

50 376
1975
300

50376
1975
200

THESE

présentée à la

**FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE**

*pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE 3^è CYCLE*

Spécialité : Chimie structurale

par

Bernard THIERRY

Ingénieur CNAM

*

Contribution à l'étude des domaines Ferroélectriques dans les céramiques P.Z.T Influence de la polarisation et du vieillissement



Soutenu à LILLE le octobre 1975 devant la Commission d'examen

M. MONTARIOL	Président
M. GOUDMAND	Examineur
M. LE BIHAN	„
M^{me} MORIAMEZ	„
M. NICOLAS	Membre invité



030 021562 6

A ma femme, à mon fils.

Monsieur le Professeur MORIAMEZ
Président du Centre Universitaire de Valenciennes

En acceptant de m'accueillir au Centre Universitaire de Valenciennes, vous m'avez permis la réalisation de ce travail. Pour l'intérêt que vous m'avez porté, je tiens à vous exprimer ma profonde reconnaissance.

Madame le Professeur MORIAMEZ

En acceptant de m'accueillir dans votre laboratoire, et d'assumer la direction de ce travail, vous avez contribué au bon déroulement de cette thèse.

Pour les facilités que vous m'avez accordées, pour les précieux conseils que vous m'avez prodigués et pour l'aide apportée à la discussion et la révision critique du texte, je tiens à vous exprimer ici ma très grande reconnaissance.

Monsieur le Professeur MONTARIOL

Votre enseignement et vos conseils ont contribué à la réalisation de ce travail. Vous avez de plus, accepté de présider cette thèse; je vous prie de trouver ici l'expression de mes vifs remerciements et le témoignage de mon profond respect.

Monsieur le Professeur GOUDMAND

Vous avez accepté d'examiner ce travail et de faire partie de la commission d'examen; je vous prie de croire en ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur LE BIHAN de l'Université de Nantes

Vous m'avez fait l'insigne honneur d'examiner cette thèse et d'accepter de participer à son jury, je tiens à vous exprimer toute ma gratitude ainsi que ma sincère reconnaissance pour la bienveillance que vous m'avez témoignée.

Monsieur NICOLAS, chef de laboratoire à la société THOMSON-CSF

Vous avez bien voulu mettre à ma disposition votre grande expérience dans l'étude des matériaux ferroélectriques en même temps que la compétence de vos collaborateurs et techniciens. J'ai pu apprécier la grande clarté de votre pensée et bénéficier de vos sages conseils. Je vous prie de trouver ici mes sincères remerciements pour votre précieuse collaboration et l'aide efficace de votre équipe.

Mes remerciements très sincères s'adressent également à :

Monsieur HERMOSIN, Ingénieur à la société THOMSON-CSF et à ses collaborateurs pour la fourniture des matériaux, et à la réalisation des mesures électriques.

Monsieur BRICOUT, pour l'efficacité de sa collaboration.

Monsieur DESCAMPS, technicien du microscope électronique, pour l'aide qu'il m'a apportée.

Les techniciens du laboratoire de la mécanique des cristaux et de l'atelier de mécanique, pour leur concours et leur compétence.

Mon épouse, pour la collaboration étroite qu'elle m'a prodiguée tout au long de la rédaction.

Mesdames COULON, CROCI et Mademoiselle LEPILLEZ pour leur dévouement dont elles ont fait preuve à la dactylographie du document.

Monsieur LEVIN et ses collaborateurs, particulièrement Mesdemoiselles BERTHE et MONNEUSE du service photographique et reprographique pour leur concours à la réalisation matérielle du travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PAGE

CHAPITRE 1 : LES CERAMIQUES P.Z.T

1-1 Généralités	4
1-2 Structure des P.Z.T.	6
1-3 Propriétés diélectriques et piézoélectriques	6
1-4 Microstructure et domaines	
1-4-1 Microstructure	9
1-4-2 Domaines	9
1-5 Polarisation des céramiques	
1-5-1 Définition de la polarisation	18
1-5-2 Influence de la polarisation	20
1-6 Vieillissement des céramiques P.Z.T.	
1-6-1 Variations des caractéristiques	22
1-6-2 Essais d'interprétation	24
1-6-3 Conclusions	28
1-7 Matériaux étudiés	
1-7-1 Compositions	29
1-7-2 Caractérisation	29
1-7-3 Fabrication	30

CHAPITRE 2 : VISUALISATION DES DOMAINES FERROELECTRIQUES
DANS LES CERAMIQUES P.Z.T

2-1 Techniques d'observation

2-1-1	Introduction	32
2-1-2	Observation des domaines ferroélectriques dans les cristaux de titanate de baryum	32
2-1-3	Observation des domaines ferroélectriques dans les céramiques BaTiO ₃ et P.Z.T.	34
2-2	Examen des échantillons ferroélectriques non con- ducteurs au microscope électronique à balayage	
2-2-1	Le microscope électronique à balayage	35
2-2-2	Effets d'un faisceau électronique sur un corps ferroélectrique non conducteur	36
2-2-3	Essai d'observation directe des domaines	41
2-2-4	Mise en évidence des domaines par une mé- thode d'attaque chimique et métallisation	42
2-2-5	Technique d'observation des domaines sans métallisation	43

CHAPITRE 3 - ETUDE DES CONFIGURATIONS EN DOMAINES. INFLUENCE
DE LA POLARISATION

3-1	Configurations en domaines	45
3-2	Interprétation des configurations	47
3-3	Etude des domaines par fractographie	50
3-4	Examen de la surface brute d'une céramique P.Z.T.	52
3-5	Influence de la polarisation sur la structure en domaines	
3-5-1	Principe	54
3-5-2	Préparation des échantillons	54
3-5-3	Influence sur les structures en domaines	57

3-5-4 Examen par fractographie des échantillons polarisés	58
3-5-5 Interprétation des résultats	60
3-5-6 Conclusion	64

CHAPITRE 4 - ETUDE DU VIEILLISSEMENT

4-1 Vieillissement spontané après passage au point de Curie	
4-1-1 Mode opératoire	65
4-1-2 Résultats	66
4-2 Vieillissement après polarisation	
4-2-1 Mode opératoire	68
4-2-2 Influence du temps sur les configurations en domaines à la surface des disques perpendiculaire, au champ	68
4-2-3 Influence du temps sur les caractéristiques	71
4-3 Interprétation des résultats	
4-3-1 Vieillissement après passage au point de Curie	79
4-3-2 Vieillissement après polarisation	81

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	85
----------------------------	----

BIBLIOGRAPHIE

TABLE DES PLANCHES

	Planche
Influence de la tension d'accélération sur la surface des céramiques P.Z.T	1
Influence de la métallisation sur les images en électrons secondaires	2
Influence de la tension sur le grandissement	3
Configurations en domaines P.Z.T. 52-48 et P.Z.T. Fe-Sb non polarisées	4
Configurations en domaines P.Z.T. 52-48 2 Nb et P.Z.T. 52-48 Mn, non polarisées	5
Configurations particulières	6
Détails de configurations sur des plans différents	7
Microfractographies de céramiques non attaquées	8
Microfractographies de céramiques attaquées	9
Surfaces brutes de frittage	10
Influence de la polarisation (surface normale au champ)	11
Influence de la polarisation (surface parallèle au champ)	12 et 12 bis
Microfractographies d'échantillons polarisés	13
Influence de la polarisation sur le matériau	14
Vieillissement après passage au point de Curie :	
- céramique P.Z.T. Fe-Sb	15
- céramique P.Z.T. 52-48	16
Vieillissement après polarisation : influence du temps	
1 minute	17
10 minutes	18
100 minutes	19
1000 minutes	20
10 jours	21
100 jours	22
6 mois	23

INTRODUCTION

L'emploi des matériaux céramiques entrant dans la fabrication des composants électroniques (transducteurs, filtres moyenne fréquence, etc...) a suscité de nombreuses recherches notamment sur les céramiques à base de titanate de baryum ; mais de plus en plus, elles sont remplacées par celles obtenues à partir d'un mélange d'oxydes de plomb, de titane et de zirconium, communément appelées céramiques P.Z.T. La nature ferroélectrique de ces matériaux a été découverte au Japon vers 1950, mais ce n'est vraiment que depuis une dizaine d'années qu'elles sont utilisées à cause de leurs propriétés piézoélectriques, plus intéressantes et stables en température que celles des céramiques à base de titanate de baryum.

Les céramiques P.Z.T. les plus couramment utilisées sont celles qui présentent les effets piézoélectriques les plus importants ; elles se situent autour de la composition suivante : $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$. Cependant, l'utilisation des céramiques, P.Z.T. comme BaTiO_3 , a mis en évidence l'évolution des caractéristiques au cours du temps.

Les premières observations effectuées par MARKS (1) sur le titanate de baryum ont montré que la constante diélectrique diminuait linéairement avec le logarithme du temps. Ensuite, de nombreux travaux ont été entrepris et publiés sur le vieillissement des céramiques à

base de titanate de baryum : DEVONSHIRE (2), PLESSNER (3), STANKOWSKI (4), IKEGAMI et UEDA (5) et plus récemment BRADT et ANSELL (6) ont proposé plusieurs interprétations et mêmes divers modèles pour expliquer les résultats expérimentaux. Il est couramment admis que le vieillissement est dû principalement à un changement dans la configuration en domaines : ainsi, IKEGAMI et UEDA (5) ont montré grâce à un modèle simple, basé sur des observations de domaines dans un monocristal de titanate de baryum, que le déplacement des parois de domaines suivait une loi logarithmique en fonction du temps. Cependant, tous les modèles ne sont pas satisfaisants car ils n'expliquent pas tous les faits expérimentaux, notamment en ce qui concerne les temps courts ou très longs. De plus, ces essais d'interprétation ont porté sur la comparaison des monocristaux de titanate de baryum et des céramiques de mêmes compositions ; pour les céramiques P.Z.T. les méthodes d'étude doivent être différentes car, à notre connaissance, on ne dispose pratiquement pas de monocristaux de P.Z.T. satisfaisants pour effectuer des mesures et observer la configuration en domaines. Les travaux publiés concernent surtout l'influence de la composition sur les variations de certaines caractéristiques diélectriques (7), (8), (9). Certaines additions modifient les variations de propriétés : il est admis que les donneurs d'électrons (La^{3+} , Nb^{5+} par exemple) activent le déplacement des parois de domaines, et la position d'équilibre se traduisant par un état plus stable et plus rapidement atteint ; au contraire, les accepteurs d'électrons (Fe^{3+} , Mg^{2+} par exemple) provoquent une sorte d'ancrage des parois de domaines et stabilisent la structure.

L'étude que nous proposons est une contribution aux configurations en domaines dans les céramiques P.Z.T. de composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ éventuellement modifiée par certains éléments en essayant de relier les modifications observées au cours du vieillissement à la variation d'une caractéristique du matériau : la fréquence de résonance du matériau piézoélectrique.

Le premier chapitre résume les données actuelles pour les céramiques P.Z.T. étudiées : structure, propriétés, domaines. Nous décrirons les matériaux utilisés pour nos expériences.

Le second chapitre est consacré aux méthodes de visualisation des domaines ferroélectriques, notamment à l'aide du microscope électronique à balayage ; application aux céramiques étudiées.

Les résultats obtenus feront l'objet du troisième chapitre ; l'influence de la polarisation sur la configuration en domaines y apparaîtra.

Le dernier chapitre montre l'évolution de la structure en relation avec la variation d'une caractéristique piézoélectrique au cours du vieillissement. Nous proposerons une hypothèse permettant d'interpréter les résultats expérimentaux.

CHAPITRE 1

LES CERAMIQUES P.Z.T.

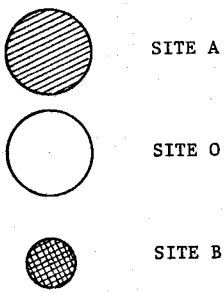
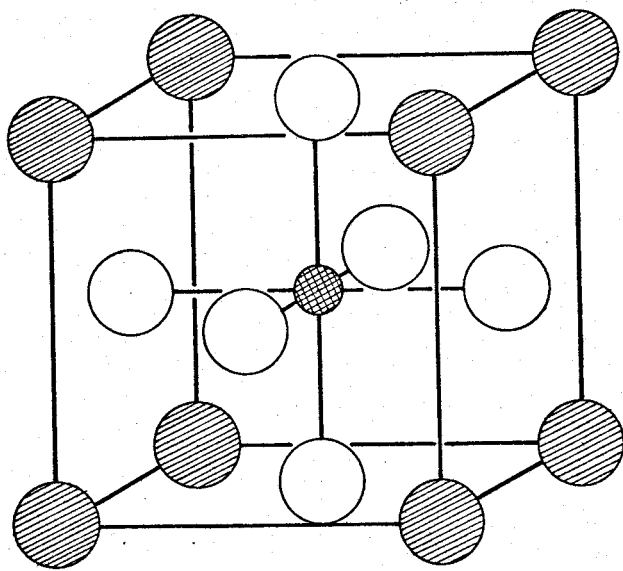
1 - 1 GENERALITES

Les oxydes doubles PbTiO_3 et PbZrO_3 (10) (13) qui composent les céramiques P.Z.T. appartiennent tous deux au type de structure pérovskite, comme le titanate de baryum ; cependant une distinction doit être faite :

- le titanate de plomb appartient au groupe des structures dérivées de la structure cubique par de "petits déplacements d'atomes", les dimensions de la maille restant sensiblement les mêmes ; la structure est quadratique à basse température et le corps est ferroélectrique.

- le zirconate de plomb a une maille élémentaire double des mailles de BaTiO_3 et de PbTiO_3 ; la structure est orthorombique et le corps est antiferroélectrique.

Le point de Curie du titanate de plomb est élevé : 490°C ; la valeur de la polarisation spontanée est plus élevée que celle du titanate de baryum : de l'ordre de $80 \cdot 10^{-5} \text{ C.cm}^{-2}$, à la température ambiante. A cette température, la structure est quadratique et isomorphe du titanate de baryum ce qui permet de comparer les déplacements des ions (figure 1) (10). Le passage de la structure cubique (état paraélectrique) à la structure quadratique (état ferroélectrique) s'accompagne de déplacements ioniques importants, dans le même sens : $0,30 \text{ \AA}$ pour l'ion titane, $0,47 \text{ \AA}$ pour le plomb. On considère que l'octaèdre formé par les ions oxygène ne subit pas de distorsion, la longueur des liaisons se trouve ainsi modifiée.



Structure cubique type pérovskite de formule A B O₃

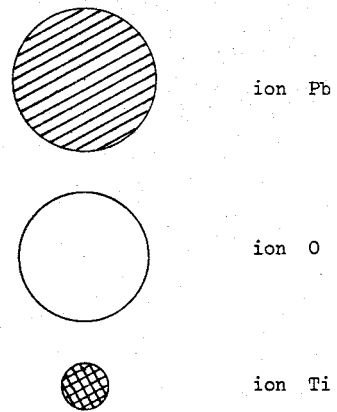
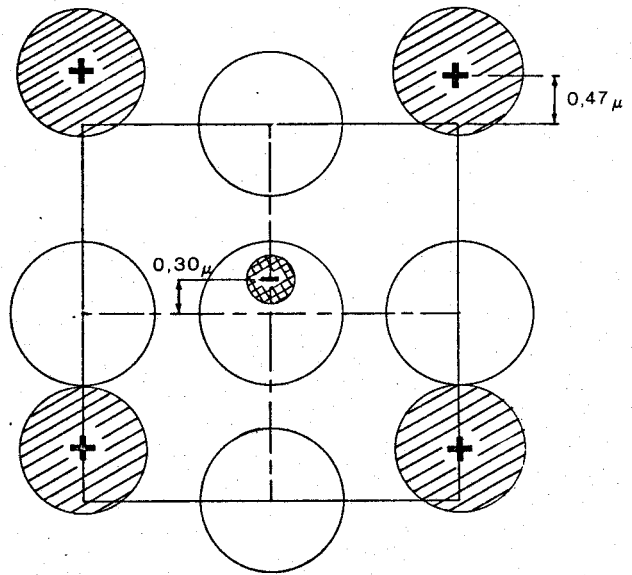


Schéma structural de Pb Ti O₃

Figure 1



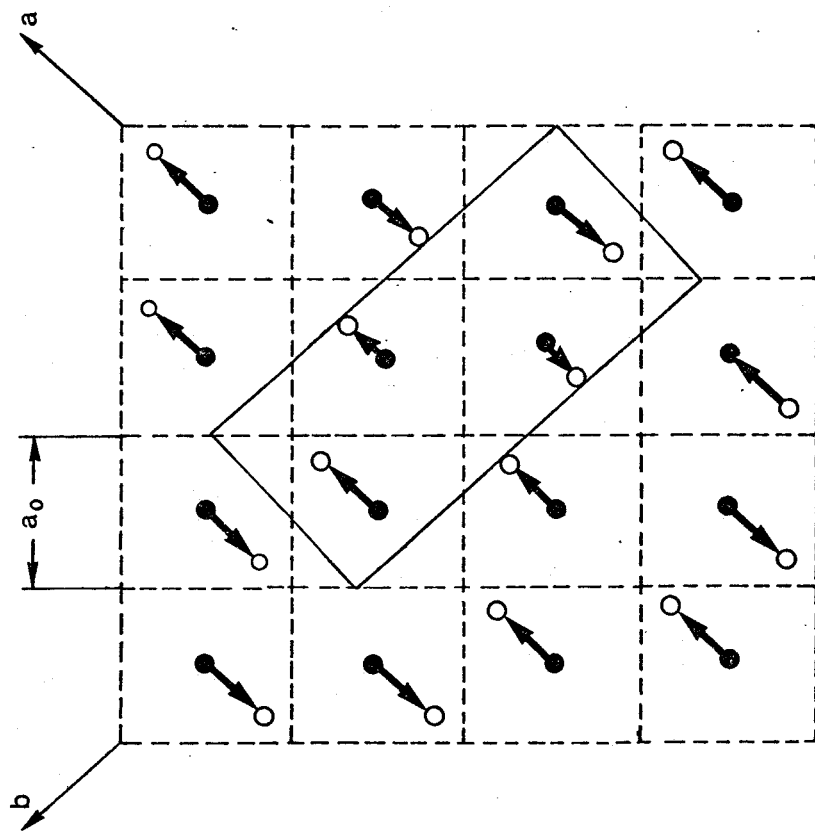


Figure 2 - Représentation schématique de l'arrangement de PbZrO_3 . La maille élémentaire est entourée.

Le point de Curie du zirconate de plomb se situe à 230°C, point de transition entre la phase cubique non polaire et la phase orthorombique, antiferroélectrique. La structure de la phase antiferroélectrique dérive de la phase polaire essentiellement par des déplacements d'ions de façon à obtenir un arrangement antiparallèle ou parallèle. Dans le cas du zirconate de plomb, les déplacements des ions Pb^{2+} sont antiparallèles le long de l'axe a (figure 2) (11). La constante diélectrique est très élevée au point de transition et on n'observe pas de boucle d'hystérésis.

1 - 2 STRUCTURE DES P.Z.T.

Les solutions solides de $PbZrO_3$ et de $PbTiO_3$ peuvent être préparées en toutes proportions. Les propriétés physiques varient selon le pourcentage en $PbZrO_3$ et en $PbTiO_3$. La figure 3 représente le diagramme de phases le plus couramment admis (3) ; pour une composition voisine de 50 % de $PbTiO_3$, on observe une transition entre deux phases : l'une de structure rhomboédrique et l'autre de structure quadratique. JAFFE (9) et d'autres auteurs (8) considèrent que dans cette "région limite" les deux phases sont en quantité égale ; dans la littérature, elle est habituellement appelée "morphotropique". La figure 4 montre la variation des paramètres de la maille en fonction de la concentration, selon SHIRANE, SUZUKI et TAKEDA (12) (13). La valeur du rapport $\frac{c}{a}$ est supérieur à 1 pour la phase ferroélectrique, et inférieur à 1 pour la phase antiferroélectrique.

1 - 3 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET PIEZOELECTRIQUES

L'intérêt des céramiques P.Z.T. une fois polarisées, de présenter des effets piézoélectriques extrêmement importants ; cependant, les recherches effectuées ont montré que toutes les compositions ne sont pas intéressantes de ce point de vue, et seules les compositions voisines de la transition entre les phases rhomboédrique et

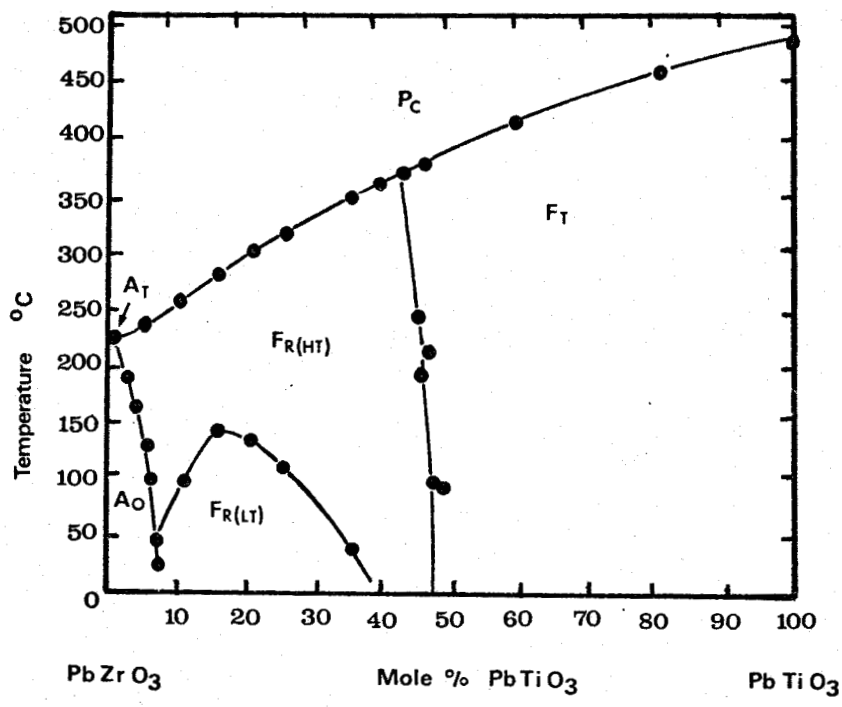


Figure 3
 Diagramme de phases PbZrO_3 - PbTiO_3

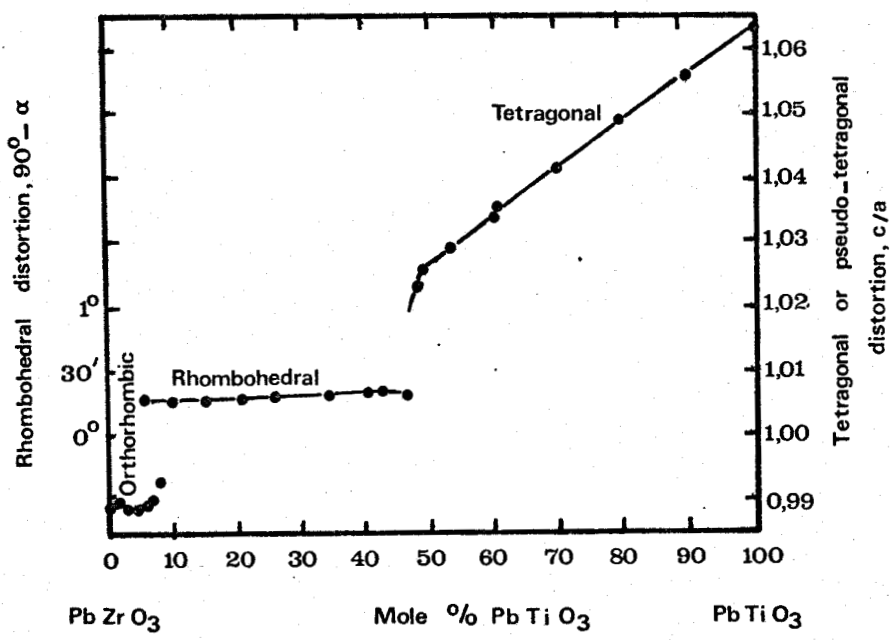


Figure 4
 Variation des paramètres de la maille en fonction de la concentration selon SHIRANE, SUZUKI et TAKEDA



quadratique sont utilisées. En effet, ceci est mis en évidence sur la figure 5 qui montre l'accroissement important de la valeur de la constante diélectrique K et du facteur de couplage K_p pour la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$.

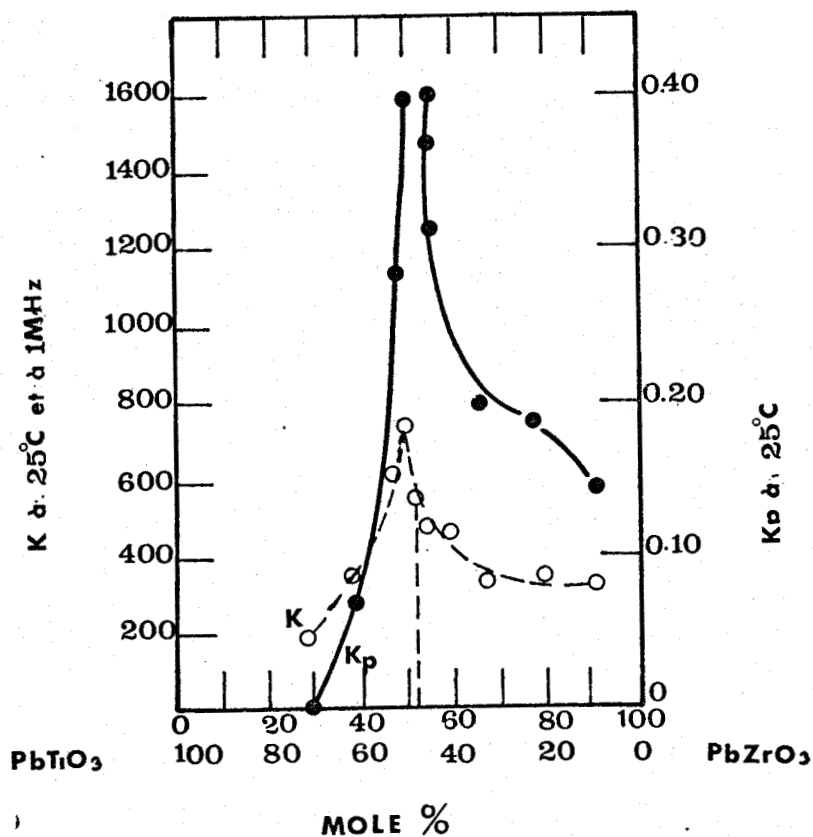


Figure 5 - Variations de la constante diélectrique et du facteur de couplage en fonction de la composition de la céramique PZT.

Après polarisation, la valeur maximale de la polarisation rémanente est obtenue pour la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,56}\text{Ti}_{0,44})\text{O}_3$ (phase rhomboédrique), mais les valeurs de la constante diélectrique et du coefficient de couplage ne sont guère élevées. Aussi, choisit-on les compositions, près de la transition de phase, à structure quadratique ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$), qui donnent les meilleurs compromis pour les caractéristiques diélectriques et piézoélectriques.

Ceci explique l'emploi de plus en plus fréquent des céramiques P.Z.T. en remplacement des céramiques à base de titanate de baryum, compte tenu de la valeur élevée du point de Curie (380°C environ pour $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ au lieu de 120°C pour BaTiO_3 .

1 - 4 MICROSTRUCTURE ET DOMAINES

1-4-1 MICROSTRUCTURE

Les céramiques P.Z.T. sont composées de grains dont la taille dépend de nombreux facteurs, les plus importants étant ceux qui régissent la fabrication, et la composition. En général, la taille des grains varie de 5 à 10 microns ; elle est plus petite que celle des céramiques BaTiO_3 . L'introduction d'éléments comme le manganèse, dans la composition, a tendance à diminuer la taille des grains ; par contre, l'accroissement de la température de frittage est un facteur de grossissement de grain.

1-4-2 DOMAINES

Chaque grain est généralement subdivisé en régions ou domaines. Dans une cristallite quelconque, il existe certaines directions acceptables pour l'axe polaire : un domaine est une région dans laquelle l'axe polaire est orienté dans une seule direction, c'est-à-dire que la polarisation conserve partout la même direction. A l'intérieur d'un

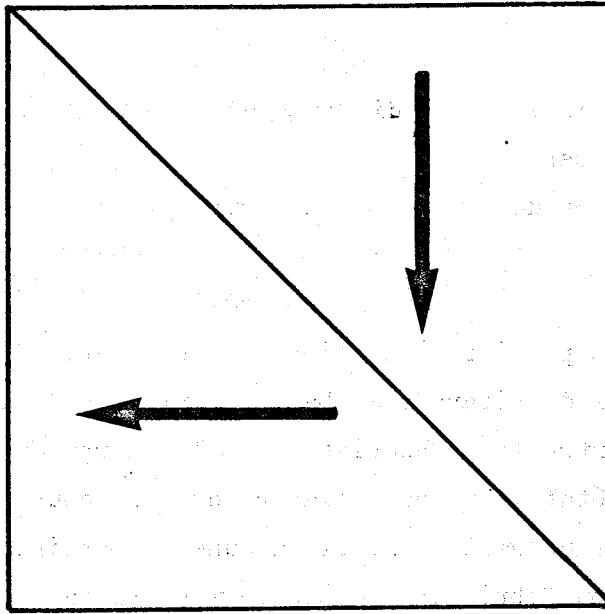
grain, il existera donc différentes régions où les directions de polarisation ne seront pas les mêmes, ce qui conduira à la formation de configurations en domaines souvent complexes.

La géométrie des domaines a été étudiée ; MERZ (14) (15) a été un des premiers à publier des observations effectuées sur des monocristaux de titanate de baryum ; plus tard, par des observations comparées entre les monocristaux et les céramiques de BaTiO_3 , les chercheurs ont établi une nomenclature qui est couramment admise. En ce qui concerne les céramiques P.Z.T. aucune comparaison n'a pu être possible, car on n'a pu fabriquer que peu de monocristaux qui ont conduit à très peu de résultats valables.

Lorsqu'on refroidit un monocristal de titanate de baryum par exemple, à partir de l'état paraélectrique, il apparaît des domaines dès que l'on passe la zone de transition, vers 120°C . L'axe c peut alors se former à partir de l'une quelconque des trois arêtes de la maille cubique et la polarisation spontanée peut prendre deux sens suivant cet axe c . Il se crée ainsi des domaines différemment orientés, disposés de manière à minimiser l'énergie totale ; ceci conduit généralement à la formation de contraintes et l'apparition de charges électriques sur les frontières. Dans les céramiques, les contraintes qu'exercent les grains les uns sur les autres vont modifier les conditions de formation des domaines et il en résultera une configuration plus compliquée.

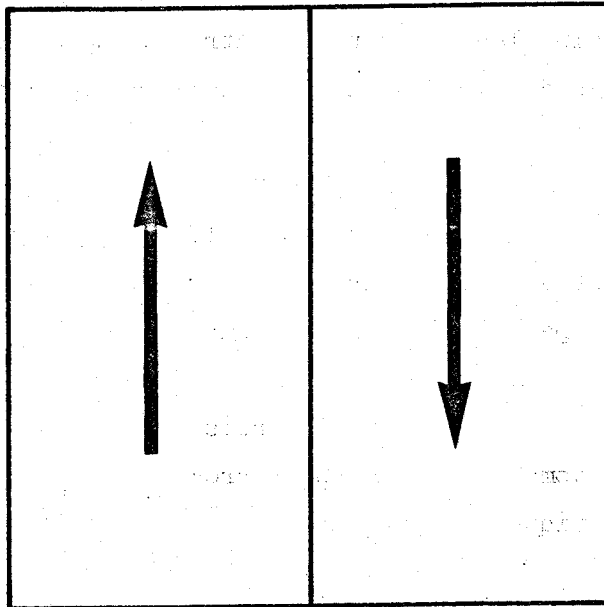
Les domaines habituellement observés à la surface des cristaux sont délimités par leurs parois et les auteurs ont mis l'accent plus sur les parois que sur les domaines eux-mêmes.

Deux sortes de parois ont été identifiées dans les structures multi-domaines des corps ferroélectriques de type pérovskite, en phase quadratique :



PAROI A 90°

Figure 6



PAROI A 180°

315
JULY

- La paroi à 180° est celle qui sépare deux domaines parallèles dont les directions de polarisation spontanée sont opposées (figure 6). Ces parois sont parallèles à des plans cristallins 100 ; les observations effectuées ont montré que l'épaisseur de ces parois est de l'ordre de la longueur d'une maille (4 \AA environ). Certains auteurs, par contre, sont amenés à considérer cette épaisseur comme nulle (8). Dans le premier cas, la paroi à 180° consisterait en une mince couche dans laquelle la polarisation est nulle ; dans le second cas, la paroi serait simplement un plan mathématique séparant deux régions où les vecteurs de polarisation sont brusquement opposés.

- La paroi à 90° est celle qui sépare deux domaines voisins où les directions de polarisation font approximativement un angle droit. Les sens de polarisation sont choisis de façon qu'il n'existe aucune charge au niveau de la paroi. Les observations effectuées par BRADT ont montré que l'épaisseur des parois dans ce cas, est comprise entre 60 et 100 \AA . (figure 6).

Examinons le cas d'un monocristal formé de plusieurs domaines : supposons les bords du cristal disposés le long des principales directions cristallographiques comme le montre la figure 7.

On appelle "domaine c" un domaine dont la polarisation est parallèle à l'axe 001 , c'est-à-dire une région où tous les dipôles sont alignés perpendiculairement à la surface du cristal.

On appelle "domaine a" un domaine qui a son axe c dans un plan perpendiculaire à l'axe 001 , c'est-à-dire une région où tous les dipôles sont alignés parallèlement à la surface du cristal. Sur la figure 7, les domaines c sont repérés, les autres domaines sont de type a. Les flèches indiquent la direction de polarisation.

