un système en équilibre. Lorsque cet équilibre est détruit, la pièce se déforme de manière à retrouver un nouvel état d'équilibre du système des forces internes.

Comme exposé précédemment, toute action mécanique conduisant à la déformation plastique d'un matériau modifie la densité et l'arrangement des dislocations par rapport à l'état initial. Le résultat est différent selon que la densité initiale des défauts est faible (matériaux de dureté initiale faible) ou que la densité initiale des défauts est élevée (matériaux de dureté initiale élevée). Dans le premier cas, la déformation plastique conduit à un durcissement et dans le second cas à un adoucissement. La profondeur affectée par ces phénomènes est équivalente à celle affectée par les contraintes résiduelles de compression dans la couche.

La déformation après enlèvement de matière implique, soit leur prise en compte pour le respect des côtes finales de la pièce, soit leur suppression par détensionnement thermique ou mécanique préalable. Un procédé de détensionnement consiste à allonger ou tasser des pièces planes par introduction de déformations (généralement limitées et assez bien contrôlées) de manière à résorber une bonne partie des contraintes résiduelles.

### I.3.3 Influence sur la résistance des matériaux

L'effet des contraintes résiduelles influence différemment la résistance statique (limite d'élasticité) et la résistance dynamique (résistance à la fatigue).

Dans le cas d'une déformation uniaxiale, la limite d'élasticité décroît quelle que soit la distribution. Dans le cas d'une sollicitation multiaxiale, les contraintes résiduelles peuvent être très favorables. L'augmentation de la résistance à la fatigue due à la compression des contraintes résiduelles est un domaine privilégié de l'application des traitements de précontrainte. De nombreux traitements thermiques ou mécaniques introduisent ces contraintes de compression. Notons que les contraintes résiduelles macroscopiques et celles existant à l'échelle microscopique ont des influences différentes suivant l'état microstructural du matériau.

### I.3.4 Amélioration de la résistance à la corrosion

Les traitements superficiels, le plus souvent mécaniques, sont aussi communément utilisés en industrie pour inhiber les phénomènes de corrosion sous contrainte. Par exemple, il est possible de

montrer la corrélation qui existe entre la longueur des fissures de corrosion sous contrainte et l'épaisseur de la zone en traction et mettre en évidence l'absence de fissure lorsque la couche superficielle du matériau est mise en compression par polissage mécanique.

## I.4 Mécanismes de rupture

Les métaux, constitués de monocristaux, se rompent essentiellement de deux façons :

- par écartement des plans cristallographiques, il s'agit de rupture par clivage. Ce mode de rupture est de nature fragile (faible allongement plastique avant la rupture),

- par glissements le long de ces plans séparant la pièce en deux lorsque leurs amplitudes deviennent excessives, il s'agit de rupture par cisaillement. Ce mode de rupture est de nature ductile (grand allongement plastique avant la rupture).

Lorsque les joints de grains, qui sont à l'intersection de deux cristaux, sont moins résistants que ces derniers, la rupture suit ces joints. On parle alors de rupture intergranulaire. Notons qu'en l'absence de phénomène tels que le flambage et le matage, la limite à la rupture est plus importante en mode de compression qu'en mode de traction.

### I.4.1 Rupture par clivage

Le clivage est un mode de rupture qui se propage le long de plans cristallographiques, les plans de clivage, de bas indices de Miller. Macroscopiquement, la cassure présente un aspect brillant, à facette correspondant à chaque grain du matériau. A l'échelle microscopique, l'aspect est très lisse, les plans cristallographiques ne présentant que peu d'accidents ; ce sont en général des marches correspondant au rattrapage, par déchirure, de légères désorientations du plan de clivage par rapport à l'orientation cristallographique idéale.

La contrainte qu'il faut exercer localement pour amorcer un clivage est très élevée (de l'ordre du dixième du module d'Young), cette contrainte est appelée contrainte de clivage. Pour que le processus se déclenche, il est nécessaire que des déformations plastiques hétérogènes créent localement de très importantes concentrations de contraintes. Cette contrainte de clivage est peu fonction de la température, diminue quand la vitesse de sollicitation augmente, dépend essentiellement de la taille  $d$  du grain et varie comme  $d^{-1/2}$ .

#### I.4.2 Rupture à faciès ductile

Ce mode de rupture résulte de la naissance de cavités, puis de leur croissance et de leur coalescence (tendance à se réunir) sous l'effet de déformations plastiques. A l'échelle macroscopique, la cassure a un effet fibreux. Microscopiquement, on observe des cupules correspondant à chaque cavité.

Le mécanisme de rupture ductile est essentiellement un phénomène de déformation plastique qui survient quand la déformation a atteint une déformation critique. Cette limite décroît quand la température augmente ou quand la vitesse diminue en suivant les mêmes variations que la limite d'élasticité. Cette allongement de rupture est fortement fonction de la contrainte moyenne (contrainte hydrostatique) qui tend à refermer les cavités

#### I.4.3 Rupture intergranulaire

Elle survient si les joints des grains sont fragilisés par accumulation d'impuretés, de défauts ou de dislocations. Elle revêt deux aspects qui se rattachent aux précédents. La rupture suit les joints de grain avec des déformations plastiques locales très réduites, c'est l'analogie du clivage. Elle peut aussi présenter des cupules formées sur les inclusions rassemblées dans les joints. Les critères de rupture sont donc liés à la contrainte critique ou allongement critique selon les cas.

## II La piézoélectricité

L'effet piézoélectrique a beau avoir été découvert il y a plus d'un siècle sur le quartz par les frères Curie, il intéresse toujours autant la communauté scientifique. En 1917, Langevin se servait de cristaux de quartz pour engendrer des ondes de compressions, et dans les années 40, la découverte de sels piézoélectriques comme le  $\text{BaTiO}_3$  permet d'augmenter le couplage électromécanique (application pour les sonars). Dans les années 1950-60, l'apparition de nouvelles céramiques donnent un deuxième souffle à la piézoélectricité, grâce à l'utilisation des oxydes de plomb (PZT). Les principaux atouts de ces matériaux résident dans d'excellentes propriétés piézoélectriques ainsi qu'un fort coefficient de couplage électromécanique, ce qui entraîne une grande efficacité d'actionnement et une grande linéarité des propriétés. D'abord utilisés pour effectuer des microdéplacements ou des micropositionnements sous forme de céramiques massives, ces matériaux sont aujourd'hui intégrés sous forme de films de plus en plus minces. Récemment,

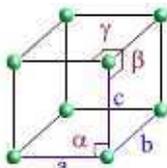
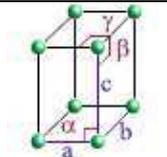
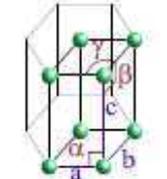
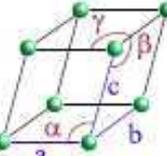
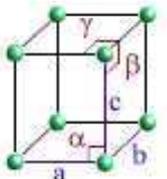
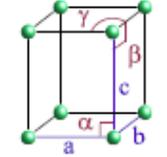
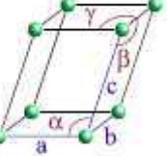
d'autres matériaux dérivés du PZT (PZNT, PMN-PT, PLZT...) présentent des propriétés supérieures au PZT, mais ils ne sont pas encore produits à grande échelle.

## II.1 Structure cristalline

Un solide cristallin est constitué par la répétition d'un motif atomique ou moléculaire dans les trois dimensions de l'espace. La périodicité de sa structure est représentée par un ensemble de points régulièrement disposés. Cet ensemble est appelé réseau cristallin et les points le constituant, dont le motif géométrique forme la maille élémentaire, sont appelés nœuds du réseau.

Le tableau 1.1 représente les sept réseaux primitifs ayant pour maille l'un des sept parallélépipèdes. Dans chacun de ces systèmes, la possibilité d'ajouter des nœuds dans la maille permet de générer des réseaux différents. L'environnement de chaque nœud devant être le même, les seuls emplacements possibles sont le centre de la maille (réseau centré) ou des faces (réseaux avec un nœud sur deux faces opposées ou réseau avec un nœud sur chaque face). Un réseau de Bravais est un réseau de nœuds obtenu à partir d'un nœud unique translaté suivant des vecteurs de base. Il existe 14 réseaux de Bravais différents en trois dimensions (tableau I.1), possédant des groupes d'espaces et des groupes ponctuels de symétrie différents. Tous les matériaux de type monocristaux ont une symétrie correspondant à l'un de ces réseaux.

Tableau I.1 : Les 14 Réseaux de Bravais.

