Le niobate de lithium à haute température pour les applications ultrasons

par

Hector DE CASTILLA

MÉMOIRE PAR ARTICLES PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAITRISE AVEC MÉMOIRE EN GENIE MECANIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 31 JANVIER 2017

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Hector de Castilla, 2017

Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Ricardo Zednik, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Pierre Bélanger, codirecteur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Sophie Lerouge, présidente du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Jérémie Voix, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 26 JANVIER 2017

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Ce mémoire a été pour moi une expérience enrichissante et formatrice. C'est pourquoi je souhaiterais remercier toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation. Je remercie en premier lieu mon directeur de recherche Ricardo Zednik et mon codirecteur Pierre Bélanger qui m'ont proposé ce sujet très intéressant au croisement de plusieurs domaines de recherche et qui m'ont apporté leur soutien moral, logistique et financier pour mener à bien ce mémoire. Par ailleurs, je souhaiterais remercier Nicolas Tremblay, Victor Cerda-Carvajal et Guillaume Boivin pour leur aide, tant sur le plan humain que technique. Merci également à tous les étudiants de mes directeurs et de la chaire T3E qui ont permis de créer une dynamique de groupe propice à l'entraide et à la bonne humeur. Je souhaite également remercier les techniciens et ingénieurs qui ont fourni une aide matérielle et un savoir-faire précieux pour réaliser le banc d'essai. Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide au cours de ce mémoire et avec qui j'ai pu partager cette expérience.

LE NIOBATE DE LITHIUM À HAUTE TEMPÉRATURE POUR LES APPLICATIONS ULTRASONS

Hector DE CASTILLA

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail de maîtrise en sciences appliquées est de trouver puis étudier un matériau piézoélectrique qui est potentiellement utilisable dans les transducteurs ultrasons à haute température. En effet, ces derniers sont actuellement limités à des températures de fonctionnement en dessous de 300°C à cause de l'élément piézoélectrique qui les compose. Palier à cette limitation permettrait des contrôles non destructifs par ultrasons à haute température. Avec de bonnes propriétés électromécaniques et une température de Curie élevée (1200°C), le niobate de lithium ($LiNbO_3$) est un bon candidat. Mais certaines études affirment que des processus chimiques tels que l'apparition de conductivité ionique ou l'émergence d'une nouvelle phase ne permettent pas son utilisation dans les transducteurs ultrasons au-dessus de 600°C. Cependant, d'autres études plus récentes ont montré qu'il pouvait générer des ultrasons jusqu'à 1000°C et qu'aucune conductivité n'était visible. Une hypothèse a donc émergé : une conductivité ionique est présente dans le niobate de lithium à haute température (>500°C) mais elle n'affecte que faiblement ses propriétés à hautes fréquences (>100 kHz). Une caractérisation du niobate de lithium à haute température est donc nécessaire afin de vérifier cette hypothèse. Pour cela, la méthode par résonance a été employée. Elle permet une caractérisation de la plupart des coefficients électromécaniques avec une simple spectroscopie d'impédance électrochimique et un modèle reliant de façon explicite les propriétés au spectre d'impédance. Il s'agit de trouver les coefficients du modèle permettant de superposer au mieux le modèle avec les mesures expérimentales. Un banc expérimental a été réalisé permettant de contrôler la température des échantillons et de mesurer leur impédance électrochimique. Malheureusement, les modèles actuellement utilisés pour la méthode par résonance sont imprécis en présence de couplages entre les modes de vibration. Cela implique de posséder plusieurs échantillons de différentes formes afin d'isoler chaque mode principal de vibration. De plus, ces modèles ne prennent pas bien en compte les harmoniques et modes en cisaillement. C'est pourquoi un nouveau modèle analytique couvrant tout le spectre fréquentiel a été développé afin de prédire les résonances en cisaillement, les harmoniques et les couplages entre les modes. Néanmoins, certains modes de résonances et certains couplages ne sont toujours pas modélisés. La caractérisation d'échantillons carrés a pu être menée jusqu'à 750°C. Les résultats confirment le caractère prometteur du niobate de lithium. Les coefficients piézoélectriques sont stables en fonction de la température et l'élasticité et la permittivité ont le comportement attendu. Un effet thermoélectrique ayant un effet similaire à de la conductivité ionique a été observé ce qui ne permet pas de quantifier l'impact de ce dernier. Bien que des études complémentaires soient nécessaires, l'intensité des résonances à 750°C semble indiquer que le niobate de lithium peut être utilisé pour des applications ultrasons à hautes fréquences (>100 kHz).

Mot-clés : piézoélectricité, haute température, méthode par résonance, ultrasons

LITHIUM NIOBATE AT HIGH TEMPERATURE FOR ULTRASOUND APPLICATIONS

Hector DE CASTILLA

ABSTRACT

The aim of this thesis is to find a piezoelectric material suitable for high temperature ultrasound applications. Indeed, their operating temperature is actually limited to 300°C due to the piezoelectric element inside. Extend this limitation would allow non destructive testing (NDT) by ultrasound on high temperature structure in order to do structural health monitoring (SHM) or in-service inspections (ISI). With good electromechanical properties and a high Curie temperature (1200°C), lithium niobate ($LiNbO_3$) is a good candidate. But some studies declared that chemical processes like ionic conductivity or chemical decomposition prevent this material from ultrasound transducers applications above 600°C. However, recent studies showed that $LiNbO_3$ is able to produce ultrasounds up to 1000°C and that conductivity was not visible. This lead to a hypothesis: an ionic conductivity is present in lithium niobate at high temperature (>500°C) but has a limited impact on its properties at high frequency (>100kHz). A high temperature characterization of lithium niobate is thus necessary to verify this hypothesis. To do so, the resonance method was employed. It leads to a characterization of most of the electromechanical coefficients from a single electrochemical impedance spectroscopy and an explicit model making the link between properties coefficients and the impedance spectrum. Coefficients are deduced from the best fit of the model over experimental data. An experimental setup was done in order to well control the temperature of the sample and to measure its electrochemical impedance spectrum. Unfortunately, actual models used for resonance method are inaccurate when coupling modes occur. This means to have samples with different shapes in order to isolate each main vibration mode. Moreover, these models usually do not take into account harmonics and shear modes. This is why a new wide frequency analytical model was developed in order to take into account coupling modes, shear modes and harmonics. Although this complex model is the most accurate to date, there are still resonances and coupled modes that are not modeled. The Y-cut sample characterization was done up to 750°C and confirmed that lithium niobate is hopeful. Piezoelectric coefficients are stable in function of temperature and stiffness and permittivity have the expected behavior. A thermoelectric effect which has a similar impact than ionic conductivity on the impedance spectrum was observed. Consequently, the ionic conductivity was not quantified. Although additional studies are needed, the resonances level at 750°C seems point out that lithium niobate can be used for ultrasound applications at high frequencies (>100kHz).

Keywords: piezoelectricity, high temperature, resonance method, ultrasound

TABLE DES MATIÈRES

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE.....3
1.1 Dispositifs ultrasonores existants à haute température et leurs limites.....3
1.2 Caractéristiques recherchées du matériau piézoélectrique 4
1.3 Sélection d'un matériau piézoélectrique prometteur pour la haute température 5
1.4 Propriétés et mécanismes du niobate de lithium à haute température 7

CHAPITRE 2 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE.....13
2.1 Choix de la méthode de caractérisation 13
2.2 Choix du modèle analytique pour la caractérisation par résonances 15
2.3 Mise en place de l'expérience.....18

CHAPITRE 3 GENERAL DYNAMIC ANALYTICAL MODEL OF PIEZOELECTRIC MATERIALS 23
3.1 Résumé.....23
3.2 Abstract.....24
3.3 Introduction.....25
3.4 Derivation of the general analytical model for any crystal class 27
3.5 Application to the 3m crystal symmetry class 32
3.6 Experimental validation.....36
3.7 Conclusion 40

CHAPITRE 4 HIGH TEMPERATURE CHARACTERIZATION OF PIEZOELECTRIC LITHIUM NIOBATE USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY RESONANCE METHOD 41
4.1 Résumé.....41
4.2 Abstract.....42
4.3 Introduction.....42
4.4 Method 43
4.5 Results and discussion 46
4.6 Conclusion 52

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION 53
5.1 Résultats du premier article 53
5.2 Résultats second article.....54
5.3 Retour sur la démarche de recherche.....54
5.4 Perspectives.....56

CONCLUSION.....59

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....61

Tableau 1.1 Comparaison des performances de différents matériaux piézoélectriques.....5