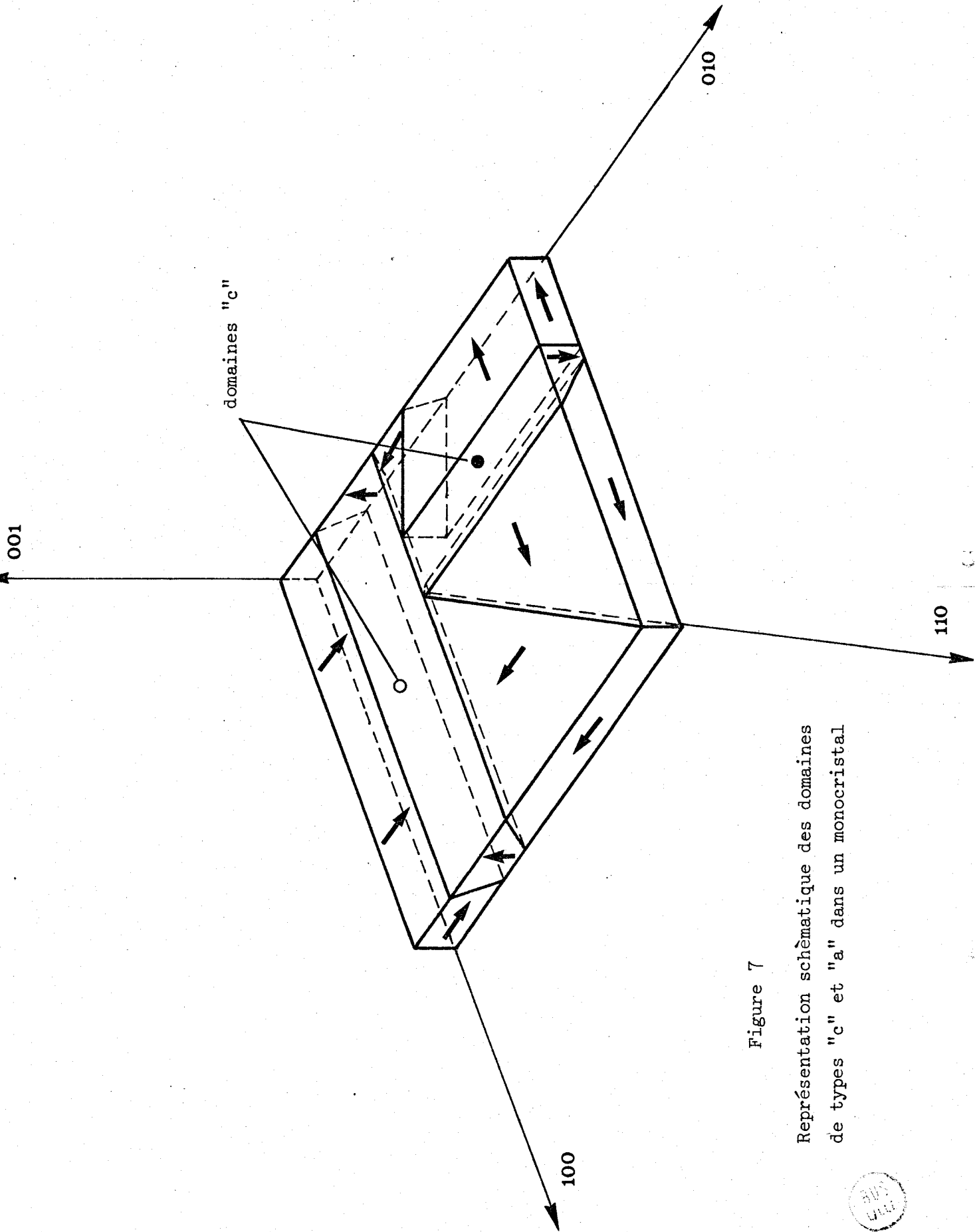


Figure 7

Représentation schématique des domaines de types "c" et "a" dans un monocristal



Il existe donc deux sortes de parois pour les domaines à 90° :

- une paroi "a-a" séparant deux domaines de type a ; elle est toujours parallèle à un plan de type (110)

- une paroi "a-c" séparant un domaine a d'un domaine c ; elle est toujours parallèle à un plan de type (011).

Dans le cas idéal, et pour un monocristal, la trace d'une paroi "a-c" à la surface du cristal est une ligne droite parallèle à l'une des directions x ou y, tandis que la trace d'une paroi "a-a" fait toujours 45° avec ces deux axes. En général, les configurations les plus courantes, apparaissent sous forme de séries de parois parallèles ; les figures 8 à 14 sont une illustration des configurations que l'on peut imaginer dans des monocristaux.

- La figure 8 représente plusieurs séries de domaines à 90° de type "a" ; le modèle est donc composé de parois "a-a".

- La figure 9 représente une série de parois parallèles de type "a-a" de domaines à 90° .

- La figure 10 représente un modèle composé de deux séries de parois parallèles de type "a-a" de domaines à 90° . Une généralisation de ce modèle est montrée figure 11.

- Le modèle représenté figure 12 est composé de domaines à 90° de type "a" et de type "c" formant une série de parois parallèles "a-c". La figure 13 est un assemblage de deux séries de parois parallèles "a-c".

Enfin, nous pouvons imaginer une représentation plus générale dans un cristal contenant à la fois des parois à 90° de

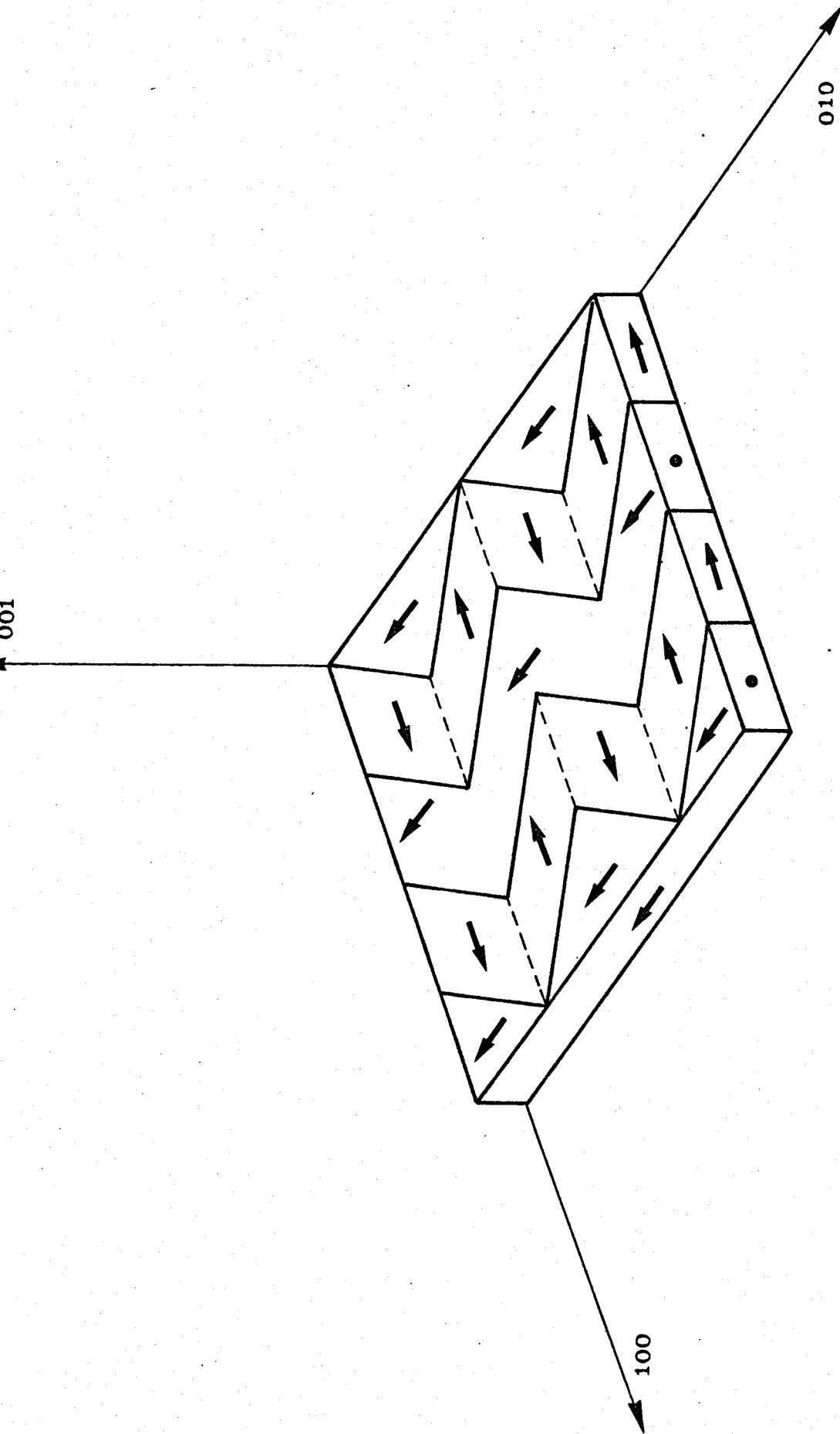


Figure 8 - Modèle composé de parois "a-a" de domaines à 90°.



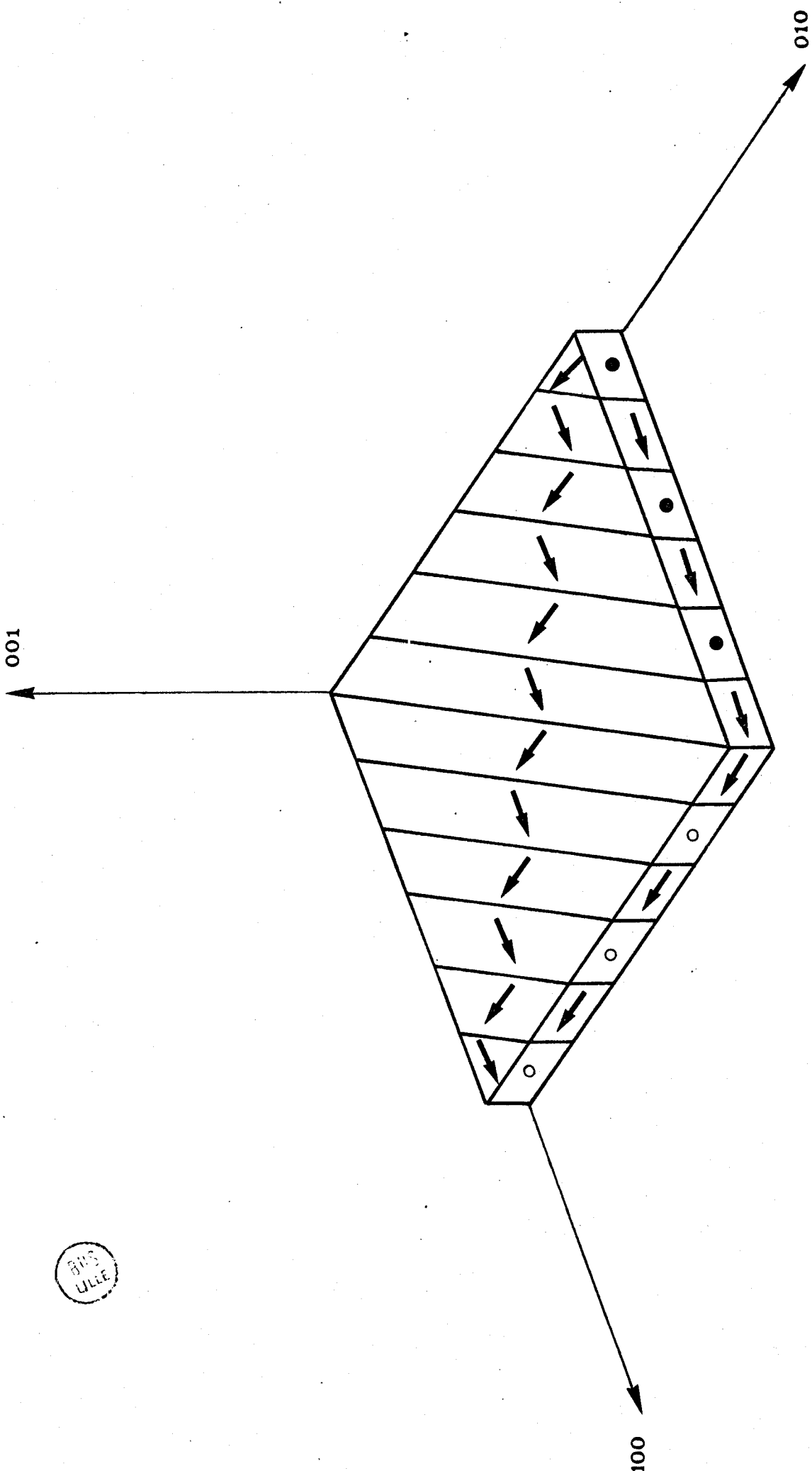


Figure 9 - Modèle composé de parois "a-a" de domaines à 90°

BNS
LILLE

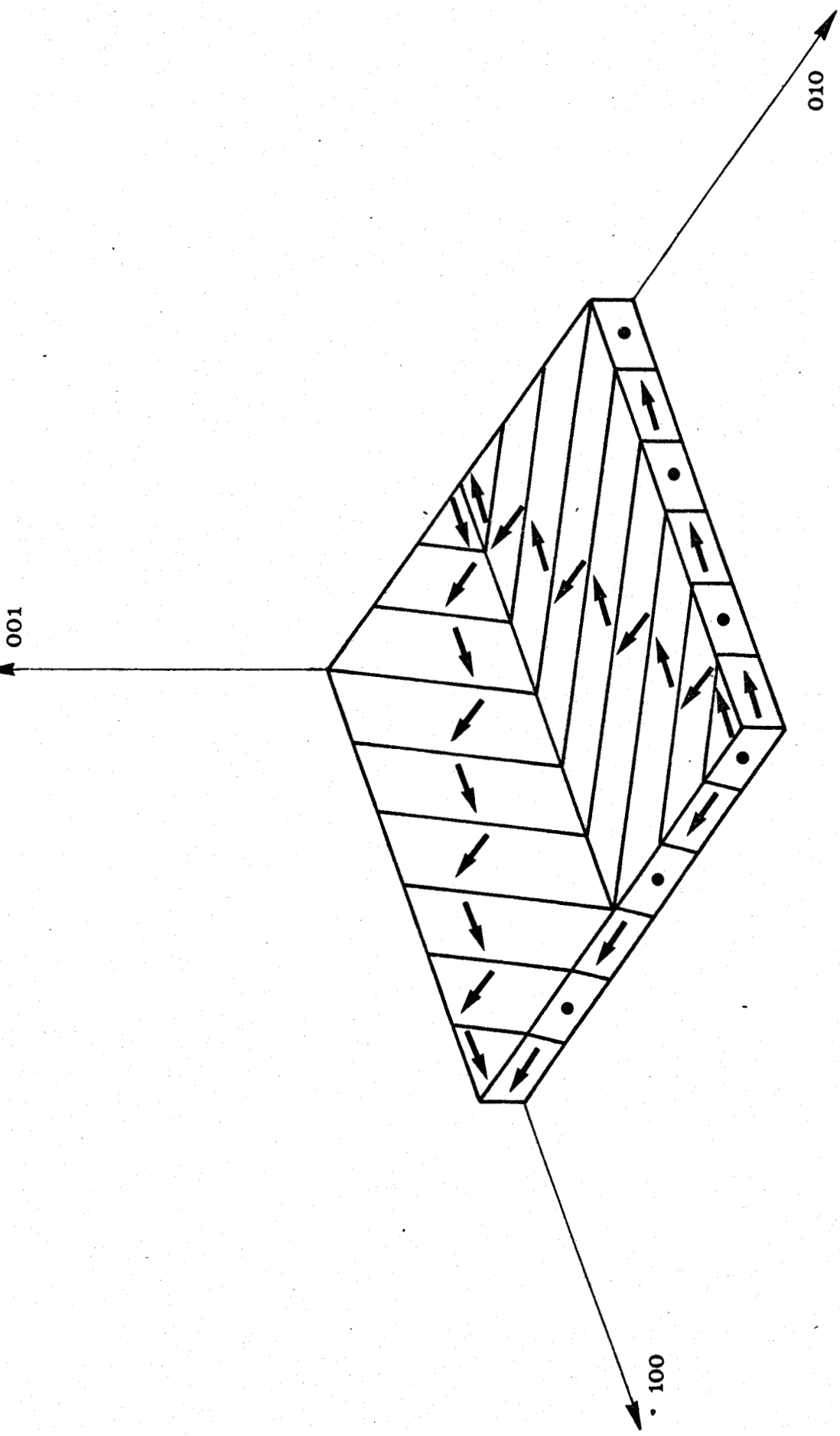


Figure 10 - Modèle composé de deux séries de parois "à-a" de domaines à 90°.



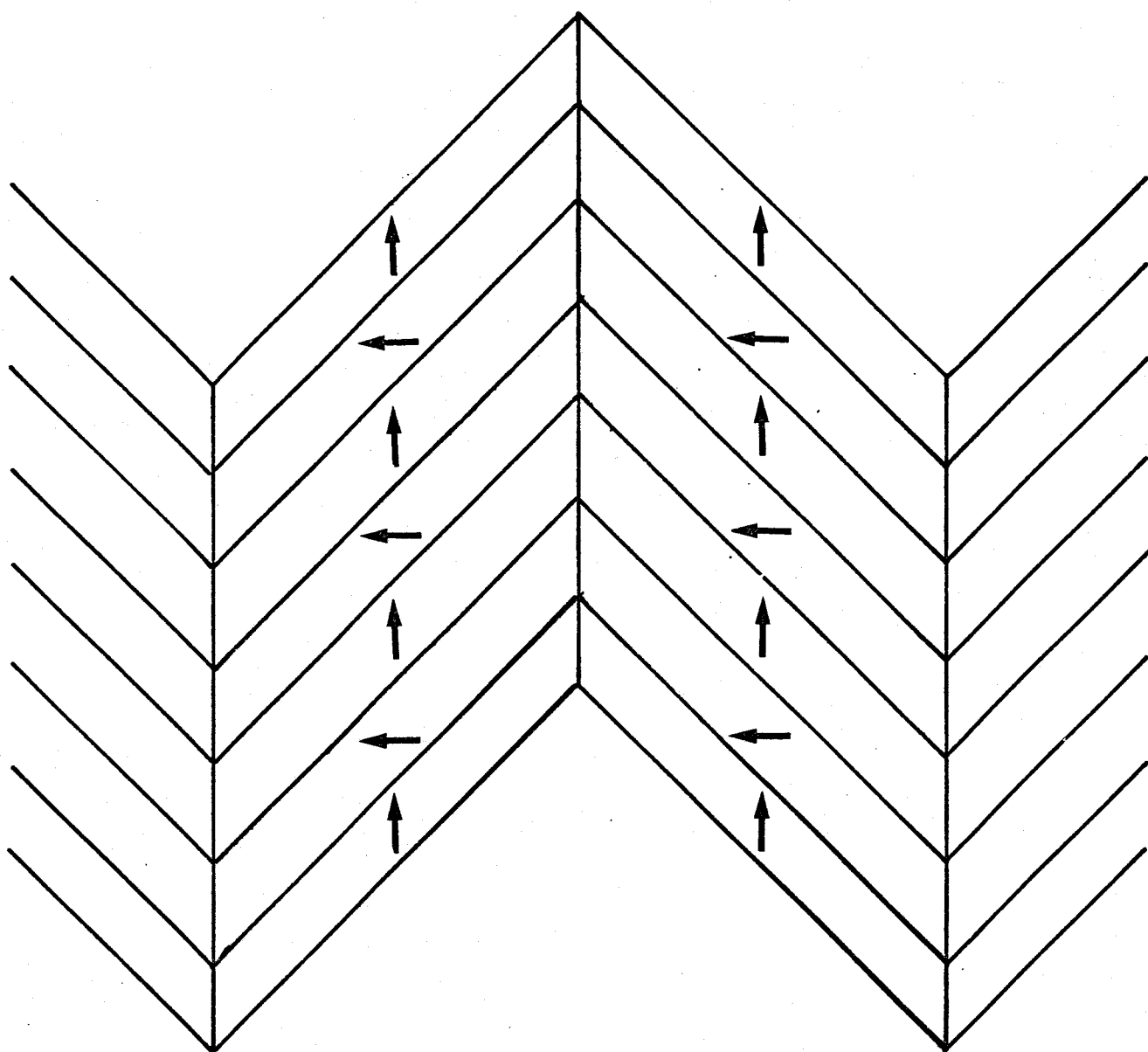


Figure 11 - Généralisation du modèle de la figure 11.

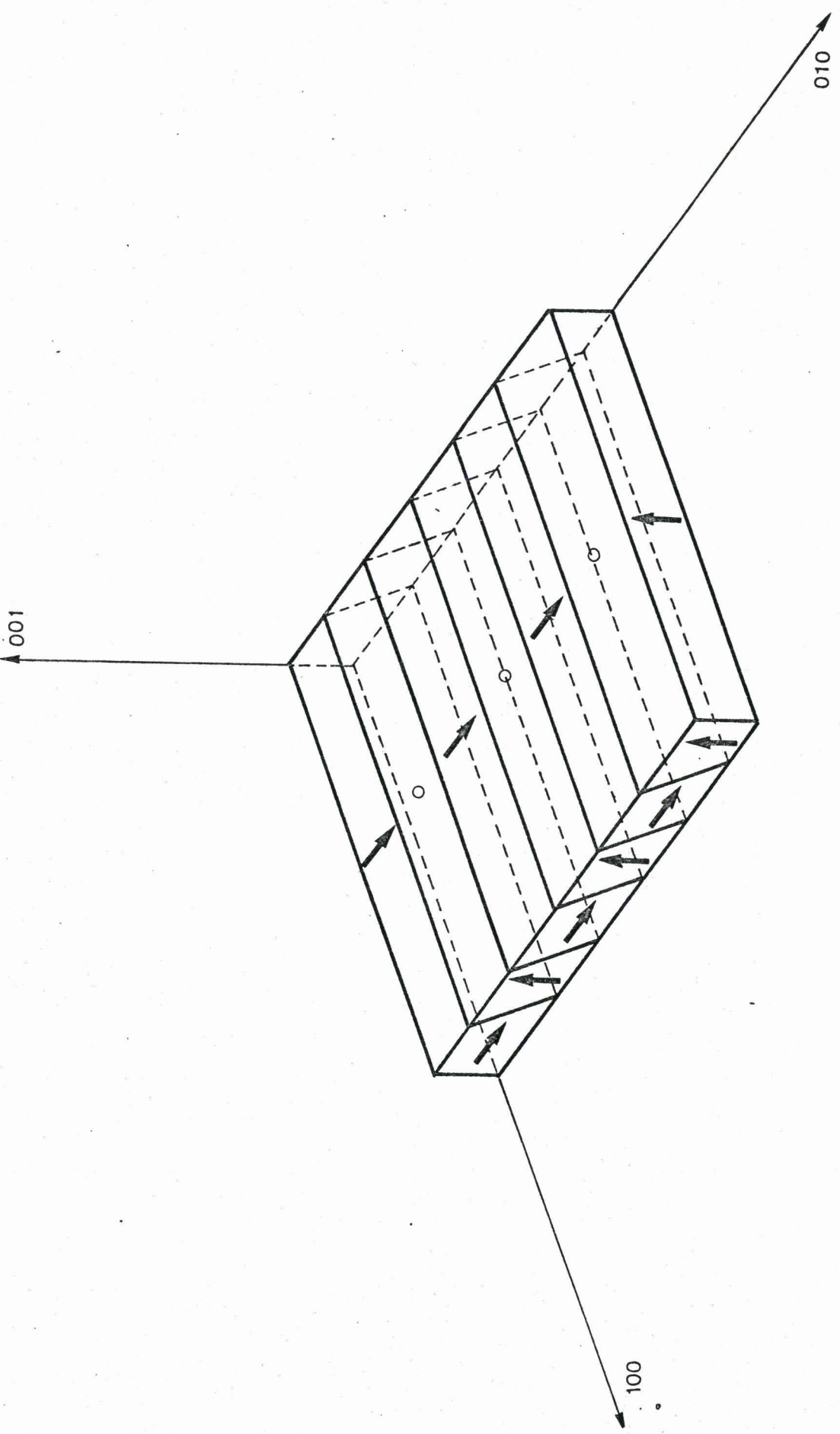


Figure 12 - Modèle composé de parois parallèles "a-c" de domaines à 90° .



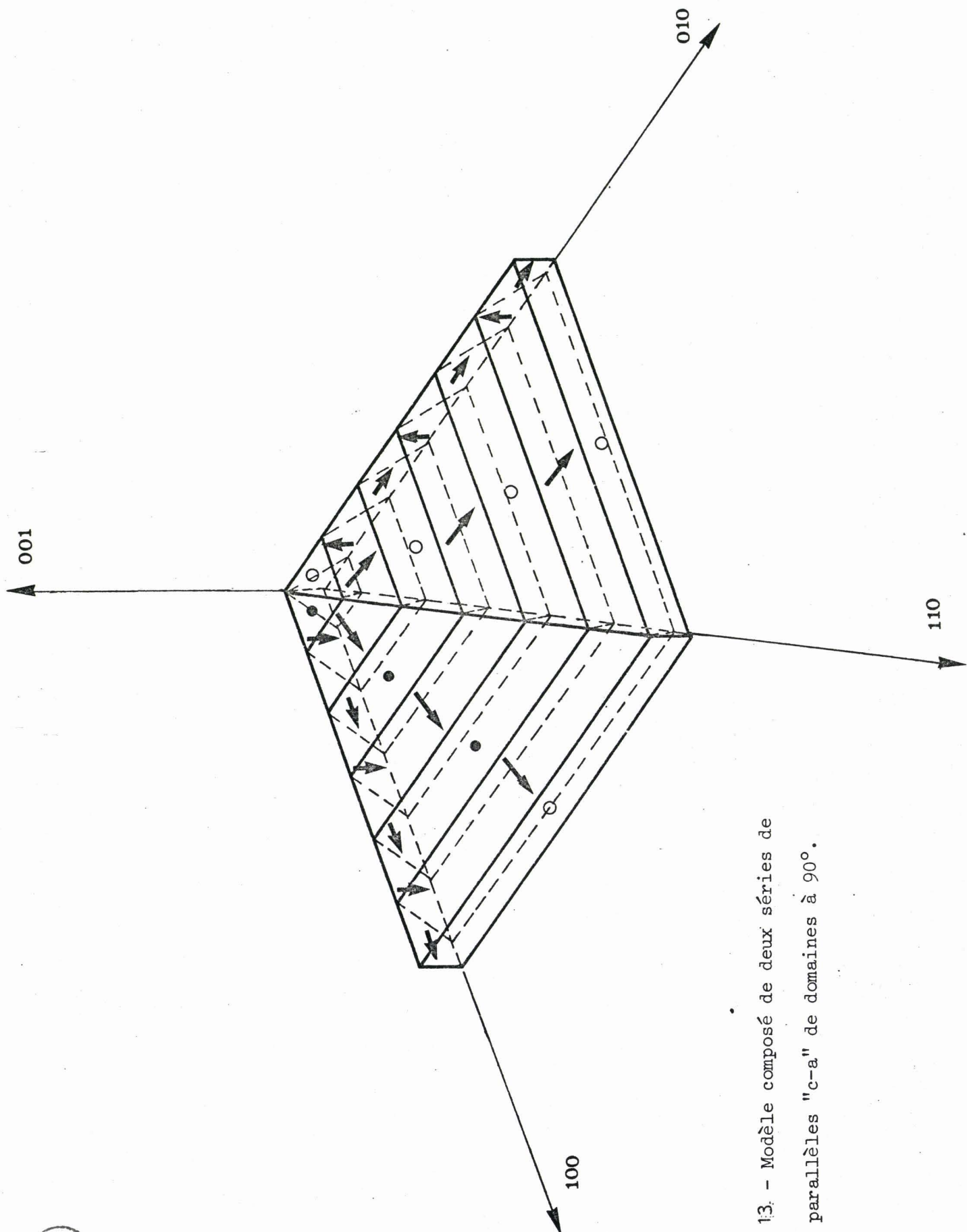


Figure 13. - Modèle composé de deux séries de parois parallèles "c-a" de domaines à 90° .

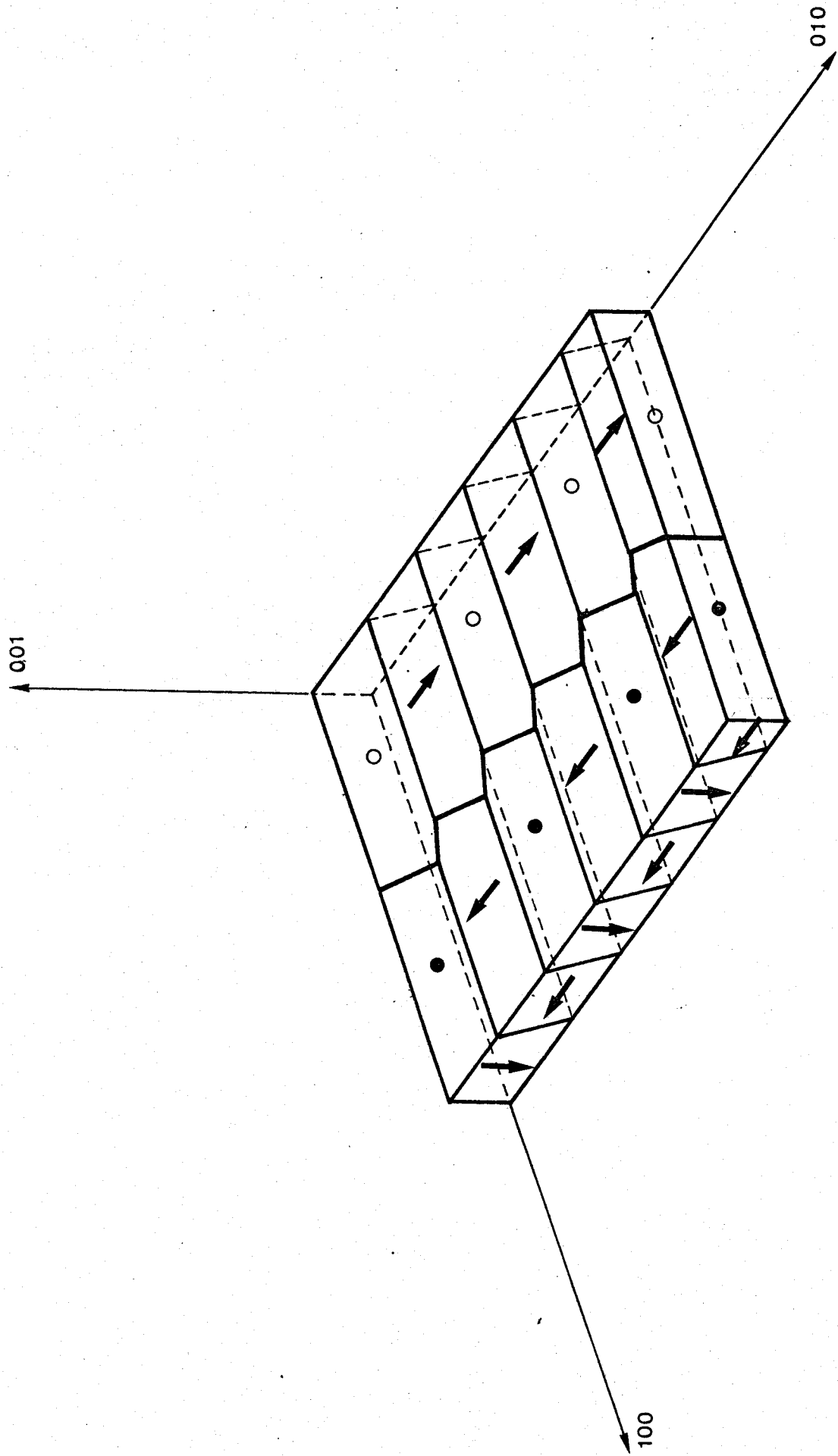


Figure 14 - Représentation générale de parois de type "a-c" à 90° et de parois à 180° .



type "a-c" par exemple, et de parois à 180° ; ceci est représenté figure 14.

Dans le cas des céramiques, les configurations en domaines sont plus complexes du fait des contraintes exercées par les grains eux-mêmes. Les observations effectuées sur les céramiques à base de titanate de baryum par KULCSAR (16), COOK (17), TENNERY, ANDERSON (18) ont confirmé la présence des domaines à 180° et à 90° sous forme de structure irrégulière et compliquée ; de plus, il n'est pas rare d'observer, surtout aux joints de grains, des domaines à 90° scindés en domaines plus petits ayant des orientations différentes (18). Les rares observations des configurations des domaines ferroélectriques dans certaines céramiques P.Z.T. (19) n'ont pas apporté d'information supplémentaire, celles ci étant plus difficiles : la taille des grains est plus petite que celle des céramiques de titanate de baryum.

1 - 5 POLARISATION DES CERAMIQUES

1-5-1 DEFINITION DE LA POLARISATION

Après passage au point de Curie, et au bout d'un temps assez long (6 mois, par exemple), les céramiques présentent une structure où les domaines sont orientés au hasard à l'intérieur des grains donnant une polarisation électrique macroscopique nulle.

La polarisation est l'opération qui consiste à produire dans la céramique, un moment dipolaire résultant intense et une anisotropie moyenne dans une direction bien définie. Cet état s'obtient en appliquant un champ électrique intense suffisant pour faire basculer les moments dipolaires dans plusieurs directions équivalentes et cristallographiquement possibles. Cette nouvelle orientation est totalement ou partiellement conservée après suppression du champ électrique. A cet

état correspond en général, d'importants effets piézoélectriques, d'où l'intérêt de ces matériaux pour l'industrie.

Ce phénomène de polarisation peut être observé par enregistrement d'une courbe caractéristique appelée souvent "boucle d'hystérésis" : elle exprime la variation de la polarisation P (charge par unité de surface $C.m^{-2}$) en fonction du champ électrique appliqué ($V.m^{-1}$).

La figure 15 montre une courbe caractéristique de polarisation d'une céramique P.Z.T.

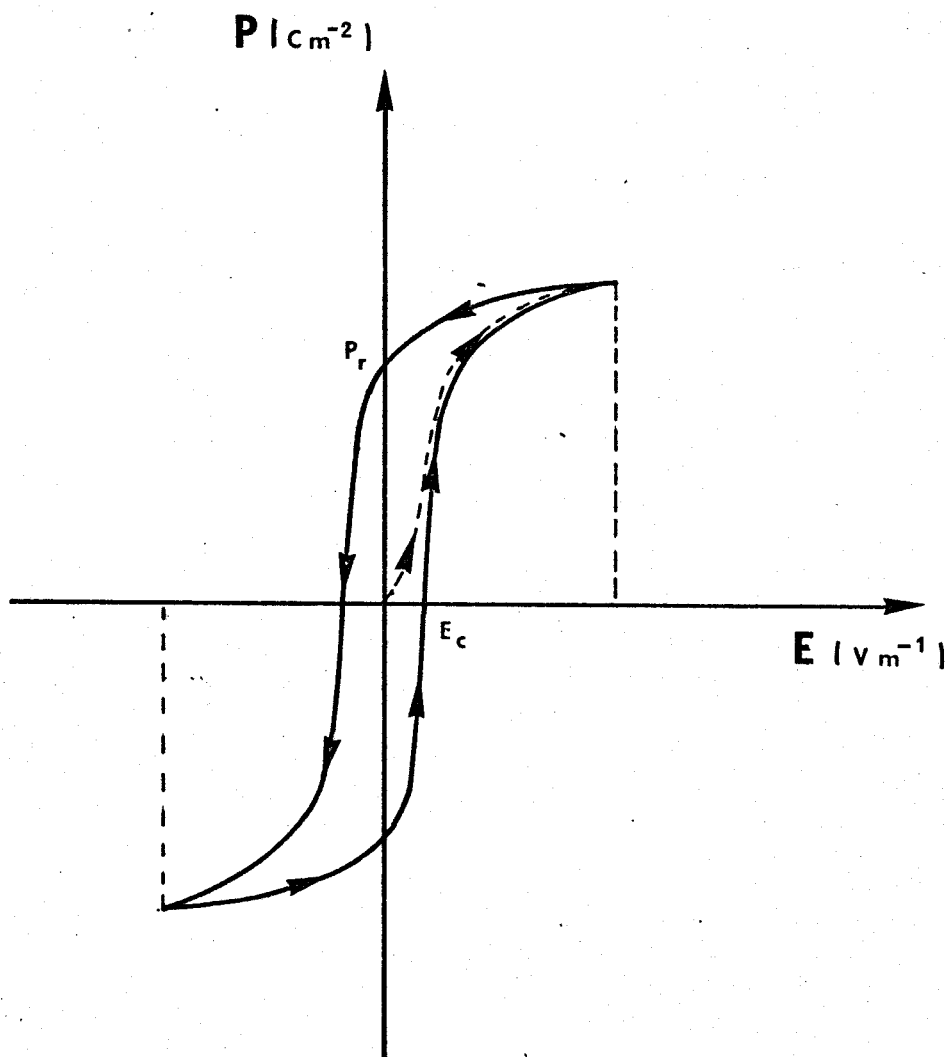


Figure 15 - Courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

La courbe de première polarisation est représentée en pointillés. Nous constatons que la polarisation garde une certaine valeur lorsque le champ est supprimé : c'est la polarisation rémanente P_r . E_c est la valeur du champ coercitif.