Réseaux		Paramètres	Angles	Représentation
Cubique	Primitif	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	
	Centré			
	Faces Centrées			
Tétraogonal (Quadratique)	Primitif	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	
	Centré			
Hexagonal	Primitif	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$	
Rhombohédrique (Trigonal)	Primitif	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$ $< 2\pi/3$	
Orthorhombique	Primitif	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$	
	Centré			
	Faces Centrées			
	Bases Centrées			
Monoclinique	Primitif	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \pi/2$	
	Bases Centrées		$\gamma \neq \pi/2$	
Triclinique	Primitif	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$	

## II.2 L'effet piézoélectrique

### II.2.1 Généralités

L'effet piézoélectrique direct traduit l'aptitude de quelques matériaux à se polariser sous l'application d'un effort mécanique, la charge électrique apparaissant à leur surface est alors proportionnelle à la contrainte exercée. Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire qu'il est possible d'obtenir pour ces mêmes matériaux des déformations lorsqu'on les soumet à un champ électrique : c'est l'effet inverse.

Pour qu'un corps soit piézoélectrique, il faut qu'il soit non centro-symétrique, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille. Ainsi, seuls les cristaux ne présentant pas de centre de symétrie possèdent des caractéristiques piézoélectriques. Ceci est illustré dans les figures I.5 et I.6.

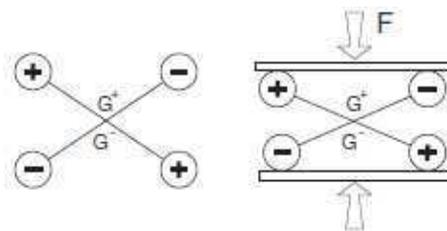


Figure I.5 : Cristal possédant un centre de symétrie.

Dans ce cas (figure I.5), l'application d'une contrainte mécanique, si elle engendre une déformation du matériau, n'induit pas de déplacement des barycentres positif et négatif ( $G^+$  et  $G^-$ ), si bien qu'aucune polarisation n'apparaît.

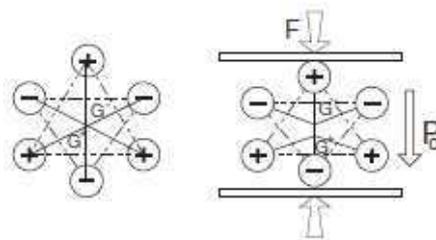


Figure I.6 : Cristal ne possédant pas de centre de symétrie. Le barycentre des charges se déplace, créant une polarisation  $P_0$ .

Pour ce cristal (figure I.6), la déformation entraîne un déplacement des barycentres, et une polarisation électrique  $P_0$  apparaît.

## II.2.2 Relations entre propriétés d'un matériau piézoélectrique

Les propriétés thermiques, mécaniques et électriques d'un cristal sont gouvernées par un certain nombre de grandeurs physiques telles que la température  $\theta$ , l'entropie  $\zeta$ , la contrainte  $\sigma$ , la déformation  $\mathbf{S}$ , ainsi que par le champ électrique  $\mathbf{E}$  et l'induction électrique  $\mathbf{D}$ . On peut établir entre toutes ces grandeurs trois ensembles d'effets appelés effets électromécaniques, effets thermoélectriques et effets thermoélastiques (figure I.7).

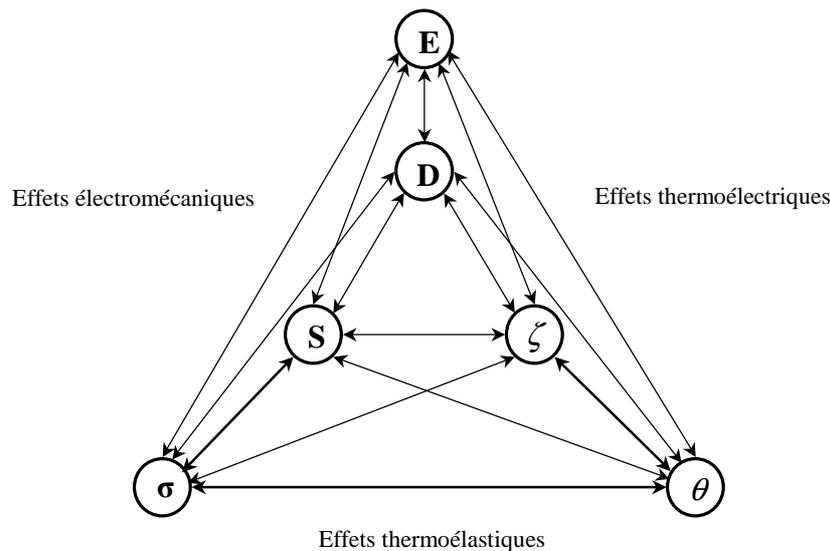


Figure I.7 : Interactions entre les grandeurs physiques d'un matériau piézoélectrique [Delaunnay2006].

Les interactions entre les différentes grandeurs correspondent à un ensemble de constantes liées entre elles. Ces relations seront détaillées au chapitre II.

## II.2.3 Les matériaux piézoélectriques

Parmi les matériaux piézoélectriques, il existe deux sous classes de matériaux, que sont les matériaux pyroélectriques et ferroélectriques.

La pyroélectricité, du grec pyro qui signifie feu, est le phénomène de polarisation dû à l'absorption de l'énergie thermique dans certains cristaux. La polarisation est proportionnelle à la variation de température et son signe dépend du sens de cet échange (échauffement ou refroidissement). Ainsi, les matériaux pour lesquels la polarisation est spontanée sont appelés pyroélectriques. La direction de polarisation privilégiée est celle de l'axe polaire du cristal.

La ferroélectricité s'observe dans le cas de certains diélectriques (isolants électriques) non centrosymétriques qui ont la propriété de se polariser sous l'influence d'un champ électrique. Dans ces

diélectriques, il existe un fort champ électrique local. Lorsque l'axe polaire (support d'un moment permanent) est mobile dans le réseau cristallin sous l'influence d'agents extérieurs (autres que la température), comme un champ électrique ou l'application d'une contrainte mécanique, les matériaux sont appelés ferroélectriques.

La classification de ces différents matériaux est résumée sur la figure I.8.

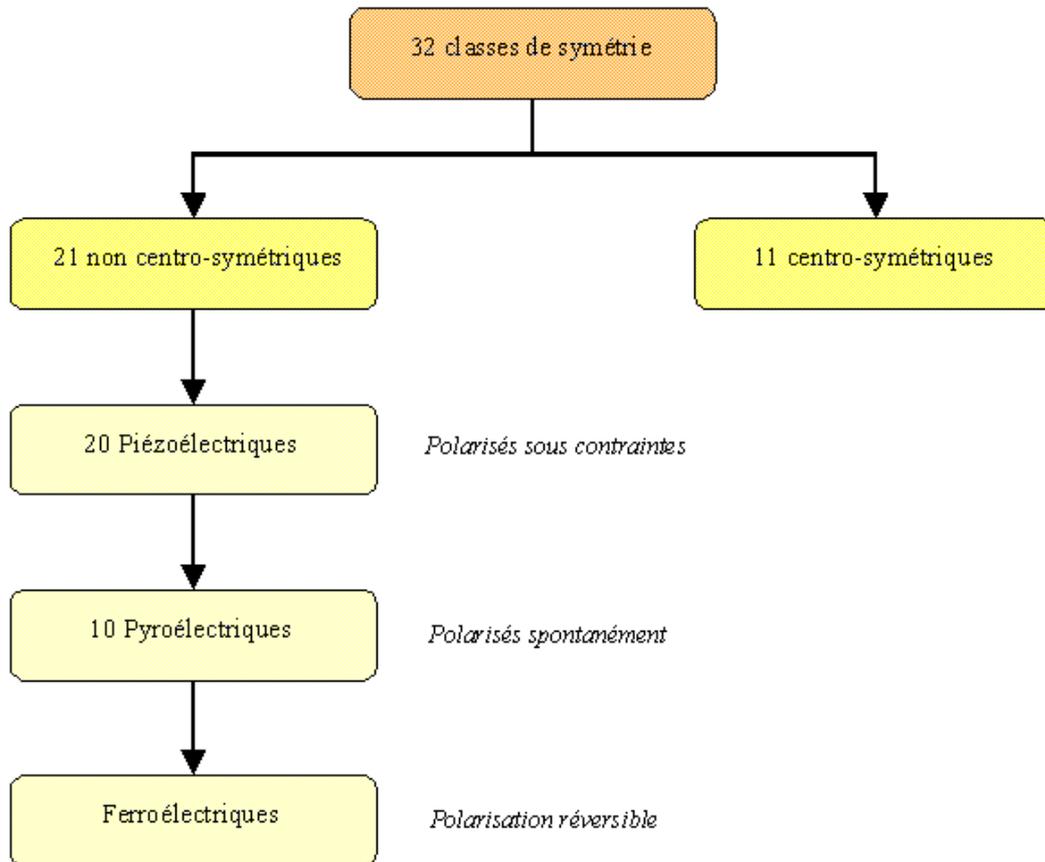


Figure I.8 : Relations entre les classes de symétrie, les sous-groupes piézoélectriques, pyroélectriques, ferroélectriques et les structures cristallines.