Tableau 3.1 Parameter notation used in this article.....27

Tableau 4.1 Material properties of $LiNbO_3$ as a function of temperature.....48

LISTE DES FIGURES

Page

Figure 1.1 Structure cristalline du niobate de lithium Tirée de Schirmer *et al.* (2009) 7

Figure 1.2 Diagramme de phase du niobate de lithium Tirée de Malovichko et Grachev (2001) 8

Figure 1.3 Schéma des modes de déformation pour un monocristal de $LiNbO_3$ avec des électrodes placées selon l'axe y 10

Figure 2.1 Méthodologie de développement du modèle analytique 18

Figure 2.2 Schéma du banc expérimental 19

Figure 2.3 Plaque chauffante sur son support 20

Figure 2.4 Boitier de contrôle de la température 20

Figure 3.1 Axis orientation and conventions used in the model 28

Figure 3.2 Electrochemical impedance modulus spectrum for Z-cut $LiNbO_3$ 37

Figure 3.3 Electrochemical impedance modulus spectrum of Y-cut $LiNbO_3$ around the shear and the thickness resonance 38

Figure 3.4 Electrochemical impedance modulus spectrum of Y-cut $LiNbO_3$ around the radial resonance 39

Figure 4.1 Experimental setup for high temperature measurements 46

Figure 4.2 Electrochemical impedance modulus spectrum of $LiNbO_3$ at room temperature 47

Figure 4.3 (a) Stiffness coefficient C_{44} (GPa); (b) Relative permittivity ε_1 (1); and (c) Piezoelectric coefficient e_{22} (C/m²), as a function of temperature. Values from Smith and Welsh (Smith et Welsh, 1971) with its extrapolation for temperatures above 110°C and values from Poplavko (Poplavko *et al.*, 1973) are also plotted for reference 49

Figure 4.4 Electrochemical impedance spectrum of $LiNbO_3$ measured at 24°C and 750°C 51

INTRODUCTION

Les matériaux piézoélectriques sont connus depuis plus d'un siècle, mais ce n'est que depuis une trentaine d'années que leurs applications se multiplient. Leur propriété intrinsèque permet de convertir une déformation mécanique en champ électrique et réciproquement. Ainsi, ils peuvent constituer un lien direct entre les parties électriques et mécaniques d'un système. Ils constituent des capteurs ou des actionneurs linéaires à moindre coût et facilement intégrables. On les retrouve dans les microsystèmes électromécaniques, les transducteurs ultrasons, les microbalances, les systèmes métrologiques ou encore les microphones. Cependant, les céramiques piézoélectriques conventionnelles sont inutilisables au-dessus de 200°C en raison de la température de Curie et de mécanismes de détérioration. Pourtant, ces piézocéramiques présenteraient un grand intérêt à haute température, notamment dans le contrôle non destructif par ultrason. En effet, cela permettrait de tester des systèmes en fonctionnement, notamment dans les secteurs pétrolier, nucléaire et aéronautique. La planification de la maintenance peut être optimisée et les durées de mise à l'arrêt réduit, tout en garantissant une meilleure sécurité. Plusieurs recherches ont été menées pour développer de nouveaux matériaux piézoélectriques, mais aucun n'est suffisamment performant pour des applications ultrasons au-dessus de 600°C. Néanmoins, il existe un matériau qui pourrait garder de bonnes propriétés piézoélectrique à haute fréquence jusqu'à 1000°C : le niobate de lithium.

L'objectif de ce mémoire est d'étudier ce matériau et les mécanismes à l'œuvre à haute température et de déterminer s'il convient pour des applications ultrasons. Des études menées sur le niobate de lithium font état de phénomènes à haute température qui interfèreraient avec l'effet piézoélectrique. Cependant, il est possible que ces phénomènes soient moins présents à haute fréquence ce qui rendrait tout de même possible son utilisation à haute température. Afin de vérifier cette hypothèse, il est nécessaire de caractériser le matériau à haute fréquence et haute température. Pour ce faire, la méthode par résonance a été choisie. Elle utilise notamment un nouveau modèle analytique développé dans le cadre de ce mémoire.

Le mémoire prend le format « mémoire par article », car deux articles soumis à des journaux scientifiques forment les chapitres 3 et 4, qui sont la partie principale du mémoire. Le chapitre 3 développe la méthode de calcul du nouveau modèle tandis que le chapitre 4 constitue une mise en application de ce modèle afin de caractériser le niobate de lithium en fonction de la température. Le chapitre 1 est une revue de littérature sur les matériaux piézoélectriques à haute température et en particulier sur le niobate de lithium. Le chapitre 2 étaye la démarche scientifique mise en place et le chapitre 5 revient sur les résultats des deux articles afin de les discuter et de les synthétiser.

CHAPITRE 1

REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Dispositifs ultrasonores existants à haute température et leurs limites

Le contrôle non destructif par ultrason nécessite de pouvoir à la fois générer et capter des ultrasons. Les ultrasons se décomposent en trois domaines : les basses fréquences (20 kHz – 100 kHz), les hautes fréquences (100 kHz – 1 MHz) et les trés hautes fréquences (1 MHz – 10 MHz). Les transducteurs ultrasons conventionnels utilisent un élément piézoélectrique collé à une masse. Le contact se fait le plus souvent par l'intermédiaire d'un matériau tiers qui sert d'interface entre le transducteur et la pièce à tester. Ce mémoire s'intéresse à des hautes températures allant de 500°C à 1000°C. En effet, le contrôle non destructif à haute température permet de détecter des défauts sans nécessairement arrêter le système à tester. Il est aussi possible de laisser le dispositif de contrôle sur la structure à tester afin de visualiser en continu les défauts. Cela permet des économies de temps et d'argent ainsi qu'une meilleure gestion de la maintenance. Malheureusement, les matériaux conventionnels utilisés perdent leur propriété piézoélectrique au-dessus de 200°C. Des études menées pour développer de nouveaux matériaux piézoélectriques à haute température ont abouti sur des matériaux tels que le titanate de bismuth (Burrows *et al.*, 2012). Malheureusement, il perd sa piézoélectricité au-dessus de 500°C. D'autres dispositifs permettent de contourner cette limite intrinsèque du matériau. Une première méthode consiste à ajouter des guides d'onde afin d'éloigner le transducteur de la surface chaude (Cegla *et al.*, 2011). Ce système a deux inconvénients : l'encombrement et la température maximale d'utilisation. En effet, les guides d'onde ont pour rôle de dissiper la chaleur tout en transmettant les ondes. Cela requiert un encombrement important. De plus, la température maximale de la surface à tester est de 600°C. D'autres méthodes s'affranchissent des matériaux piézoélectriques telles que les lasers ou les transducteurs acoustiques électromagnétiques (Kažys, Voleišis et Voleišienė, 2008). Ces dernières ne nécessitent pas de contact direct avec la structure à tester ce qui permet des utilisations sur des surfaces à très haute température (Burrows, Fan et Dixon, 2014). Néanmoins, les appareils de mesure

doivent rester à des températures modérées ce qui suppose des zones à basse température à proximité de l'élément à tester. De plus, l'encombrement et le coût sont importants. Les matériaux piézoélectriques à haute température correspondent donc à un réel besoin de l'industrie à condition qu'ils permettent de concevoir des dispositifs de contrôle non destructif ultrason performants, compacts, simples et peu coûteux.

1.2 Caractéristiques recherchées du matériau piézoélectrique

Les matériaux piézoélectriques constituent l'organe principal des transducteurs ultrason. Ils permettent de convertir un signal électrique haute fréquence en ultrason et réciproquement. Il existe plusieurs types d'onde ultrasonore. On cherche généralement à n'émettre et capter qu'une seule forme d'onde à une fréquence bien précise afin de simplifier l'analyse du signal. L'ajout de masses et un choix réfléchi de la géométrie lors de la conception du transducteur ultrason permet de faire résonner le mode voulu à la fréquence voulue tout en limitant la présence d'autres modes. Néanmoins, il est nécessaire de choisir un matériau piézoélectrique avec des propriétés permettant la conception d'un transducteur performant. La matrice des coefficients piézoélectriques indique quels sont les différents modes d'excitation du matériau et la quantité de déformation associée. Ces coefficients piézoélectriques indiquent quels sont les modes prédominants, mais ils ne permettent pas de conclure sur l'efficacité du matériau à produire certaines ondes ultrasonores. Pour cela, il faut s'intéresser au facteur électromécanique de couplage (Lamberti, Iula et Carotenuto, 2002).Ce paramètre traduit, pour un mode d'excitation donné, la quantité d'énergie convertie par rapport à la quantité d'énergie reçue. Dans le cas d'un transducteur ultrason, le facteur électromécanique de couplage du mode excité par l'élément piézoélectrique correspond à l'énergie ultrasonore générée par rapport à l'énergie du signal électrique. Il reflète l'efficacité du matériau piézoélectrique et donc du transducteur. Le choix du matériau piézoélectrique pour réaliser un transducteur ultrason doit tenir compte des modes de vibration prédominants et du facteur électromécanique de couplage associé. D'autres critères interviennent tels que le coût ou l'impact environnemental, notamment lorsque le plomb entre dans la composition chimique.