1-5-2 INFLUENCE DE LA POLARISATION

L'influence de la polarisation a été étudiée par SHIRANE et SUZUKI (13), SAWAGUCHI (20) et JAFFE, ROTH, MARZULLO (21) sur des monocristaux de titanate de baryum. En plus des modifications apportées dans les caractéristiques, des réorientations des domaines à 90° et à 180° au cours de la polarisation, dans les matériaux à structure tétragonale, furent mis en évidence ; un mécanisme expliquant le basculement fut proposé par FORSBERGH (22) et repris ensuite par MERZ (14), (23). Ces phénomènes ont été également observés dans les céramiques $BaTiO_3$ (16) et dans les céramiques P.Z.T. (19). Certains auteurs (7) ont même donné une idée de la quantité de domaines à 90° qui se réorientaient sous l'influence du champ électrique, à partir des mesures des contraintes mécaniques effectuées pendant l'opération. Pour les céramiques P.Z.T. à structure tétragonale, 53 % des réorientations à 90° possibles se produisent au cours de la polarisation, ce nombre tombe à 44 % lorsqu'on supprime le champ électrique. Pour les céramiques $BaTiO_3$, ce nombre est encore plus faible : 12 %. En comparant les échantillons de céramique et des monocristaux de titanate de baryum de même composition, les auteurs ont montré que les réorientations à 180° sont presque totales. A partir des mesures de polarisation rémanente dans les céramiques, on a pu estimé la valeur de la polarisation pour un monocristal de P.Z.T. : environ $75 \mu C.cm^{-2}$. ($25 \mu C.cm^{-2}$ pour un bon monocristal de $BaTiO_3$).

Les auteurs (9) ont également montré qu'il se produit certaines déformations au cours de la polarisation provoquées par le basculement des domaines autres qu'à 180° (qui ne donnent aucune déformation); c'est-à-dire que les réorientations des domaines à 90° dans les céramiques P.Z.T. à structure tétragonale, sont seules responsables des défor-

mations observées. Il en résulte une déformation rémanente lorsqu'on supprime le champ électrique ; cette déformation rémanente dépend également de la composition de la céramique : ceci est montré sur la figure 16.

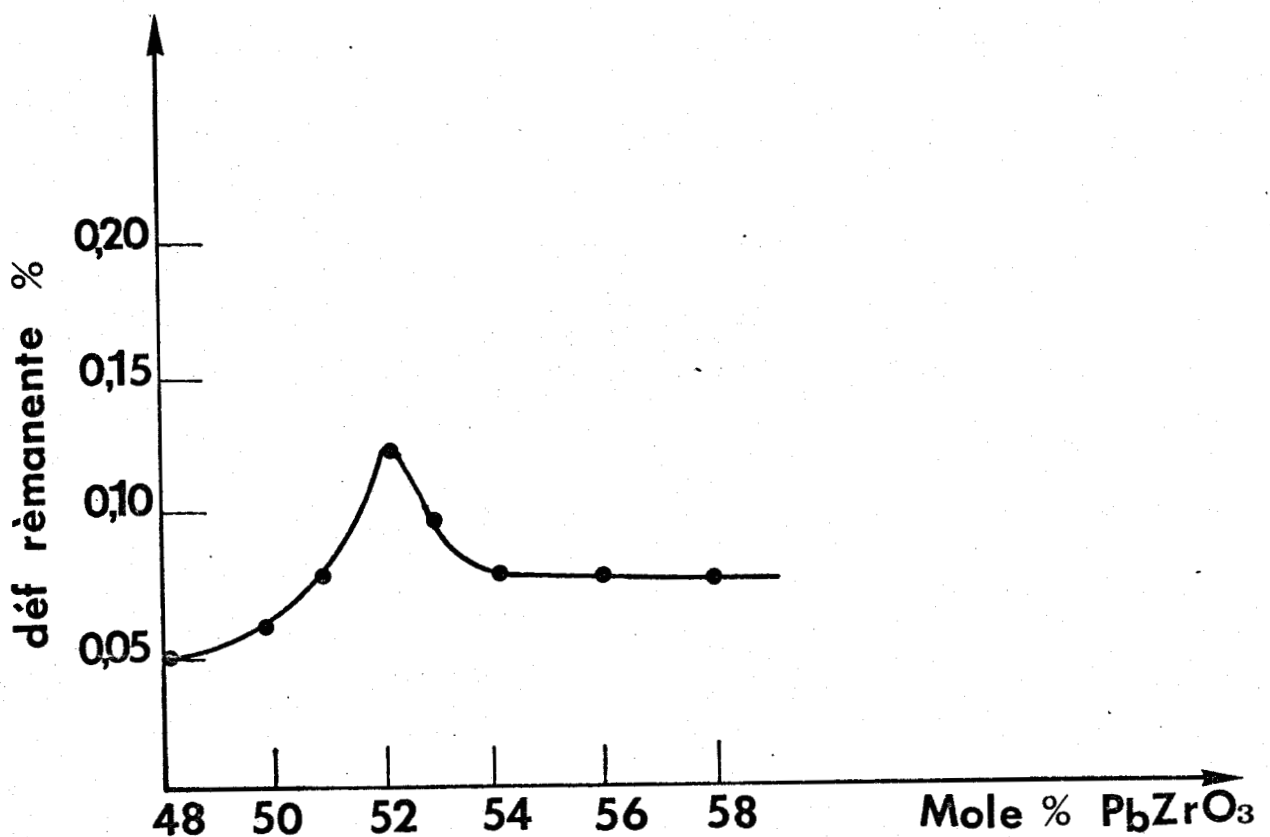


Figure 16 - Variations de la déformation rémanente après polarisation, en fonction de la composition.



1 - 6 VIEILLISSEMENT DES CERAMIQUES P.Z.T.

1-6-1. VARIATIONS DES CARACTERISTIQUES

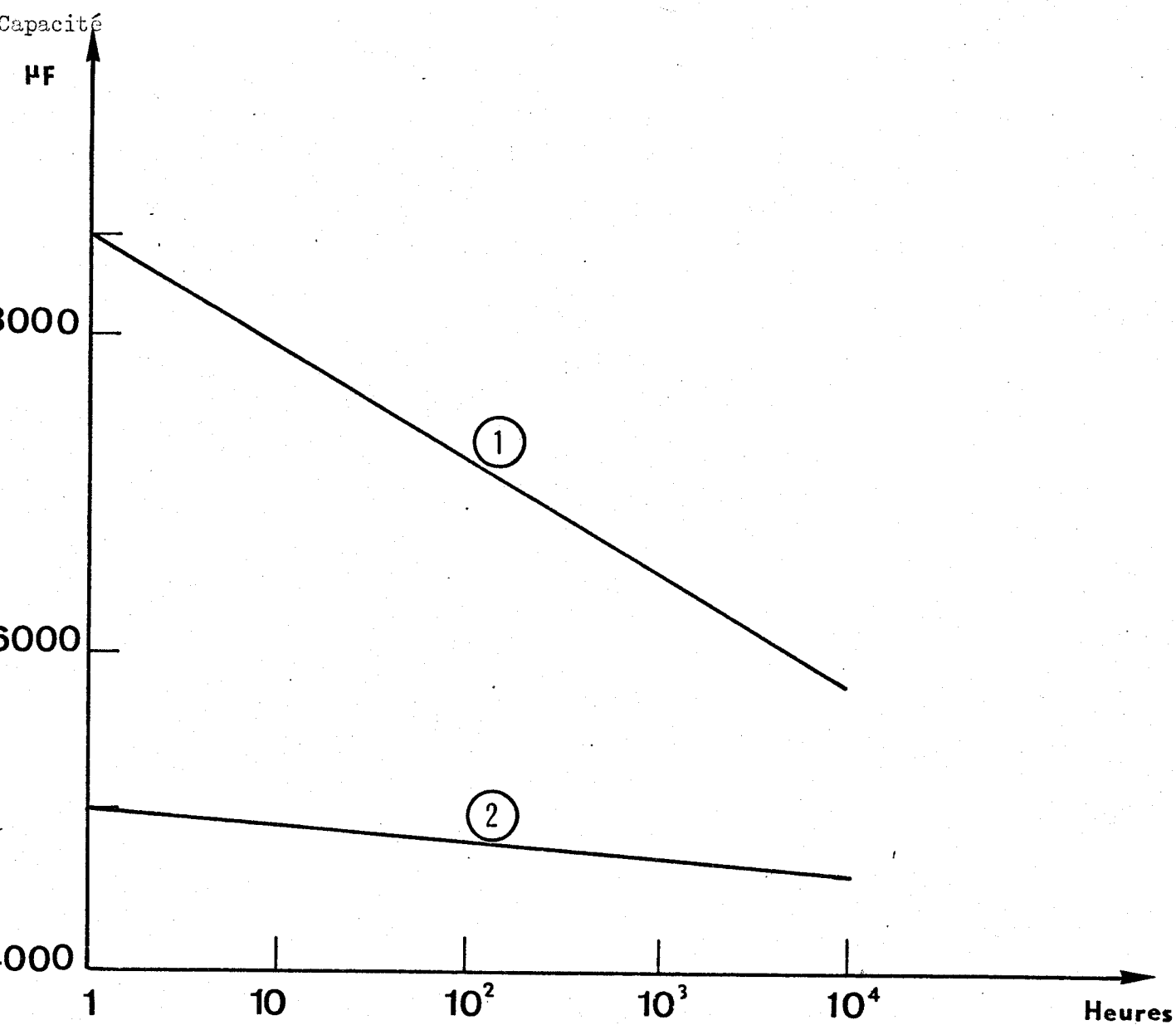
Comme nous l'avons dit, les céramiques ferroélectriques sont des matériaux qui subissent un vieillissement : c'est-à-dire, qu'on enregistre une variation des caractéristiques diélectriques et piézoélectriques au cours du temps.

Les premiers résultats sont dus à MARKS (1) ; d'après ses mesures sur les céramiques BaTiO_3 : on assiste à une décroissance linéaire de la constante diélectrique en fonction du logarithme du temps. Ce phénomène est représenté sur la figure 17.

D'autre part, l'auteur a constaté que lorsqu'on porte un échantillon de céramique BaTiO_3 pendant un certain temps au-dessus du point de Curie (120°C) et qu'on le laisse refroidir ensuite jusqu'à la température ambiante, la constante diélectrique reprend sa valeur initiale et le vieillissement s'effectue à nouveau à partir de cette valeur.

Plus tard, Mc QUARRIE et BUESSEM (24) ont montré que le vieillissement dans le titanate de baryum était associé à l'état ferroélectrique ; de plus, la vitesse de vieillissement dépend de la tétragonalité de la structure, donc de la valeur du rapport $\frac{c}{a}$: cette vitesse étant d'ailleurs plus élevée quand le vieillissement s'effectue aux températures proches mais toujours inférieurs à la température de transition.

Afin d'expliquer ces phénomènes, les auteurs ont essayé de relier ces variations à un changement dans la structure, notamment en ce qui concerne la configuration en domaines.



- Figure 17 - Courbes de vieillissement de céramiques BaTiO₃ de compositions différentes, d'après MARKS (1).

-1- K = 6000

-2- K = 2000



1-6-2 ESSAIS D'INTERPRETATION

PLESSNER (3) tente d'interpréter le vieillissement par la migration des parois de domaines au cours du temps ; ce mouvement s'effectue par un déplacement progressif vers un état plus stable et moins polarisé, sous l'influence de l'agitation thermique. D'après cet auteur, la loi logarithmique s'explique en faisant intervenir des énergies d'activation : la décroissance de la valeur de la constante diélectrique est en relation avec la diminution de la mobilité des parois quand elles se situent dans des positions d'énergie minimum.

STANKOWSKI (4) propose un autre modèle basé sur le changement dans la configuration en domaines dans le titanate de baryum à structure tétragonale, appelé "modèle de fragmentation à 180°". Dans ce modèle, le mécanisme est basé sur la fragmentation d'un domaine en un nombre plus important par formation de parois à 180° de façon à réduire l'énergie électrostatique élevée due à la polarisation spontanée. Il faut alors admettre que si l'ensemble des polarisations spontanées est neutralisé par des charges d'espace dans l'échantillon, cette fragmentation à 180° ne pourrait plus se produire ; or, les mesures ont montré que la valeur de la constante diélectrique continue à décroître dans une période supérieure à la constante de temps.

IKEGAMI et UEDA (5) introduisent une nouvelle hypothèse : l'accroissement de l'effet de "blocage" lorsqu'il se produit une fragmentation.

Contrairement à STANKOWSKI ils proposent un modèle de "fragmentation à 90°" qui a l'avantage d'expliquer le vieillissement des caractéristiques pour des longues durées par l'accroissement de l'effet de blocage, provoqué par la formation de parois de domaines à 90°. Ce modèle est appuyé par les observations effectuées sur des échantillons polycristallins de BaTiO_3 refroidis à partir de la température de transition : en effet, il apparait de fines bandes à l'intérieur

des grains, interprétées comme étant les traces de domaines à 90° . L'augmentation du nombre de domaines et un arrangement plus régulier au cours du temps semblent confirmer leur hypothèse. Les auteurs ont considéré un cristal de type "whisker" et ont montré théoriquement que le déplacement d'une paroi à 90° vers une position mécaniquement plus stable (de manière à relacher les contraintes) est proportionnel au logarithme du temps. Ils ont alors admis que les mêmes phénomènes se produisent dans les céramiques; "la fragmentation à 90° " peut progresser à une vitesse proportionnelle au logarithme du temps, vers un état plus stable.

Enfin, BRADT et ANSELL (6) proposent un autre modèle, déduit des observations effectuées sur des monocristaux de titanate de baryum et des céramiques de même composition. Le vieillissement s'explique par la nucléation de domaines à 90° dans les régions contenant à la fois des parois de type "a-c" et "a-a"; les régions avoisinant ces types de parois sont de toute façon des lieux de contraintes mécaniques très intenses. Toutefois, les auteurs trouvent que la croissance de ces nouveaux domaines s'effectue de manière progressive et non désordonnée comme on pourrait le supposer, à partir de défauts de structure par exemple; une série de parois se déplace en front et s'arrête à l'encontre d'une autre série.

Les auteurs ont tiré d'autres conséquences de leur étude:

- la vitesse de vieillissement dans les céramiques est plus grande que celle dans le monocristal (environ un facteur 2)

- leurs mesures sont plus reproductibles dans les matériaux polycristallins que dans les monocristaux.

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il existe beaucoup plus de contraintes mécaniques dans les matériaux polycristallins et que la reproductibilité des mesures est due à une plus grande densité de domaines à 90° dans les céramiques.

La dépendance logarithmique est expliquée, comme dans le modèle de PLESSNER, par l'existence d'une gamme d'énergies d'activation.

Cependant, comme pour les autres modèles, nous constatons qu'aucune mesure d'énergie n'a été pratiquement réalisée; de plus, expérimentalement, la dépendance logarithmique n'est pas toujours vérifiée selon que l'on considère les périodes courtes ou longues.

Le vieillissement des céramiques P.Z.T. n'a pas été étudié de la même manière, bien que les effets soient comparables: la raison principale est que jusqu'à présent, nous nous trouvons dans l'impossibilité de disposer de monocristaux de même composition que les céramiques.

Les résultats publiés concernent surtout l'influence des additions dans la composition sur les paramètres du vieillissement. Ces paramètres peuvent être modifiés sensiblement si l'on introduit volontairement certaines impuretés dans la composition chimique: quatre catégories d'éléments ont été dénombrées par JAFFE (9) selon leurs effets sur les propriétés semi-conductrices. On distingue :

- les donneurs d'électrons
- les accepteurs d'électrons
- les additions isovalentes
- les ions dont la valence est fonction de la température

Parmi ces catégories les donneurs d'électrons et les ions dont la valence varie avec la température ont des effets marquants sur le vieillissement. Nous allons les étudier rapidement.

Effets des donneurs d'électrons

KULCSAR (25) montre que des additions constituées par des ions La^{3+} et Nd^{3+} (à la place de Pb^{2+}) et des ions Nb^{5+} et Ta^{5+} (à la place de Ti^{4+} ou Zr^{4+}) donneurs d'électrons, augmentent la résistivité. De plus, la taille des grains du matériau est réduite d'environ un tiers à un quart par rapport à celle du matériau non modifié. Le fait le plus marquant est sans doute la diminution de la vitesse de vieillissement dans les céramiques dopées avec ces additions.

GERSON (19) a tenté d'expliquer ce fait en considérant le vieillissement comme le résultat d'un relâchement des contraintes internes provoqué par le déplacement des parois de domaines. L'addition des ions donneurs d'électrons accroît le nombre de lacunes de cations et favorise la mobilité des parois de domaines, allant dans le sens d'un relâchement des contraintes. Les domaines peuvent prendre plus rapidement leur position d'équilibre mécanique plus stable.

Effets des accepteurs d'électrons

L'introduction d'impuretés accepteurs d'électrons comme l'ion K^+ à la place de Pb^{2+} , les ions Fe^{3+} , Sc^{3+} , Mg^{2+} à la place des ions Ti^{4+} ou Zr^{4+} provoque la formation de lacunes d'oxygène. Celles ci fixent les parois de domaines ce qui réduit leur mobilité. Cette hypothèse permet d'expliquer le peu de changement de la valeur de la vitesse de vieillissement par rapport à celle d'un matériau dont la composition chimique n'est pas modifiée, (25).

Effets des ions de même valence

JAFFE (9) étudie l'influence des ions de même valence en substitution dans la formule chimique; il classe les additions en deux catégories :

- les simples, comme Ca, Ba, Sr, Sn, Hf, Cd
- les complexes, comme $BiFeO_3$

Il semble qu'elles n'affectent guère le vieillissement, et leur rôle est encore mal compris.

Effets des ions dont la valence est fonction de la température

Ce sont des ions tels que Cr, U et peut être Mn. Selon JAFFE, ces additions tendent à diminuer la vitesse de vieillissement.

1-6-3 CONCLUSIONS

Les auteurs ont montré que les céramiques P.Z.T. présentaient des effets de vieillissement analogues à ceux observés dans les céramiques à base de titanate de baryum. Cependant, les méthodes employées pour étudier le vieillissement dans le titanate de baryum sont insuffisantes et inadaptées aux céramiques P.Z.T. à cause de l'impossibilité pratique de disposer de monocristaux de même composition.

Il est cependant admis que le vieillissement est dû à une modification de la structure en domaines au cours du temps; il apparaît donc nécessaire de reprendre l'étude des configurations en domaines pour diverses compositions de céramiques P.Z.T., et de noter les variations de configurations au cours du temps, aussi bien après passage au point de Curie qu'après polarisation sous champ électrique intense, puisque pratiquement elles ne sont utilisées que dans ces conditions.

1 - 7 MATERIAUX ETUDIÉS

1-7-1 COMPOSITIONS

Les échantillons ont été fournis par le Laboratoire Central de Recherches de la société THOMSON-CSF.

Le tableau ci-dessous donne les compositions retenues.

N° du lot	Formule chimique	Dénomination	Chamottage	Frittage
8050	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$	PZT 52/48	1100°C	1250°C
7716	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3$	PZT 52/48-2Nb	1100°C	1250°C
7714	$0,46 \text{PbZrO}_3 + 0,49 \text{PbTiO}_3$ $+ 0,05 \text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$	PZT Fe-Sb	1100°C	1225°C
7759	$\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3 + 0,25\% \text{MnO}$	PZT 52/48-Mn	900°C	1225°C

1-7-2 CARACTERISATION

Chacune des compositions est caractérisée aux rayons X après chamottage afin de contrôler la structure de départ; cependant nous avons vérifié les diverses compositions dès réception également par la technique des rayons X. La structure tétragonale est confirmée pour l'ensemble des échantillons reçus; le rapport $\frac{c}{a}$ est voisin de 1,02 (Il nous a été pratiquement impossible de préciser plus exactement ce résultat compte tenu des possibilités de l'appareil utilisé).

Les mesures de densité et de résistivité ont été effectuées au Laboratoire Central de la THOMSON-CSF; les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-dessous:

- la densité est mesurée par la méthode hydrostatique dans l'eau distillée

- la résistivité est mesurée par la méthode ampérométrique, sous 100 Volts.

Dénomination	Densité (g/cm ³)	Résistivité (10 ¹¹ ohm.cm)
PZT 52-48	7,18	1
PZT 52-48 - 2Nb	7,41	50
PZT Fe-Sb	7,55	25
PZT 52-48 - Mn	7,96	10

1-7-3 FABRICATION

Les céramiques P.Z.T. sont préparées à partir d'oxydes PbO, TiO₂ et ZrO₂ se présentant sous forme de poudre. On réalise un mélange intime de ces poudres préalablement pesées et dosées afin d'obtenir la composition chimique désirée, compte tenu des "pertes au feu". Cette opération s'effectue dans un mélangeur spécial; le milieu utilisé est de l'eau distillée qu'on évapore par la suite dans une étuve.

- le chamottage

A partir du mélange étuvé, on effectue un préfrittage, c'est-à-dire une cuisson à 1100°C. Le matériau obtenu, appelé chamotte, est alors contrôlé aux rayons X; puis quand les grains ont grossi au cours du traitement, on effectue un broyage de la poudre, puis à nouveau un chamottage.

Ensuite on procède au tamisage de la chamotte et la poudre obtenue est prête à la mise en forme de la céramique. Le contrôle de la surface spécifique de la poudre s'effectue par mesure de l'adsorption sous pression d'azote liquide.

- pressage isostatique

La poudre est introduite dans un sac de caoutchouc de la forme désirée, le plus souvent un boudin; le tout est comprimé par un fluide, de l'eau, à plusieurs kilobars. La pression s'exerce perpendiculairement aux parois du boudin, ce qui contribue à l'obtention d'une bonne homogénéité et d'une très grande densité. En effet, les propriétés diélectriques et mécaniques dépendent fortement de la porosité de la céramique.

- frittage

Le matériau est alors placé dans un four tunnel porté dans sa partie la plus chaude à la température de frittage, environ 1250°C. L'atmosphère est rendue oxydante par l'admission d'oxygène en continu dans le four (débit moyen: 5l/mn)

Après cuisson, la céramique peut être usinée selon les formes nécessaires à leur emploi: nos échantillons se présentent sous forme de disques d'épaisseur de 0,5 à 1 mm dont le diamètre est voisin de 10 mm.

CHAPITRE 2

VISUALISATION DES DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS LES CERAMIQUES P. Z. T.

2-1 TECHNIQUES D'OBSERVATION

2-1-1 INTRODUCTION

De nombreuses techniques ont été mises au point pour observer les structures en domaines dans les matériaux ferroélectriques; cependant une distinction doit être faite selon que le matériau est monocristallin ou polycristallin.

En effet, de nombreux travaux ont été publiés sur la visualisation des domaines ferroélectriques dans les cristaux de titanate de baryum, mais très rarement dans les céramiques de même composition.

Après un bref rappel des techniques employées par les auteurs, nous décrirons plus en détail celle utilisée par LE BIHAN et MAUSSION qui consiste à observer directement les domaines à l'aide du microscope électronique à balayage.

Nous montrerons que l'application de cette méthode de visualisation directe n'a pas permis l'observation des domaines ferroélectriques dans nos matériaux; nous décrirons alors, une autre technique, que nous avons adoptée pour la suite de notre étude.

2-1-2 TECHNIQUES D'OBSERVATION DES DOMAINES FERROELECTRIQUES DANS LES CRISTAUX DE TITANATE DE BARYUM.

Les premières observations des domaines ferroélectriques dans les cristaux de titanate de baryum ont été faites à l'aide du

microscope optique, entre nicols croisés. Les domaines du type "c" sont observés parallèlement à l'axe optique, tandis que les domaines de type "a" ont leurs axes optiques perpendiculaires à l'axe d'observation. Par conséquent, seuls ces domaines peuvent présenter un éclairement maximal pour certaines positions du cristal, autour de l'axe du microscope, tandis que les domaines "c" donnent, pour n'importe quelle position, un éclairement maximal. Grâce à cette technique, FORSBERGH (22) a donné une idée des configurations existant dans le titanate de baryum. MERZ (14), (26) a mis en évidence le sens de la polarisation dans les domaines antiparallèles, en appliquant un champ électrique au cristal : les frontières sont alors déviées dans des directions opposées.

Afin de révéler les extrémités négatives et positives des domaines, HOOTON et MERZ (27) ont attaqué la surface du cristal avec une solution d'acide chlorhydrique : la vitesse d'attaque est différente selon la nature de l'extrémité : la partie positive du domaine est plus rapidement attaquée que la partie négative.

D'autres chercheurs ont utilisé la technique des rayons X pour obtenir des renseignements complémentaires sur la surface du cristal (28).

Ce n'est que plus tard, que les chercheurs ont utilisé le microscope électronique pour étudier les domaines. Citons :

- le microscope électronique à miroir : ENGLISH (29)
- le microscope électronique à photoémission : MORLON, COQUET, DEVIN (30) et LE BIHAN (31), (32).
- le microscope électronique conventionnel avec différents procédés : lames minces et techniques des répliques au carbone TANAKA et HONJO (33); BRADT et ANSELL (6), (34).
- le microscope électronique à balayage : après attaque chimique et métallisation du cristal, ROBINSON et WHITE (35).

sans attaque et sans métallisation LE BIHAN et MAUSSION (36) (37), (38).

2-1-3 TECHNIQUES D'OBSERVATION DES DOMAINES DANS LES CERAMIQUES
 $BaTiO_3$ et P.Z.T.

Contrairement au monocristal, l'observation des domaines ferroélectriques dans les céramiques $BaTiO_3$ et P.Z.T. n'a fait l'objet que de travaux peu nombreux; les techniques d'observation diffèrent quelque peu de celles utilisées pour le monocristal.

Le procédé habituellement employé par les chercheurs consiste à polir les échantillons comme en métallographie (prépolissage aux divers papiers abrasifs et polissage à l'alumine) et à les attaquer par un réactif chimique approprié.

Les premières observations ont été faites sur des céramiques de titanate de baryum à l'aide d'un microscope optique conventionnel par KULCSAR (16); cependant les difficultés rencontrées par les auteurs notamment en ce qui concerne la taille des grains et des domaines (beaucoup plus petite par rapport au monocristal) les ont amenés à utiliser le microscope électronique conventionnel (18) (5). Pour les céramiques P.Z.T., la taille des grains étant encore plus petite que celle des céramiques $BaTiO_3$, les seuls travaux publiés ont été effectués à partir d'observations, au microscope électronique à transmission, de répliques au carbone de la surface d'échantillons préalablement attaqués par un réactif.

Il semble donc que seul l'emploi du microscope électronique permette d'observer les configurations en domaines dans les céramiques P.Z.T. Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage à cause de sa commodité d'emploi pour ce genre de matériau et également à cause des possibilités qu'il présente par la nature même des signaux détectés. Ce problème a été particulièrement étudié par LE BIHAN et MAUSSION, au cours de leurs observa-

tions sur des cristaux ferroélectriques, notamment le titanate de baryum.

Dans le paragraphe suivant nous allons reprendre en détail les conclusions de leur étude, et tenterons de les appliquer aux céramiques P.Z.T.

2-2 EXAMEN DES ECHANTILLONS FERROELECTRIQUES NON CONDUCTEURS AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

2-2-1 LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

Le principe de l'appareil est simple : il consiste à balayer la surface de l'échantillon par un pinceau d'électrons, très fin, et à moduler le spot d'un oscilloscope cathodique en balayage synchrone au moyen d'un signal lié à la détection des électrons émis ou rétrodiffusés par l'échantillon. L'image est formée point par point et ligne après ligne; le grandissement est obtenu simplement : la surface de la plage balayée sur l'oscilloscope est fixe, alors que l'on peut régler, en modifiant l'excitation des bobines de déflexion, la surface de la plage balayée sur l'oscilloscope est fixe, alors que l'on peut régler, en modifiant l'excitation des bobines de déflexion, la surface de la plage balayée sur l'échantillon.

Les types d'émission sont :

- la rétrodiffusion des électrons primaires.
- l'émission d'électrons secondaires
- l'émission de Rayons X
- la cathodo-luminescence.

L'appareil que nous avons utilisé est le modèle "50 A" de J.E.O.L.; les signaux détectés sont la rétrodiffusion des électrons primaires, l'émission des électrons secondaires et le courant d'échantillon.

2.2.2. EFFETS D'UN FAISCEAU ELECTRONIQUE SUR UN CORPS FERRO-ELECTRIQUE NON CONDUCTEUR.

L'examen des échantillons métalliques au microscope électronique à balayage ne pose aucun problème car la détermination de la valeur de la tension d'accélération n'a guère d'importance. Il n'en est plus de même pour les isolants ou les semi-conducteurs : en effet, on s'aperçoit que pour une tension d'accélération quelconque, l'échantillon se charge graduellement, les réglages sont difficiles à effectuer, ce qui est préjudiciable à l'observation de l'image électrique des surfaces. Nous montrerons même plus loin qu'une valeur trop élevée de la tension d'accélération, associée à un balayage lent peut dans une certaine mesure aller jusqu'à détériorer superficiellement l'échantillon.

Le problème de la détermination de la tension d'accélération en vue de l'examen des surfaces de matériaux ferroélectriques isolants a été étudié par LE BIHAN et MAUSSION (36) (38).

Le taux global d'émission électronique dépend de la tension d'accélération entre la surface de l'échantillon et la cathode. En effet si :

δ_r est le taux de rétrodiffusion des électrons primaires

δ_s est le taux d'émission des électrons secondaires

on a la relation

$$\delta = \delta_r + \delta_s$$

La figure 18 montre la variation de δ_s en fonction de l'énergie des électrons incidents. La courbe représente convenablement les phénomènes pour l'ensemble des matériaux. Par contre δ_r varie peu et d'une façon monotone avec l'énergie des électrons incidents.

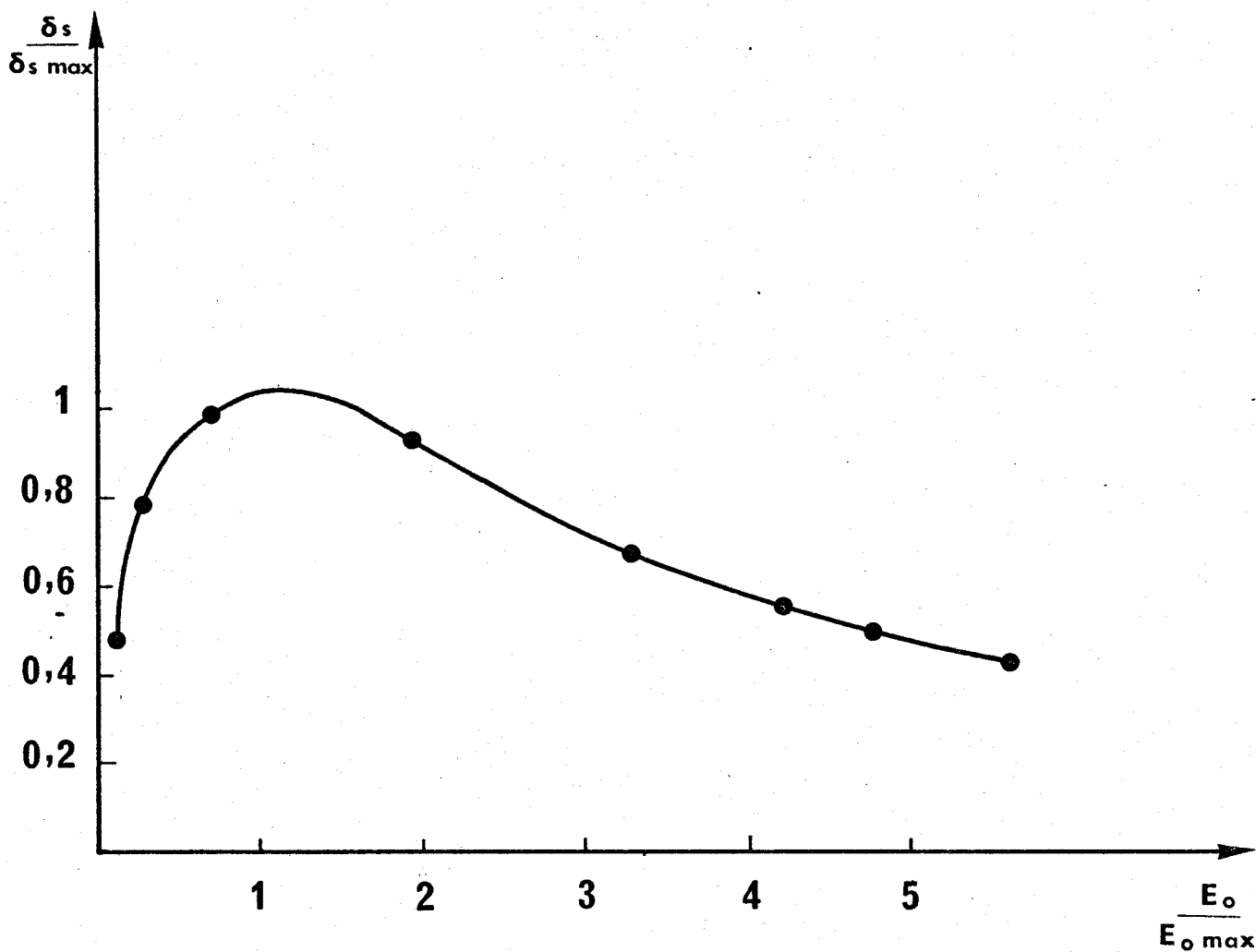


Figure 18 - Variation de δ_s en fonction de l'énergie
des électrons incidents

Un taux global δ supérieur à l'unité signifie que la surface de l'échantillon émet plus d'électrons qu'elle n'en reçoit et par conséquent elle se charge positivement; de même si δ est inférieur à l'unité, la surface émet moins d'électrons qu'elle n'en reçoit, elle se charge donc négativement.