Ainsi, les matériaux pyroélectriques sont aussi piézoélectriques, mais la réciproque n'est pas vraie. Remarquons aussi que les effets piézoélectriques et pyroélectriques ne peuvent être observés que dans les diélectriques. Dans tout ce qui va suivre, nous négligerons systématiquement l'influence de la pyroélectricité et de la température dans les expressions générales des matériaux piézoélectriques. Les matériaux ferroélectriques existent sous 4 formes cristallographiques, la plus représentée étant la structure Pérovskite.

## II.2.4 Polarisation spontanée et température de Curie

Les matériaux ferroélectriques sont caractérisés par leur faculté de posséder un moment dipolaire permanent en l'absence de champ électrique extérieur. Par définition, le moment dipolaire par unité de volume est la polarisation spontanée du matériau, notée  $P^{sp}$ . Cette polarisation disparaît au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie notée  $T_c$ , il est alors dans un état paraélectrique.

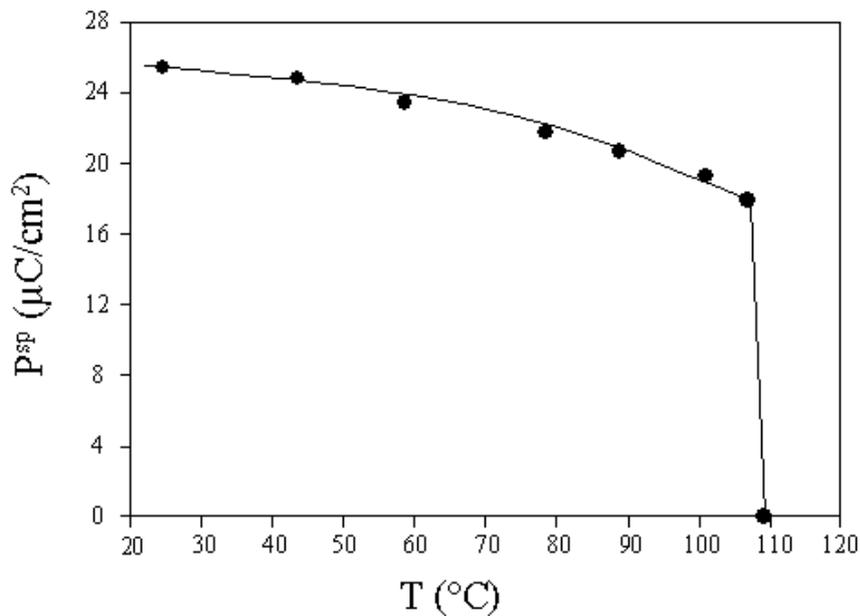


Figure I.9 : Évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température dans un cristal ferroélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  [Merz1953].

Dans ce cas, la température de Curie de ce matériau est de  $100^\circ\text{C}$ . Ainsi, au-delà de cette température, le matériau est dans un état paraélectrique, sa polarisation spontanée est nulle. En dessous de cette température, le matériau est dans un état ferroélectrique. Sa polarisation spontanée est non nulle et elle décroît en fonction de la température.

## II.3 Changement de polarisation et ingénierie des domaines

### II.3.1 Mouvement des murs de domaines

La phase ferroélectrique d'un cristal montre une structure en domaines dans laquelle les dipôles peuvent être orientés par application d'un champ électrique dans une direction donnée. Les domaines sont définis comme une région où la direction de polarisation est uniforme. Ils sont séparés entre eux par des interfaces dénommées murs de domaines. Ces murs de domaine peuvent

être à  $180^\circ$  ou  $90^\circ$ . Dans le premier cas, les polarisations sont parallèles, mais de directions opposées (figure I.10.a), dans le deuxième cas, elles sont perpendiculaires (figure I.10.b).

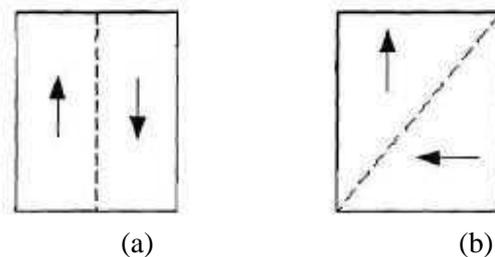


Figure I.10 : Mur de domaines à  $180^\circ$  (a), mur de domaines à  $90^\circ$  (b).

Le changement de polarisation n'est pas homogène. Il est dû à la possibilité de chaque domaine à s'orienter ou non dans une direction. Le changement de polarisation apparaît quand les murs de domaines du cristal changent de manière globale. Une hystérésis macroscopique mécanique provoquera un changement de murs de domaines irréversible [Berlincourt1959].

### II.3.2 Changement de polarisation macroscopique

Par définition, la polarisation du matériau est la polarisation macroscopique, qui se calcule comme la somme vectorielle des polarisations microscopiques. La polarisation (orientée) de chaque domaine est définie comme la polarisation spontanée  $P^{sp}$  orientée. La polarisation du matériau est le résultat de la sommation vectorielle de toutes ces polarisations.

Dans le cas des piézocéramiques non polarisées, la phase paraélectrique du matériau se caractérise par une distribution aléatoire des domaines. Les polarisations de domaines de directions opposées s'annulent entre elles et aboutissent à une polarisation macroscopique nulle (figure I.11.a). Au cours d'un processus de polarisation électrique, la majorité des polarisations de domaines vont changer et s'orienter dans la direction du champ électrique de polarisation (figure I.11.b). Il en résulte une polarisation macroscopique qui persistera en l'absence de champ électrique, que l'on appelle la polarisation rémanente ( $P^{rem}$ ). Quand le champ électrique est assez grand et appliqué assez longtemps, une majorité de domaines s'orientent quasi-parfaitement dans la direction de polarisation (figure I.11.c), ce qui engendre une polarisation macroscopique maximale, dite de saturation ( $P^{sat}$ ).

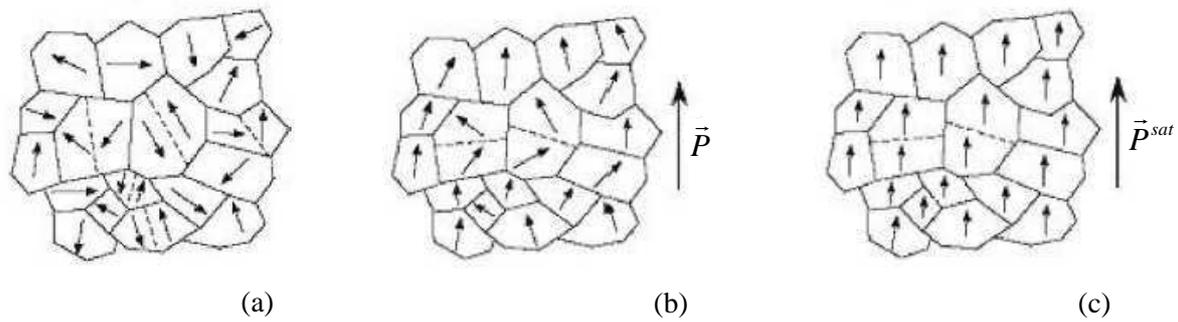


Figure I.11 : Modèles de piézocéramiques non polarisée (a), polarisée (b) et à polarisation de saturation (c).

Les transitions de phases d'états ferroélectriques à paraélectriques peuvent être comprises comme une réduction de la polarisation spontanée macroscopique jusqu'à une valeur nulle.