1.3 Sélection d'un matériau piézoélectrique prometteur pour la haute température

Les matériaux piézoélectriques peuvent être ferroélectriques ou non. La ferroélectricité est la propriété de conserver une polarisation électrique spontanée après l'application d'un champ électrique. Cette polarisation peut être inversée en présence d'un champ électrique contraire suffisamment puissant. Cette caractéristique est directement liée à la structure du matériau puisqu'il s'agit d'une asymétrie spontanée des charges au sein de la maille cristalline. Ainsi, les matériaux non ferroélectriques possèdent généralement plus de symétries dans leur structure cristallographique que les matériaux ferroélectriques. C'est pourquoi ils sont pour la plupart plus stables, notamment à haute température. Cependant, l'effet piézoélectrique reposant sur une asymétrie des charges au sein de la maille cristalline lorsque celle-ci est soumise à une déformation, ce plus grand nombre de symétries entraine aussi une diminution de la piézoélectricité et notamment du facteur électromécanique de couplage. Les céramiques piézoélectriques non ferroélectriques ne semblent donc pas appropriées pour réaliser un transducteur ultrason.

Tableau 1.1 Comparaison des performances de différents matériaux piézoélectriques

Materiaux	T_{max} (°C)	$d_{longitudinal}$ ($pC \cdot N^{-1}$)	$k_{longitudinal}$ (%)	$d_{cisaillement}$ ($pC \cdot N^{-1}$)	$K_{cisaillement}$ (%)
PMN-PT	160	800	78	1090	71
PZT5H	193	600	75	740	68
PZT5A	365	370	71	580	69
BI-PT	542	60	40	85	38
$Ca_{0,9}(NaCe)_{0,05}Bi_2Nb_2O_9$	900	16	22,3	-	-
SiO_2	570	2,3	8	-	-
$GaPO_4$	970	4,5	16	-	-
$LiNbO_3$	1200	20,8	31,4	69,2	68,9

Afin de trouver le matériau piézoélectrique le plus susceptible de faire fonctionner un transducteur ultrason à haute température, il est important de considérer la température de Curie. Il s'agit de la température à partir de laquelle le matériau adopte une phase cristalline non piézoélectrique. Au-dessus de la température de Curie, il est alors impossible d'utiliser les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques du matériau. De plus, ce dernier se dépolarise à l'approche de la température de Curie, affectant l'effet piézoélectrique et ferroélectrique. Ainsi, la température maximale d'utilisation d'un matériau piézoélectrique dans le cadre d'un transducteur se limite à environ 200°C en dessous de sa température de Curie. Le Tableau 1.1 permet de comparer les performances de plusieurs matériaux piézoélectriques d'après les données de la littérature (Zhang et Yu, 2011 ; Shinekumar et Dutta, 2014). Les matériaux non ferroélectriques comme le SiO_2 n'ont pas de température de Curie. Le mécanisme limitant à haute température est un changement de phase. Le coefficient piézoélectrique d est exprimé pour le mode de déformation prédominant longitudinal et en cisaillement. Le facteur électromécanique de couplage associé permet d'appréhender l'efficacité énergétique du mode de déformation considéré.

Il est possible de classer les différents matériaux piézoélectriques en fonction de leur structure cristalline (Shinekumar et Dutta, 2014). Les éléments ayant la même structure ont des propriétés assez proches. L'un des matériaux les plus utilisés est le titanate zirconate de plomb. Il possède une structure en pérovskite. Les céramiques qui ont cette structure cristalline ont d'excellentes propriétés piézoélectriques. Cependant, leur température de Curie est limitée à 500°C. Les matériaux ayant une structure en couche de pérovskite, c'est-à-dire constitués d'une superposition de couche ayant une structure perovskite intercalée par d'autres éléments tels que des cations, ont, quant à eux, des températures de Curie bien plus élevées. Par exemple, le titanate de lanthane a une température de Curie de 1461°C ce qui révèle une très bonne stabilité à haute température. En revanche, leurs faibles coefficients piézoélectriques les rendent inutilisables dans un transducteur. Parmi les céramiques piézoélectriques connues, un matériau semble prometteur : le niobate de lithium ($LiNbO_3$). En effet, il a à la fois une température de Curie élevée (T_C = 1210°C) et des coefficients piézoélectriques suffisamment élevés. Les facteurs électromécaniques de couplage sont

relativement importants. De plus, une récente étude a suggéré que le niobate de lithium pourrait avoir de bonne performance piézoélectrique jusqu'à 1000°C (Baba, Searfass et Tittmann, 2010).

1.4 Propriétés et mécanismes du niobate de lithium à haute température

Le niobate de lithium appartient à la classe cristallographique 3m. Il s'agit d'une structure complexe présentée en Figure 1.1 qui est à l'origine de l'effet piézoélectrique, mais aussi d'effets pyroélectriques et électro-optiques. L'atome peut être de part et d'autre du centre de la maille. Dans sa forme ferroélectrique (et donc piézoélectrique), tous les atomes de lithium sont du même côté de la maille ce qui confère une polarisation au matériau.

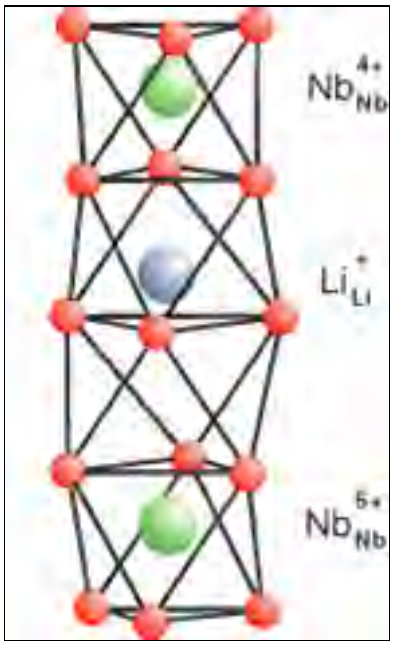

Figure 1.1 Structure cristalline
du niobate de lithium
Tirée de Schirmer *et al.* (2009)

Il existe principalement deux méthodes pour créer un échantillon monocristallin de $LiNbO_3$. La première, développée par Czochralski (Polgár *et al.*, 1997), consiste en une solidification sur un germe monocristallin d'un bain réunissant les différents composés. Cette méthode a

pour inconvénient de produire un cristal qui n'est pas stœchiométrique. Les échantillons ainsi créés sont appelés congruent et contiennent un peu plus de niobium que de lithium (51,55 mol% contre 48,45 mol%). La deuxième méthode est une déposition en phase gazeuse des éléments (Wernberg *et al.*, 1993). Les échantillons sont alors parfaitement stœchiométriques et donc plus stables. La Figure 1.2 représente le diagramme de phase du niobate de lithium. Il apparaît clairement que le point congruent ne correspond pas au point stœchiométrique ce qui introduit une instabilité thermodynamique, notamment à haute température.

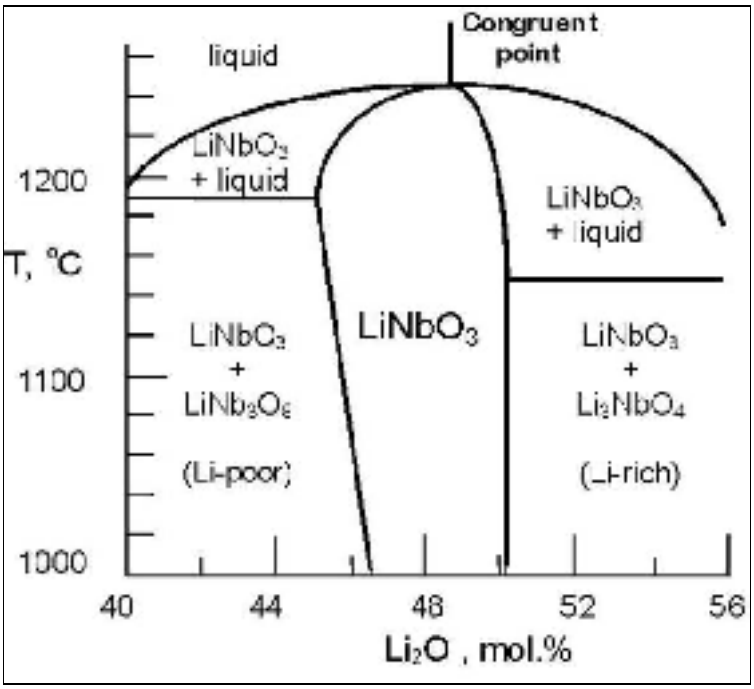

Figure 1.2 Diagramme de phase du niobate de lithium
Tirée de Malovichko et Grachev (2001)

La température de Curie varie en fonction la composition exacte de l'échantillon. Elle sera de 1210°C pour un monocristal stœchiométrique contre 1145°C s'il est congruent. La matrice piézoélectrique du niobate de lithium dans l'équation (1.1) indique quels sont les différents effets piézoélectriques selon les orientations du champ électrique (Jaffe, Cook et Jaffe, 1971).Chaque coefficient d_{ij} de cette matrice relie une composante du champ électrique appliqué à l'échantillon à une composante de son tenseur de déformation.