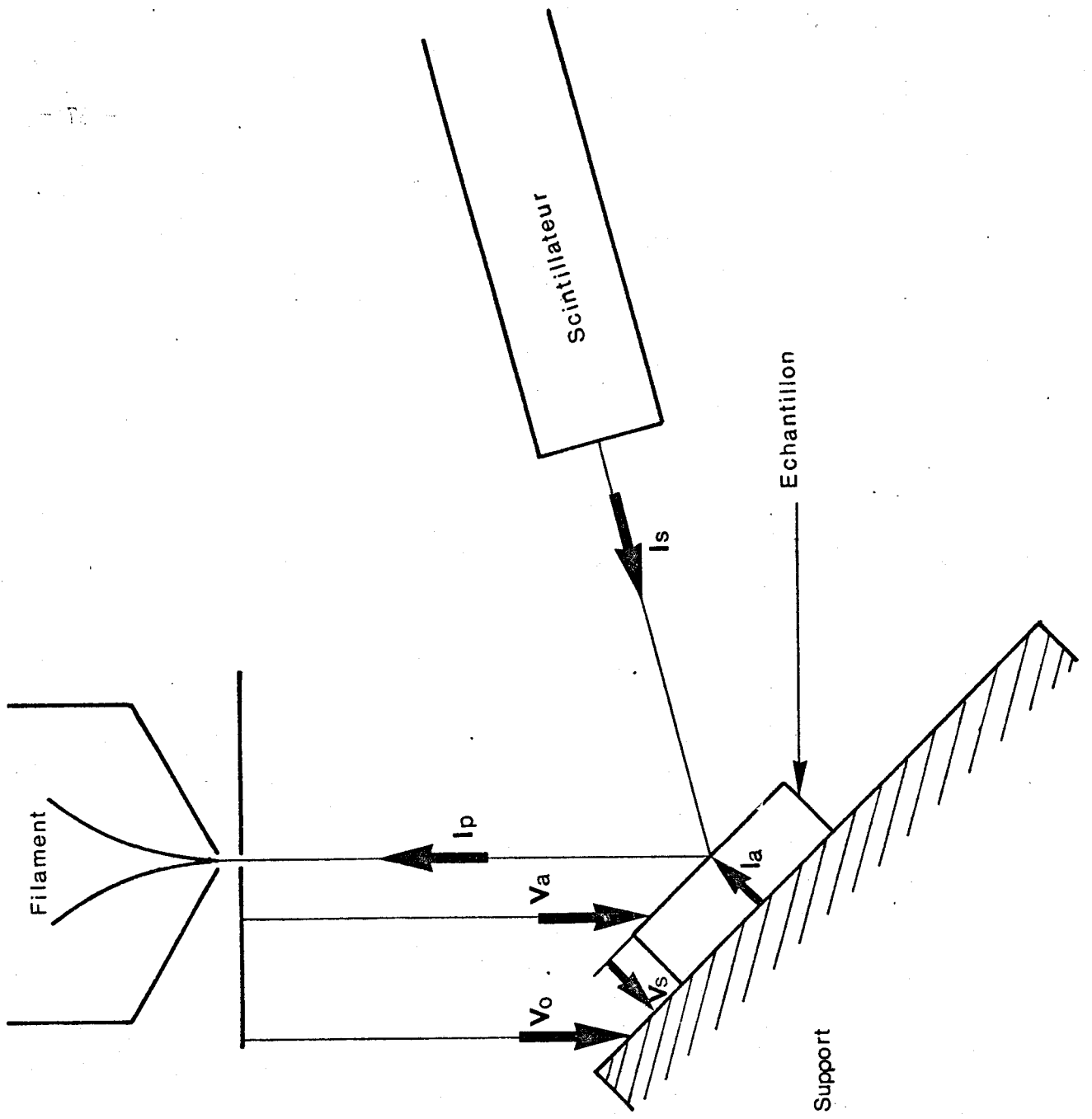


Figure 19

Représentation schématique des tensions et courants au Microscopie électronique à balayage.



Considérons maintenant une surface non conductrice, bombardée continuellement par un faisceau d'électrons (Figure 19); en appelant :

I_p l'intensité du courant correspondant aux électrons primaires.

I_s l'intensité du courant correspondant aux électrons secondaires.

I_a l'intensité du courant correspondant aux électrons absorbés.

V_o la tension entre la cathode et le support de l'échantillon.

V_s la tension entre la surface et le support de l'échantillon.

V_a la tension d'accélération entre la cathode et le support de l'échantillon.

R la résistance de l'échantillon.

$$V_a = V_o - V_s$$

$$V_s = R I_a = R (I_p - I_s)$$

comme $\delta = \frac{I_s}{I_p}$

on obtient la relation suivante :

$$\delta = \frac{1}{R I_p} (V_a - V_o) + 1 \quad (1)$$

En faisant intervenir la résistivité ρ , l'épaisseur de l'échantillon d , et a^2 la surface de l'échantillon balayée par le faisceau la relation (1) devient :

$$\delta = \frac{a^2}{\rho d I_p} (V_a - V_o) + 1 \quad (2)$$

Cette relation montre bien la dépendance linéaire du taux d'émission δ avec la tension d'accélération V_a . Les auteurs ont montré que la tension d'accélération V_a pouvait varier jusqu'à une valeur V_e correspondant à l'un des points de rencontre de la courbe $\delta = f(V_a)$ du matériau et de la droite d'équation (2), (figure 20). Ce point représente une position d'équilibre car la tension $V_e - V_0$ entre le support et la surface de l'échantillon peut s'annuler quand justement $V_a = V_e$; par contre, si $V_0 < V_e$ elle devient positive et si $V_0 > V_e$ elle devient négative. Pour observer l'image électrique d'une surface d'un isolant il faut fixer la tension d'accélération à la valeur V_e pour laquelle la surface ne se chargera pas avec un taux δ égal à l'unité.

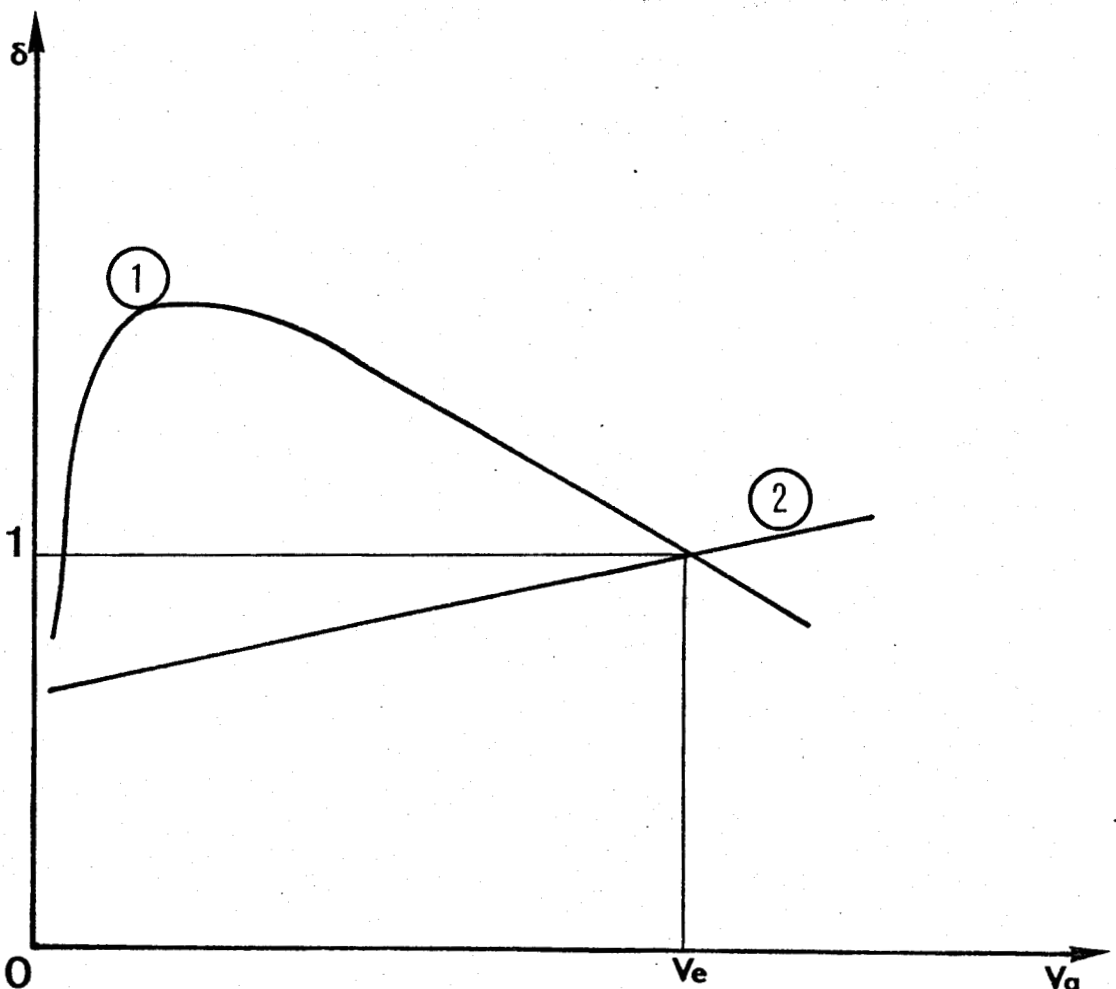


Figure 20 - Graphe de la courbe $\delta = f(V_a)$ du matériau (1) et de la

$$\text{droite d'équation } \delta = \frac{a^2}{d I_p} (V_a - V_0) + 1 \quad (2)$$

REMARQUES

1) Les auteurs ont montré que le taux d'émission secondaire δ_s dépend de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon; aussi la condition établie plus haut n'est strictement valable que dans le cas de surfaces planes. Par exemple, si l'on considère deux incidences différentes, il y aura deux positions possibles d'équilibre pour la tension d'accélération.

2) Jusqu'à présent, la relation (2) a été établie dans le cas d'un bombardement électronique continu; or, le principe même du microscope électronique à balayage implique que l'image se forme ligne après ligne. Il est donc nécessaire de tenir compte de la période de balayage dans le calcul de la densité de charge. LE BIHAN et MAUSSION (38) ont montré que le taux d'émission est en relation avec la densité de charge qui dépend elle même de la période de balayage (relation 3).

$$\sigma = \frac{(\delta - 1) I_p T}{a^2} \quad (3)$$

avec : σ : la densité de charge
 T : la période de balayage.
 a^2 : la surface de l'échantillon balayée.
 I_p : l'intensité du courant primaire.
 δ : le taux d'émission.

Cette relation montre que pour obtenir une densité de charge minimale il faut travailler avec un courant primaire faible, diminuer la période de balayage et augmenter la surface balayée, ce qui revient à diminuer le grandissement.

2-2-3 - ESSAI D'OBSERVATION DIRECTE DES DOMAINES

Pour obtenir directement une image électrique des domaines, il est nécessaire de se placer dans les conditions décrites au paragraphe précédent.

Pour déterminer la tension d'équilibre sur nos céramiques, nous avons adopté la méthode suivante : on charge une plage de l'échantillon préalablement poli métallographiquement à une tension d'accélération quelconque mais faible (exemple, 10 kV). On examine cette plage quelques instants à fort grossissement (10.000 ou 20.000) puis immédiatement après, à plus faible grossissement (1.000 ou 300). Le signe de la charge est noté et l'on recommence l'opération en diminuant ou en augmentant la tension d'accélération, jusqu'à ce que le contraste dû à la charge s'inverse. Cela signifie que la tension d'équilibre a été dépassée et qu'elle se situe entre les deux dernières valeurs de V_a . Il suffit d'augmenter la sensibilité du détecteur pour la situer correctement. Nous avons trouvé une tension d'équilibre de 5,5 kV à 6 kV ; le grossissement moyen était d'environ 10.000 et la période de balayage égale à 10 s.

Les micrographies 1 et 2 prises avec une tension d'accélération de 35 kV montrent l'effet du faisceau, nettement visible à faible grossissement; la micrographie 1 a été prise après avoir observé la surface à fort grossissement pendant une dizaine de minutes. Il est facile de reconnaître l'impact du faisceau.

Sous l'effet du bombardement électronique les grains se "déchaussent"; ceci résulte de la décohésion en surface de grains sous l'impact des électrons.

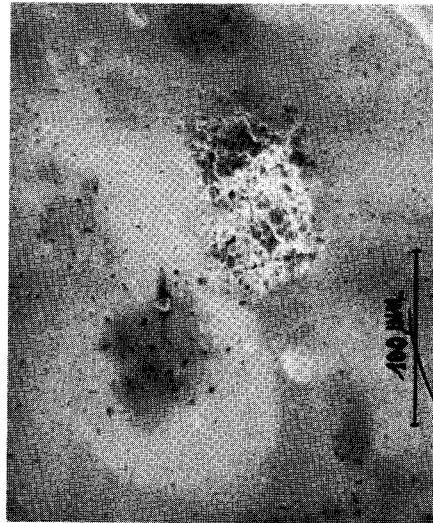
La micrographie 3 est obtenue avec une tension de 5,5kV; la surface ne se charge pratiquement pas, même pour des longues périodes de balayage. Cependant, il n'est pas possible de distinguer

Mi.1

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 35 \text{ kV}$

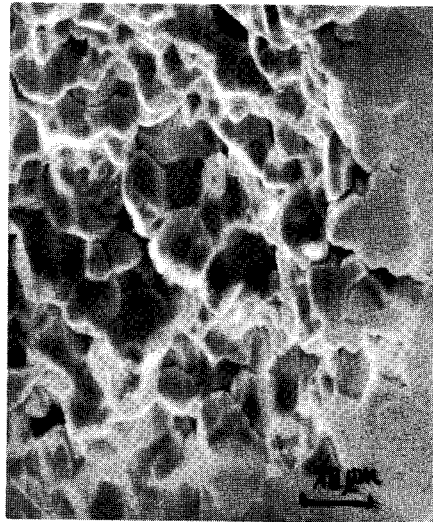


Mi.2

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 35 \text{ kV}$



Mi.3

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 5,5 \text{ kV}$



BUS
ULLE

nettement l'image des domaines comme on pouvait s'y attendre. L'expérience renouvelée sur l'ensemble de nos échantillons n'a pas permis d'obtenir de meilleurs renseignements. Ceci peut s'expliquer par plusieurs raisons : nous pensons qu'à cette tension il est difficile d'obtenir les forts grossissements nécessaires à l'observation des domaines compte tenu de leur petitesse; de plus si l'on augmente le grossissement, on accroît la densité de charge qui peut masquer les charges dues aux domaines. Une autre hypothèse à retenir est celle qui tient compte des phénomènes d'absorption qui doivent se produire en surface, et qui sont dus à la nature même de la céramique.

Compte tenu de ces résultats et du but de l'étude (observations du changement des configurations en domaines au cours du vieillissement) il apparaît nécessaire d'utiliser une autre méthode.

2-2-4 MISE EN EVIDENCE DES DOMAINES PAR UNE METHODE D'ATTAQUE CHIMIQUE ET METALLISATION.

Les échantillons sont polis métallographiquement avec différents papiers abrasifs de granulométrie décroissante (220 à 600, puis à 000) sous arrosage d'eau afin d'éviter les échauffements et limiter les déformations superficielles qui pourraient modifier les structures en domaines. Ils sont ensuite polis sur feutre à la pâte de diamant (un quart de micron) et nettoyés soigneusement à l'alcool éthylique pur, puis séchés. Pour révéler la structure en domaines nous avons plongé les échantillons dans un réactif à base d'acide, le plus souvent chlorhydrique; les premiers essais ont été décevants, aussi avons nous cherché un réactif plus efficace et essayé une solution à parts égales d'acide phosphorique et d'acide chromique chauffée à 80°. Avec ce réactif les configurations en domaines sont bien révélées mais il fixe les structures à la température de 80°C, et non à la température ambiante, ce qui

représente un inconvénient pour l'étude du vieillissement qui s'effectue à la température ambiante. En effet, il est prouvé que les configurations en domaines changent en fonction de la température. Nous avons donc mis au point un autre réactif d'attaque à température ambiante, ne nécessitant pas des temps d'attaque trop longs :

- Une solution d'acide fluosilicique à 5 ou 10% dans l'eau distillée.

- temps d'attaque : de 20 à 40 secondes.

Après attaque les échantillons sont lavés à l'eau et à l'alcool éthylique pur, puis séchés.

Afin d'éviter la charge de la surface, nous avons d'abord métallisé les échantillons en déposant une mince couche d'or (100 Å) avant observation au microscope à balayage.

La micrographie 4 de la planche 2 montre la configuration en domaines révélée par cette méthode.

2-2-5 TECHNIQUE D'OBSERVATION DES DOMAINES SANS METALLISATION.

La métallisation des échantillons ne pouvant être effectuée immédiatement après attaque chimique dans notre laboratoire, nous avons ensuite tenté de supprimer cette opération dans un souci de gain de temps; Les échantillons sont préparés selon la méthode décrite au paragraphe 224, donc directement observés après attaque chimique : les résultats sont montrés sur les micrographies 5 et 6 de la planche 2. On peut noter quand même la légère augmentation du contraste de charge par rapport à la photographie Mi.4. Notons également que l'accroissement de la valeur de la tension d'accélération jusqu'à 25 kV augmente un peu la charge de l'échantillon, mais elle permet l'observation à plus fort grandissement avec plus de résolution. La micrographie 6 a été obtenue

Mi.4

PZT 52-48 Mn non polarisée

Echantillon métallisé

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



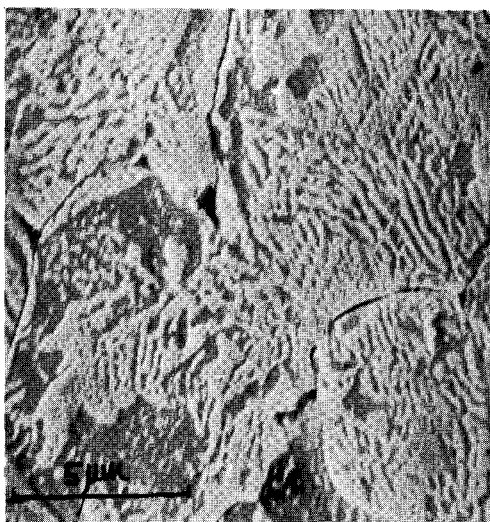
Mi.5

PZT 52-48 non polarisée

Echantillon non métallisé

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



Mi.6

PZT 52-48 non polarisée

Echantillon non métallisé

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



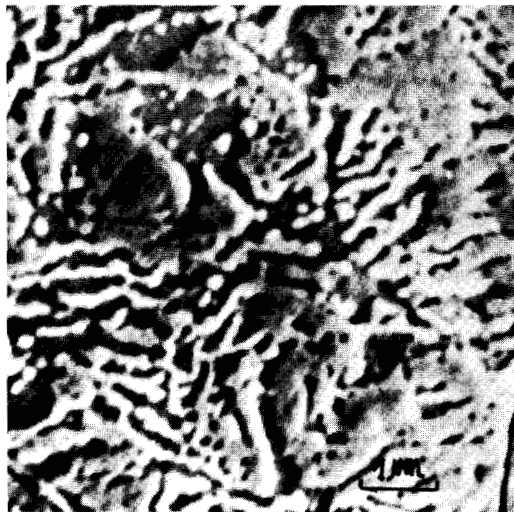
Mi.7

PZT-Fe/Sb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 5,5 \text{ kV}$

$G = 10.000$



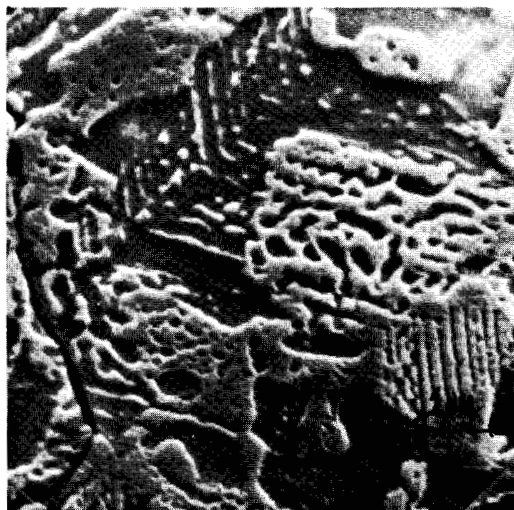
Mi.8

PZT-Fe/Sb

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

$G = 10.000$



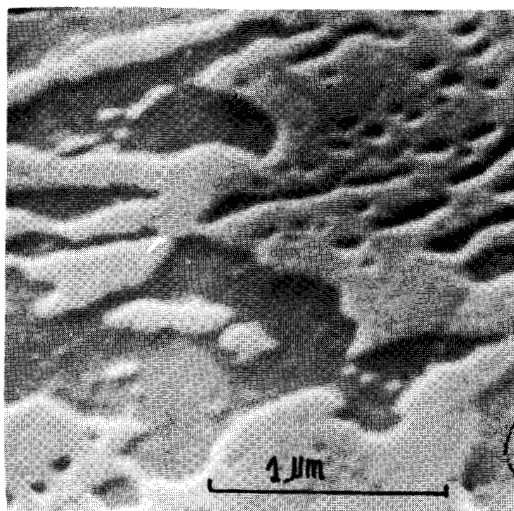
Mi.9

PZT-Fe/Sb

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

$G = 30.000$



avec une tension de 25 kV, un courant faible ($2 \cdot 10^{-11}$ A) et une période de balayage de 5 secondes. Le contraste des domaines est nettement meilleur à la tension d'équilibre (5,5 kV) mais la résolution n'est plus très bonne à fort grandissement : micrographie 7, planche 3. Aussi, avons nous préféré travailler à plus forte tension d'accélération pour obtenir une meilleure définition de l'image. L'apparition des charges au cours de l'observation est évitée de la manière suivante : on effectue la mise au point sur une plage quelconque de l'échantillon, puis on se déplace de petites distances à l'aide des mouvements X et Y de la table; les observations et les photographies sont prises rapidement avant que la plage observée ne soit trop chargée. De plus, un dépôt de colle conductrice d'argent sur le pourtour de la surface observée, relié à la masse du support, permet d'accroître nettement les temps d'observation. Les micrographies 8 et 9 ont été obtenues de cette manière.

CHAPITRE 3

ETUDE DES CONFIGURATIONS EN DOMAINES INFLUENCE DE LA POLARISATION

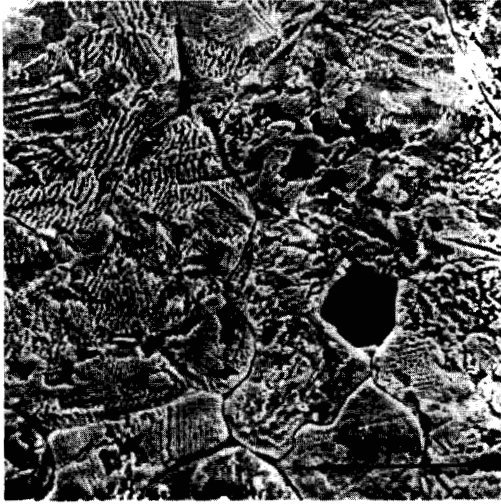
3 - 1 CONFIGURATIONS EN DOMAINES

Dans la suite de notre étude, les échantillons furent préparés et observés selon la méthode décrite au paragraphe 2-2-5.

Les matériaux étudiés sont ceux dont la composition est donnée au paragraphe 1-7-1 ; ils ne sont pas polarisés. Les observations sont effectuées au bout d'une période de 6 mois environ après passage du point de Curie ; cet état correspond aux matériaux que nous appelons "vieillis" dans la suite de l'étude.

Les micrographies 10 à 17 des planches 4 et 5 montrent l'aspect le plus généralement observé : les configurations apparaissent sous forme de plages à contours irréguliers, tantôt en creux, tantôt en relief, produisant ainsi une différence de contraste sur les images d'électrons secondaires. Il n'apparaît pas de direction préférentielle d'alignement de ces surfaces, ce qui est normal pour les céramiques non polarisées. D'une manière générale, nous avons observé autant de plages en creux qu'en relief : les surfaces en creux correspondant aux extrémités positives des domaines (la vitesse d'attaque par l'acide est plus rapide aux extrémités positives), les surfaces en relief, donc peu attaquées correspondant aux extrémités négatives des domaines, nous avons conclu que cette répartition correspondait à un état macroscopique électriquement neutre.

De même, comme nous pouvons l'observer sur les micrographies, nous n'avons pas trouvé de différence caractéristique dans les configurations pour les différentes compositions des céramiques étu-

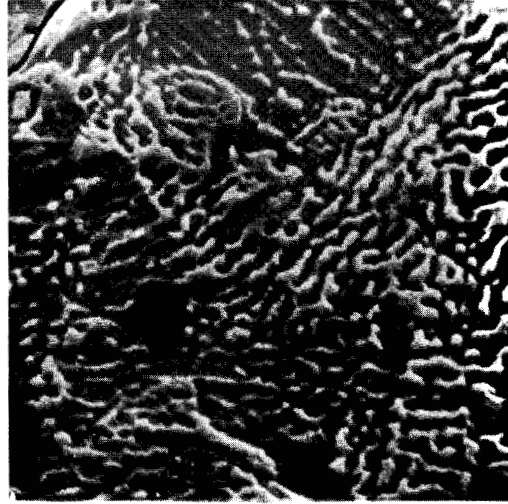


Mi.10

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

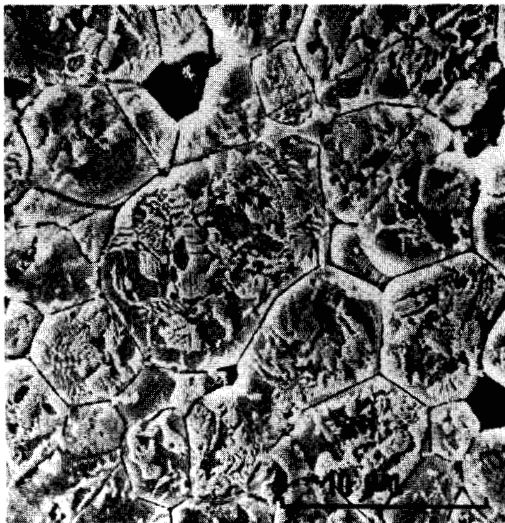


Mi.11

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

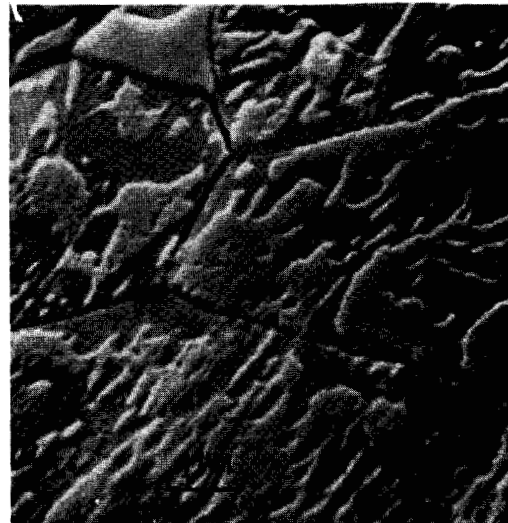


Mi.12

PZT Fe-Sb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$



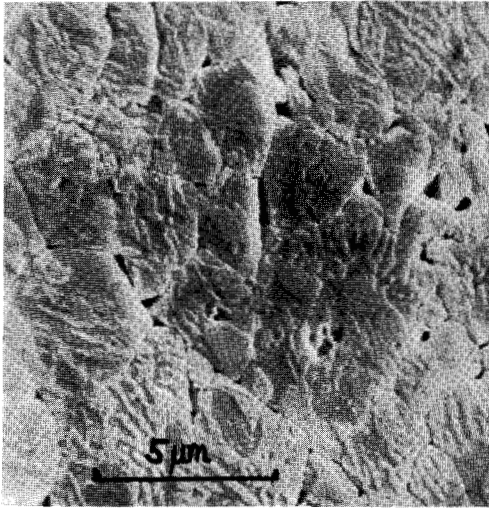
Mi.13

PZT Fe-Sb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$



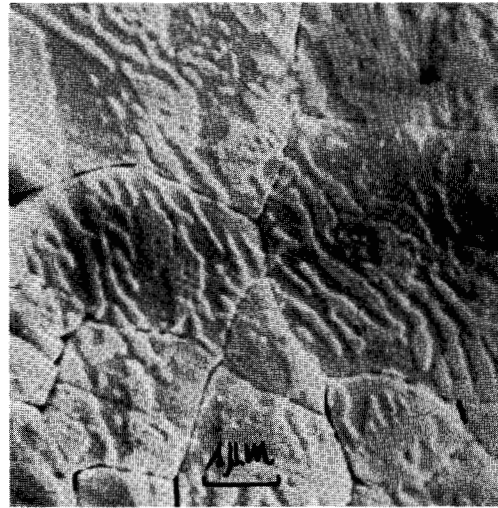


Mi.14

PZT 52-48 2Nb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

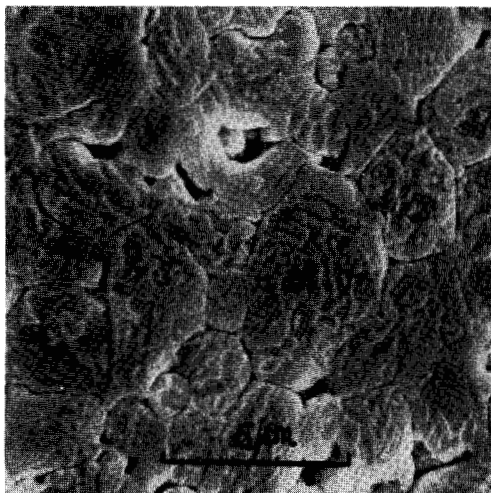


Mi.15

PZT 52-48 2Nb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

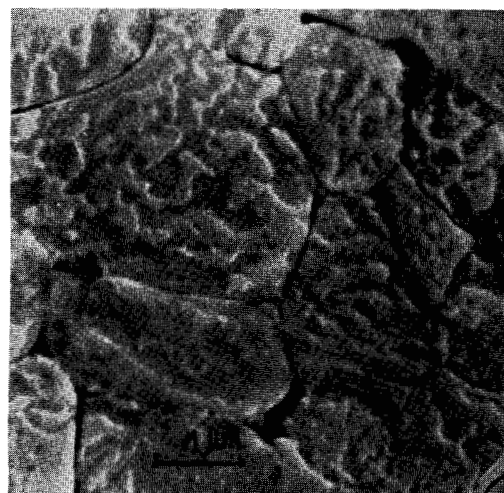


Mi.16

PZT 52-48 Mn non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



Mi.17

PZT 52-48 Mn non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

513
VILLE

diées ceci semble confirmer les observations effectuées par GERSON (19).

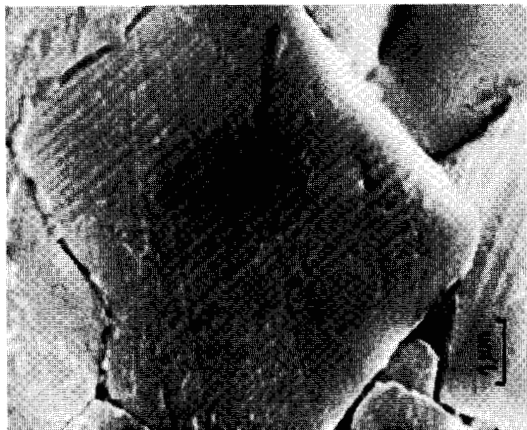
L'influence de la composition chimique concerne surtout la taille des grains, comme nous pouvons le constater dans le tableau suivant :

Dénomination de la céramique	Taille des grains			Température de frittage
	max.	min.	moyen.	
P.Z.T. 52-48	15	4	<u>11,2</u>	1250°C
P.Z.T. Fe-Sb	9,2	3,4	<u>5,7</u>	1225°C
P.Z.T. 52-48 2 Nb	9,5	1,8	<u>4,5</u>	1250°C
P.Z.T. 52-48 Mn	6	1,2	<u>2,8</u>	1225°C

Les éléments modifiant la composition de base diminuent la taille des grains, le manganèse étant l'élément le plus actif. Notons cependant que la taille des grains dépend également de la température de frittage : nous avons effectué des essais sur une nuance (P.Z.T. Fe-Sb) en faisant varier la température de frittage de 1200 à 1300°C. L'élévation de température de 100°C fait grossir le grain d'un facteur deux.

A certains endroits dans quelques échantillons, nous avons pu mettre en évidence des configurations plus classiques, se rapprochant des modèles décrits au paragraphe 1-4-2, et que certains auteurs ont pu observer dans le titanate de baryum. Les configurations sont représentées sur la planche 6.

- La micrographie 18 représente un grain d'une céramique dopée au niobium, non polarisée, où les domaines apparaissent sous forme de fines bandes parallèles, ayant toutes la même direction. Nous pouvons rapprocher cette photographie de la configuration schématisée

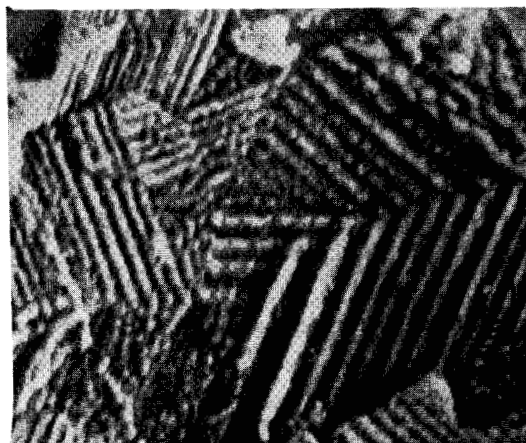


Mi.18

PZT 52-48 2Nb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



Mi.19

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

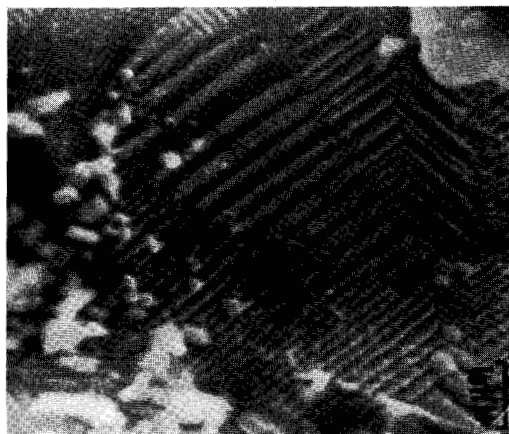


Mi.20

PZT Fe-Sb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



Mi.21

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

RUS
WLEF

sur la figure 9 : nous avons une série de parois type "a-a" séparant les domaines à 90° .