En théorie, la polarisation macroscopique maximale (correspondant au cas où 100% des domaines seraient orientés dans la direction de polarisation) est la polarisation spontanée. Pour atteindre une polarisation macroscopique égale à la polarisation spontanée, il faudrait appliquer un champ électrique infini. Ainsi, il est physiquement impossible d'orienter la totalité des domaines dans une unique direction. De ce fait, la polarisation spontanée est définie et évaluée comme la limite à champ infini de la polarisation macroscopique. C'est pourquoi on considère une polarisation de saturation  $P^{sat}$  correspondant à la limite physique de saturation au champ électrique correspondant noté  $E_{sat}$ . La polarisation de saturation est toujours inférieure à la polarisation spontanée. D'un point de vue de la symétrie, la direction de polarisation est un axe d'isotropie [Royer1996].

### II.3.3 Comportement ferroélectrique

Comme nous venons de le voir, les matériaux ferroélectriques se polarisent sous l'action d'un champ électrique. Cette polarisation macroscopique étant un phénomène homogène à un déplacement électrique, on observe l'évolution du déplacement électrique dans un matériau ferroélectrique sur la figure I.12.

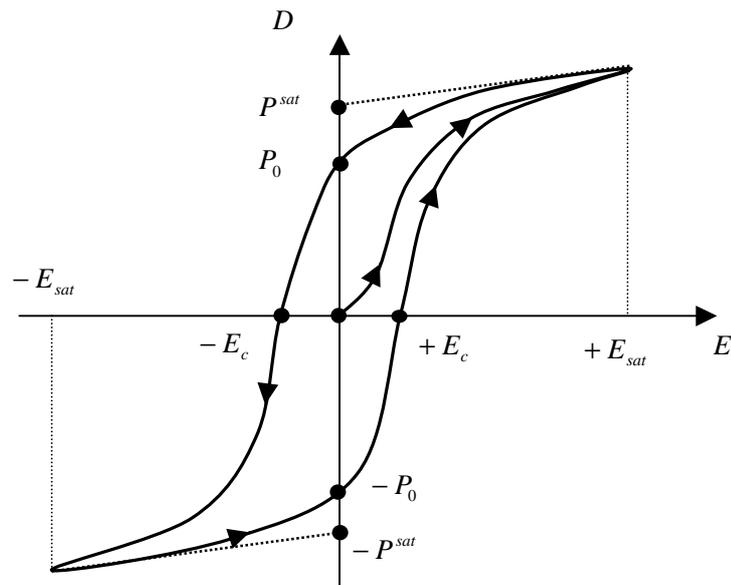


Figure I.12 : Évolution du déplacement électrique en fonction du champ électrique à contrainte mécanique nulle dans un matériau ferroélectrique.

Au point de coordonnées  $(0,0)$ , le matériau n'est pas polarisé, il est dans sa phase paraélectrique. Sous l'action du champ électrique positif, le matériau passe dans sa phase ferroélectrique et atteint sa valeur de polarisation de saturation  $P^{sat}$  au champ électrique de saturation  $E_{sat}$ . Lors de la relâche du champ électrique, le matériau conserve une polarisation dite rémanente notée  $P_0$ . Par la suite, l'application d'un champ électrique négatif provoque la décroissance de la polarisation jusqu'à atteindre une valeur nulle au niveau du champ électrique coercitif  $-E_c$ . La polarisation tend ensuite vers sa valeur de saturation négative  $-P^{sat}$  pour une valeur négative du champ électrique de saturation. La relâche du champ électrique et l'application d'un champ électrique positif engendre une évolution du déplacement électrique analogue, tout en passant par la polarisation rémanente  $-P_0$  à champ électrique nul et une polarisation nulle au niveau du champ électrique coercitif  $E_c$ . Une fois le point de saturation atteint, l'hystérésis diélectrique est complète.

### II.3.4 Comportement antiferroélectrique

Dans le domaine des piézocéramiques, les matériaux antiferroélectriques sont des matériaux cristallins très proches des matériaux ferroélectriques. Cependant, alors qu'un matériau ferroélectrique possède des domaines eux-même constitués de sous domaines polarisés spontanément dans des directions parallèles et dans le même sens, le matériau antiferroélectrique possède une structure composée de 2 sous domaines polarisés spontanément dans des directions

antiparallèles. Il est alors possible de créer des phases ferroélectriques au sein des matériaux antiferroélectriques en leur appliquant de grands champs électriques. Sous l'action d'un champ électrique, les matériaux antiferroélectriques possèdent une double hystérésis (figure I.13).

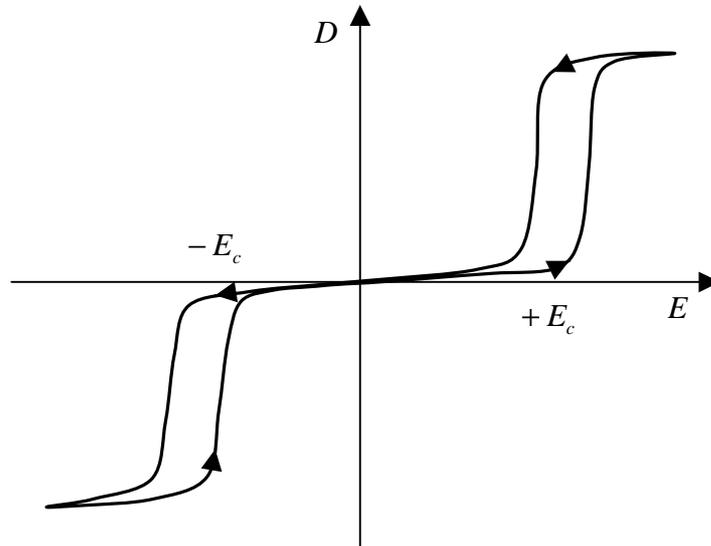


Figure I.13 : Évolution du déplacement électrique en fonction du champ électrique à contrainte mécanique nulle dans un matériau antiferroélectrique.

Ainsi, à champ électrique nul, le matériau n'est pas polarisé. L'évolution du déplacement électrique va nécessiter l'application d'un champ électrique important avant que la polarisation évolue. Une hystérésis analogue à celle des matériaux ferroélectriques est observée près de la valeur du champ électrique coercitif (ceci en champ positif et négatif). Cependant, une fois le champ relâché, la polarisation du matériau redevient nulle. Les matériaux antiferroélectriques ne possèdent donc pas de polarisation rémanente à champ électrique nul.

Ainsi, ce comportement hystérétique est lui aussi attribué à la présence de domaines dans le matériau. A champ électrique faible, les matériaux antiferroélectriques sont assimilables à des matériaux ferroélectriques non polarisés.

### III Les matériaux piézoélectriques

#### III.1 Les monocristaux

##### III.1.1 Généralités

Un monocristal est un arrangement régulier et périodique d'atome. Le plus populaire des monocristaux piézoélectriques existant à l'état naturel est le quartz ( $\text{SiO}_2$ ). Ses qualités de stabilité

en température et de grande linéarité mécanique l'impliquent dans des fonctions de capteurs de pression et de résonateurs. Il existe d'autres monocristaux synthétisés en laboratoire comme le niobate de lithium, le tantalate de lithium ou le tantalate de lithium qui présentent des températures de Curie élevées, de faibles permittivités diélectriques, et de faibles coefficients piézoélectriques.

Les cristaux ferroélectriques peuvent posséder une structure en domaines. On distinguera alors les monocristaux monodomains et polydomains selon qu'une ou plusieurs directions de polarisation coexistent dans le cristal. Dans une description cristallographique, les cristaux polydomains ne sont pas rigoureusement des monocristaux mais des cristaux maclés, c'est pourquoi ils sont souvent confondus avec des piézocéramiques. Aujourd'hui, les monocristaux polydomains de type PZN-PT et PMN-PT sont de loin les matériaux piézoélectriques possédant les plus grands coefficients piézoélectriques et les meilleurs couplages électromécaniques.

### III.1.2 Mode de fabrication

Il existe différentes méthodes de fabrication de monocristaux, notamment la méthode Bridgman et la méthode de Czochralski. Parce qu'elle est plus simple à mettre en œuvre et capable de créer des monocristaux de grandes dimensions nous avons choisi d'illustrer cette deuxième méthode.

Cette technique mise au point par Jan Czochralski consiste à cristalliser un matériau à partir de sa phase liquide en trempant à la surface du bain fondu un germe monocristallin orienté du cristal à obtenir. Le bain se solidifie sur le germe légèrement plus froid. Le cristal formé est extrait en tirant lentement ce germe vers le haut. Le diamètre de croissance du cristal est contrôlé en utilisant un système de pesée et en régulant la température du bain ou la vitesse de tirage.