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} avec \begin{cases} d_{15} = 69{,}2\ pC/N \\ d_{22} = 20{,}8\ pC/N \\ d_{31} = -0{,}85\ pC/N \\ d_{33} = 6{,}0\ pC/N \end{cases} \quad (1.1)$$

La première ligne correspond à des électrodes placées selon l'axe x de la structure cristalline, la seconde à l'axe y et la troisième à l'axe z. Les colonnes indiquent l'axe de déformation concerné. Les trois premières correspondent à des déformations longitudinales selon les trois axes du cristal tandis que les trois dernières sont associées à des déformations en cisaillement selon ces mêmes axes. Ainsi, la première ligne de la matrice signifie que si l'on place les électrodes selon l'axe x d'un monocristal, la déformation créée par le champ électrique sera du cisaillement dans le plan (xz). La valeur du coefficient associé, en l'occurrence d_{15}, traduit l'importance de l'effet piézoélectrique. Le schéma de la Figure 1.3 représente les modes de déformations et les coefficients piézoélectriques associés pour un monocristal avec des électrodes selon l'axe y. Il y a deux modes de compressions qui sont en opposition de phase selon les axes x et y tandis qu'il y a un mode de cisaillement dans le plan (yz). On observe que le coefficient d_{15} est élevé par rapport aux autres matériaux piézoélectriques à haute température, d'autant plus que le facteur électromécanique de couplage associé k_{15} est de 68,9%. Le coefficient d_{22} est lui aussi intéressant, car le mode de déformation associé permet de générer des ondes de compression. Le facteur électromécanique de couplage associé k_{22} est de 31,4% ce qui permet d'envisager l'utilisation de ce mode de déformation dans un transducteur.

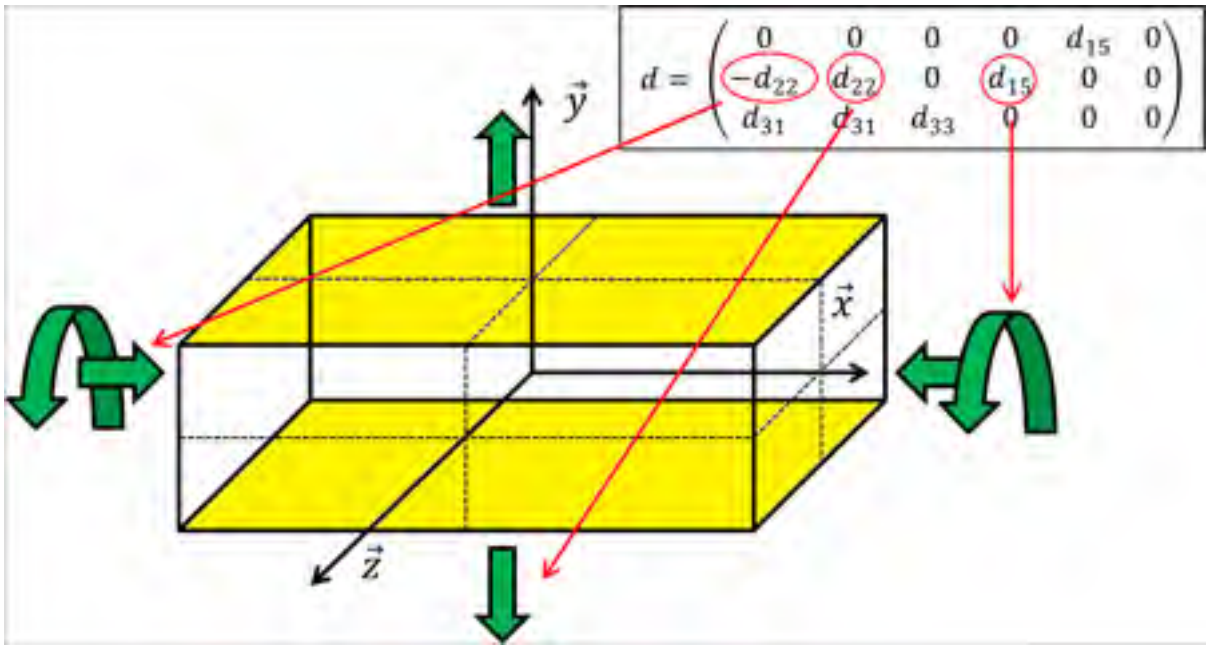

Figure 1.3 Schéma des modes de déformation pour un monocristal de $LiNbO_3$ avec des électrodes placées selon l'axe y

Un grand nombre de mécanismes apparaissent à haute température. Tout d'abord, il y a la dilatation thermique. Les atomes s'éloignent sous l'effet de l'augmentation de la température créant une déformation macroscopique. Il arrive que l'on colle l'échantillon piézoélectrique sur une surface afin de l'utiliser comme transducteur ultrason direct. Il est alors important que l'échantillon ait un coefficient de dilatation thermique proche du matériau à tester pour éviter qu'il ne se décolle. Or le niobate de lithium a un coefficient de 15,4 x 10^{-6} K^{-1} selon l'axe z de la maille cristalline et de 7,5 x 10^{-6} K^{-1} dans le plan (xy) (Kim et Smith, 1969). Ces coefficients sont relativement proches de l'acier ou du titane ce qui permet d'envisager un collage sur de tels matériaux même à haute température. Un autre effet décrit dans la littérature (Eriksrud, Nakken et Grande, 1974) ne concerne que les échantillons congruents. La plus grande quantité de niobium par rapport au lithium rend le matériau thermodynamiquement instable en dessous de 900°C avec l'apparition d'une nouvelle phase : le triniobate de lithium. Cependant, cette transformation n'a lieu qu'au-dessus de 600°C, car elle est thermiquement activée. La température la plus favorable à la formation de cette seconde phase est 750°C. De plus, il s'agit d'un processus lent qui nécessite environ trois

semaines. La phase de triniobate de lithium ainsi formée n'excède pas 2 mol% de la composition globale de l'échantillon congruent. Il est donc peu probable que cela ait un gros impact sur les propriétés piézoélectriques de l'échantillon. En revanche, un mécanisme pourrait remettre en question le potentiel du niobate de lithium à haute température : la conductivité. En effet, la conductivité annule le champ électrique à l'intérieur du matériau ce qui empêche l'effet piézoélectrique de se révéler. Ainsi, elle rend les électrodes de part et d'autre d'un échantillon piézoélectrique inefficaces. Or, plusieurs études affirment qu'une conductivité ionique apparait au-dessus de 600°C dû à des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline (Bergman, 1968). L'oxygène du cristal diffuserait jusqu'à se retrouver dans l'atmosphère créant des lacunes. Cependant, il semble que ce phénomène ne soit présent que dans une atmosphère pauvre en oxygène. Les résultats d'une étude (Jorgensen et Bartlett, 1969) montrent que l'air ne permet pas la fuite des atomes d'oxygène. Néanmoins, d'autres recherches soupçonnent une conductivité due aux déplacements du lithium dans le cristal (Weidenfelder *et al.*, 2012). Les ions de lithium constituent des porteurs de charge. La haute température dilate la maille cristalline et pourrait permettre à ces derniers de diffuser et ainsi créer un courant électrique. Quelles que soient les hypothèses, il s'agirait d'une conductivité ionique.