- La micrographie 19 est une illustration plus courante, où l'on distingue l'intersection de deux séries de domaines à 90° ressemblant aux modèles proposés sur les figures 10,11,13. Dans la partie gauche de la photographie, nous distinguons une rupture (inversion de contraste) entre deux séries de domaines alignés dans la même direction : nous l'identifions comme l'intersection de domaines anti-parallèles ; ce sont donc des parois à 180° . En effet de part et d'autre de cette rupture, à une bande claire, il correspond de l'autre côté, une bande sombre, dans une même direction, ce qui signifie qu'il y a inversion des charges. Cette configuration est semblable à celle du modèle de la figure 14.

- La micrographie 20 montre dans un grain la configuration plus classique des parois à 180° dans les céramiques ; c'est la plus fréquente et souvent observée dans les céramiques à base de titanate de baryum. Les domaines parallèles à 90° sont traversés par des "canaux" d'autres domaines à 90° ; les lignes irrégulières constituant les parois à 180° .

- La micrographie 21 montre la coexistence des deux types de parois à 90° et à 180° dans un même grain. Notons par endroits le "dédoublément des domaines" ce qui pourrait faire penser à une sous-structure comme certains auteurs le prétendent.

3 - 2 INTERPRETATION DES CONFIGURATIONS

Nous avons montré que la majorité des configurations observées dans les céramiques P.Z.T. se présentaient sous la forme de plages irrégulières, apparaissant en creux et en relief après attaque chimique de la surface des grains. Il apparaît difficile, de relier

simplement ces surfaces aux configurations géométriques évoquées au paragraphe précédent. Nous avons émis plusieurs hypothèses pour tenter d'interpréter les figures observées.

La première hypothèse est de considérer ces surfaces comme des domaines à 90° traversés par d'autres domaines à 90° , la limite des surfaces étant des parois à 180° . Nous ne la retiendrons pas, car nous n'avons pas observé de parois à 90° à l'intérieur des surfaces, aussi bien en creux qu'en relief.

La seconde hypothèse est inspirée des résultats de MERZ : il a mis en évidence dans les cristaux de titanate de baryum des surfaces analogues par attaque chimique et les a interprétées comme étant l'aboutissement en surface des extrémités de domaines à 180° . Les parties creuses, attaquées plus rapidement par le réactif correspondent aux extrémités positives des domaines ; les parties en relief, moins attaquées correspondent aux extrémités négatives. Cependant comme la totalité des surfaces de grains sont occupées par ces plages, il faut penser, si l'on retient cette hypothèse, que dans nos matériaux, les domaines sont tous à 180° , ce qui nous semble improbable.

Une autre hypothèse est de considérer qu'en surface il existe une couche ferroélectrique de nature différente de l'intérieur du grain : la configuration en domaines de cette couche n'aurait pas de lien simple avec la configuration intérieure. Cette hypothèse qui semble vérifiée dans le cas du titanate de baryum monocristallin (37) (38) n'est pas à écarter pour nos céramiques, mais l'impossibilité pratique de disposer de monocristaux de P.Z.T. en vue de comparer les configurations, et les résultats peu significatifs obtenus lors de la visualisation des domaines sans attaque chimique dans les céramiques, nous incite à certaines réserves. Nous préférons émettre une autre hypothèse qui semble mieux adaptée et que nous pourrions vérifier plus loin.

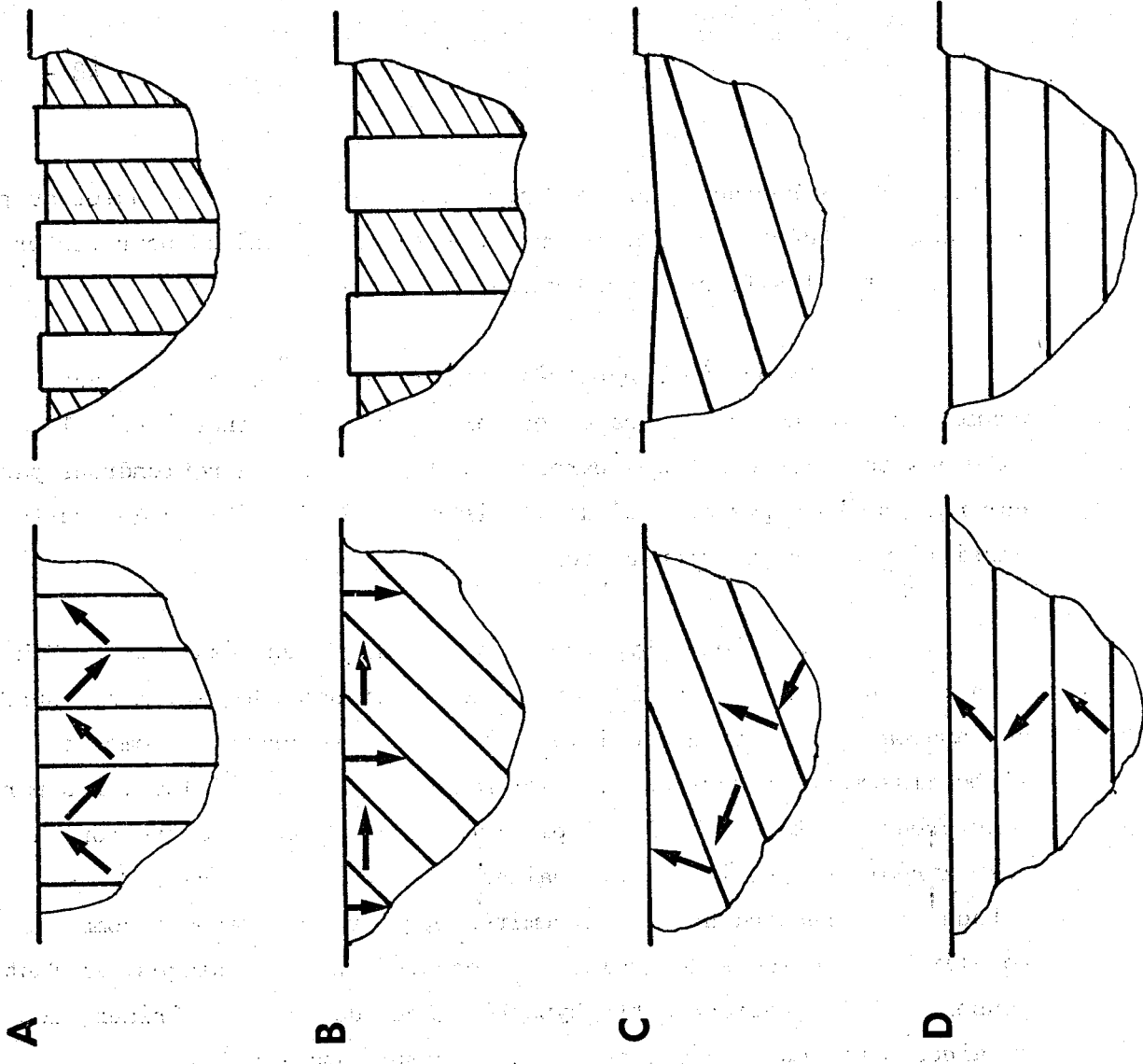
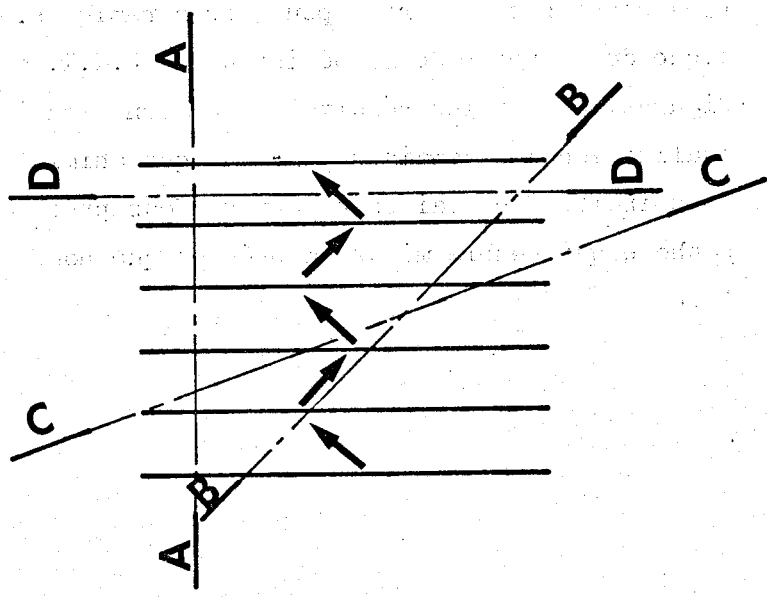


Figure 21 - Représentation schématique de diverses positions d'une série de domaines à 90°



Nous pouvons considérer les surfaces attaquées comme étant les intersections de domaines à 90° avec une surface plane quelconque ; les différences de niveaux résultent des orientations différentes des domaines par rapport à la surface observée.

Considérons une série quelconque de domaines à 90° représentée sur la figure 21. Supposons que ces domaines soient successivement coupés par les plans A, B, C, D (figure 21 a : l'orientation des vecteurs de polarisation par rapport à la surface de coupe est représentée sur la figure 21 b ; de même, les dénivellations produites par l'attaque chimique sont schématisées figure 21 c. Nous observons que la largeur visible des domaines dépend de l'orientation des domaines par rapport au plan de coupe (plans A et B) ; d'autre part, le plan C coupe les domaines sous une faible incidence par rapport aux parois, ce qui produit une faible dénivellation après attaque : le plan D constituant un cas limite.

Nous expliquons les contours irréguliers des surfaces comme étant les intersections de plusieurs séries de domaines d'orientation différente à l'intérieur du grain. Nous pouvons considérer comme IKEGAMI et UEDA que la nucléation des domaines s'effectue à la périphérie ou à l'intérieur des grains ; ils croissent d'une manière désordonnée et ne s'arrêtent qu'à la rencontre d'autres domaines : les surfaces d'intersection pouvant prendre des formes quelconques, fortement influencées par les contraintes exercées par les grains sur eux-mêmes.

De plus, nous devons considérer l'action non négligeable du polissage mécanique : en effet, un polissage aussi léger soit-il, introduit des déformations en surface qui modifient la géométrie des configurations en domaines et rend difficile leur interprétation.

Les micrographies 22 à 25 de la planche 7 semblent confirmer cette interprétation ; les plages observées se situent aux porosités entre grains et aux endroits où certains grains se sont déchaussés au cours des opérations de polissage. Il apparaît difficile dans certains cas de faire correspondre les domaines observés sur les côtés des grains à leurs extrémités de la coupe polie.

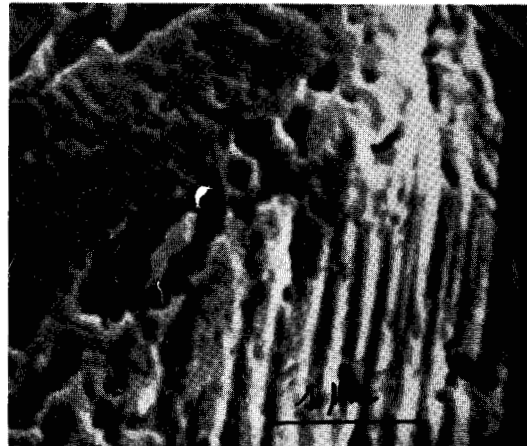


Mi.22

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

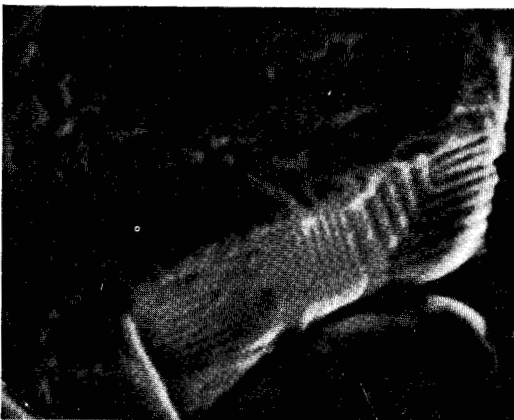


Mi.23

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$



Mi.24

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.25

PZT Fe-Sb non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25 \text{ kV}$

BUS
LILLE

3 - 3 ETUDE DES DOMAINES PAR FRACTOGRAPHIE

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de visualiser les domaines autrement que par l'intermédiaire d'une surface plane qui ne révèle qu'indirectement et imparfaitement les configurations de l'intérieur des grains. De plus, en dépit des précautions prises au cours du polissage, il est vraisemblable qu'il se produit un léger écrouissage amenant une certaine déformation des domaines en surface. Nous avons donc fracturé les céramiques et dans un premier temps, examiné la cassure au microscope électronique à balayage, sans préparation particulière.

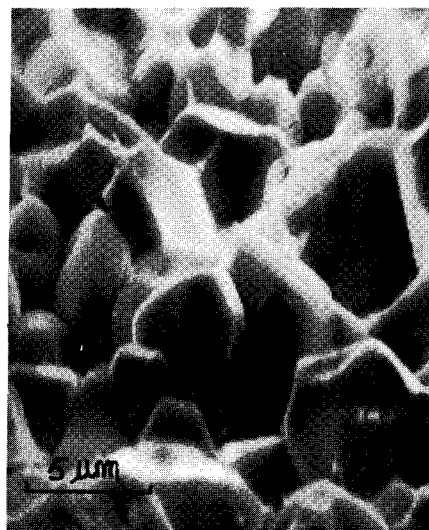
Les observations montrent que la majorité des cassures est de nature intergranulaire, comme nous pouvons le voir sur la micrographie 26 de la planche 8. Néanmoins, par endroits, nous avons pu observer des plages intragranulaires dans lesquelles de fines bandes parallèles apparaissent. L'obtention des images étant rendue difficile par l'apparition rapide de charges sous l'effet du faisceau électronique, nous nous sommes placés dans les conditions les plus favorables, sous faible tension. La micrographie 27 obtenue dans ces conditions, montre une fracture et dans la plage repérée par un cercle, des fines bandes différemment contrastées que nous avons supposées être des domaines à 90° ; l'épaisseur des bandes voisine de 0,1 micron est comparable à celle trouvée sur la micrographie 18. L'observation de ces bandes peut s'expliquer par le fait que la cassure a pu se produire à la jonction de deux séries de domaines, et que le contraste observé est dû à une différence de niveaux. La micrographie 28 prise à plus fort grandissement et à une plus forte tension, confirme notre hypothèse.

Mi.26

PZT Fe-Sb non polarisée, non attaquée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.27

PZT Fe-Sb non polarisée, non attaquée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 5,5 \text{ kV}$



Mi.28

PZT Fe-Sb non polarisée, non attaquée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$



Nous avons pensé qu'aux endroits où la cassure s'était faite au travers du grain, nous pouvions observer les domaines après attaque chimique. Les micrographies 29 à 32 de la planche 9 donnent un aperçu des configurations les plus rencontrées. Notons que la grande profondeur de champ du microscope a permis d'obtenir une bonne image d'espace des domaines; ceci est nettement visible sur la micrographie 29 où l'on distingue la configuration "en escalier" qui confirme bien que l'on a bien des domaines à 90° . L'explication schématique de cette configuration est représentée sur la figure 22. La micrographie 30 est la même plage prise à très fort grossissement (x. 100.000); d'après les différences de contraste à l'intérieur des bandes, on peut penser à une sous-structure en domaines, comme des mâcles, par exemple. Mais compte tenu de la charge rapide de l'échantillon à ce grossissement, nous n'avons pas obtenu plus de précision et nous n'interpréterons pas ce phénomène.

Les micrographies 31 et 32 donnent un autre aspect souvent observé après attaque dans les faciès de rupture; notons un bel exemple de parois à 90° dans la configuration de la photographie 31.

L'observation des domaines en fractographie a permis, grâce à la grande profondeur de champ du microscope, de mettre en évidence les configurations de domaines à 90° dans les rares plages de cassures intragranulaires, et de donner ainsi une vue des domaines à l'intérieur du matériau sans avoir recours à une surface plane. Ceci confirme bien notre première hypothèse d'interprétation des figures d'attaque sur une surface polie.

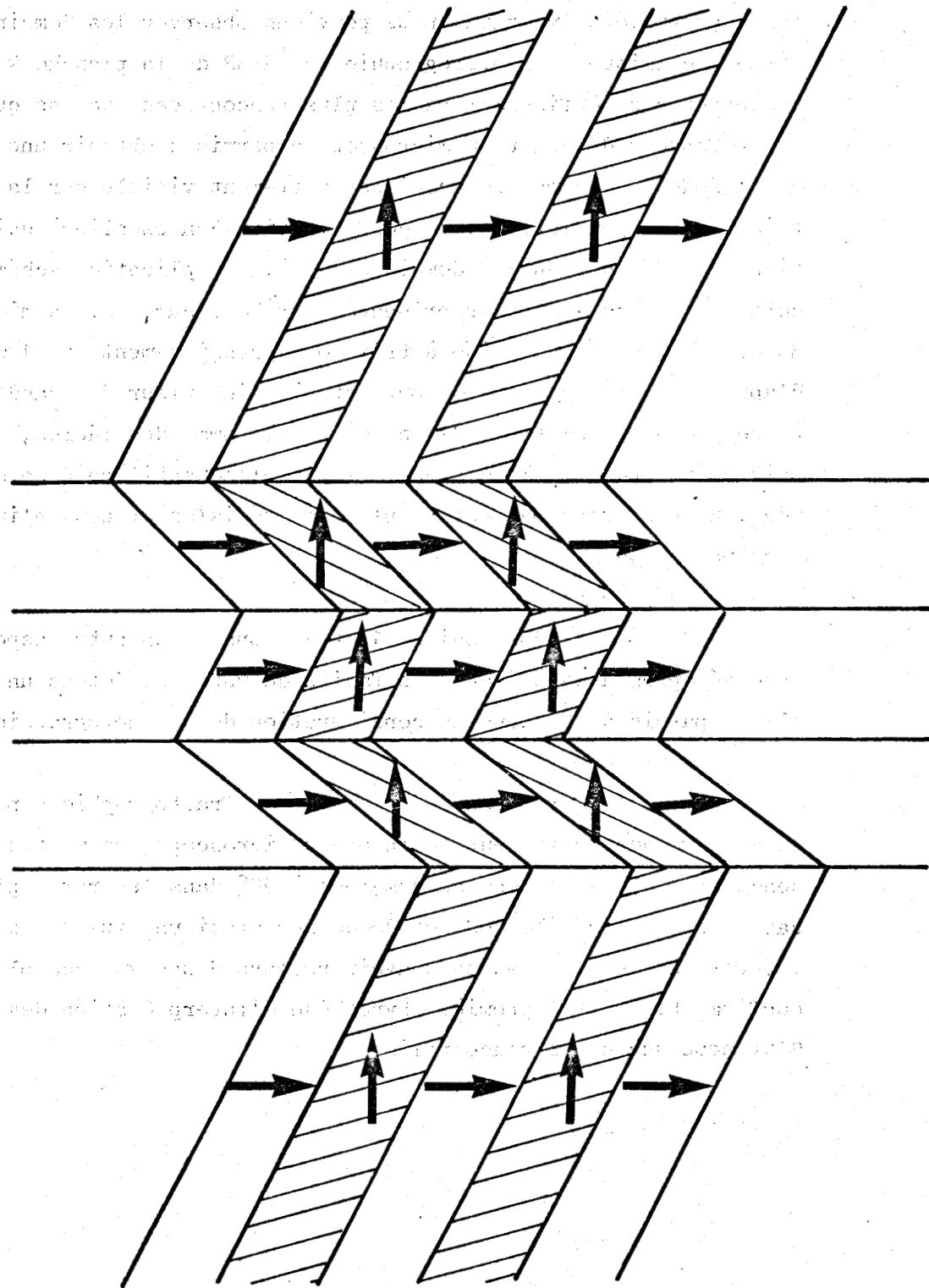


Figure 22 - Représentation schématique de domaines à 90°
correspondant à la micrographie 29.

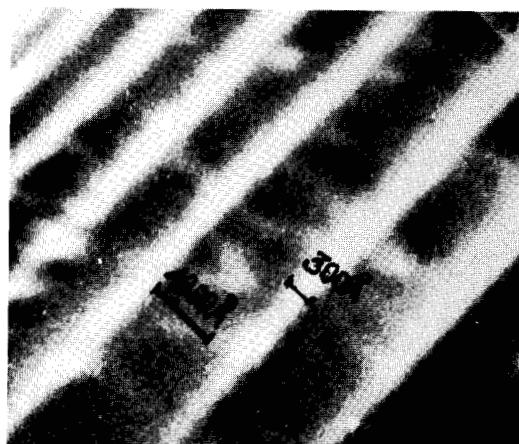


Mi.29

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



Mi.30

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV

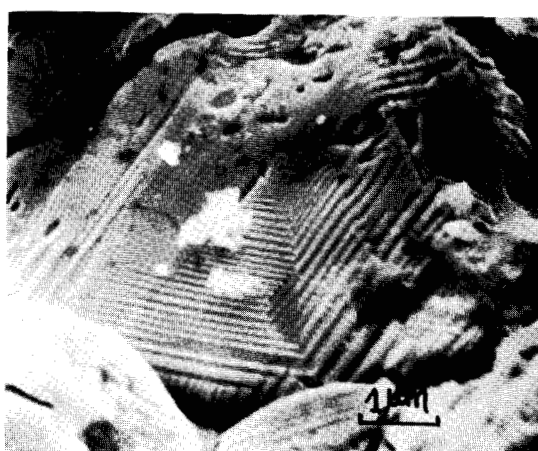


Mi.31

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



Mi.32

PZT 52-48 non polarisée

Image d'électrons secondaires

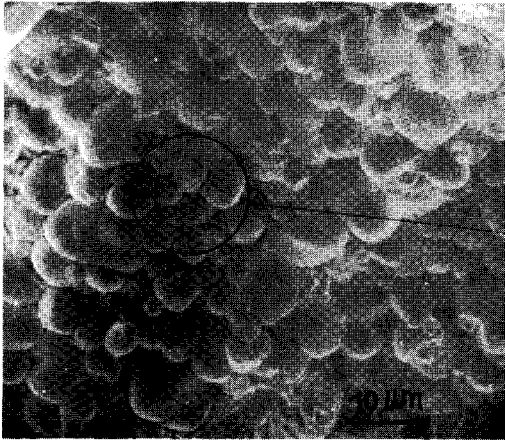
$V_a = 15$ kV

S.I.S.
LILLE

3 - 4 EXAMEN DE LA SURFACE BRUTE D'UNE CERAMIQUE P.Z.T.

Il nous a paru intéressant d'observer les configurations en domaines à la surface libre des céramiques. A cet effet, nous avons prélevé quelques échantillons dans les boudins après frittage, en prenant soin de ne pas détériorer la surface. Nous les avons examinés au microscope électronique d'abord sans attaque chimique, puis après attaque.

La micrographie 33 de la planche 10 montre une vue d'ensemble de la surface brute de frittage des céramiques ; la micrographie 34 est le détail repéré par le cercle sur la photographie 33 : on distingue les sommets des grains. Notons que les grains ont une forme différente de ceux de l'intérieur du matériaux (Mi.26, planche 8), plus prismatiques. Les couches de croissance sont nettement visibles (Mi. 34) ; elles forment dans ce cas des gradins s'évasant et formant une sorte de pyramide. Ces couches sont analogues à celles observées par NELSON et VATTER (39), TENNERY et ANDERSON (18) dans les céramiques de titanate de baryum. Ces derniers auteurs avaient rencontré deux types de figure de croissance : l'une de forme hexagonale l'autre de forme carrée ou rectangulaire. Dans le cas des céramiques étudiées, nous n'avons jamais rencontré de forme géométrique bien définie : dans la majorité des grains, les couches de croissance sont quasiment concentriques, formant des gradins (Mi. 33 et 34). Très souvent, nous avons observé la coexistence de deux types caractéristiques l'un à côté de l'autre : la pyramide et le cratère (Mi. 35) ; néanmoins la forme pyramide est la plus fréquente.

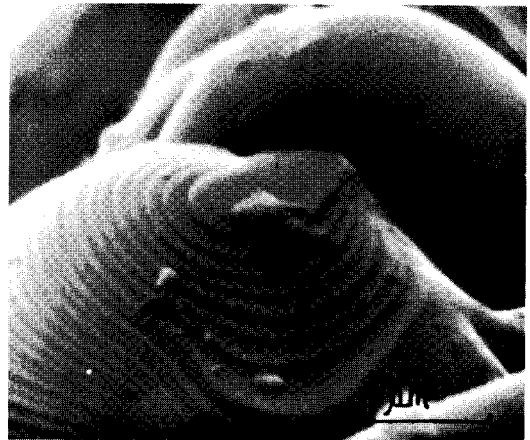


Mi.33

PZT 52-48 brut de frittage

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

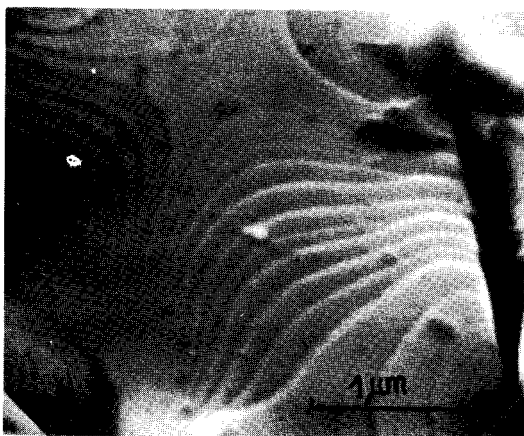


Mi.34

PZT 52-48 brut de frittage

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.35

PZT 52-48 brut de frittage

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.36

PZT 52-48 brut de frittage, attaquée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

Après attaque chimique nous avons révélé la structure en domaines qui apparait souvent sous forme de séries de fines bandes parallèles, comme celles de la micrographie 36. Notons que pour cette photographie, nous avons effectué une attaque légère de manière à laisser en évidence les couches de croissance. Il semble qu'il n'existe aucune relation entre la forme des couches et l'orientation des domaines. Après attaque prolongée, les couches sont détruites et seuls les domaines subsistent.

3 - 5 INFLUENCE DE LA POLARISATION SUR LA STRUCTURE EN DOMAINES

3-5-1 PRINCIPE

Le principe de la polarisation a été exposé au paragraphe 1-5-1. Tous les échantillons ont été polarisés de la même façon ; cependant ils ont fait l'objet d'une préparation particulière.

3-5-2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont usinés sous forme de disque de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Les deux faces sont polies métallographiquement puis métallisées par évaporation sous vide d'une couche d'or, de façon à constituer les électrodes. La figure 23 montre la forme géométrique des échantillons en vue des diverses observations à la fois perpendiculairement et parallèlement au champ, et en parties hachurées les zones métallisées.

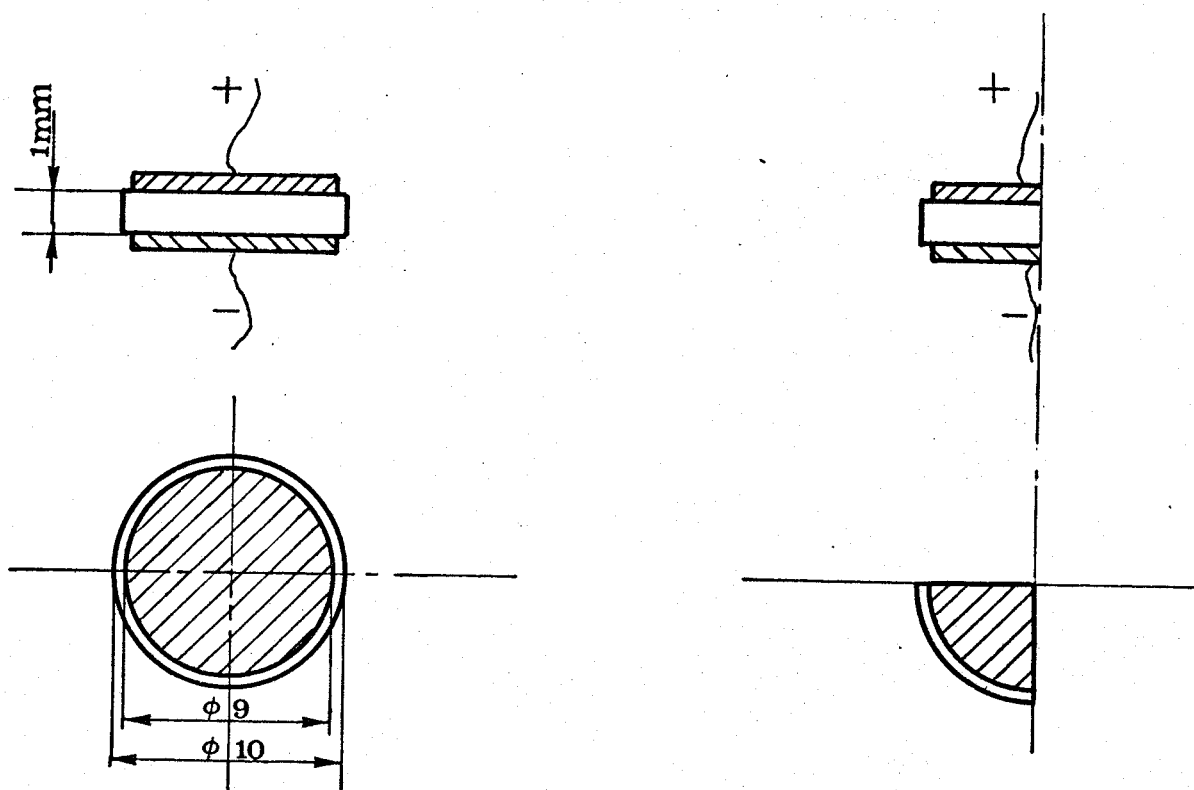


Figure 23

Forme géométrique des échantillons polarisés.

L'épaisseur de la couche de contact est de 100 Å environ : des essais effectués avec des épaisseurs supérieures (1000 Å et plus) ont donné les mêmes résultats. Nous avons préféré ce mode de liaison qui permet de visualiser les configurations directement après dissolution de la couche métallisée dans l'alcool ou l'acétone, aux dépôts plus épais (argent fritté ou laque d'argent) qui nécessitent un léger polissage de la surface après polarisation. En effet, dans l'étude du vieillissement après polarisation, il est nécessaire d'observer les domaines immédiatement après suppression du champ électrique, un polissage de la surface entraînerait des modifications de structure pour les temps courts.

Nous avons conçu et réalisé un porte échantillon spécial, constitué de touches isolées venant s'appliquer directement sur les parties métallisées des céramiques et permettant de polariser dix disques à la fois. Cet ensemble est ensuite placé à l'intérieur d'une enceinte thermostatée. Les échantillons ont tous été polarisés dans les mêmes conditions : nous avons appliqué un champ électrique continu de 4 kV par mm dans un bain d'huile spéciale, portée à 80°C. La tension est appliquée au bout d'une demi-heure de régulation à la température et pendant trois heures lorsque le bain se refroidit ; des essais ont montré que le temps d'application du champ n'influçait plus la structure au delà de deux heures de maintien (figure 24).

Nous avons vérifié que la polarisation était effective de deux manières :

- le bord non métallisé ne subissant pas l'influence du champ, est comparé à la partie centrale dont la structure est modifiée.
- vérification de l'état piézoélectrique par mesure d'une caractéristique (fréquence de résonance) après polarisation.

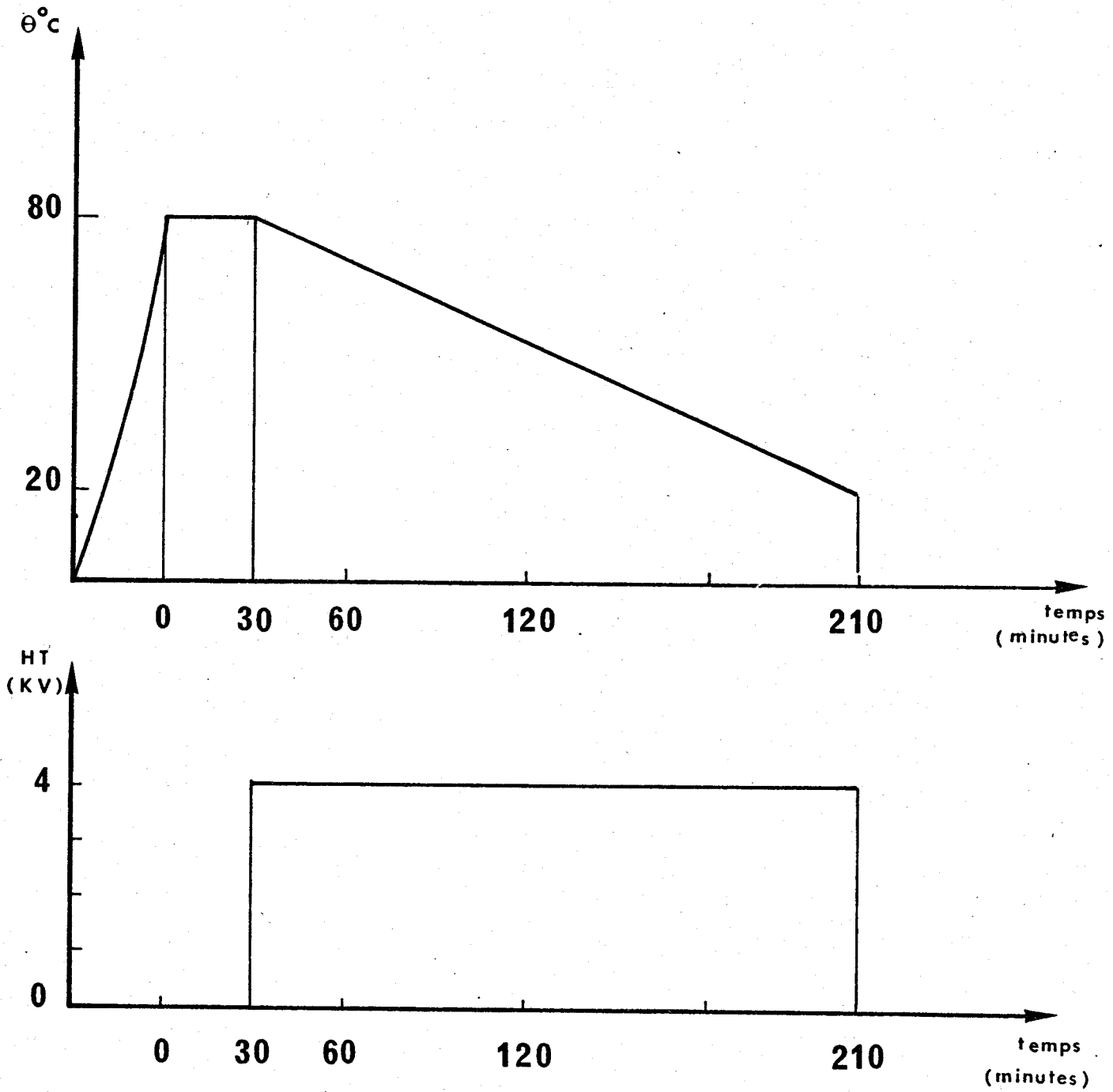


Figure 24 - Schèmes de la polarisation en fonction du temps et de la température



3-5-3 INFLUENCE SUR LES STRUCTURES EN DOMAINES

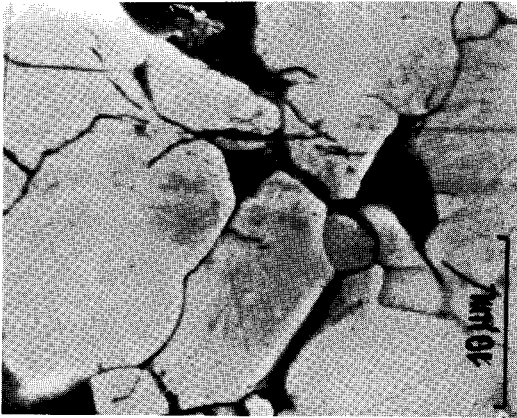
Après polarisation, les échantillons des diverses compositions étudiées sont attaqués immédiatement (une minute environ) après suppression du champ. L'attaque chimique fige la structure en surface et permet ainsi d'explorer convenablement les différentes plages. Les micrographies 37 à 40 de la planche 11 montre l'aspect général des surfaces perpendiculaires au champ pour les diverses nuances étudiées. Nous observons une attaque presque uniforme des grains et il n'est plus possible de distinguer de parois aussi bien à 90° qu'à 180° , même après des temps très longs d'attaque. Nous avons obtenu également la même structure après repolissage des échantillons et nous pouvons affirmer ainsi que cette configuration est bien significative de la polarisation. De plus, les essais effectués sur un nombre important d'échantillons ont montré qu'à ce stade, juste après polarisation, il n'existe pas de différence significative entre les matériaux des diverses nuances étudiées.