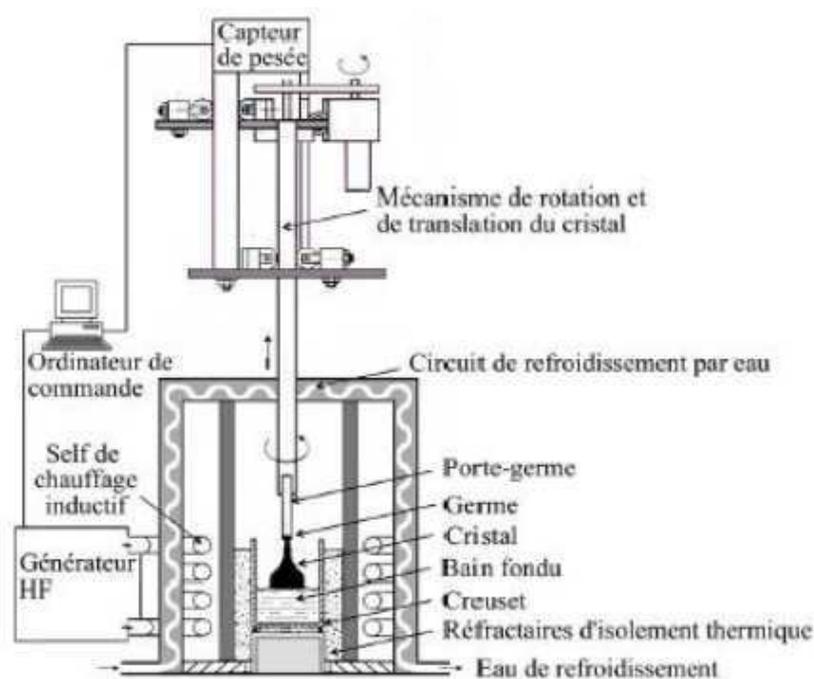


Figure I.14 : Appareillage de Czochralski [Ferrand2007].

Un appareillage Czochralski (figure I.14) est généralement composé de 2 parties : une partie supérieure supportant la tête de tirage et une partie inférieure où se trouve le creuset calorifugé, chauffé par induction haute fréquence. La perfection du cristal est souvent liée à la précision mécanique du dispositif de tirage, à la sensibilité de la pesée et au dispositif thermique entourant le creuset. En fin de tirage le cristal est soulevé lentement du bain, puis une rampe de refroidissement est appliquée. A ce niveau, le monocristal ferroélectrique possède une polarisation spontanée microscopique, mais sa polarisation macroscopique est très faible, car les directions de polarisations de domaines sont aléatoires. Notons que ces directions sont propres aux propriétés du cristal et que dans le cas du monocristal, la polarisation macroscopique est limitée dans ses directions par les axes de polarisations spontanées du cristal.

### III.1.3 Le niobate de lithium

De manière à illustrer les propriétés d'un monocristal et parce que nous l'utilisons dans notre travail de modélisation et d'expérimentation, nous présentons ici le niobate de lithium. Ce monocristal monodomaine est caractéristique des cristaux piézoélectriques 'classiques'. A température ambiante, le niobate de lithium est un monocristal ferroélectrique de symétrie rhomboédrique (trigonale) et de classe 3m. Il possède une température de Curie de 121°C et une polarisation spontanée de  $71 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  à 23°C [Bou2008].

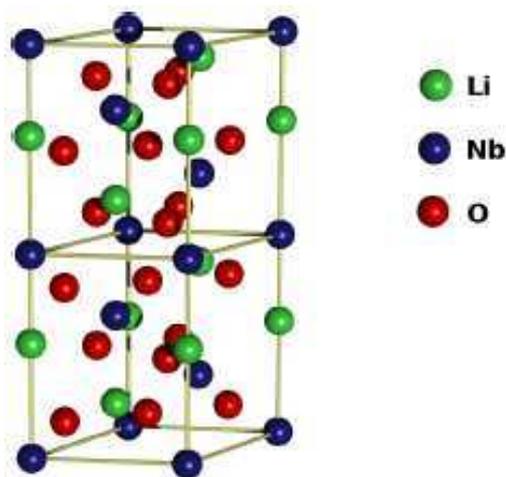


Figure I.15 : Structure cristallographique du niobate de lithium.

La croissance des cristaux se fait à une température supérieure à sa température de Curie (entre 1130 et 1200°C) pour laquelle le cristal est dans sa phase paraélectrique. Dans cette phase, les ions lithium sont situés dans le plan oxygène et les ions niobium sont localisés entre les plans oxygène. La polarisation électrique du cristal vient du fait que, lorsque le cristal refroidit, les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$  migrent des plans médians définis par les atomes d'oxygène vers un état stable. La direction du décalage donne le sens de la polarité. Ici, elle est portée par l'axe  $c$ .

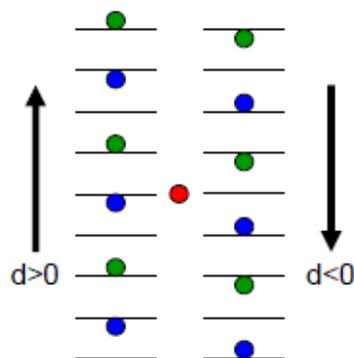


Figure I.16 : Les deux états de polarisation du niobate de lithium.

Il est important de noter que le décalage de l'atome de lithium (vers le haut) dans le cas de la polarisation positive est de 0.72 angström par rapport au plan médian, alors que le déplacement de l'atome de Nb (vers le bas) dans le cas de la polarisation négative est de 0.88 angström [El2004]. Cette dissymétrie se retrouve dans l'étude du cycle d'hystérésis du niobate de lithium. Notons qu'ici la notion d'hystérésis couvre simplement le changement de polarisation. Ainsi, dans le cas du niobate de lithium, le changement de polarisation du positif au négatif, a lieu pour une valeur de champ électrique coercitif égale à -17.6 kV/mm alors que le basculement de polarisation négative à positive a lieu pour une valeur de champ électrique coercitif égale à 22.9 kV/mm [Miller1998].

## III.2 Les céramiques piézoélectriques

### III.2.1 Généralités

Appartenant au groupe des ferroélectriques, les céramiques piézoélectriques sont des mélanges d'oxydes (généralement à base de titanates) formées d'éléments cristallins (grains) qui possèdent chacun une polarisation spontanée.

Il existe une grande variété de céramiques qui se différencient principalement par leurs coefficients piézoélectriques et leur température de Curie. Une famille de céramique bien connue est la famille des PZT. Le choix et les proportions des composantes de mélanges, leur finesse et le processus de fabrication déterminent les propriétés de chacune d'elles. En leur appliquant un grand champ électrique, les polarisations des grains s'alignent et on engendre une polarisation macroscopique. En principe, il n'y a aucune limitation quant aux formes et aux directions de polarisation des éléments céramiques, ce qui est leur grand avantage par rapport aux monocristaux.

### III.2.2 Mode de fabrication

Les matériaux ferroélectriques sont produits par une réaction à l'état solide de plusieurs oxydes. Différentes poudres de céramiques sont mélangées puis épurées au travers d'un procédé de combustion contrôlée. Le matériau est ensuite retravaillé par différentes méthodes comme le moulage ou l'extrusion, puis recuit à très haute température afin de créer les liaisons intergranulaires, diminuer la porosité et augmenter la densité par réduction des distances entre grains. La croissance des grains est régulée pour obtenir la microstructure désirée. L'application de grosses pressions réduiront à nouveau la porosité et augmenteront la qualité des matériaux. La céramique est ensuite refroidie et passe ainsi de l'état paraélectrique à l'état ferroélectrique. A ce niveau, les grains de la céramique possèdent tous une polarisation spontanée microscopique. La polarisation macroscopique est non nulle, mais très faible, car les polarisations de grains sont désordonnées.

### III.2.3 Plasticité des polycristaux

Un grain de polycristal est complètement entouré par ses voisins avec des conditions d'accolement entre grains contigus. Les joints de grains interrompant de manière brutale la régularité d'un empilement cristallin, ils interviennent comme obstacle à la propagation des dislocations de réseau. En même temps, du fait de leur propre structure de défauts, ils peuvent

permettre à différents mécanismes d'adoucissement de relaxer les contraintes internes provoquées par leur présence (agissant comme simples sources de dislocations de réseau ou comme siège d'un glissement intergranulaire). Ces propriétés contradictoires montrent la complexité de la prise en compte de l'effet granulaire des polycristaux.