Un article récent (Baba, Searfass et Tittmann, 2010) fait état de résultats surprenants réalisés sur un échantillon stœchiométrique de niobate de lithium. Les auteurs ont collé un petit échantillon monocristallin plat et carré, découpé perpendiculairement à l'axe z, sur un rondin d'acier austénitique. Après avoir déposé une couche d'or comme électrode sur la face supérieure et réalisé les câblages adéquats, ils ont placé l'échantillon dans un four. La résonnance du mode en épaisseur est à 4MHz. Les auteurs ont donc envoyé un signal électrique à cette fréquence afin de générer des ultrasons dans la pièce d'acier et pouvoir mesurer l'écho. En prenant en compte l'évolution des propriétés de l'acier en fonction de la température, ils ont pu avoir un aperçu des performances piézoélectriques de l'échantillon en fonction de la température. Or, les échos observés sont plus importants à 750°C qu'à température ambiante et ils sont toujours visibles à 1000°C. Cela indique qu'il est a priori possible d'exploiter l'effet piézoélectrique du niobate de lithium jusqu'à potentiellement

1000°C. L'article précise qu'aucune conductivité n'est observée et que la puissance des échos à 750°C serait étonnamment due à une diminution des pertes dans le circuit électrique.

La suspicion d'une conductivité ionique au sein du niobate de lithium à haute température ainsi que ce dernier article amènent à poser l'hypothèse suivante : un signal haute fréquence ne permet pas à la conductivité ionique du niobate de lithium d'interférer avec l'effet piézoélectrique. En effet, les ions à l'origine de la conductivité ont une mobilité relativement lente. À haute fréquence, ces derniers n'auraient pas le temps de se déplacer suffisamment pour annuler le champ électrique à l'intérieur du matériau. Cette hypothèse apporte une explication aux différentes observations relevées par la littérature.

CHAPITRE 2

DÉMARCHE SCIENTIFIQUE

2.1 Choix de la méthode de caractérisation

L'objectif de ce projet est de pouvoir caractériser les propriétés piézoélectriques d'un échantillon de niobate de lithium à des fréquences supérieures à 100 kHz au-dessus de 600°C dans de l'air à pression atmosphérique. Plusieurs méthodes de caractérisation existent. Il est donc important de choisir la plus appropriée pour notre étude. Tout d'abord, il y a la méthode employée dans l'article cité précédemment (Baba, Searfass et Tittmann, 2010) utilisant les échos ultrasons. Cette méthode consiste à coller l'échantillon de niobate de lithium sur une pièce métallique, puis à mesurer le rapport entre le signal électrique envoyé et le signal électrique généré par l'écho de l'onde ultrasonore. Cette méthode est relativement simple dans sa mise en œuvre bien que le collage à haute température et le câblage électrique peuvent présenter des difficultés. Cependant, elle ne permet pas une caractérisation précise des coefficients piézoélectriques ni des autres coefficients. Seule une interprétation qualitative globale est possible ce qui exclut la possibilité de déduire les différents mécanismes à l'œuvre dans l'échantillon.

Une seconde méthode utilise un microscope à force atomique (Christman *et al.*, 1998). L'échantillon est placé dans le microscope et un champ électrique est appliqué au niveau de la pointe. On mesure alors la déformation locale du cristal ce qui permet d'observer directement l'effet piézoélectrique. Mais cette méthode a plusieurs inconvénients. Tout d'abord, il est difficile de modéliser le champ électrique appliqué ni la déformation qu'il engendre ce qui complexifie l'analyse des données. De plus, il est presque impossible d'observer le comportement piézoélectrique de l'échantillon à haute fréquence à cause des vibrations engendrées.

Une troisième méthode permet de mesurer l'effet piézoélectrique direct, c'est à dire le fait qu'une contrainte mécanique entraîne une polarisation électrique du matériau. Pour cela, il

faut appliquer une force connue tout en mesurant la polarisation du matériau. On peut utiliser des machines d'essais de compression et des électrodes permettant une bonne répartition de la contrainte. Cependant, cette méthode se limite à des régimes quasi statiques ou à basse fréquence et nécessite un dispositif complexe pour intégrer un système de contrôle en température.

Une quatrième méthode se sert de vibromètres laser (Yao et Tay, 2003). Un signal électrique à une fréquence supérieure à 30 kHz est envoyé à un échantillon piézoélectrique et un vibromètre laser mesure sa déformation selon un certain axe. Le laser utilisé est de basse intensité et donc ne provoque pas de perturbation thermique sur l'échantillon. Il est aussi adapté pour la haute fréquence et la haute température. Malgré cela, plusieurs problèmes persistent. L'échantillon adopte des modes de déformations de plus en plus complexes au fur et à mesure que la fréquence augmente. Les longueurs d'onde diminuent ce qui crée de multiples creux et bosses à la surface de l'échantillon. Il est très difficile de connaître avec exactitude le mode de vibration de l'échantillon et donc de faire le lien entre l'amplitude de déformation mesurée en un point et les propriétés du matériau. De plus, le laser ne mesure pas en un point, mais plutôt sur une surface d'environ 1 mm² ce qui a haute fréquence complique considérablement l'analyse des données. Un autre obstacle est le fait que le rayon lumineux doit être réfléchi en direction de la source. Cela oblige à coller une surface réfléchissante omnidirectionnelle si l'on veut réaliser des mesures selon un axe différent de l'axe normal à la surface. Or, les surfaces réfléchissantes ne résistent à la haute température. Il aurait fallu développer un autre système probablement plus complexe.

La dernière méthode est celle adoptée par la suite dans ce mémoire (Ohno, 1990). Il s'agit de la méthode par résonance. Le signal électrique envoyé à l'échantillon piézoélectrique va exciter plusieurs modes de vibration selon la fréquence. Lorsque le signal est à la fréquence de résonance d'un mode vibratoire, l'impédance électrique de l'échantillon adopte une forme bien particulière sur le spectre d'impédance. Différents modèles permettent de prédire comment apparaissent les résonances mécaniques sur le spectre d'impédance électrique en fonction des propriétés du matériau. En comparant ce modèle aux données expérimentales, il

est possible d'en déduire la plupart des propriétés piézoélectriques, électriques et mécaniques. Cette méthode n'utilise qu'une seule mesure : la spectroscopie d'impédance électrochimique. Elle permet donc de caractériser de façon étendue le matériau avec pour seule contrainte d'intégrer l'échantillon dans un circuit électrique. Un grand nombre de mécanismes chimiques peuvent être déduits de l'analyse des données. Cette technique de caractérisation répond donc bien aux contraintes de l'étude. La principale difficulté réside dans le choix du modèle employé dont dépend la pertinence du traitement des données.

2.2 Choix du modèle analytique pour la caractérisation par résonances

La méthode de caractérisation par résonance utilise une mesure du spectre d'impédance électrochimique de l'échantillon ainsi qu'un modèle qui prédit ce dernier à partir des propriétés du matériau. Elle consiste à trouver l'ensemble des coefficients, associés à des propriétés du matériau, qui permettent de superposer au mieux le modèle avec les résultats expérimentaux. La pertinence des coefficients trouvés dépend donc de la qualité du modèle analytique utilisé. C'est par un processus itératif et par des algorithmes de minimisation que les coefficients du modèle sont déduits. Ainsi, il faut évaluer un spectre d'impédance avec le modèle à chaque combinaison de coefficient testée. Le modèle doit donc être utilisé un grand nombre de fois. Une simulation numérique par éléments finis serait beaucoup trop lente. Il faut donc un modèle explicite du spectre d'impédance qui soit, si possible, évalué en moins d'une seconde par un ordinateur classique actuel.

Le modèle le plus utilisé est celui de Butterworth et Van Dycke (Van Dyke, 1928) et ne considère qu'une résonance mécanique simple. L'échantillon piézoélectrique est modélisé par un système masse-ressort amorti du point de vue mécanique et par un condensateur du point de vu électrique. La masse de l'échantillon est traduite en terme de masse volumique du matériau, le ressort est relié à son élasticité alors que l'amortissement correspond au facteur de pertes mécaniques. Un schéma électrique RLC équivalent peut être déduit grâce à l'analogie électromécanique. L'excitation électrique convertie en excitation mécanique peut être modélisée par un transformateur électrique dont le ratio dépend des coefficients

piézoélectriques. On obtient alors une expression de l'impédance électrique fonction de la fréquence et des différents coefficients. Il s'agit alors de faire correspondre le spectre d'impédance généré par le modèle avec celui observé expérimentalement. Pour cela, on peut ajuster la fréquence de résonance et d'antirésonance du modèle à l'aide de formules. Ce modèle a l'avantage d'être relativement simple. L'extraction des coefficients est donc rapide. Cependant, sa simplicité est aussi son principal défaut, car il ne tient pas compte de plusieurs phénomènes et repose parfois sur des formules empiriques, fonction de la géométrie et du mode de vibration considéré.