Nous avons également observé les surfaces parallèles au champ électrique, après polarisation ; nous avons procédé de deux manières différentes :

- premièrement, nous avons polarisés des échantillons dont les faces étaient préalablement polies comme nous l'indiquons sur la partie droite du croquis de la figure 23,

- dans une seconde expérience, nous avons cassé le disque en deux parties, poli les faces perpendiculaires à la surface des disques et observé au microscope.

Bien que l'opération de polissage demande une quinzaine de minutes, nous n'avons pas trouvé de différence notable, en ce qui concerne les structures, entre les deux manières de procéder.

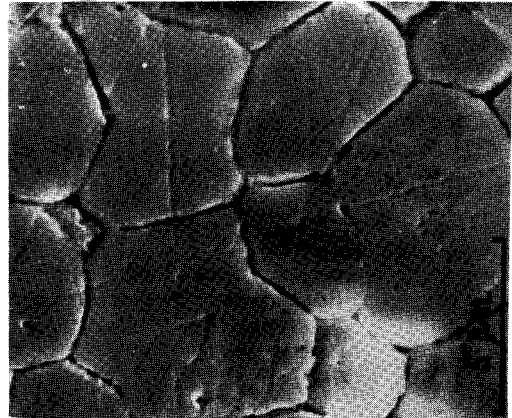


Mi.37

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$

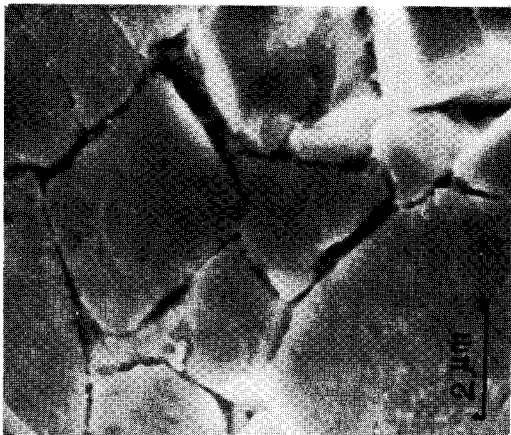


Mi.38

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$

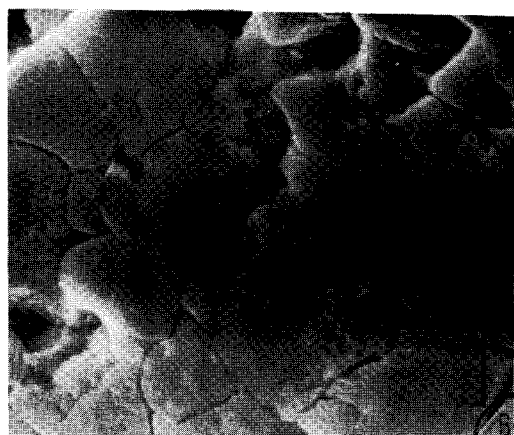


Mi.39

PZT 52-48 2Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$



Mi.40

PZT 52-48 Mn polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$

Les micrographies 41 et 42 de la planche 12 sont prises dans deux plans perpendiculaires mais parallèles à la polarisation la micrographie 43 étant un détail d'un grain près du bord supérieur de l'échantillon. Nous constatons dans ce cas et contrairement à la surface du disque, une structure composée de plages plus ou moins attaquées ayant tendance à s'orienter parallèlement à la surface du disque, donc dans une direction perpendiculaire à la polarisation. Si nous comparons ces structures à celles correspondant à des parties non polarisées du même échantillon (parties non métallisées) nous nous rendons compte de l'orientation nette prises par les surfaces attaquées dans les parties polarisées (Mi.44 à Mi.46).

Enfin, l'influence du champ électrique est identique dans toute l'épaisseur des échantillons ; en effet, on pourrait penser que la modification de la structure en domaines est plus sensible au contact des électrodes. Les micrographies 43 (a) et 43 (b) de la planche 12 bis prises l'une au contact d'une électrode et l'autre à mi- épaisseur du disque montrent que les configurations sont identiques ; il y a autant de domaines alignés à l'intérieur qu'aux bords de l'échantillon et ainsi la polarisation est effective dans tout l'échantillon.

3-5-4 EXAMEN PAR FRACTOGRAPHIE DES ECHANTILLONS POLARISES

Nous avons également observé les fractures des échantillons polarisés : à cette fin, nous avons rompu les disques suivant un diamètre et examiné directement après attaque les parties fracturées. La configuration en domaines généralement observée se présente sous forme de bandes orientées dans la même direction, perpendiculairement à la direction de polarisation.

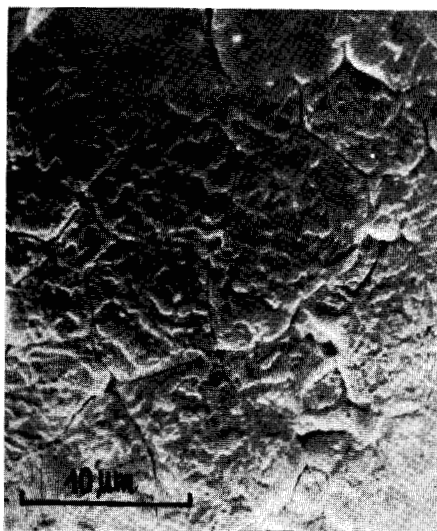
Les micrographies 47 à 50 de la planche 13 donnent un aperçu des fractures. Nous distinguons sur la micrographie 47 prise à faible grossissement l'orientation quasi uniforme prise par les domaines

PZT Fe-Sb polarisée

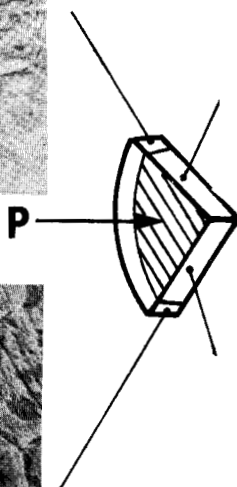
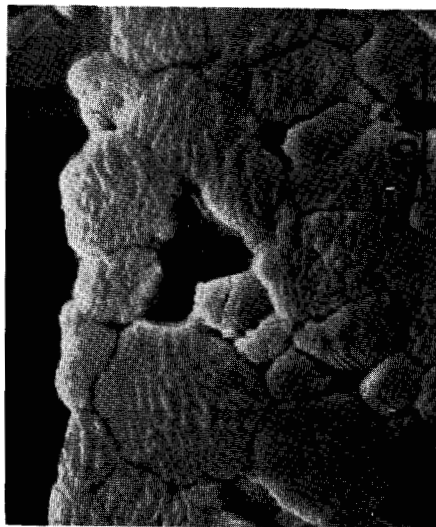
zone non métallisée

zone métallisée

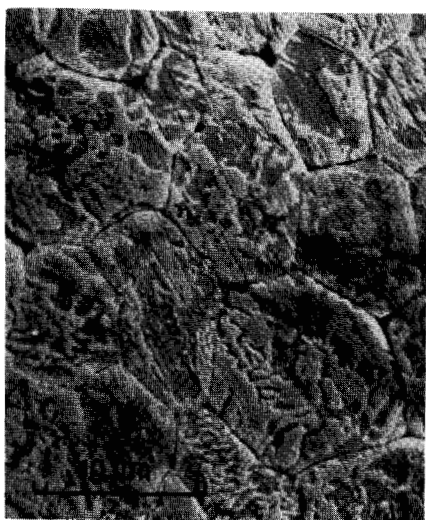
Mi.44



Mi.41



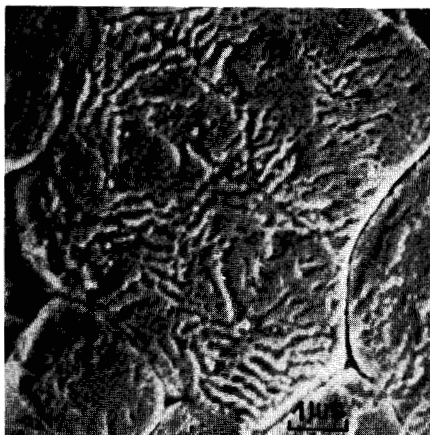
Mi.45



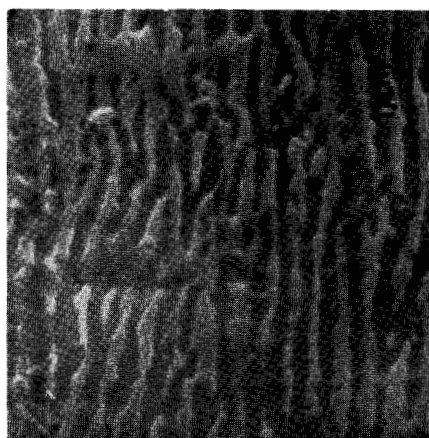
Mi.42



Mi.46



Mi.43



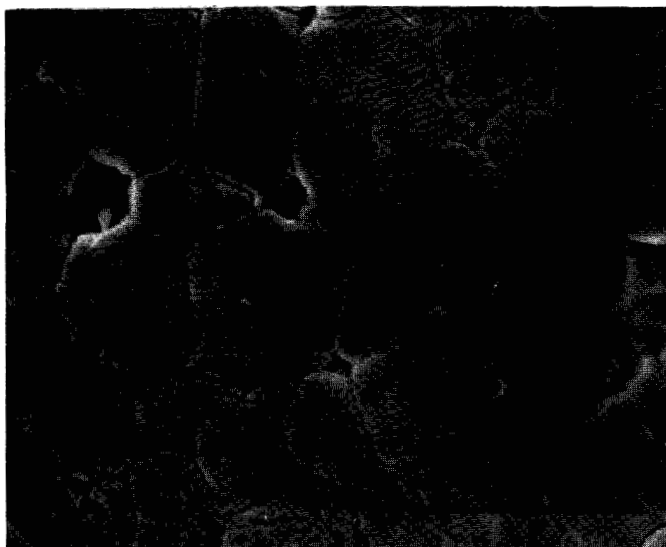
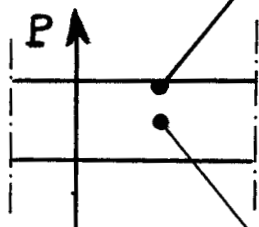
PZT Fe-Sb polarisée - Face parallèle au champ électrique



Mi.43 (a)

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.43 (b)

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



par rapport à la direction de la polarisation symbolisée par le vecteur P.

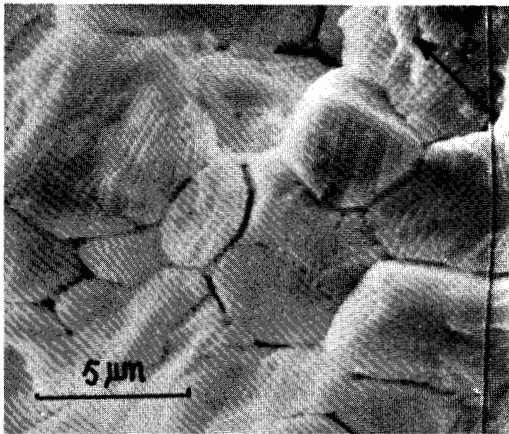
- La micrographie 48 est un **bel** exemple de disposition régulière des domaines dans un grain : on peut assimiler les domaines à des plaquettes disposées les unes sur les autres parallèlement à la polarisation. Cette disposition confirme bien les observations effectuées sur les faces polies parallèles au champ électrique (cf. Mi.41, 42,43 et 43 bis). De plus, nous n'avons pratiquement plus observé de configurations "en chevrons" comme dans les fractures des céramiques non polarisées (cf. Mi.29, planche 9).

- La micrographie 50 montre une face perpendiculaire au champ : nous constatons qu'elle présente une figure d'attaque uniforme, par contre les extrémités sur les faces parallèles au champ sont plus ou moins attaquées.

REMARQUES

L'examen des échantillons polarisés, aussi bien sur les faces polies qu'en fractographie, a révélé d'autres effets de la polarisation qui nous ont paru intéressants bien qu'ils ne constituent pas l'objet essentiel de notre travail.

1) Il se produit par endroits dans la céramique une fissuration : les fissures se produisent à la fois dans le grain mais le plus souvent à la périphérie du grain et progressent ensuite vers l'intérieur. Ces fissures, d'ailleurs visibles sans attaque chimique, semblent être sans rapport avec les domaines ; elles traversent couramment une série de domaines sans prendre une direction privilégiée par rapport à ceux-ci. Nous supposons que l'origine de ces fissures est liée aux changements dimensionnels qui se produisent lors du basculement des domaines à 90°. De plus, il faut noter que les fissures se produisent aussi bien pour les différentes compositions des céramiques étudiées.

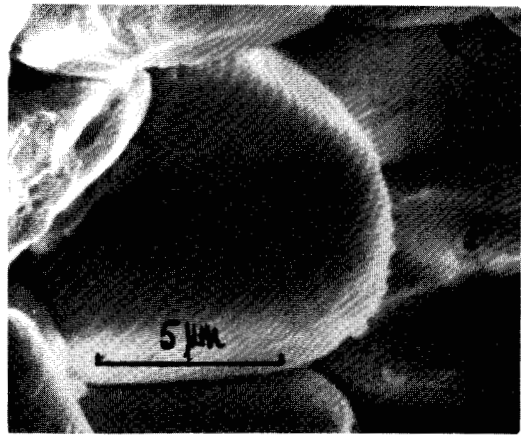


Mi.47

PZT Fe-Sb polarisée, fracturée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV



Mi.48

PZT Fe-Sb polarisée, fracturée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV

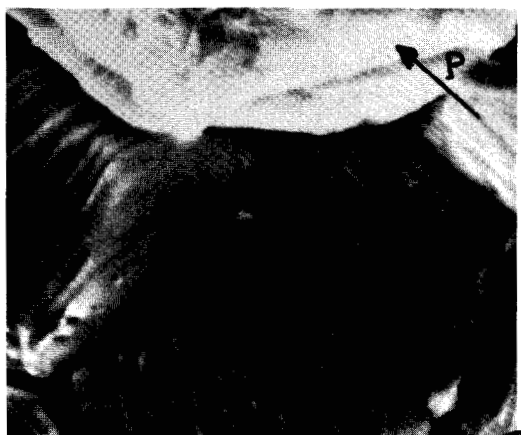


Mi.49

PZT Fe-Sb polarisée, fracturée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV



Mi.50

PZT Fe-Sb polarisée, fracturée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV

BIS
LILLE

Les micrographies 51 et 52 de la planche 14 montrent un exemple des fissures dues à la polarisation.

2) Nous avons observé également des décollements de grains donnant un micro-relief à la surface, comme nous pouvons le voir sur la micrographie 53. Ces décollements ne se produisent qu'à certains endroits allant parfois jusqu'à la décohésion du grain, créant ainsi une porosité dans le matériau. Ces décollements n'ont jamais été observés dans les céramiques non polarisées ce qui fait penser que leur origine est explicable par l'action du champ électrique : un changement de volume du grain, dû au basculement des domaines à 90° peut expliquer ce phénomène.

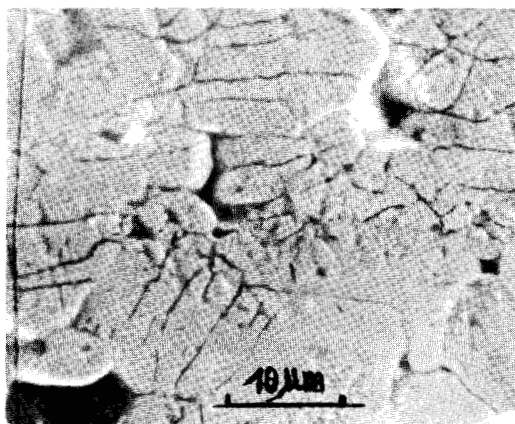
Ces deux remarques tendent à confirmer nos observations sur les matériaux non polarisés où nous avons trouvé une **prépondérance** de domaines à 90° .

3) Enfin, nous avons relevé quelquefois, surtout dans les céramiques de composition de base (52-48) et parfois dans celles modifiées au fer-antimoine, une détérioration de la surface des grains après polarisation ; cette détérioration étant mise en évidence sans attaque chimique, comme nous pouvons le voir sur la micrographie 54 (planche 14). Nous n'avons pu donner une explication cohérente à ce phénomène.

3-5-5 INTERPRETATION DES RESULTATS

Afin d'interpréter les structures observées après polarisation nous devons rappeler certains résultats admis par les auteurs :

- Sous l'action d'un champ électrique intense, les domaines peuvent basculer de manière à ce que les vecteurs polaires individuels s'orientent dans une direction la plus proche possible de celle du champ de polarisation.

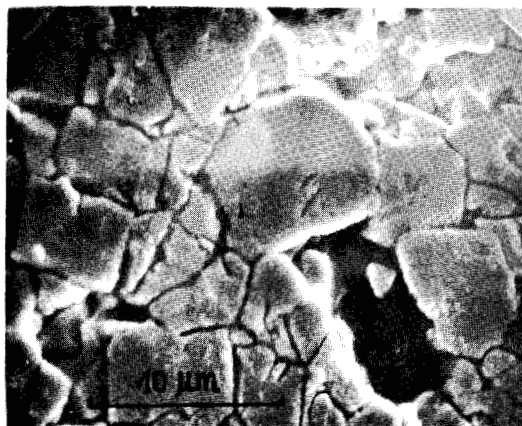


Mi.51

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV

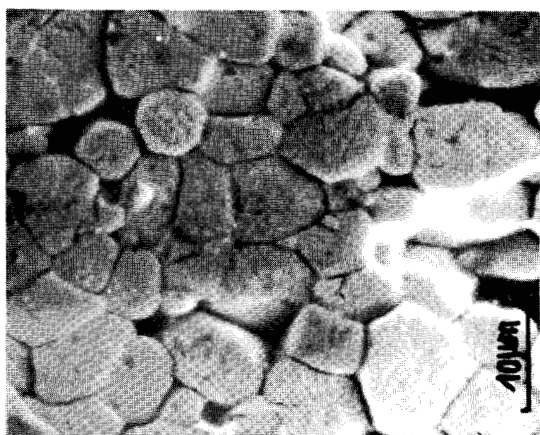


Mi.52

PZT 52-48 2Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 25$ kV



Mi.53

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV



Mi.54

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 20$ kV



- Il a été démontré par des mesures de déformations mécaniques qu'il se produisait au cours de la polarisation une réorientation des domaines à 90° : BERLINCOURT, HELMUT et KRUEGER (7) ont montré que 53 % des domaines à 90° s'orientaient durant l'application du champ électrique, mais que seulement 44 % restaient réorientés après suppression du champ. Il existe donc une quantité de domaines qui ne sont guère affectés par la polarisation.

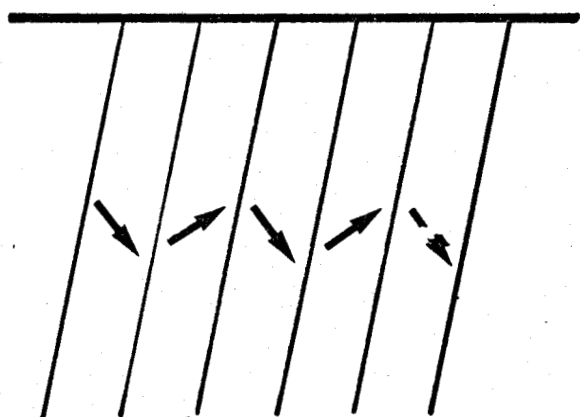
- Ces mêmes auteurs ont considéré que la réorientation des domaines à 180° se faisait totalement dans les céramiques à structure tétragonale.

Nous constatons sur les surfaces des disques perpendiculaires à la direction de polarisation, une attaque quasi uniforme dans la majorité des grains, ce qui revient à considérer une même sorte de charges à cette surface (positive ou négative selon le sens d'application du champ). Nous pouvons donc penser que les domaines qui aboutissent à la surface ont leurs vecteurs polaires orientés dans le même sens, vraisemblablement dans le sens de la polarisation résultante.

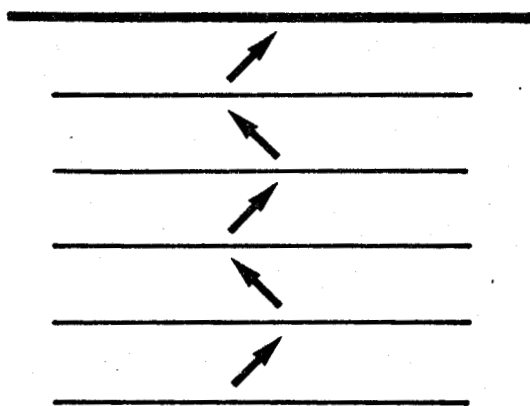
Par contre, l'examen des tranches des disques parallèles au champ électrique, montre une alternance de plages tantôt en creux, tantôt en relief, allongées et orientées parallèlement à la surface des disques. Il s'est donc produit dans ces plans, une attaque sélective qui indique la présence de parties de domaines ayant des charges opposées.

L'observation simultanée des configurations différentes dans des plans perpendiculaires nous amène à l'hypothèse suivante.

Considérons une série de domaines à 90° dont la résultante des vecteurs polaires des domaines fait un angle très différent avec la direction d'application du champ électrique (figure 25 a). Sous l'influence du champ électrique les domaines vont basculer de manière à ce



(a)



(b)

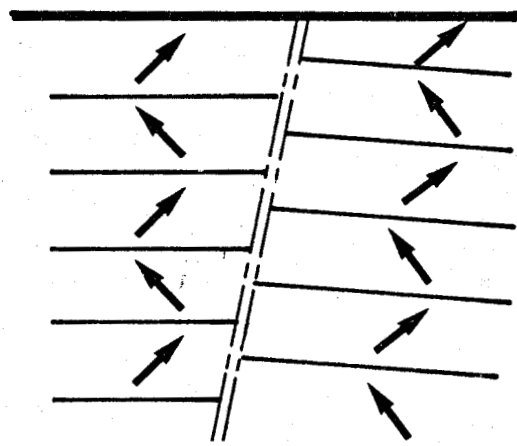
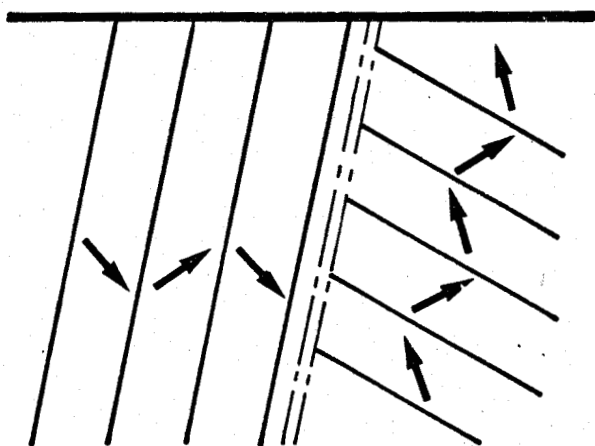


Figure 25 - Schéma représentant l'influence de la polarisation sur l'orientation des domaines à 90° .



que la résultante des vecteurs polaires s'oriente le plus possible, parallèlement au vecteur champ (figure 25 b) ; dans cette position les domaines vont présenter un même état de charge lorsqu'on les coupe par un plan perpendiculaire au vecteur champ, ce qui est le cas des surfaces des disques, et des états de charges différents alternativement positifs et négatifs si on les coupe par des plans perpendiculaires à la résultante de polarisation, c'est-à-dire sur les tranches des disques.

Considérons maintenant deux séries de domaines à 90° à l'intérieur d'un grain, ayant chacune une inclinaison différente par rapport à la surface du disque ; donc par rapport à la direction du champ de polarisation.

L'action du champ électrique va faire basculer les domaines dans la direction la plus proche possible du champ de polarisation. Après suppression du champ, nous pouvons supposer qu'une série reste favorablement orientée tandis que l'autre tend à reprendre son inclinaison primitive, sans l'atteindre, gênée par le basculement des séries proches au cours de la polarisation.

La réorientation des domaines n'est donc pas parfaite ; ce qui explique que dans certains grains, nous avons pu observer des domaines dont la configuration n'a guère été affectée par la polarisation.

Nous avons schématisé cette interprétation sur la figure 25 d qui montre l'orientation prise par deux séries de domaines après polarisation (nous n'avons pas représenté la jonction des deux séries qui peut se faire par des domaines de raccordement, difficiles à représenter dans un plan).

Il faut ajouter que notre hypothèse de représentation des domaines est valable dans un matériau parfaitement isotrope et sans tenir compte des contraintes qui s'exercent sur les parois de domaines,

or ce n'est pas le cas pour des matériaux frittés où les grains exercent des contraintes sur eux-mêmes, ce qui peut expliquer la forme perturbée des figures observées sur les tranches des disques polarisés. De plus, il ne faut pas oublier qu'un polissage aussi léger soit-il provoque une légère déformation à la surface.

Les observations effectuées par fractographie semblent confirmer notre hypothèse, bien que dans ce cas, il soit difficile de repérer sur l'image la direction du champ de polarisation.

3-5-6 CONCLUSION

La polarisation modifie les configurations en domaines aussi bien à la surface des disques que sur les tranches ; nous pensons que les domaines à 90° les plus défavorablement orientés par rapport à la direction de polarisation basculent de manière à ce que la résultante de leurs vecteurs polaires se réoriente dans cette direction. Ceci semble être confirmé par l'examen des échantillons en fractographie. Il semble que le basculement des domaines à 90° entraîne une variation de volume des grains : cette variation peut provoquer l'apparition de fissures et même le décollement de certains grains.

CHAPITRE 4

ETUDE DU VIEILLISSEMENT

L'étude du vieillissement des céramiques peut être considéré sous deux aspects : le vieillissement spontané qui se produit après passage au point de Curie et le vieillissement après polarisation qui, du point de vue industriel présente un grand intérêt.

4-1 VIEILLISSEMENT SPONTANE APRES PASSAGE AU POINT DE CURIE.

4-1-1 MODE OPERATOIRE.

Nous avons choisi deux compositions : une PZT 52-48, et une de composition modifiée au Fer-Antimoine; les essais ont été effectués au cours d'une période allant jusqu'à six mois.

Nous avons préparé une série d'échantillons de forme parallélépipédique de 10 mm de côté et de 1 mm d'épaisseur, soigneusement polis; nous les avons portés à 500°C (nettement au dessus du point de Curie) dans un four et maintenus à cette température pendant vingt minutes. Nous les avons ensuite retirés et laissés refroidir jusqu'à la température ambiante, puis attaqués à des temps différents comptés à partir de l'instant où ils étaient sortis du four. Nous avons admis que la température à la sortie du four correspondait approximativement à la température du point de Curie.

Après attaque, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage, dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre 2, c'est-à-dire en observant directement les surfaces, sans métallisation.

4-1-2 RESULTATS.

A - Cas de la céramique PZT Fe-Sb.

L'évolution de la structure en domaines en fonction du temps est montrée sur les micrographies 55 à 60 de la planche 15.

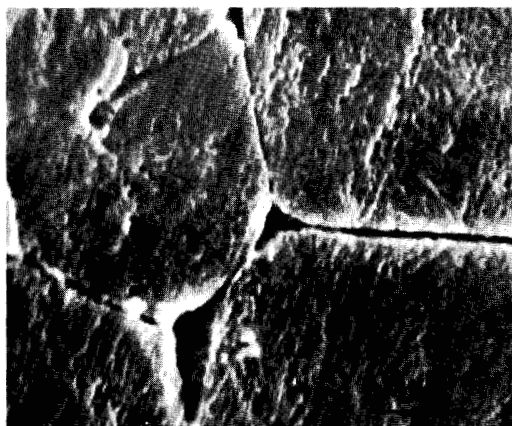
Au bout de 5 minutes, il est pratiquement impossible de distinguer une configuration avec des domaines dans les grains (Mi.55). La surface paraît poreuse, conséquence d'une attaque thermique faible (une attaque thermique est réalisée en portant quelques instants l'échantillon à haute température : 1200° par exemple).

Il faut attendre 30 minutes environ pour voir apparaître des fines bandes à l'intérieur des grains, révélées par attaque chimique, correspondant à des domaines à 90° (Mi.56). Au fur et à mesure que le temps s'écoule, la surface se couvre de plus en plus rapidement de domaines; l'apparition des domaines se produit aussi bien à l'intérieur qu'à la périphérie du grain.

Au bout de 100 minutes, on peut distinguer nettement des configurations de type "en chevrons" (Mi.57); cette configuration est d'ailleurs celle la plus fréquemment rencontrée dans la plupart des grains.

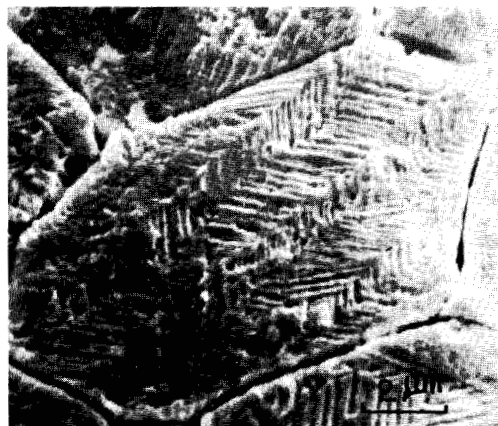
Après plusieurs heures de refroidissement, la structure semble à nouveau évoluer : des "plages" différemment attaquées par le réactif apparaissent au sein des configurations "en chevrons" (Mi.58); ces plages n'ont pas de forme géométrique précise et ont une taille plus importante que celle des domaines. Ce phénomène s'accroît au cours du temps : les observations effectuées six mois après passage au point de Curie, montrent que la plus grande partie de la surface des grains est occupée par ces plages, tantôt en creux,

PZT Fe-Sb



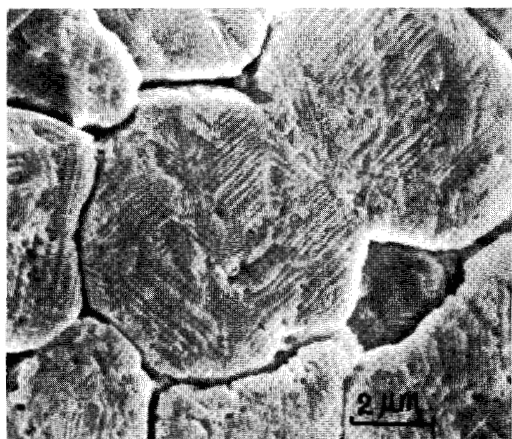
Mi.55

5 mn



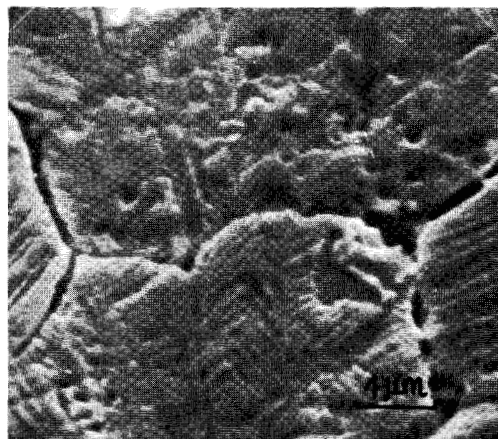
Mi.56

30 mn



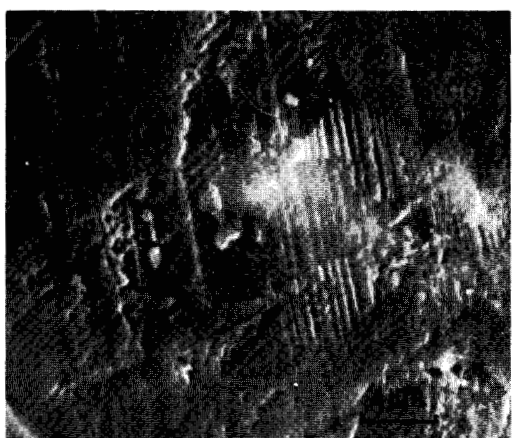
Mi.57

100 mn



Mi.58

1000 mn



Mi.59

10000 mn



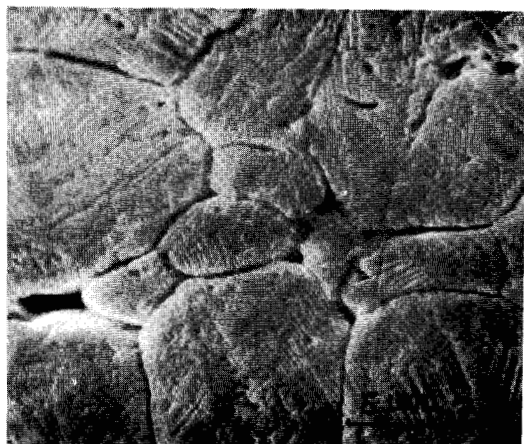
Mi.60

6 mois

Structures obtenues après passage au point de Curie

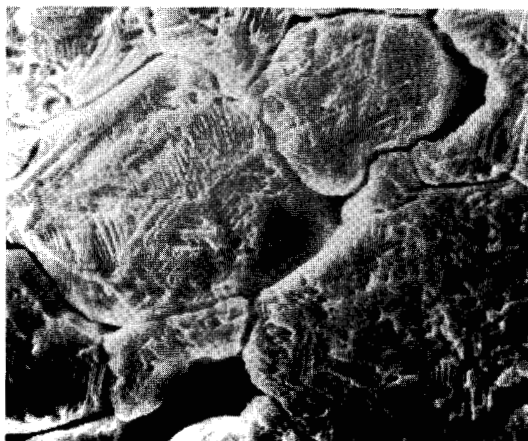
Images d'électrons secondaires

$V_a = 20 \text{ kV}$



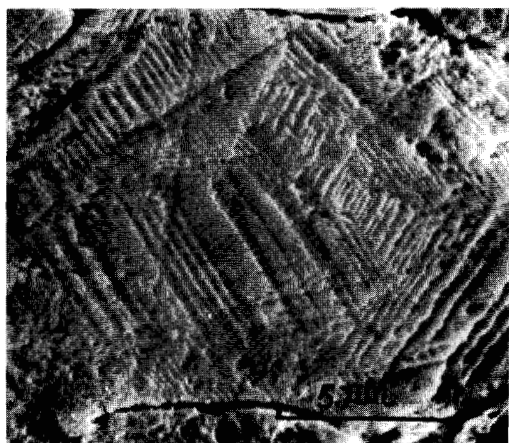
Mi.61

10 s



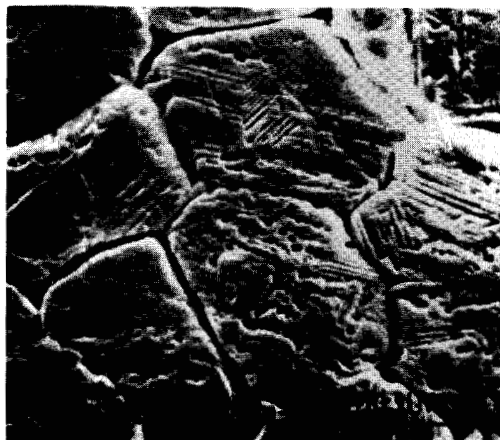
Mi.62

30 s



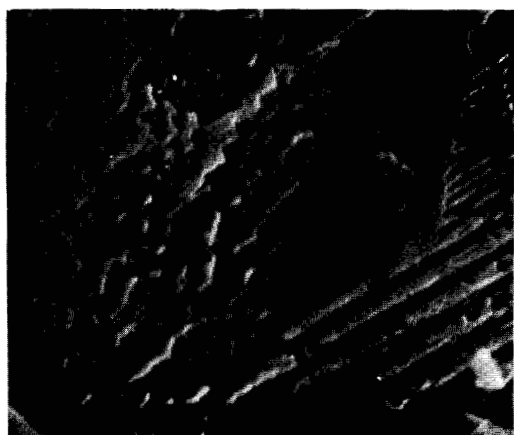
Mi.63

10 mn



Mi.64

1000 mn



Mi.65

10000 mn



Mi.66

6 mois



Structures obtenues après passage au point de Curie

Images d'électrons secondaires $V_a = 20 \text{ kV}$

tantôt en relief. Cette configuration est à rapprocher de celle observée sur nos matériaux "vieillis" définis au paragraphe 3-1. Notons par endroits, des restes de dispositions alignées de domaines; nous n'avons plus observé de modification sensible de la structure au delà de 6 mois.