Cependant, la taille des grains intervient directement sur la limite d'élasticité. Ainsi, la loi expérimentale de Hall-Petch relie la limite d'élasticité à froid  $\sigma^p$  d'un polycristal à la limite d'élasticité à froid  $\sigma^m$  du monocristal et au diamètre moyen  $d$  du grain :

$$\sigma^p = \sigma^m + K d^{-1/2}, \quad (\text{I.1})$$

avec  $K$  une constante qui dépend du matériau et de la température. Ainsi, la limite d'élasticité du polycristal est toujours supérieure à celle du monocristal et augmente quand la taille des grains diminue.

### III.3 Protocole de polarisation

Qu'il soit de nature monocristalline ou sous forme de céramique, un échantillon ferroélectrique est polarisé en appliquant un champ électrique sur le matériau. Dans le cas du monocristal, on favorise une ou plusieurs orientations de la polarisation par rapport aux autres. Dans le cas de la céramique, on oriente les polarisations des grains dans la direction du champ. La somme des polarisations de chaque grain forme la polarisation macroscopique du matériau. Deux méthodes sont couramment utilisées :

- Increasing Field : Partant d'un état vierge dans la phase ferroélectrique et un fort champ électrique est appliqué. Les moments dipolaires se réorientent en minimisant l'angle entre la polarisation et le champ électrique. Alors que ces champs sont de l'ordre de quelques kV/cm, il est possible de diminuer leur valeur en montant en température tout en restant en dessous de la température de Curie. Cette expérience revient à établir la première courbe de polarisation du cycle hystérétique diélectrique.

- Field Cooling : Un champ électrique est appliqué à l'échantillon dans la phase paraélectrique et on redescend en température jusque dans la phase ferroélectrique. Au passage de la température de Curie, les domaines qui se forment s'orientent dans le sens du champ électrique (ou au plus près). Les champs appliqués peuvent être beaucoup plus faibles, inférieurs à 1 kV/cm.

Notons que dans les deux cas, les électrodes doivent être fines, posséder une résistance électrique proche de zéro et une bonne durabilité. Tout écart entre l'électrode et la céramique abaisse la capacité effective du matériau.



### III.4.2 Dopage de la structure

Des éléments dopants sont souvent utilisés pour altérer les propriétés des matériaux ferroélectriques, qu'ils soient de type monocristal ou piézocéramique. Nous illustrons ici le dopage de la structure Pérovskite qui est des plus répandus à tel point que la dénomination de matériau dur et mou fait directement référence aux principales propriétés résultant du dopage de piézocéramique PZT [Surowiak2007-Wongdamnern2008].

Dans les céramiques dites dures, la structure est dopée avec des accepteurs. Les accepteurs sont des espèces susceptibles d'accepter la mise en commun d'un de leurs doublets électroniques ou d'accepter la cession d'un ion  $H^+$ . Ainsi, de petites quantités d'ions à plus faible valence remplacent des ions à plus forte valence,  $Zr^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  remplacés par  $Fe^{3+}$  par exemple. Réduisant le nombre de sites A vacants et augmentant le nombre de sites O libres, la mobilité des murs de domaines est réduite. Par conséquent, les valeurs de champs électriques coercitifs augmentent, les constantes diélectriques et piézoélectriques diminuent, et il est plus difficile d'augmenter ou diminuer la polarisation. Cependant, ces matériaux présentent des facteurs de perte faibles et de grands facteurs de qualité. Ainsi, ils sont souvent utilisés dans les applications de puissance exigeant de faibles pertes énergétiques.

Dans les céramiques dites molles, la structure est dopée avec des donneurs. Les donneurs sont des espèces susceptibles de mettre en commun l'un de leurs doublets électroniques libres ou de céder un ion  $H^+$ . Ainsi, de petites quantités d'ions à plus grande valence remplacent des ions à plus faible valence,  $Zr^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  remplacés par  $Nb^{5+}$  par exemple. Produisant des sites A vacants, on observe des facilités de mobilité des murs de domaines. Ces matériaux ont des champs électriques coercitifs moins élevés, de plus hautes constantes diélectriques et piézoélectriques, de faibles facteurs de qualité, et des changements de polarisation plus aisés.

### III.4.3 Les relaxeurs

Certains ferroélectriques montrent une dépendance de la valeur maximale de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence. Ces matériaux sont appelés ferroélectriques relaxeurs. Cet effet n'apparaît que dans des structures Pérovskites complexes pour lesquelles les sites A et/ou B sont occupés par au moins deux cations de valence différente (dopage à haute concentration de donneur). Les matériaux du type PZN-PT et PMN-PT appartiennent à cette famille. Ces matériaux sont caractérisés, d'un point de vue électrique, par une permittivité forte, très diffuse en température et dépendante de la fréquence de mesure. Leurs propriétés piézoélectriques sont bien plus élevées

que la plupart des PZT et sont un grand axe de recherche dans le développement de nouveaux matériaux piézoélectriques.

### III.5 Les applications de l'effet piézoélectrique

Le domaine d'application des matériaux piézoélectriques est très vaste car il est possible d'exploiter soit l'effet direct, soit l'effet inverse, soit les deux alternativement.

Ces matériaux permettent de convertir une onde acoustique en signal électrique et inversement. Ils constituent le cœur des transducteurs acoustiques utilisés pour émettre ou détecter des ondes acoustiques dans toutes les gammes de fréquences. Dans les gammes de fréquences audibles, on réalise des microphones et des haut-parleurs, dans les sonars, mais aussi dans l'automobile pour la détection d'obstacles et en médecine, ou pour les échographies, qui nécessitent l'émission et la détection d'ondes ultrasonores. L'allume-gaz et le briquet électronique sont des exemples de la manière dont les matériaux piézoélectriques permettent de produire de fortes tensions. L'effet piézoélectrique direct permet de générer de très fortes tensions, supérieures à la tension de claquage de l'air (30 kV/cm) pour un écartement de quelques millimètres, générant ainsi une étincelle de décharge mise à profit pour allumer le gaz du briquet ou de la gazinière.

Il est possible de réaliser des résonateurs piézoélectriques très stables et avec des fréquences très précises permettant de générer des références de temps exploitables en électronique. Les montres à quartz utilisent la résonance d'un diapason en quartz pour générer les impulsions régulières d'horloge. Ces derniers atteignent typiquement des facteurs de qualité de l'ordre de  $10^4$  à  $10^6$ . Les microbalances piézoélectriques, et particulièrement les microbalances à quartz, reposent également sur ce principe et permettent des mesures de masses très précises.

Une pression exercée sur un matériau piézoélectrique génère des charges mesurables électroniquement, ce qui fait d'eux des candidats naturels pour les applications basées sur la détection de pressions. Les actionneurs et moteurs piézoélectriques tirent profit de l'effet piézoélectrique inverse en utilisant la déformation induite par une tension électrique pour générer le déplacement. Leur faible échauffement et leur haute densité énergétique sont des atouts majeurs dans le domaine spatial. Le microscope à force atomique et le microscope à effet tunnel emploient la piézoélectricité pour réaliser les petits déplacements nécessaires au balayage de la surface sondée. Certains injecteurs automobiles les utilisent pour gagner en rapidité d'injection et en consommation. Les moteurs piézoélectriques sont utilisés dans les systèmes autofocus d'appareils photographiques, dans les mécanismes de vitre électrique de voiture, et en général dans les applications où la taille réduite de ces moteurs répond à des contraintes volumiques.

L'effet piézoélectrique est aussi utilisé dans le domaine des transformateurs pour multiplier des tensions alternatives. Contrairement au transformateur classique qui utilise un couplage magnétique, le couplage mis à profit est acoustique. Par effet piézoélectrique inverse, une tension d'excitation génère une contrainte alternative dans une barre d'un matériau fortement piézoélectrique. Cette contrainte permet la mise en vibration de la barre à une fréquence choisie correspondant à une fréquence de résonance. Par effet piézoélectrique direct, une tension est générée sur des électrodes situées sur la deuxième extrémité de la barre. Cette tension, qui bénéficie de l'amplification du mouvement dû à la résonance, peut être 1000 fois plus élevée.

Les matériaux piézoélectriques sont aussi au cœur d'applications plus récentes visant à récupérer l'énergie présente dans notre environnement sous différentes formes ou effectuées par des mouvements quotidiens. L'incorporation d'un film piézoélectrique dans les chaussures permet de produire de l'énergie grâce à la pression du talon pendant la marche. Les faibles puissances produites pourraient suffire à terme à alimenter certains dispositifs électroniques.

La microscopie à force piézoélectrique est un mode particulier d'utilisation du microscope à force atomique. L'application d'une tension entre la pointe et l'échantillon permet de sonder la structure en domaines ferroélectriques à l'échelle nanométrique.