Ce modèle a donné lieu à deux autres modélisations plus complexes. Il s'agit du modèle de Butterworth et Van Dycke modifié (Larson *et al.*, 2000) et plus récemment généralisé (Jin *et al.*, 2011). Ce dernier prend compte des pertes diélectriques, des pertes acoustiques et de la résistance électrique des électrodes. Il est donc plus précis, mais a lui aussi les inconvénients du premier modèle. En effet, il dépend des mêmes formules empiriques qui permettent d'exprimer le facteur électromécanique de couplage en fonction du mode sollicité ce qui nécessite d'avoir des échantillons avec des géométries bien spécifiques qui isolent le mode souhaité. Cela fait que l'on ne peut traiter qu'un nombre réduit de résonance avec une seule géométrie d'échantillon. De plus, il s'agit d'une approche très restrictive, car elle ne considère qu'une petite partie du spectre d'impédance autour de la résonance étudiée. Il y a donc une perte d'information qui peut s'avérer utile pour décrire les mécanismes qui ont lieu au sein du matériau.

Pour cela, Brissaud a développé un modèle analytique en 1991 (Brissaud, 1991) puis en 2010 (Brissaud, 2010). La modélisation ne se fonde plus sur une analogie électromécanique, mais sur un développement mathématique à partir d'une hypothèse sur les ondes dans le matériau. L'échantillon considéré est un matériau piézoélectrique rectangulaire. L'auteur ne considère alors qu'une onde plane de compression par axe. Les axes correspondent aux axes orthogonaux du pavé droit que forme l'échantillon. La solution du champ de déplacement dans le matériau est donc une superposition linéaire des trois ondes. À partir de cette hypothèse, Brissaud résout les équations de la piézoélectricité en utilisant les conditions aux

frontières mécaniques et électriques. Il considère que l'échantillon est libre mécaniquement et que les électrodes sont une couche infiniment petite d'un conducteur parfait. La résolution des équations aboutie à une expression complexe qui décrit le spectre d'impédance électrique. Ce modèle plus précis prend en compte toutes les résonances crées par des ondes de compression ainsi que leurs harmoniques. Les résonances radiales et en épaisseur peuvent être simultanément décrites et comparées aux données expérimentales. De plus, ce modèle a une approche mathématique reposant sur quelques hypothèses ce qui laisse la possibilité de l'adapter à un cas particulier.

Cependant, le modèle de Brissaud a un défaut majeur : il ne tient pas compte des modes en cisaillement. Or, les résonances sont souvent la combinaison de plusieurs modes avec des phénomènes de couplage. Ne pas considérer les déformations en cisaillement entraine des erreurs dans la modélisation des modes de compression. De plus, il est impossible d'extraire les coefficients associés au cisaillement lorsqu'on utilise la méthode par résonance avec ce modèle. Or, le niobate de lithium a des performances piézoélectriques élevées en cisaillement. C'est pourquoi il est pertinent de chercher à étendre ce modèle aux ondes de cisaillement. Il s'agit là de l'objectif du premier article de ce mémoire. En changeant l'hypothèse de superposition des ondes planes de compression de Brissaud, il est possible de modéliser le cisaillement. L'hypothèse initiale développée dans le premier article s'appuie sur les équations de Christoffel (Auld, 1975) pour proposer une superposition linéaire des trois ondes de compression et des six ondes de cisaillement. Cela aboutit sur un modèle plus complexe, mais plus précis capable de modéliser un grand nombre de résonances. La Figure 2.1 résume la méthode employée pour développer ce nouveau modèle. Les liens entre les différents coefficients du matériau et le comportement de l'échantillon peuvent être mieux décrits et ainsi permettre de meilleures interprétations. Cependant, ce modèle n'est pas encore capable de prédire toutes les résonances, car l'hypothèse de base n'est pas exacte, mais constitue une bonne approximation.

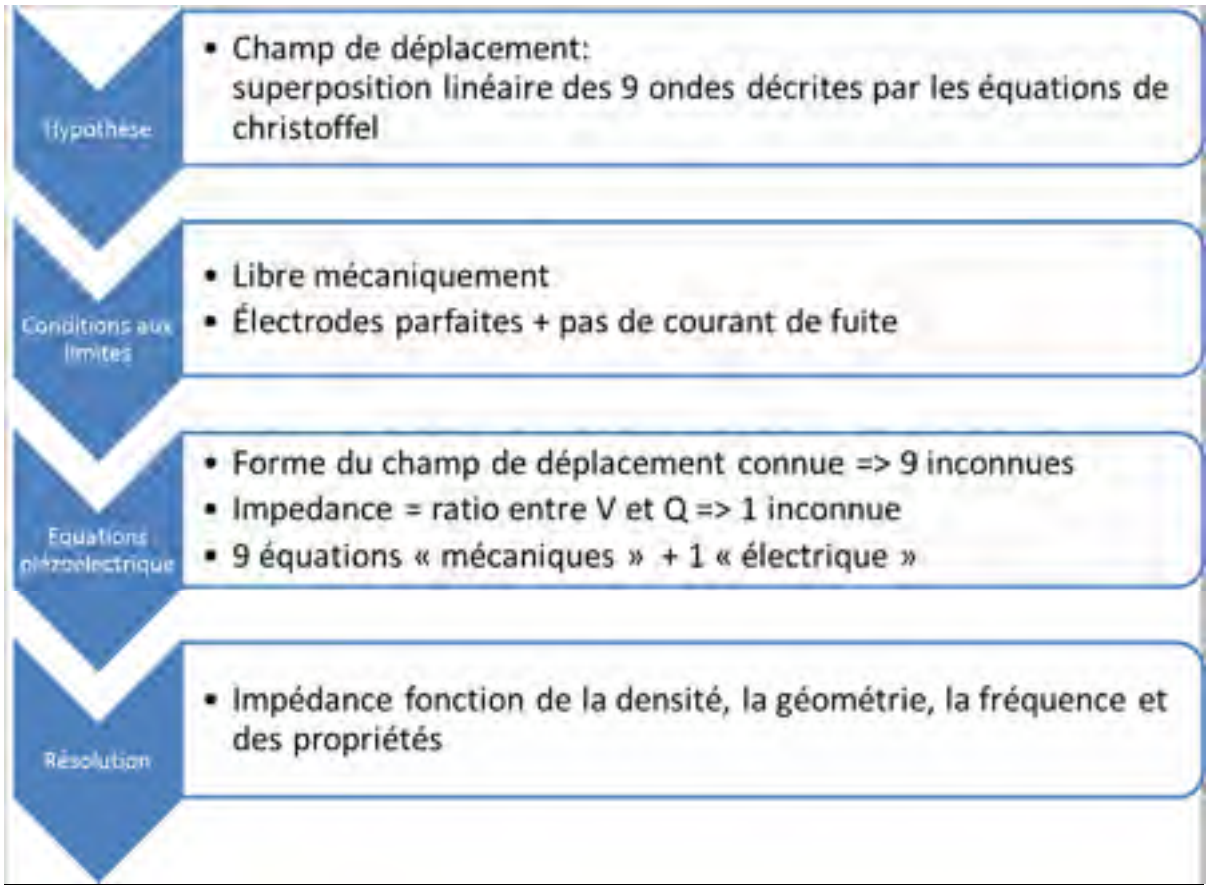

Figure 2.1 Méthodologie de développement du modèle analytique

2.3 Mise en place de l'expérience

L'hypothèse que l'on cherche à vérifier est que le niobate de lithium conserve de bonnes performances piézoélectriques à haute température et à haute fréquence. Pour tester les fréquences supérieures à 100 kHz, cela suppose des échantillons de petite taille. Le choix des dimensions de l'échantillon doit tenir compte de plusieurs facteurs. En effet, il faut être en mesure de facilement pouvoir déposer les électrodes sur le matériau. Il y a aussi une contrainte de coût et de disponibilité. Dans cette expérience, c'est un échantillon de 10 mm par 10 mm pour une épaisseur de 0,5 mm qui a été choisi. Cela permet des résonances radiales aux alentours de 300 kHz et des résonances en épaisseur aux environs de 5 MHz. De plus, il s'agit d'un format courant parmi les fournisseurs de monocristaux piézoélectriques pour la recherche. Il faut aussi déterminer les orientations cristallographiques de

l'échantillon. Le but est de pouvoir observer l'évolution d'un maximum de coefficients. Il faut aussi veiller à ce que les différentes résonances ne fassent intervenir qu'un nombre limité de coefficients. Les matrices piézoélectriques du matériau montrent que deux échantillons avec un champ électrique selon l'axe y pour l'un et l'axe z pour l'autre permettent de visualiser tous les coefficients piézoélectriques. Les deux orientations choisies sont donc avec l'épaisseur selon l'axe z et l'axe y. Le choix de la composition est lui aussi déterminant. Un échantillon congruent permettra d'observer un éventuel changement de phase avec notamment l'apparition de triniobate de lithium. En revanche, un échantillon stœchiométrique donnera a priori de meilleures performances piézoélectriques. Le procédé de fabrication de ce dernier étant plus coûteux, il a été décidé de privilégier les échantillons congruents. Cependant, quelques échantillons stœchiométriques ont été achetés afin de permettre une comparaison.