B - Cas de la céramique PZT 52-48.

La même étude conduite sur les céramiques de composition non modifiée n'a pas donné tout à fait les mêmes résultats, en ce qui concerne les faibles valeurs des temps de vieillissement.

Ainsi, nous avons observé dans la presque totalité des grains des domaines, disposés "en chevrons", au bout de 5 minutes de refroidissement. Dès lors, il paraissait indiqué d'effectuer des études pour des temps plus courts, aussi avons nous modifié notre mode opératoire : afin de figer la structure en surface, nous avons "trempé" les échantillons dans l'eau froide, à la température ambiante, puis attaqué immédiatement par le réactif. Nous avons pu ainsi observer les surfaces après 10 secondes de refroidissement; or, les essais répétés sur de nombreux échantillons ont conduit au même résultat : les domaines sont apparents dans la plupart des grains, (Mi.61, planche 16). Il semble que la quantité des domaines apparents augmente avec le temps (Mi.62 et 63).

Comme dans le cas des céramiques PZT-Fe/Sb, les "plages" apparaissent au bout de quelques heures (Mi.64,65). Après 6 mois, la configuration est stable et correspond à celle du matériau "vieilli".

4-2 VIEILLISSEMENT APRES POLARISATION.

4-2-1 MODE OPERATOIRE.

Comme pour l'étude du vieillissement spontané après passage au point de Curie, nous avons préparé une série de disques pour chaque nuance étudiée. Tous les échantillons ont été polarisés dans les mêmes conditions (Sous un champ continu de 4 kV/mm, pendant trois heures) puis attaqués uniformément, au bout de temps différents allant de 1 minute à 6 mois.

Après attaque, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage, directement, sans métallisation. Dans certains cas, afin de préciser la structure, les échantillons ont été fracturés suivant un diamètre et polis, puis attaqués.

4-2-2 INFLUENCE DU TEMPS SUR LES CONFIGURATIONS EN DOMAINES A LA SURFACE DES DISQUES, PERPENDICULAIRE AU CHAMP.

Les micrographies des planches 17 à 23 résument l'évolution des configurations en domaines, dans un plan perpendiculaire au champ de polarisation, pour les périodes suivantes :

- 1, 10, 100, 1000 minutes
- 10, 100 jours et 6 mois.

Les temps ont été comptés à partir du moment où la polarisation a été coupée.

Cas de la céramique PZT 52-48.

Il faut noter pour ces matériaux la difficulté rencontrée lors de la polarisation des pastilles; nous avons souvent recommencé les essais car il s'établissait dès l'application du champ électrique un court-circuit qui détériorait la structure et rendait

impossible toute manipulation ultérieure. Comme nous l'avons déjà constaté, cette composition se fritte mal; la céramique est très poreuse et nous avons observé des hétérogénéités importantes. D'ailleurs, nous n'avons pratiquement pas pu effectuer de mesures sérieuses des caractéristiques; seuls les changements de structures en domaines ont pu être visualisés sur les rares échantillons ayant subi la polarisation.

Nous n'avons ainsi trouvé aucun changement notable dans la configuration jusqu'à 100 minutes après suppression du champ (Mi.67,71,75) : la surface des grains est uniformément attaquée, ce qui confirme que la polarisation a bien été effective, représentant un même état de charges dans ce plan. A 1000 minutes, on voit apparaître un micro-relief constitué par de petites parties du grain non attaquées (Mi.79) ceci dans la grande majorité des grains.

Au bout de 10 jours, des lignes sont visibles dans quelques grains (Mi.83); elles occupent la quasi totalité de la surface des pastilles après un mois.

Enfin, pour des temps supérieurs à 100 jours, il n'y a plus guère de changement important, si ce n'est l'apparition dans quelques grains, des configurations en chevrons et même de parois à 180° (Mi.87,91).

Cas de la céramique PZT - Fe-Sb.

Contrairement au matériau précédent, la polarisation des pastilles de cette composition n'a posé aucun problème.

D'une manière générale, nous n'avons pas observé d'évolution caractéristique de la structure par rapport à celle des matériaux "fraichement" polarisés (Mi.68,72,76,80,84,88 et 92). Cependant, nous avons quand même noté une plus grande densité de

petites plages en relief pour des périodes longues de vieillissement (3 et 6 mois). Il semble donc que le nombre peu élevé de ces figures non attaquées, consécutifs à l'apparition de charges de nature opposée à la surface, est l'indice d'un faible vieillissement après polarisation.

Cas de la céramique PZT 52-48 2Nb.

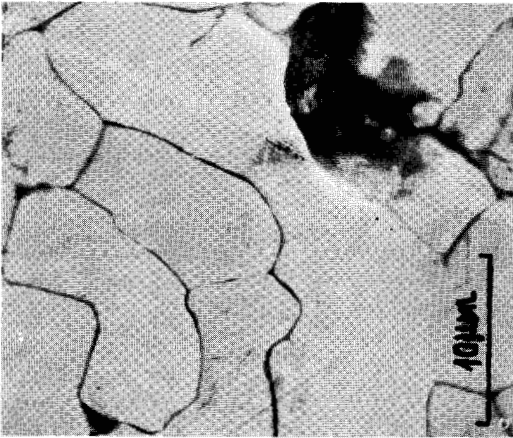
Dans ce cas encore, la polarisation de ces matériaux n'a pas posé de problème, bien que nous ayons noté de fortes différences de taille de grains.

La structure évolue au cours du temps, mais d'une façon moins significative que dans les céramiques PZT 52-48; les figures d'attaque sont visibles dans quelques grains au bout de 100 minutes, pour atteindre la majorité des grains au bout de 1000 minutes (Mi.69,73,77,81). Après un jour de vieillissement, il semble que la structure n'évolue plus aussi rapidement : la proportion de figures en relief s'accroît d'environ 10% sur un intervalle de 1 à 100 jours (Mi.89 et 93). Néanmoins, au bout de 6 mois, nous avons pu observer dans quelques grains une tendance à l'organisation sous forme d'alignement, des surfaces attaquées (Mi.93, planche 23).

Cas de la céramique PZT 52-48 Mn.

Pour ces matériaux, la seule difficulté a été rencontrée lors de la mise en forme des pastilles; de nombreuses pastilles se sont rompues, et nous n'avons pu effectuer tous les essais souhaités. Cependant il faut noter que la polarisation semble avoir un effet plus prononcé sur la structure non pas en domaines comme nous le verrons plus loin, mais plutôt sur celle des grains : nous avons noté de nombreux décollements créant un relief de grains, comme celui déjà signalé dans le chapitre 3, et par endroits, la surface du grain est détériorée.

1 minute

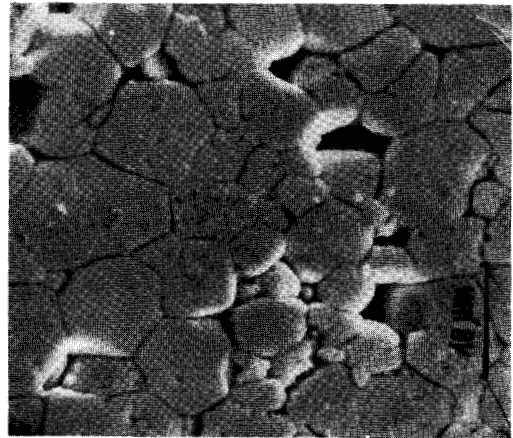


Mi.67

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

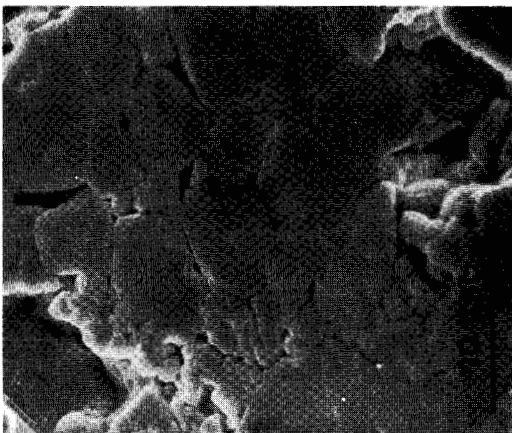


Mi.68

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

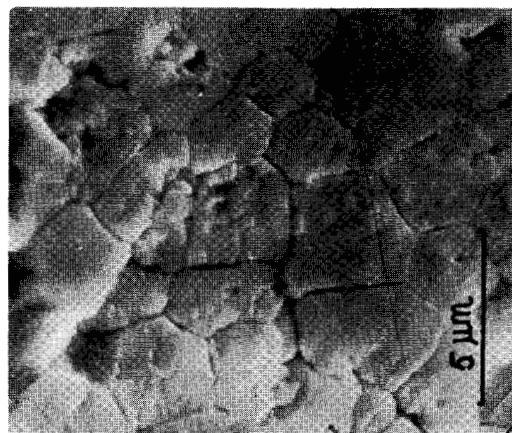


Mi.69

PZT 52-48 2Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.70

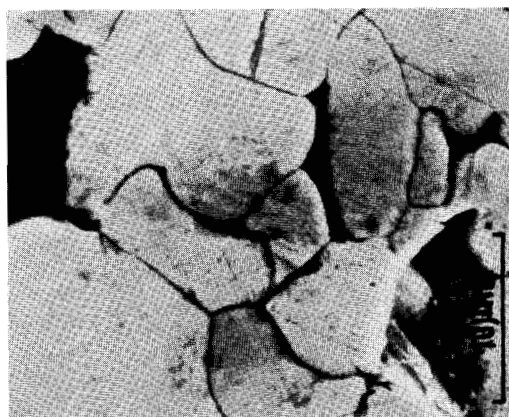
PZT 52-48 Mn

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



10 minutes

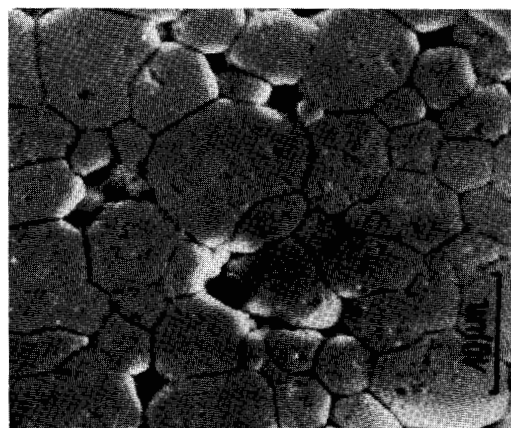


Mi.71

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.72

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

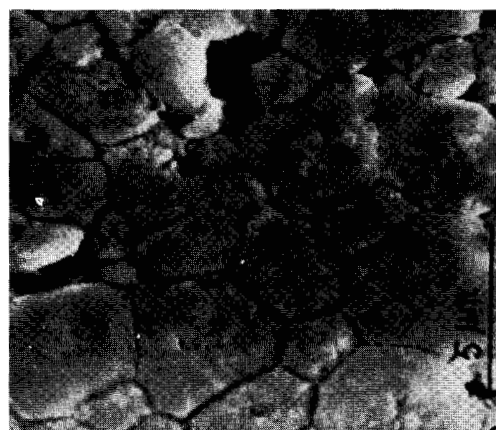


Mi.73

PZT 52-48 2Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.74

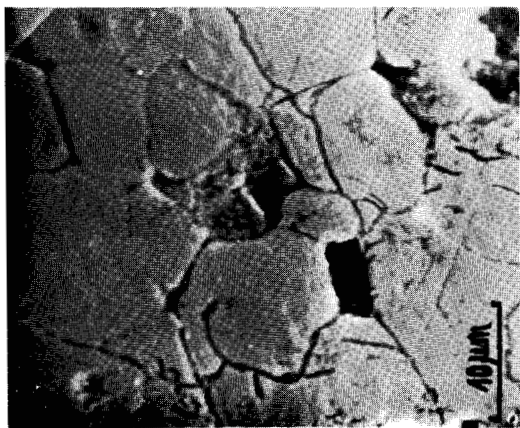
PZT 52-48 Mn

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



100 minutes

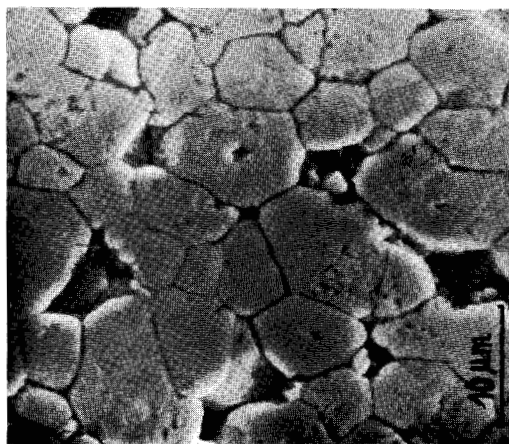


Mi.75

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

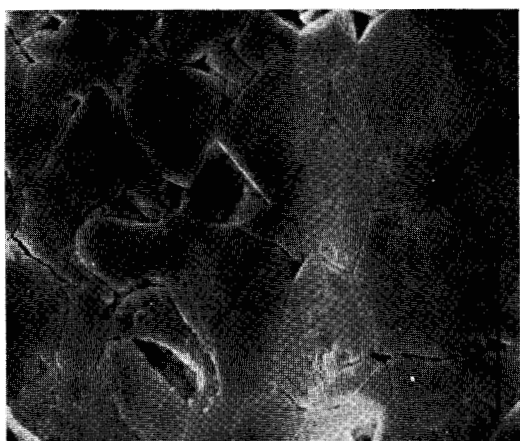


Mi.76

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

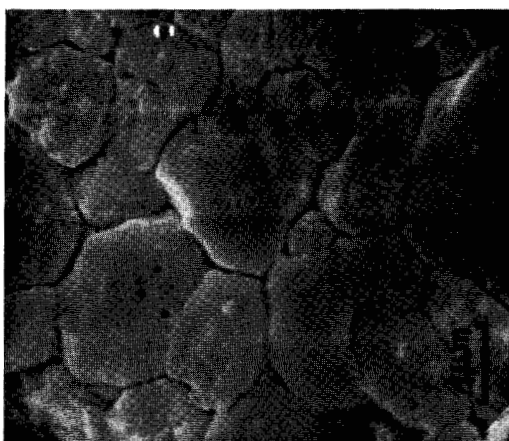


Mi.77

PZT 52-48 2 Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.78

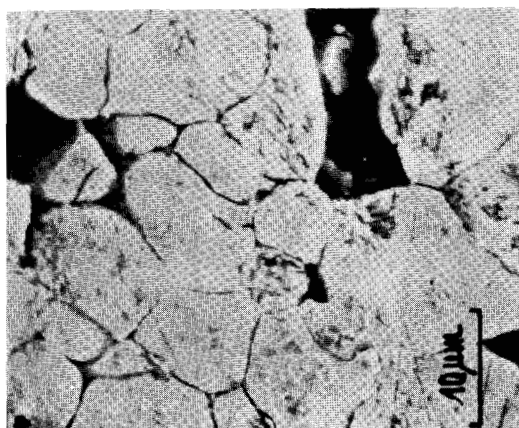
PZT 52-48 Mn

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

BUS
L.I.L.E.

1000 minutes

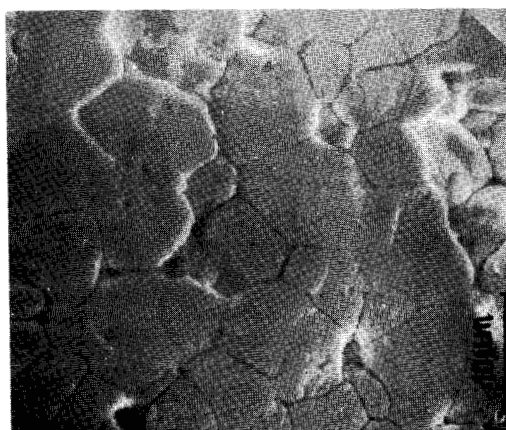


Mi.79

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV

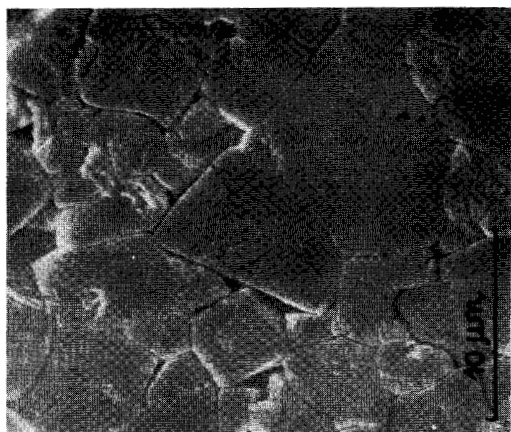


Mi.80

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV

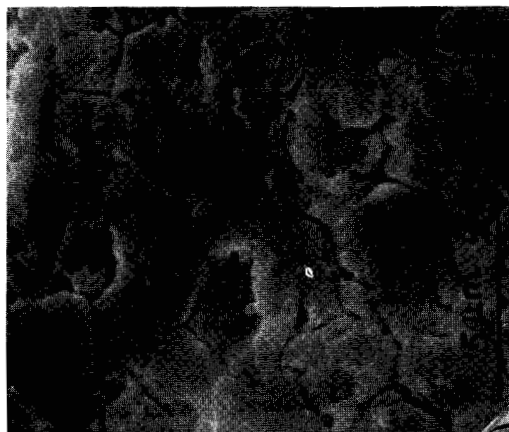


Mi.81

PZT 52-48 2 Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



Mi.82

PZT 52-48 Mn polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



10 jours

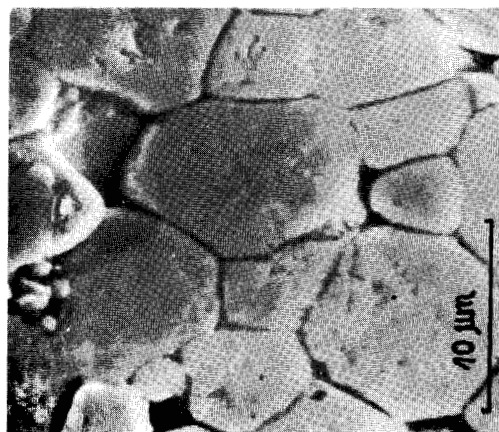


Mi.83

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

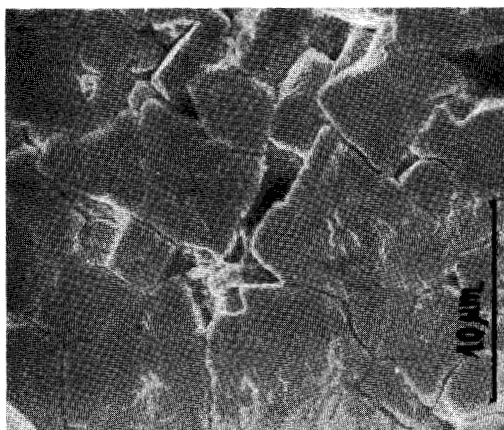


Mi.84

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

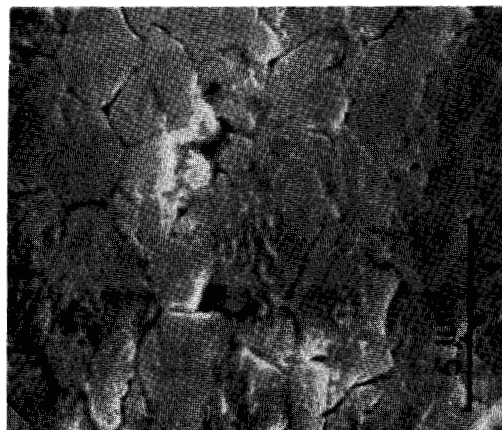


Mi.85

PZT 52-48 2 Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.86

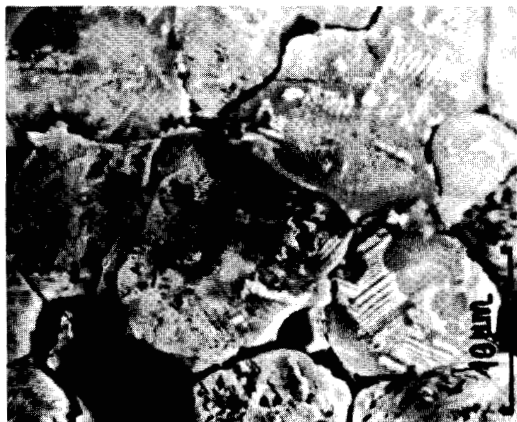
PZT 52-48 Mn

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



100 jours

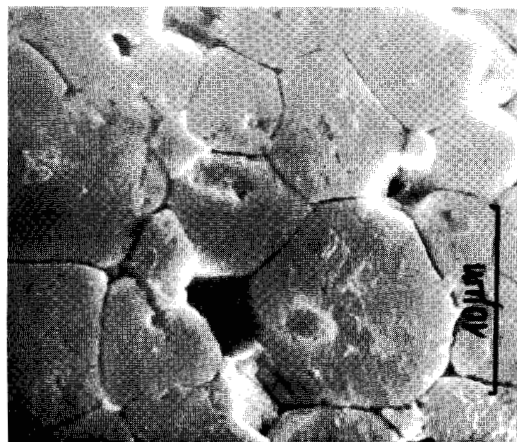


Mi.87

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV

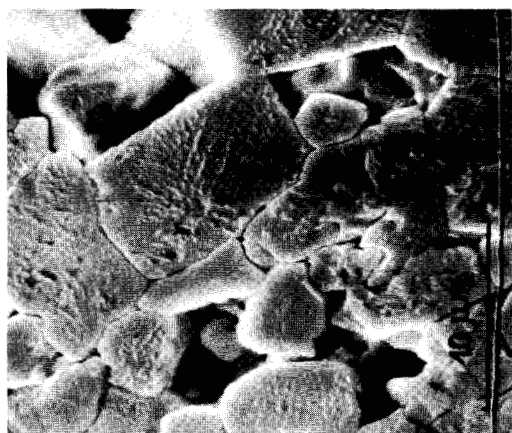


Mi.88

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV

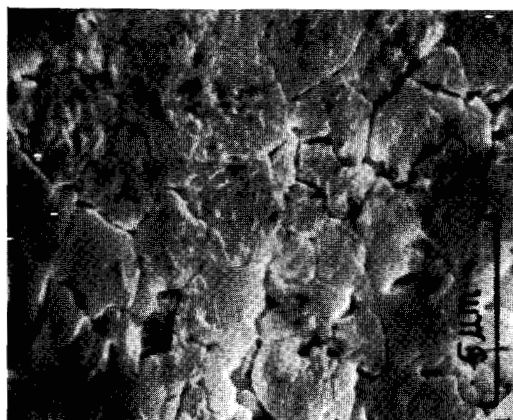


Mi.89

PZT 52-48 2 Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV



Mi.90

PZT 52-48 Mn polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15$ kV

6 mois



Mi.91

PZT 52-48 polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

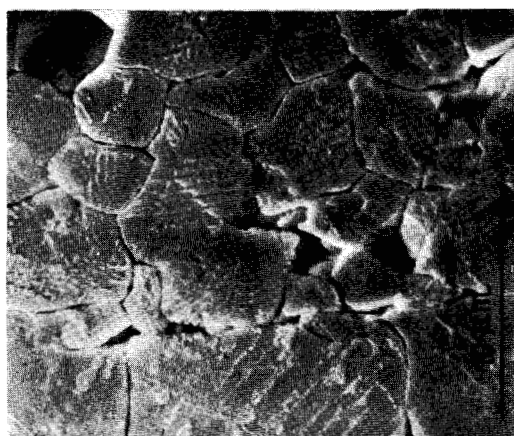


Mi.92

PZT Fe-Sb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

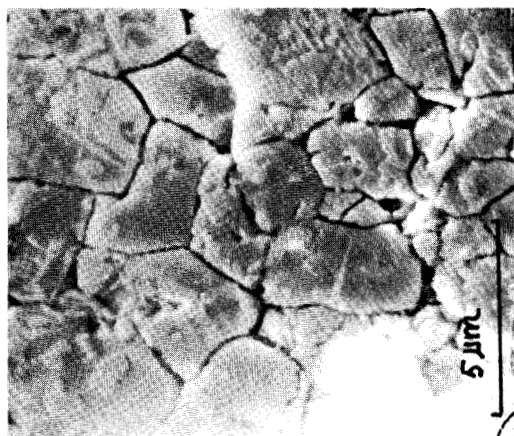


Mi.93

PZT 52-48 2 Nb polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$



Mi.94

PZT 52-48 Mn polarisée

Image d'électrons secondaires

$V_a = 15 \text{ kV}$

BIIS
LILLE

L'évolution de la structure en domaines est comparable à celle des matériaux précédents (PZT 52-48 2 Nb) (Mi.70,74,78, 82,86,90,94). Au bout de 10 jours de vieillissement, la proportion de figures d'attaque à la surface est semblable à celle des céramiques PZT 52-48 2Nb, considérées au même temps de vieillissement. La forme et les dimensions des figures sont analogues; cependant, il semble que la structure de la céramique PZT 52-48 Mn soit plus évoluée au bout de 6 mois que celle des céramiques PZT 52-48 2Nb. Sur la micrographie Mi.94, nous pouvons observer de nombreux grains fracturés et fissurés, alors que ce phénomène est moins apparent pour les céramiques de composition différente.

Remarque : toutes les observations que nous venons de décrire ont été effectuées sur les surfaces perpendiculaires au champ électrique; en ce qui concerne les faces parallèles à la polarisation, nous n'avons guère trouvé de changement : l'orientation résultant de la polarisation subsiste même pour des périodes longues (6 mois et plus).

4-2-3 INFLUENCE DU TEMPS SUR LES CARACTERISTIQUES.

L'évolution dans le temps des caractéristiques diélectriques et piézoélectriques pour chaque composition a été réalisée au Laboratoire Central de Recherches de la Société THOMSON-CSF. Le contrôle des mesures a été poursuivi pendant une durée supérieure à six mois.

Qualitativement l'évolution des caractéristiques peut se résumer de la manière suivante :

- La fréquence de résonance piézoélectrique mesurée sur un disque (mode radial), augmente avec le temps. Ceci est montré par les courbes des figures 26,27,28 et 29. (Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe précédent, il n'a pas été possible d'obtenir des mesures correctes avec les céramiques PZT 52-48).

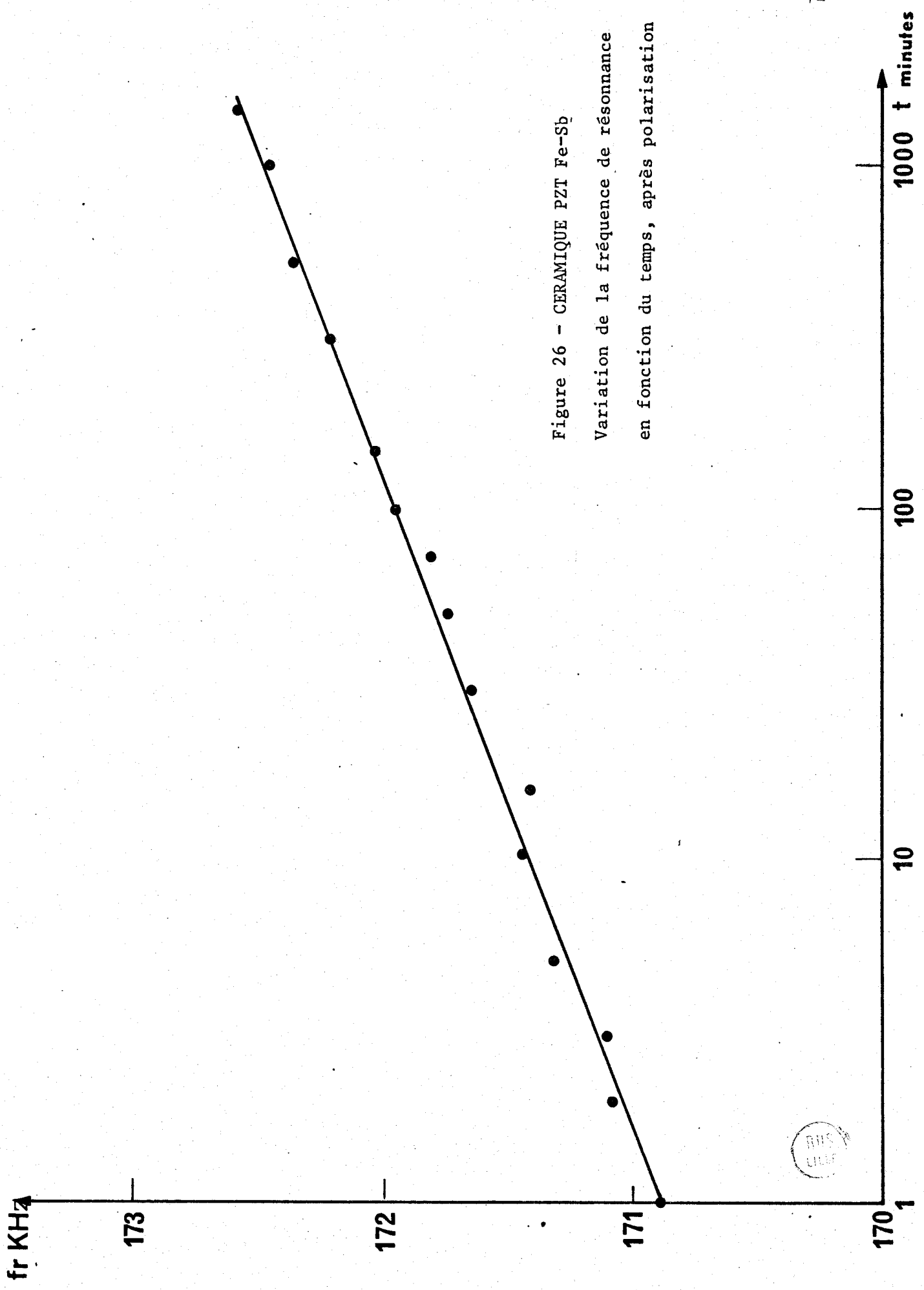


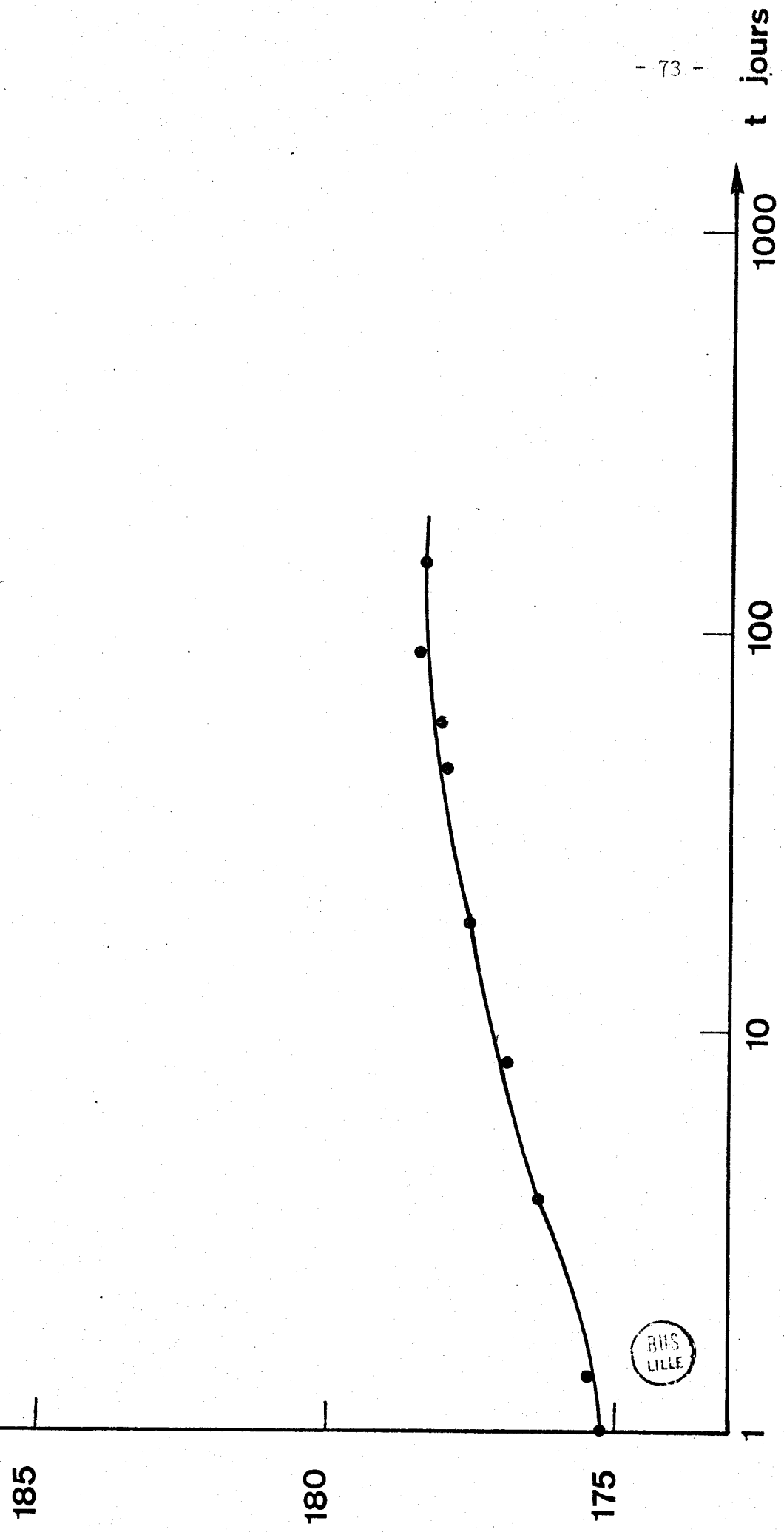
Figure 26 - CERAMIQUE PZT Fe-Sb
Variation de la fréquence de résonance
en fonction du temps, après polarisation