## IV Les matériaux piézoélectriques sous contraintes

De manière générale, les systèmes piézoélectriques peuvent être utilisés sous différentes conditions : haute température, haute pression, champ électrique externe, et contrainte mécanique résiduelle ou appliquée. Ainsi, l'application d'un champ électrique, ou d'une contrainte mécanique externe, modifiera les constantes (élastiques, piézoélectriques et diélectriques) du matériau, ainsi que la propagation des ondes [Gafka1993-Yang2000-Lematre2005]. A haute comme à basse fréquence, il existe une dépendance entre l'application d'une contrainte électrique ou mécanique externe et les constantes d'un matériau PZT [Suchanicz2008].

Dans le domaine des piézocéramiques, l'effet d'un stress externe diminuera ou augmentera les constantes du matériau provoquant des effets non-linéaires hystérétiques importants [Damjanovic1997]. La non-linéarité des monocristaux a elle aussi été étudiée, et montre un caractère non-linéaire à fort niveau de contrainte [Fares1995-Chen2006-Lematre2008-Domenjoud2010]. La bonne compréhension de ces comportements permettra une amélioration de l'ensemble des dispositifs utilisant des matériaux piézoélectriques.

## IV.1 Contrainte mécanique

### IV.1.1 Les matériaux piézoélectriques sous contrainte mécanique dans la littérature

Il a été souvent observé que les caractéristiques de transducteurs développés à partir d'un même matériau, mais où l'un est pré-stressé et l'autre pas, sont significativement différentes [Krueger1961-Kato1995]. Au cours du développement de couches minces de ferroélectriques en sol-gel, les contraintes résiduelles modifient les propriétés électromécaniques, la polarisation et les performances du matériau. La dépendance de la réponse électromécanique à la contrainte externe semble directement liée au niveau de contrainte appliquée [Toupin1961-Si-Chaib2001-Sottos2004]. Profitant de ces propriétés, différentes études numériques ont été menées afin de vérifier les changements des propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques de matériaux mis sous contrainte dynamique et statique pour définir dans quelle orientation cristallographique les propriétés étaient les plus optimisées [Su2005-Lematre2005-Wang2009]. D'autres auteurs comme Krueger et Jones se sont intéressés à l'effet d'une contrainte perpendiculaire et parallèle à la polarisation sur les coefficients piézoélectriques et ont mis au point un procédé de polarisation des céramiques PZT dans lequel l'application d'une contrainte mécanique radiale permet d'améliorer la vitesse de polarisation liée au champ électrique [Krueger1967-Krueger1967a-Jones2008]. Plus récemment, Kunga a montré comment une évolution de température fait évoluer le champ de polarisation [Kounga2008].

Ces variations de constantes modifient les caractéristiques de propagation des ondes élastiques [Gafka1993-Zhao1996-Yang2000-Lematre2006a-Sarasamak2010]. La connaissance de ces effets est d'une grande importance dans l'amélioration de la performance et à long terme du vieillissement de caractéristiques des dispositifs qui génèrent des ondes acoustiques de surface [Fares2002-Desmet1996]. Superposant un champ de contrainte statique aux équations dynamiques, Sinha [Sinha1985] a décrit les effets de la contrainte induite sur la propagation d'onde élastique dans des solides anisotropes et montre leurs effets significatifs sur les temps de trajets d'ondes acoustiques de surface dans des matériaux à base de quartz. En travaillant sur la propagation d'ondes longitudinales dans des matériaux stressés et déformés élastiquement par des forces de torsions, Si-Chaib [Si-Chaib2005] relia la propagation de ces ondes avec des paramètres physiques comme la densité, les constantes élastiques. Lors du procédé de fabrication, les piézocéramiques subissent une étape de frittage au cours de laquelle les grains sont soudés entre eux, ce qui induit des contraintes résiduelles non négligeables dans le matériau [Wali2007-Wali2008]. Les comportements hystériques de ces matériaux sont attribués aux mouvements des murs de domaines qui évoluent selon le type de contrainte [Damjanovic1997-Fan-1999-Zhou2005-Su2011]. Dans le domaine des matériaux ferroélectriques, mais aussi antiferroélectriques, Cao et Evans ont

montré que le comportement de piézocéramiques sous contrainte mécanique, n'était pas uniquement dû à l'évolution de la polarisation, mais aussi à un mouvement de domaines purement mécanique [Cao1993]. Cette même idée a été la base d'un travail théorique effectué par Kamlah sur le comportement de piézocéramiques contraintes mécaniquement [Kamlah1999-Kamlah1999a].

#### IV.1.2 Exemple d'utilisation : le transducteur Tonpiliz

La technologie la plus utilisée pour les transducteurs acoustiques sous-marins haute puissance est dite Tonpiliz [Thollon1992-Van1999]. Un empilement de galettes de matériau piézoélectrique est polarisé par une forte pression statique imposée par une tige de précontrainte. Cet empilement est solidaire d'un pavillon, équilibré par une contremasse à l'extrémité, qui transmet à l'eau les vibrations induites par application d'un champ électrique excitateur aux bornes du pilier piézoélectrique.

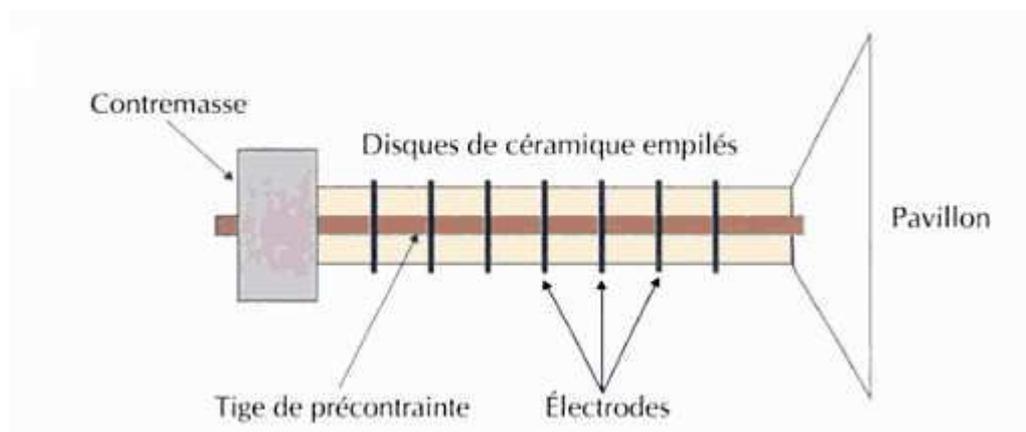


Figure I.18 : Schéma d'un transducteur Tonpiliz.

Le principal avantage de ce dispositif est d'être très fortement résonant, ce qui permet d'atteindre des niveaux d'émission élevés mais n'autorise que de faibles bandes passantes. Leur utilisation a permis de démontrer que dans des géométries optimales, on obtient une plus grande efficacité en comprimant un transducteur [Inoue1993-Meyer 2002]. Cependant, la présence de grande contrainte mécanique induit des effets non-linéaires qui modifient significativement les caractéristiques piézoélectriques à travers un changement des propriétés du matériau [Zhou2002].

## IV.2 Contrainte électrique

### IV.2.1 Les matériaux piézoélectriques sous contrainte électrique dans la littérature

Les effets de la contrainte électrique sur les matériaux piézoélectriques sont largement discutés dans la littérature. Ainsi, Palmieri étudia l'influence d'un champ électrique extérieur sur le mode de propagation de la vitesse de phase dans du ZnO sur substrat de Si [Palmieri1986]. Ren s'intéressa à la variation des coefficients piézoélectriques en fonction du champ électrique appliquée par méthode d'interférométrie [Ren2001]. Palma étudia l'effet électroacoustique non-linéaire pour des ondes de Lamb dans un plan YZ de LiNbO<sub>3</sub> dans une plaque soumise à un champ électrique uniforme [Palma1984-Palma1985]. Il développa un modèle simple et montra comment l'effet peut être interprété comme dépendant des constantes du deuxième et troisième ordre du matériau. L'importance de l'interaction non-linéaire a été mise en évidence expérimentalement à travers des mesures de changement de vitesse d'onde de Lamb produite par le champ électrique extérieur [Liu2001].

Dans le domaine des piézocéramiques, Perez caractérisa la non-linéarité d'évolution du coefficient diélectrique dans des piézocéramiques dures et molles [Pérez2001]. Lynch effectua une étude expérimentale de l'ensemble du comportement hystérétique d'une piézocéramique sous contrainte uniaxiale [Lynch1995a]. A l'image de ces résultats, il proposa un modèle décrivant le comportement de cette céramique sous contrainte électrique [Chen1998]. Basé sur des articles tels que ceux de Lynch ou Boucher [Boucher2002], Lu modélisa le comportement hystérétique de piézocéramique basé sur la prise en compte du comportement microscopique pour en déduire le comportement macroscopique de la céramique [Lu2006].