Le banc d'essai permettant de mesurer le spectre d'impédance de ces échantillons doit maintenir une température précise stable, limiter les perturbations extérieures et assurer le contact électrique entre l'analyseur d'impédance et les électrodes. Plusieurs méthodes de chauffage existent. Compte tenu de la faible épaisseur de l'élément à chauffer et de sa conductivité thermique, on peut supposer que l'échantillon aura une température homogène, quelle que soit la méthode employée. Cette hypothèse s'avèrera fausse et problématique pour le reste de l'expérience.

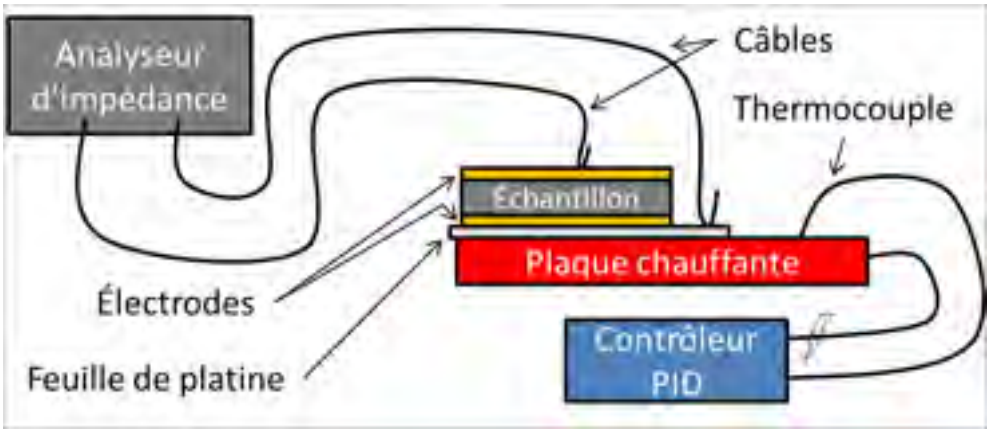

Figure 2.2 Schéma du banc expérimental

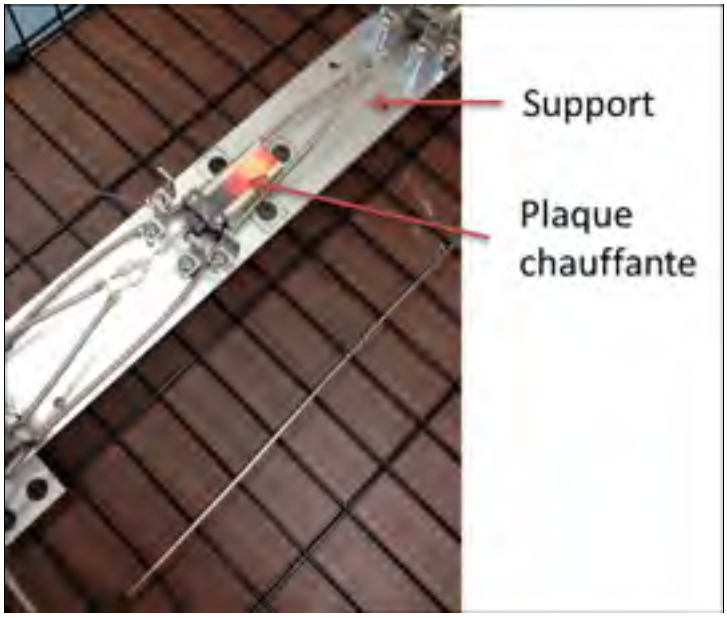

Figure 2.3 Plaque chauffante sur son support

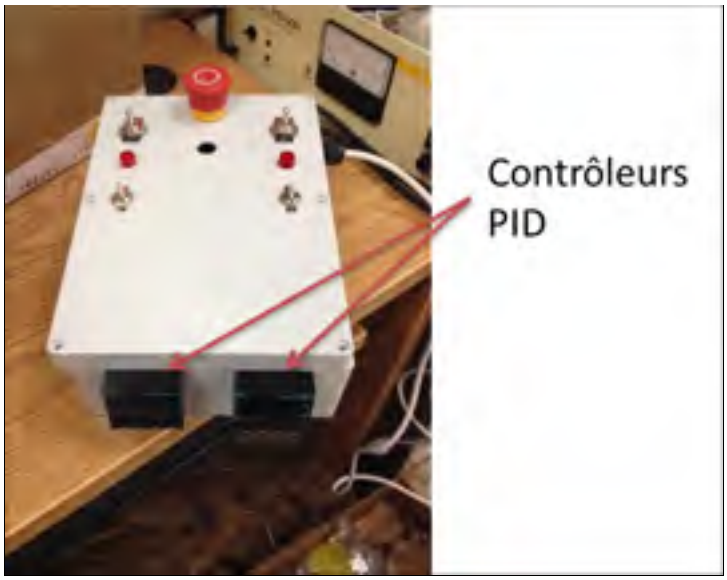

Figure 2.4 Boitier de contrôle de la température

C'est un système de petites plaques chauffantes qui a été conçu. Il est peu encombrant, facile à intégrer dans le banc d'essai, peu coûteux et peut chauffer rapidement jusqu'à 1000°C. Cependant, le transfert thermique se fait uniquement par contact direct sur la face inférieure

de l'échantillon (voir Figure 2.2) ce qui posera problème par la suite. Un support a été conçu pour fixer ces éléments chauffants ainsi que les câbles qui vont avec (Figure 2.3). Il permet aussi de fixer tous les autres éléments autour de l'échantillon et de dissiper l'excédent de chaleur pour éviter une surchauffe et mieux contrôler la température. Un boitier intégrant le contrôleur PID et les câblages assure une bonne gestion de la puissance envoyée à la plaque et ainsi de la chaleur fournie à l'échantillon (Figure 2.4). Le support est placé dans un tube de quartz résistant à la haute température pour limiter les perturbations dues aux mouvements de l'air dans la salle et aux poussières qui pourraient se déposer. Il s'agit aussi d'une première barrière thermique entre les environnements à haute et basse température. Le tube est bouché à une extrémité par un isolant thermique afin d'éviter des mouvements d'air de part en part du tube et ainsi limiter les pertes thermiques. Ce tube repose sur deux supports isolants montés dans une cage qui sert à prévenir le risque de brulure et accessoirement limiter les perturbations électromagnétiques. Le contact électrique avec les électrodes est un véritable défi. En effet, il doit exercer un minimum de contraintes mécaniques pour que l'hypothèse d'un échantillon libre mécaniquement soit valable. Il doit aussi limiter les échanges thermiques afin d'avoir une température homogène dans le matériau. Par ailleurs, le contact doit être bon et constant ce qui se traduit par une impédance électrique associée faible et stable. Il faut donc faire un compromis. La solution retenue est un contact ponctuel direct du câble sur l'électrode. La surface du câble doit être polie afin d'assurer un contact optimal. Cette solution amortit très peu les vibrations de l'échantillon et ne possède qu'une interface, ce qui facilite la modélisation. Cependant, elle crée un point important de dissipation de chaleur, mais qui est limité par la faible surface de contact. Les câbles utilisés doivent pouvoir résister à la haute température notamment à leur extrémité. Pour cela, les câbles de thermocouples sont de bons candidats, car ils transportent du signal et résistent très bien aux températures élevées. Cependant, leur forme et leur rigidité nécessitent de construire un connecteur pour les relier à l'appareil de mesure ce qui constitue une interface fragile et parfois peu fiable. De plus, la partie en contact avec l'échantillon s'oxyde ce qui altère le contact. Cette solution a donc été abandonnée. L'air à l'intérieur du tube étant à une température modérée, des câbles BNC classiques peuvent être introduits dans le tube. Afin de pallier au problème d'oxydation, un fil de platine a été soudé à son extrémité pour assurer le