fr KHz

Figure 27 - CERAMIQUE PZT Fe-Sb

Variation de la fréquence de résonance en fonction
du temps après polarisation

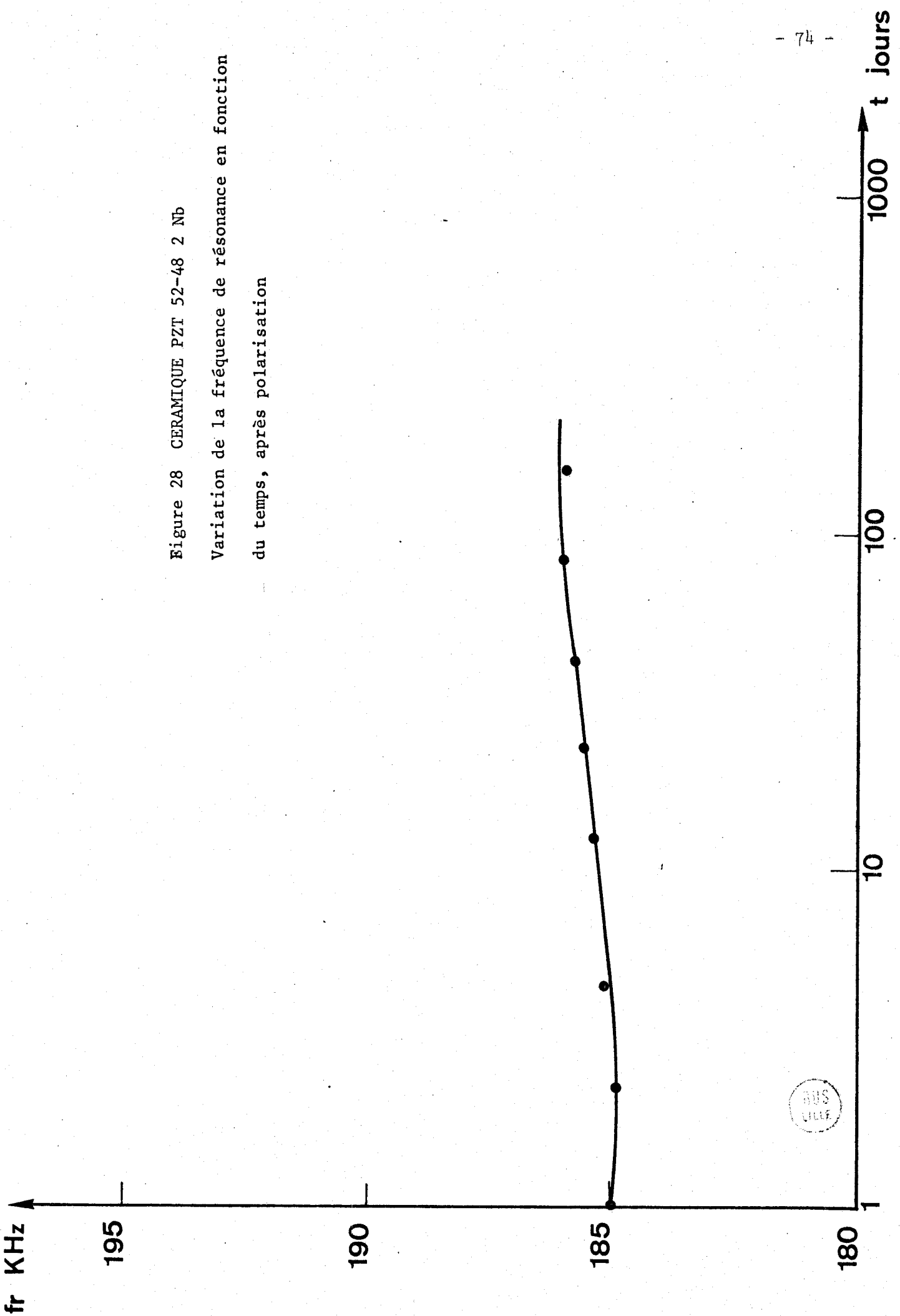


BHS
LILLE

t jours

Figure 28 CERAMIQUE PZT 52-48 2 Nb

Variation de la fréquence de résonance en fonction
du temps, après polarisation



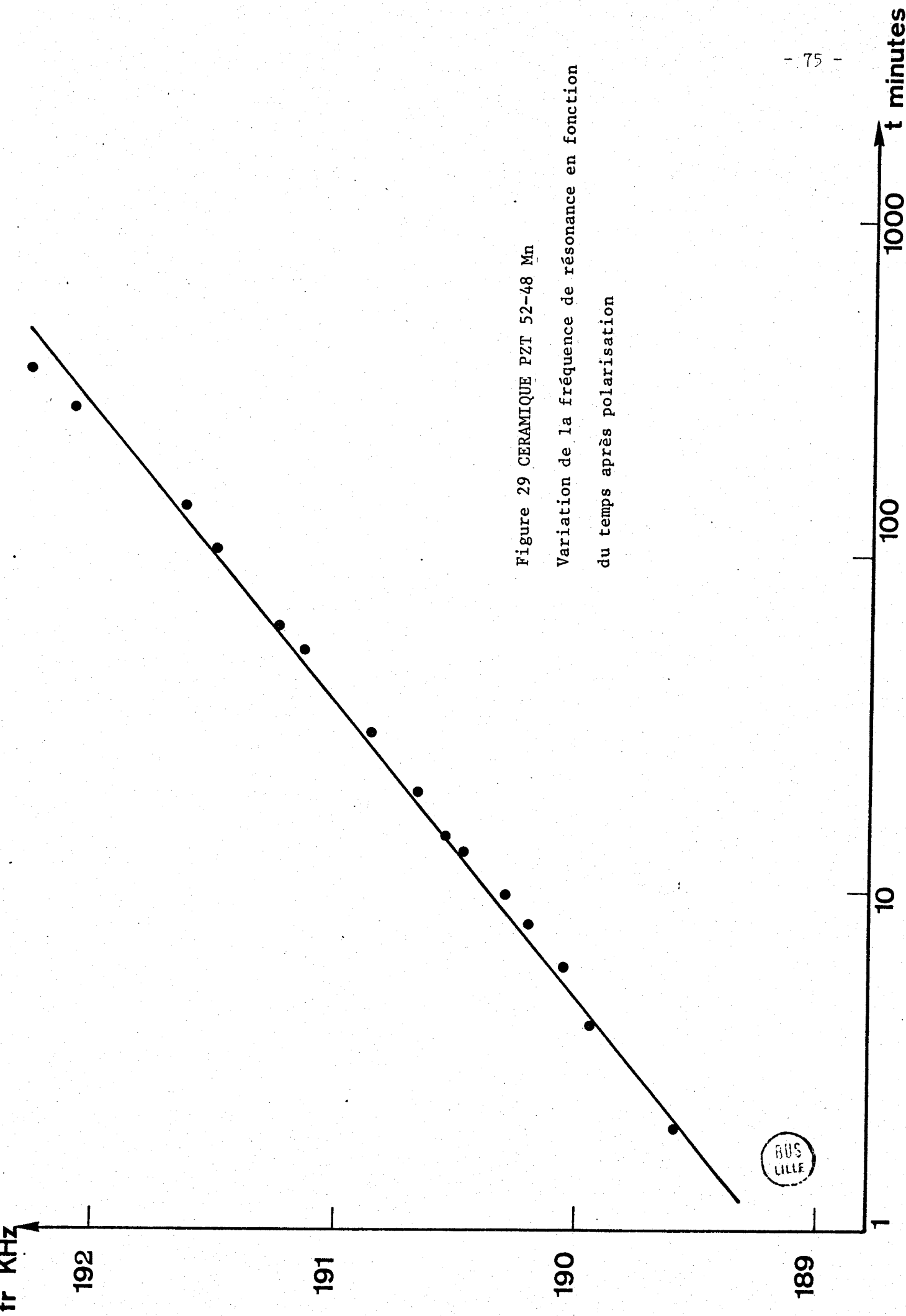


Figure 29 CERAMIQUE PZT 52-48 Mn
Variation de la fréquence de résonance en fonction
du temps après polarisation



- Le coefficient de couplage, la constante diélectrique et les pertes diélectriques diminuent : la courbe de la figure 30 montre l'évolution de la tangente delta avec le temps, pour les céramiques PZT 52-48 2Nb; la courbe de la figure 31 montre l'évolution de la capacité pour ce même matériau pour une courte période, de 10 à 10^3 minutes.

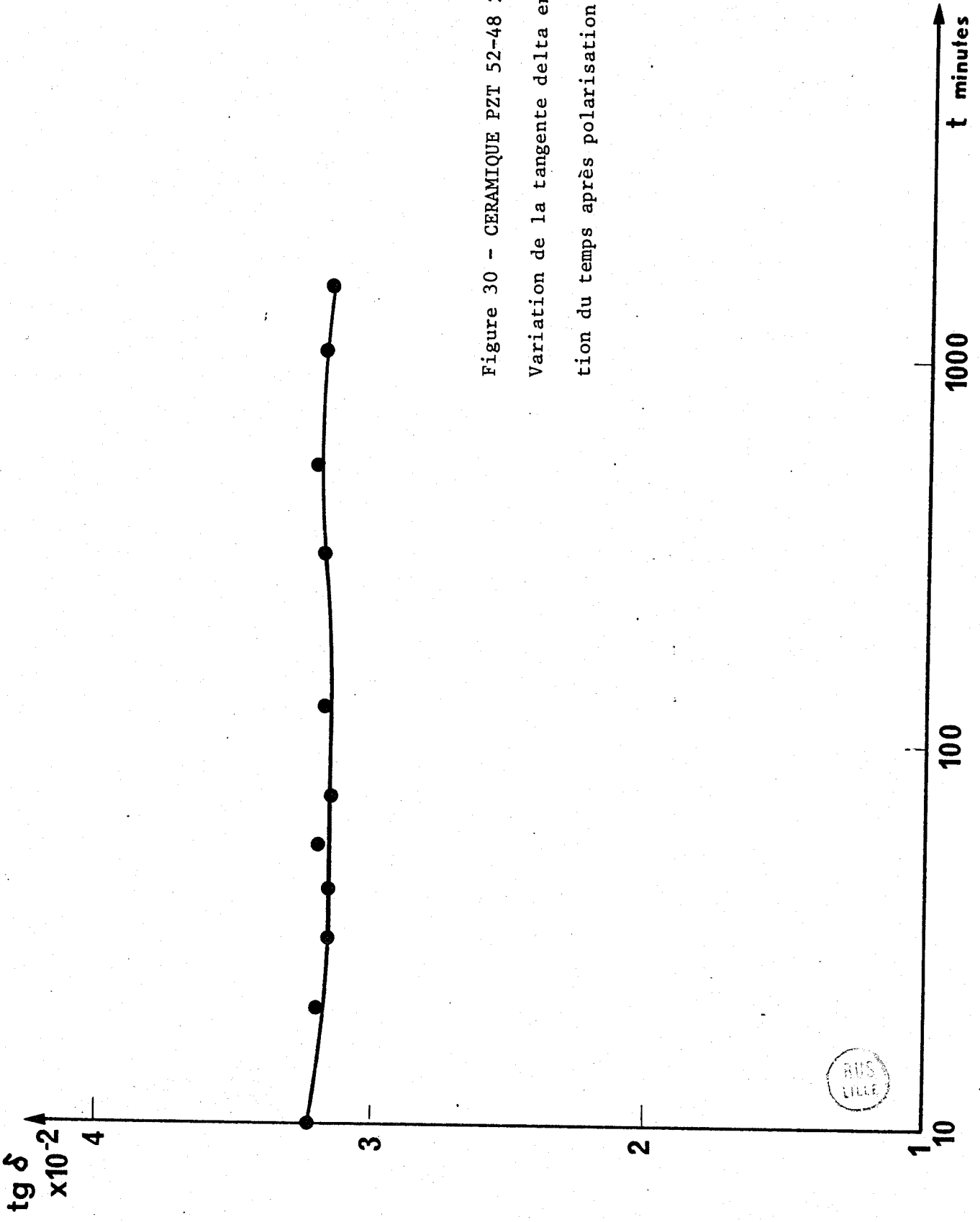
Remarques.

- nous avons vérifié que la température n'influe pas beaucoup sur les résultats au moins jusqu'à une centaine de degrés.

- La durée de la polarisation est sans influence sur l'évolution des caractéristiques au delà de 2 heures de maintien en tension.

- Le maintien à la résonance mécanique du matériau ne perturbe pas sensiblement le vieillissement

Figure 30 - CERAMIQUE PZT 52-48 2 Nb
Variation de la tangente delta en fonction du temps après polarisation



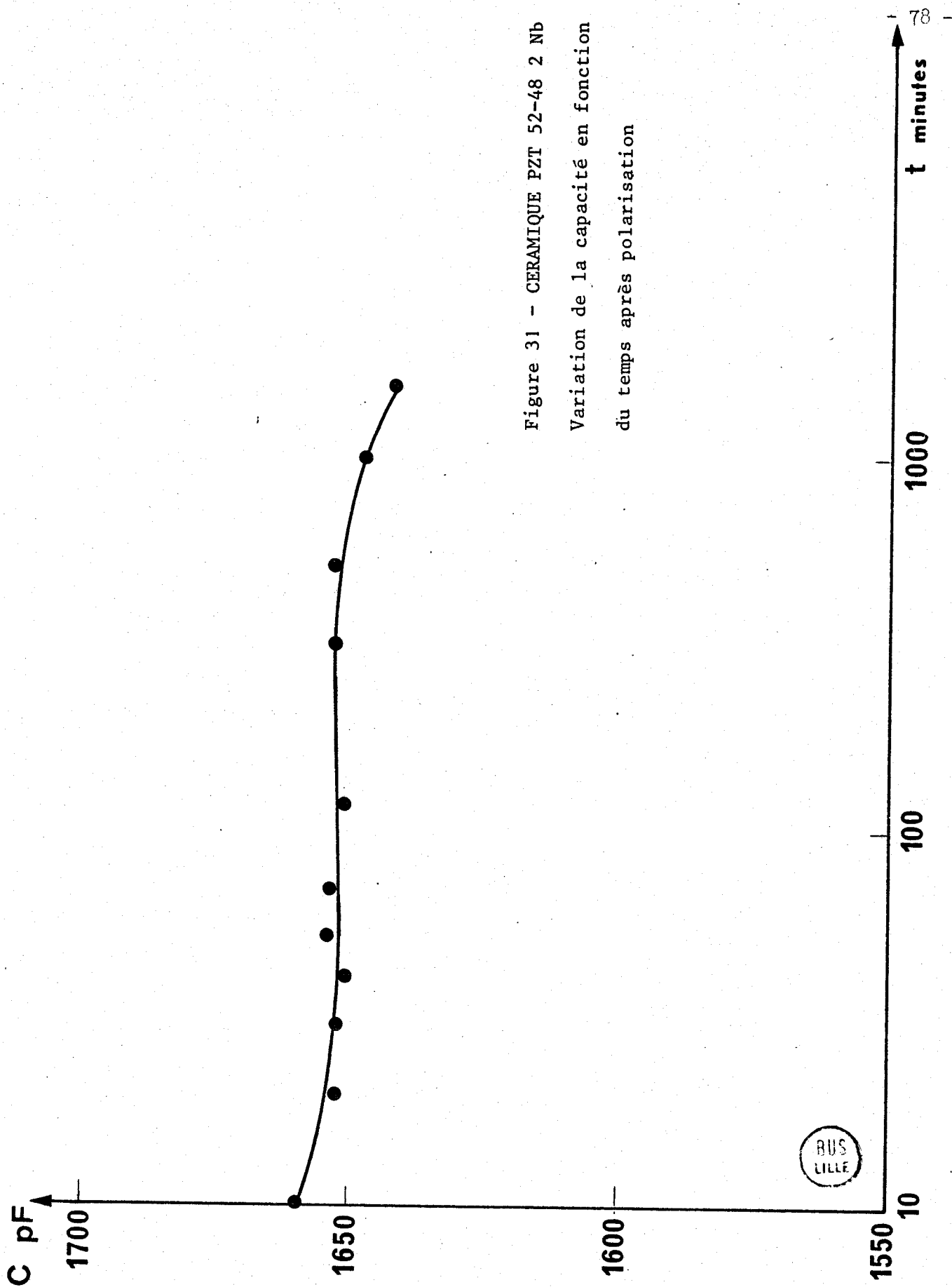


Figure 31 - CERAMIQUE PZT 52-48 2 Nb
 Variation de la capacité en fonction
 du temps après polarisation

BUS
LILLE

4 - 3 INTERPRETATION DES RESULTATS

Il apparaît, d'après les observations effectuées sur les échantillons au cours du temps, un changement dans la configuration en domaines. L'évolution de la structure n'est pas la même quand il s'agit du vieillissement après passage au point de Curie et du vieillissement après polarisation ; aussi nous distinguons les deux cas.

4-3-1 VIEILLISSEMENT APRES PASSAGE AU POINT DE CURIE

Il semble, d'après les micrographies des planches 15 et 16 que les modifications de structure, à température ambiante, sont sensibles au cours des six mois qui suivent le passage au point de Curie.

Nous pouvons dégager plusieurs périodes dans le vieillissement, à la fois pour les deux compositions étudiées :

- période d' "incubation"

Au départ, juste après passage au point de Curie, la structure est assez confuse, sans configuration en domaines apparente : nous appelons cette période, "période d'incubation" des domaines. Cette période varie selon les compositions puisqu'elle semble très courte (moins de quelques secondes) pour la céramique P.Z.T 52-48 et plus longue (quelques minutes) pour la céramique P.Z.T. Fe-Sb.

- période de formation de domaines

Au delà de cette période, la structure en domaines apparaît à la surface des grains, en fines bandes, régulières, croissant à l'intérieur du grain et ne s'arrêtant qu'à l'encontre d'autres domaines. D'après les figures formées, il semble, dans le cas des céramiques étudiées, que ce soient des domaines à 90°, formant des configu-

rations "en chevrons". Nous n'avons pu distinguer au cours de cette période des parois à 180° . Nous estimons cette période à environ 10^3 à 10^4 minutes.

- période de réarrangement des domaines

Au bout de quelques jours (période variable selon la composition) la structure évolue vers un état moins "ordonné" se traduisant sur les micrographies par l'apparition "de plages" ou figures d'attaque de forme irrégulière.

Si nous rapprochons ces résultats, de ceux concernant le titanate de baryum, nous pouvons dire qu'ils sont analogues, du moins pour les deux premières périodes. En effet IKEGAMI et UEDA (5) ont trouvé une période d'incubation de 10 minutes et des configurations du même type jusqu'à 10^3 et 10^4 minutes après passage au point de Curie. Par contre, ils n'ont plus observé de modification dans la structure au delà de cette période.

L'apparition des domaines à 90° implique une nucléation de ces domaines qui s'effectue pendant la période d'incubation. Cette nucléation ainsi que la croissance se poursuivant au cours du temps les auteurs ont émis certaines hypothèses pour expliquer leur origine ainsi que les faits observés : fragmentation de domaines déjà existants en domaines à 90° , selon IKEGAMI et UEDA et nucléation de nouveaux domaines aux parois de domaines à 90° selon BRADT et ANSELL (6).

Nous pensons dès que la céramique se refroidit à partir du passage au point de Curie qu'il se produit plus ou moins vite une nucléation de domaines pour la plupart à 90° pour nos matériaux ; cette nucléation doit se faire aux endroits de forte énergie, telles les dislocations, joints de grains, porosités, ou même des hétérogénéités de microstructure et inclusions. Les domaines croissent alors librement jusqu'à l'encounter d'autres domaines, formant ainsi des séries donnant des configurations plus ou moins complexes.

La formation de domaines, et l'augmentation du nombre de parois vont créer au cours du temps un état d'énergie de plus en plus faible, allant vers un état d'énergie minimal. La disposition régulière correspondant à "quelques séries" de domaines disposés "en chevrons" par exemple, doit faire place à une disposition moins régulière avec un nombre plus élevé de séries correspondant à un état d'énergie minimal. Ceci peut se faire par basculement ou par réarrangement de domaines ; le mouvement des parois s'effectuant à une vitesse plus faible, conduit à un état stable.

Notre hypothèse permet donc d'interpréter les changements de configuration, sans être en contradiction avec les hypothèses émises par les auteurs, mais elle présente l'avantage d'expliquer le comportement des matériaux pour des longues périodes de vieillissement.

4-3-2 VIEILLISSEMENT APRES POLARISATION

L'évolution dans les configurations en domaines, observée sur les micrographies des planches 17 à 23 apparaît moins significative que dans l'étude du vieillissement après passage au point de Curie. Elle n'est de plus observée qu'à la surface des disques polarisés, c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire à la polarisation ; nous n'avons pas trouvé de changement sur les tranches des disques, parallèles au champ de polarisation.

Ce changement ne semble pas se produire à la même vitesse pour toutes les compositions étudiées : les céramiques P.Z.T. Fe/Sb conservent plus longtemps leur configuration de départ.

Bien que nous ayons noté quelques différences d'un matériau à un autre, il semble que le changement de structure procède de la même manière : il apparaît en surface des figures de forme géométrique peu définie, correspondant à une attaque chimique différenciée de la

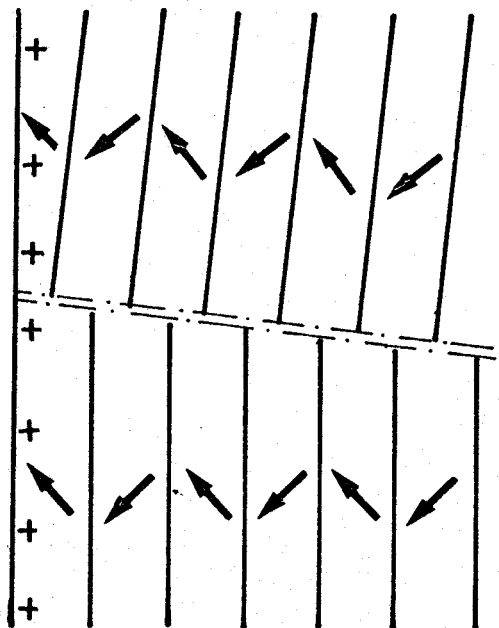
surface, donc subordonnée à l'apparition de charges de nature opposée à celle produite par la polarisation (positive ou négative selon le sens de la polarisation).

Nous pensons que ces charges proviennent de l'aboutissement à la section d'observation, de domaines de polarisation orientée différemment de celle des autres domaines. Ceci implique donc une nucléation de domaines au cours du vieillissement ; en effet, nous pensons qu'il se produit une nucléation plutôt qu'un basculement compte tenu de la taille et de la forme des figures apparentes à la surface. Un basculement d'un ou de plusieurs domaines entraînerait des modifications plus importantes de structure : nous observerions à la surface des figures plus géométriques, mais surtout de taille plus importante ; de plus, un basculement demande la mise en oeuvre d'énergies considérables peu probable après polarisation.

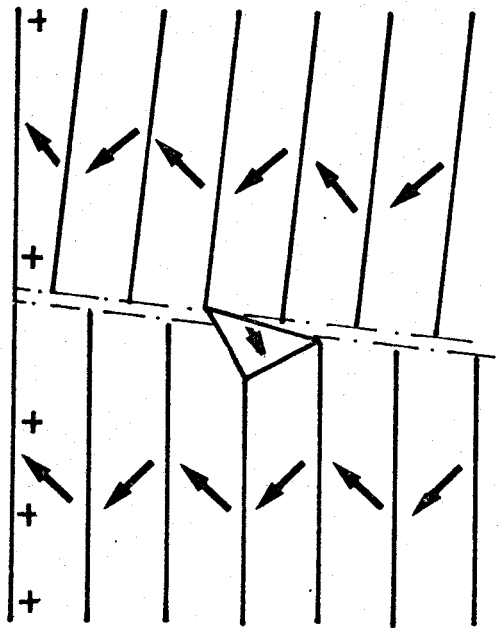
La nucléation de ces domaines doit obligatoirement se compléter par une croissance des domaines déjà bornés, comme dans le cas de la polarisation spontanée, ce qui peut expliquer l'apparition au bout d'une période plus ou moins longue selon les matériaux, de fines bandes à la surface de certains grains, correspondant à des domaines à 90° .

La figure 32 donne une interprétation schématique des phénomènes de nucléation et de croissance qui se produisent, d'après notre hypothèse, après polarisation, en fonction du temps. Elle montre la formation d'une série de domaines après polarisation. L'apparition, à la surface des disques, de charges de nature opposée va créer un relief après attaque chimique ; par contre, sur les tranches des disques, la série de domaines formés n'introduit pas de changement significatif des figures d'attaque.

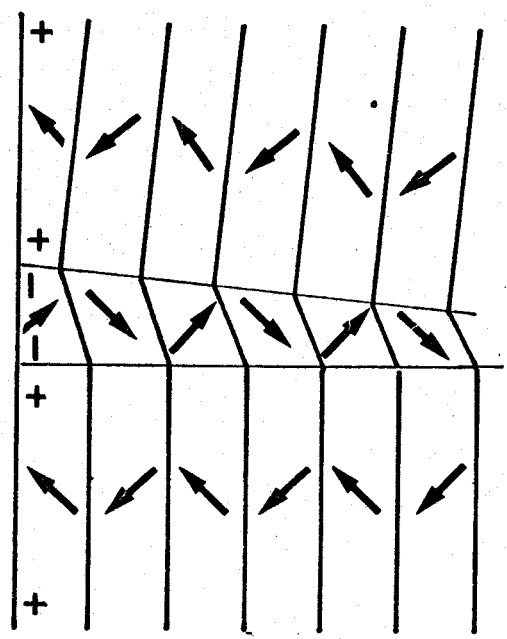
La naissance des domaines s'effectue plutôt à la jonction de deux séries de domaines existants qu'à l'intérieur des domaines eux-mêmes : ces jonctions, lieux de contraintes élevées, constituent des sites favora-



Etat "fraichement" polarisé



Nucléation de domaine



Formation d'une série de domaines

Figure 32 EVOLUTION DE LA STRUCTURE EN DOMAINES
APRES POLARISATION



bles à la nucléation.

Cette nucléation suivie de croissance des domaines va contribuer à relâcher les contraintes et les tensions créées au moment de la polarisation, car l'accroissement du nombre de parois est considéré comme un facteur de relâchement des contraintes vers un état d'équilibre plus stable.

L'examen des courbes de variation de la fréquence de résonance en fonction du temps montre que la loi logarithmique généralement citée par les auteurs n'est pas rigoureusement observée, selon que nous considérons les périodes courtes et longues.

En effet, pour les céramiques P.Z.T. Fe-Sb et P.Z.T. 52-48 Mn la fréquence de résonance suit bien une loi semi logarithmique en fonction du temps, pour une période allant de 1 à 10^3 minutes après suppression du champ électrique. Par contre, si nous considérons les variations pour des périodes plus longues, jusqu'à 200 jours, cette loi n'est plus vérifiée.

D'après les observations effectuées en microscopie, il nous paraît donc difficile de relier d'une manière simple l'évolution des configurations (dans le plan perpendiculaire au champ, par exemple) à la variation de la fréquence de résonance du matériau.

Une étude plus approfondie et quantitative doit être entreprise pour dégager une loi qui expliquerait l'évolution des configurations au cours du temps en relation avec les variations des caractéristiques.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons observé les domaines ferroélectriques dans les céramiques P.Z.T. à l'aide d'une technique mise au point au microscope électronique à balayage.

Les configurations en domaines se présentent généralement sous la forme de figures irrégulières que nous avons interprétées comme étant l'aboutissement à la surface d'observation, de domaines le plus souvent à 90° . L'examen des échantillons par fractographie a confirmé notre hypothèse.

L'influence de la polarisation a été montrée perpendiculairement et parallèlement au champ de polarisation, ainsi que par fractographie.

Les configurations prennent une direction nette après polarisation : nous avons interprété ces phénomènes par un basculement de séries de domaines à 90° . Cette hypothèse est confirmée par l'observation de fissures et de décollements de grains sous l'effet de la polarisation.

Enfin, nous avons étudié l'évolution des structures en domaines en fonction du temps :

- après passage au point de Curie
- après polarisation.

Dans le premier cas, nous avons pu mettre en évidence trois stades dans l'évolution des domaines. Par contre, nous n'avons plus observé de modifications sensibles dans la structure au delà d'une période de six mois après passage au point de Curie.

Dans le second cas, les changements sont moins importants même au bout de longues périodes après suppression du champ électrique.

Les compositions choisies ont permis de souligner l'influence des éléments, notamment sur la vitesse de vieillissement. Nous avons montré également les variations de certaines caractéristiques en fonction du temps, dont la fréquence de résonance. La loi logarithmique proposée pour expliquer le phénomène de vieillissement n'est pas rigoureusement vérifiée. Pour relier l'évolution des configurations en domaines aux variations des caractéristiques, il apparaît nécessaire d'entreprendre une étude plus approfondie qui doit faire intervenir un modèle d'interprétation plus complexe que ceux habituellement proposés dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MARKS B.H.
Electronics 21 (1948) 116
- (2) DEVONSHIRE A.F.
Phil. Mag. suppl. 3 (1954) 85-130
- (3) PLESSNER K.W.
Proc. Phys. Soc. (London) 69 B (1956) 1261-1268
- (4) STANKOWSKI J.
Bull. Soc. Amis. Sci. Letters Pozn 16 (1961) ser. B 27
- (5) IKEGAMI S., UEDA I.
J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 725-734
- (6) BRADT R.C., ANSELL G.S.
J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 192-199
- (7) BERLINCOURT D, HELMUT H., KRUEGER A.
J. Appl. Phys. 30 (1959) 1804-1810
- (8) DELAUNAY J., SMITH P.L.
Naval Research Laboratory Report 7172 (1970) 1-23
- (9) JAFFE B., COOK W.R., JAFFE H.
Piezoelectrics ceramics Academic Press New York (1971)

- (10) STRUPLER N.
Rev. Chimie Minérale t.3 (1966) 697-717
- (11) SAWAGUCHI R., MANIWA H., HOSCHINO S.
Phys. Rev. 83 (1951) 1078
- (12) SHIRANE G., SUZUKI K., TAKEDA A.
J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 12-18
- (13) SHIRANE G., SUZUKI K.
J. Phys. Soc. Japan 7 (1952) 333
- (14) MERZ W.J.
Phys. Rev. 88 (1952) 421
- (15) MERZ W.J.
J. Appl. Phys. 25 (1954) 1346
- (16) KULCSAR F.
J. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956) 13
- (17) COOK W.R. Jr
J. Amer. Ceram. Soc. 39 (1956) 17
- (18) TENNERY V.J., ANDERSON F.R.
J. Appl. Phys. 29 (1958) 755
- (19) GERSON R.
J. Appl. Phys. 31 (1960) 188
- (20) SAWWAGUCHI E.
J. Phys. Soc. Japan 8 (1953) 615

- (21) JAFFE B., ROTH R.S., MARZULLO S.
J. Appl. Phys. 25 (1954) 809
- (22) FORSBERGH P.W.
Phys. Rev. 76 (1949) 1187
- (23) MERZ J.
J. Appl. Phys. 27 (1956) 938
- (24) MC QUARRIE M.C., BUESSEM W.R.
Amer. Ceram. Soc. Bull. 34 (1955) 402
- (25) KULCSAR F.
J. Amer. Ceram. Soc. 42 (1959) 343
- (26) MERZ W.J.
Phys. Rev. 95 (1954) 690
- (27) HOOTON J.A., MERZ W.J.
Phys. Rev. 98 (1955) 409
- (28) LAMBERT M., QUITTET A. M., TAUPIN C., GUINIER A.
J. de PHYS. 25 (1964) 345
- (29) ENGLISH F.L.
J. of Appl. Phys. 39 (1968) 3231
- (30) MORLON B., COQUET E., DEVIN A.
C.R. Acad. Sc. Paris t. 270 (1970) 283
- (31) LE BIHAN R.
C.R. Acad. Sc. t. 270 (1970) 741
- (32) LE BIHAN R.
C.R. Acad. Sc. Paris t. 275 (1972) 29

- (33) TANAKA M., HONJO G.
J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 954
- (34) BRADT R.C., ANSELL G.S.
J. Appl. PHYS. 38 (1967) 5407
- (35) ROBINSON G.Y., WHITE R.M.
Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 320
- (36) MAUSSION M.
Thèse 3ème cycle Univ. Nantes (1971)
- (37) LE BIHAN R., MAUSSION M.
C.R. Acad. Sc. Paris t. 273 (1972) 1075
- (38) LE BIHAN R., MAUSSION M.
Rev. Phys. Appl. 9 (1974) 427
- (39) NELSON K.E., VATTER A.
Bull. Amer. Ceram. Soc. ; 40 (1957) 283