### IV.2.2 Exemple d'utilisation : la génération d'onde de choc

La problématique de la génération d'ondes de choc pour des applications médicales (lithotripsie, traitement de la tendinite, destruction de tissus non tumoraux) est de générer des pressions suffisantes, sans détériorer le transducteur. Malgré l'utilisation de matériaux composites, la pression maximale est trop faible. Une solution consiste à appliquer une précontrainte électrique dans le matériau (champ électrique) dans le sens opposé à celui de la polarisation (le transducteur se comprime) puis, d'appliquer un champ électrique dans le même sens que la polarisation, mais avant que le matériau n'ait eu le temps de se relaxer. Cette méthode est optimisée en déterminant précisément le temps d'inversion de la tension le plus adapté. Des études comparatives sur le

vieillessement ont montré que cette précontrainte électrique permet d'augmenter la pression de surface d'environ 40%.

### IV.3 Structure cristalline et changements de polarisation et déformations sous contraintes

Une piézocéramique est composée de nombreux grains, eux même composés d'un ou plusieurs domaines, chacun d'eux possédant une polarisation spontanée ( $P^{sp}$ ). Au niveau microscopique, par effet piézoélectrique direct, la polarisation spontanée induit une déformation spontanée ( $S^{sp}$ ) dans la maille. Ainsi, chaque domaine cristallin possède une polarisation spontanée et une déformation spontanée. Comme décrit sur la figure I.17.b, c'est le déplacement de l'ion  $Ti$  par rapport aux ions oxygènes et plomb qui crée un moment dipolaire dans une maille cristalline. Cette structure tétragonale est sensible aux contraintes extérieures (électriques et mécaniques) qui déforment la maille, bouleversant ainsi l'équilibre des murs de domaines.

#### IV.3.1 Changement de polarisation microscopique ferroélectrique

L'application d'un champ électrique sur une structure de type Pérovskite, déforme la structure cristalline en déplaçant les ions positifs et négatifs les uns par rapport aux autres, mais sans provoquer de changement de volume [Lynch1995a-Lu1998-Kamlah1999-Walter2003]. L'application d'un champ électrique dans la direction opposée à l'atome central  $Ti^{4+}$  va engendrer un mouvement de celui-ci dans la direction du champ électrique. Au-delà de la valeur de champ électrique coercitif ( $E_c$ ), l'atome central  $Ti^{4+}$  bouge dans l'une des 6 directions de la maille tétragonale engendrant un changement de polarisation, sans changement de volume. La polarisation s'aligne autant que possible dans la direction du champ électrique (figure I.19).

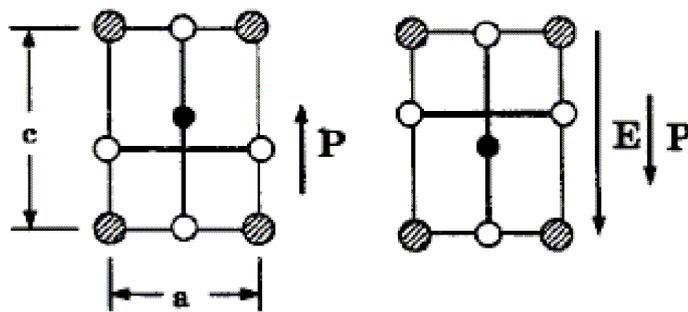


Figure I.19 : Changement de polarisation ferroélectrique induit par un champ électrique supérieur au champ électrique coercitif [Hwang1995].

En se déplaçant vers le site opposé à leurs positions d'origine, les atomes  $Ti^{4+}$  créent une polarisation dans le sens du champ électrique appliqué.

#### IV.3.2 Changement de polarisation microscopique ferroélastique

L'application d'une contrainte mécanique sur une structure de type Pérovskite déforme la structure cristalline en déplaçant les ions positifs et négatifs les uns par rapport aux autres, mais sans provoquer de changement de volume [Lynch1995a-Lu1998-Kamlah1999-Walter2003] (nous verrons par la suite que cette considération est en fait une approximation). L'application d'une compression dans le sens de la polarisation va provoquer un changement de polarisation. Lorsque la contrainte mécanique appliquée est supérieure à un champ de contrainte appelée champ de contrainte coercitif ( $\sigma_c$ ), l'atome central  $Ti^{4+}$  se déplace de vers l'un des sites secondaires à 90 degrés (figure I.20). La contrainte étant appliquée sur les deux faces opposées, elle ne permet pas à l'atome  $Ti^{4+}$  de rester dans l'axe de compression. La direction de polarisation s'alignera alors, autant que possible dans la direction perpendiculaire à la contrainte (figure I.20).

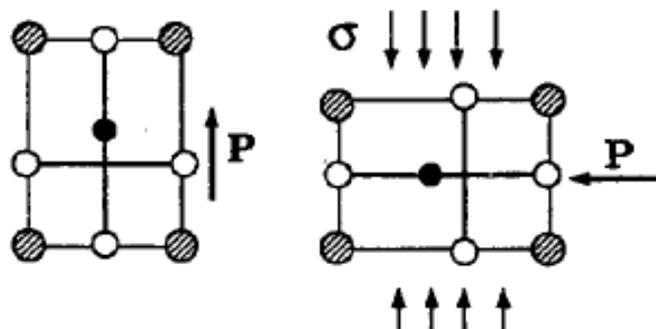


Figure I.20 : Changement de polarisation ferroélastique induit par une contrainte supérieure au champ de contrainte coercitif [Hwang1995].

Ainsi, la compression fait bouger l'ion  $Ti^{4+}$  dans une direction perpendiculaire, créant une polarisation dans une direction perpendiculaire à la direction de compression.

### IV.3.3 Déformations micro et macroscopiques

Lors de l'application d'un champ électrique et mécanique, les atomes  $Ti^{4+}$  se déplacent sous l'effet de la contrainte. D'un point de vue microscopique, la différence de déformation causée par le déplacement des atomes  $Ti^{4+}$  dans une direction perpendiculaire au champ de contrainte définit la valeur de la déformation spontanée  $S^{sp}$ . Cette valeur est la différence de déformation longitudinale entre l'état non polarisé et l'état de polarisation 'totale'. Ainsi, cette valeur correspond à la limite de déformation à champ électrique infini. Dans ce cas, la déformation longitudinale serait alors de  $(2/3) S^{sp}$  et les déformations transversales toutes deux égales à  $-(1/3) S^{sp}$ . Physiquement, il est impossible de mesurer cette valeur de déformation spontanée. C'est pourquoi on évaluera une valeur de déformation de saturation  $S^{sat}$ , définie au champ électrique de saturation  $E_{sat}$ . Par la suite, les déformations macroscopiques se calculent comme la somme vectorielle de l'ensemble de ces déformations. Ainsi, le changement de polarisation microscopique induit des déformations microscopiques.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les processus de déformation plastique et thermique à l'origine de la majorité des différentes catégories de contraintes résiduelles dans les matériaux classiques. Nous avons ensuite montré l'influence de ces contraintes sur les propriétés des matériaux.

Dans une seconde partie, nous avons décrit la structure cristalline ainsi que l'effet piézoélectrique direct et inverse. Nous avons ensuite décrit les différents types de matériaux piézoélectriques et l'importance de la température de Curie. L'étude des changements de polarisation et de l'ingénierie des domaines a permis de comprendre comment ces matériaux se polarisent macroscopiquement.

Nous avons ensuite étudié les modes de fabrication ainsi que les propriétés des monocristaux et des céramiques piézoélectriques. Nous avons détaillé la structure, les évolutions et le dopage de la structure Pérovskite. La description d'une partie des dispositifs utilisant ce type de matériau a illustré l'étendue de leur utilité.

Dans une dernière partie, nous avons décrit différents exemples d'utilisations de matériaux piézoélectriques sous contraintes électriques et mécaniques, ainsi que l'état des connaissances dans ces différents domaines. De plus, nous nous sommes étendus sur les mécanismes de changement de polarisation et de déformations dans les piézocéramiques.

L'ensemble de ce chapitre a permis d'illustrer l'intérêt de bien maîtriser le comportement des matériaux piézoélectriques sous contraintes électriques et mécaniques et d'introduire différentes notions qui seront développées dans les prochains chapitres.