contact avec l'échantillon. Ainsi, le câble BNC assure une bonne qualité du signal et le fil de platine résiste à la haute température. Les électrodes doivent aussi assurer leur fonction à haute température. Beaucoup de phénomènes ont lieu au-dessus de 500°C et mettent en péril la stabilité de l'électrode. Les électrodes sont le plus souvent une couche mince déposée chimiquement en phase vapeur assistée par plasma. L'épaisseur de la couche est alors de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Il faut donc que le matériau utilisé soit bien conducteur pour emmener les charges sur toute la surface de l'échantillon. De plus, l'atmosphère contenant de l'oxygène, le matériau peut s'oxyder sous l'effet de la température et ainsi perdre ses propriétés conductrices. Si la température se rapproche de la température de fusion, un phénomène de sublimation peut survenir. Par ailleurs, la maille cristalline du substrat subit une dilatation thermique ce qui peut permettre aux atomes de l'électrode de diffuser dans l'échantillon. L'électrode disparaît alors de la surface et ne remplit plus son rôle. Le premier matériau déposé sur les échantillons fut de l'or. Malheureusement, le contact électrique était rompu au-dessus de 600°C. Une inspection visuelle permettait de constater que l'or avait diffusé le niobate de lithium créant un voile doré. Plusieurs sous-couches ont été testées afin de mieux accrocher l'or à la surface de l'échantillon et ainsi l'empêcher de diffuser, mais aucune n'a été efficace. Une autre difficulté est de déposer les électrodes de façon à ce qu'elles couvrent le plus possible les deux grandes faces de l'échantillon sans en déposer sur les côtés auquel cas on crée un court-circuit entre les deux électrodes. La décision a finalement été prise de sous-traiter cette étape à l'INRS (Institut National de Recherche Scientifique, Montréal, Canada) afin qu'il dépose 10 nm d'oxyde de titane et 100 nm de platine. Ces électrodes résistent bien à la haute température, mais elles ne couvrent que 82% des deux faces.

CHAPITRE 3

GENERAL DYNAMIC ANALYTICAL MODEL OF PIEZOELECTRIC MATERIALS

Hector de Castilla [a], Pierre Bélanger [a], Ricardo J. Zednik [a]

[a] Département de génie mécanique, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication à Journal of Applied Physics, janvier 2017

3.1 Résumé

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de se déformer en présence d'un champ électrique et inversement. Cela leur confère de nombreuses applications comme les microphones, les dispositifs micro électromécaniques, les capteurs et les actuateurs. Cependant, les mécanismes dynamiques complexes reliant les propriétés mécaniques et électriques sont difficiles à appréhender et modéliser. Les modèles existant ne sont pas capables de décrire finement les phénomènes dynamiques au sein d'un matériau piézoélectrique réel. Le modèle dynamique analytique développé dans cet article repose sur un nombre restreint d'hypothèse. Facilement calculé par un ordinateur, il permet de mieux comprendre les interactions entre les propriétés notamment en présence de couplage entre plusieurs modes. Le modèle est ensuite appliqué à la classe cristalline 3m. La comparaison avec les résultats expérimentaux démontre la grande précision du modèle. Le modèle étant fonction de la quasi-totalité des propriétés intrinsèques du matériau, il est possible de les extraire de façon rapide et précise en minimisant l'écart entre le modèle et les mesures de spectre d'impédance électrochimique. La généralisation du modèle permet une meilleure compréhension des matériaux piézoélectriques, qu'ils soient novateurs ou traditionnels, et ce qu'importe leur orientation cristalline.

3.2 Abstract

Piezoelectric materials have the intrinsic reversible ability to convert a mechanical strain into an electric field and can be easily integrated into very small systems. These materials have many important applications touching our daily lives, including microphones, linear actuators, MEMS devices, transducers, and energy harvesters. However, the complex physical mechanisms dynamically linking mechanical and electrical properties make these materials hard to understand and model. Computationally onerous models have historically been unable to adequately describe dynamic phenomena inside real piezoelectric materials, and are often limited to over-simplified first-order analytical, quasi-static, or unsatisfying phenomenological numerical approaches. We present a dynamic analytical model based on first-principles that is efficiently computable and helps us better describe and understand these exciting materials, including higher-order coupling effects. We illustrate the significance of this model by applying it to the important 3m crystal symmetry class of piezoelectric materials that includes lithium niobate, and show that the model accurately predicts the experimentally observed electrochemical impedance spectrum. This dynamic behavior is a function of almost all intrinsic properties of the piezoelectric material, so that material properties, including mechanical, electrical, and dielectrical coefficients, can be readily and simultaneously extracted for any size crystal system, including at the nanoscale. In addition, the model's analytical approach is general in nature, and can increase our physical understanding of traditional and novel ferroelectric and piezoelectric materials, regardless of crystal size or orientation.

3.3 Introduction

Understanding the dynamic properties of a piezoelectric material that is subjected to mechanical vibrations or alternating electrical fields is of great importance: most real applications require dynamic solicitations at varying frequencies (Magnusson *et al.*, 2015 ; Zhou *et al.*, 2014 ; Wu *et al.*, 2014 ; Catarino *et al.*, 2014 ; Lu *et al.*, 2015). Presently, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is widely used to characterize piezoelectric and ferroelectric materials (Kwok, Chan et Choy, 1997 ; Shen *et al.*, 2014 ; Newnham, Skinner et Cross, 1978 ; Jaffe, Cook et Jaffe, 1971). In this method, the material is subjected to an alternating voltage signal of varying frequency; this signal is converted by the material into a mechanical strain, which in turn is converted into a voltage response that can be measured. This makes this technique particularly useful in cases where the piezoelectric material has a novel geometry or is at the nanoscale. The impedance spectrum thus obtained contains rich information on the chemical, mechanical, and electrical properties – the challenge being correctly extracting this information. In order to extract the material properties, the impedance spectrum, including resonance frequencies, must be accurately modeled. This model is compared to the experimental impedance spectrum and material parameters, including electromechanical coefficients, thereby determined.

However, the accuracy of this analysis is directly dependent on the quality of the model. Unfortunately, existing models are not suitable in many cases (Zhu, Jiang et Cao, 1998). Attributing physical meaning to phenomenological numerical approaches, such as equivalent circuit analyses (Richter, Twiefel et Wallaschek, 2009 ; Gerhardt, 1997 ; Li *et al.*, 2013), is often challenging. Therefore analytical models are generally preferred, with the Butterworth Van-Dycke model being the most commonly employed (Van Dyke, 1928). However, this model is one dimensional and does not describe the coupling between multiple resonances or losses that would occur in a finite sample. Improvements on this approach, the Modified Butterworth Van-Dycke model (Larson *et al.*, 2000) and the Generalized Butterworth Van-Dycke model (Jin *et al.*, 2011) take into account acoustic losses, dielectric losses, and losses in the electrodes, but still do not describe the coupling between two or more modes. In

addition, all of these models make simplifying approximations from piezoelectric equations and do not predict harmonics. The most recent model, developed by Michel Brissaud in 2010 (Brissaud, 1991 ; Brissaud, 2010), uses an analytical method based on the basic equations of piezoelectricity. Although this model is the most accurate and complete available to date, only the three principal plane waves were considered, and only a single resonance is considered at a time. Thus, all shear modes and coupling with shear waves are not predicted. Moreover, many assumptions are needed, and the model is limited to the 6mm crystal class of piezoelectric materials only. We therefore propose a more complete analytical model that greatly reduces the number of underlying assumptions, extends to mechanical shear waves (Cao *et al.*, 1998), simultaneously considers multiple resonances, is universally applicable to all crystal symmetry classes, and is entirely based on first-principles.

3.4 Derivation of the general analytical model for any crystal class

Tableau 3.1 Parameter notation used in this article

a_i	Half dimension of the sample along the direction x_i (m)	t	Time (s)
C_E	Stiffness matrix under constant electric field (N/m²)	U	Displacement field (m)
C_D	Stiffness matrix under constant dielectric displacement field (N/m²)	V	Electrical potential of the top electrode (V)
D	Dielectric displacement field (C/m²)	Z	Electrochemical impedance of the sample (Ω)
E	Electric field (V/m)	α	Wave number (rad/m)
e	Piezoelectric stress constant matrix (C/m²)	ε_S	Permittivity under constant strain field (F/m)
h	Piezoelectric stress modulus matrix (N/C)	ε’	Permittivity’s real part (F/m)
j	Imaginary unit	ε’’	Permittivity’s imaginary part (F/m)
Q	Electric Charge (C)	η_E	Mechanical loss factor under constant electric field (N·s/m²)
S	Strain tensor (no unit)	σ	Electrical conductivity (S/m)
T	Stress tensor (N/m²)	ω	Pulsation of the sample (rad/s)

Consider a single crystal of any piezoelectric crystal class with a given stiffness, piezoelectric, and permittivity matrix. The sample geometry is a rectangular cuboid in an orthonormal basis defined with three vectors $\overrightarrow{\mathbf{x_1}}$, $\overrightarrow{\mathbf{x_2}}$, $\overrightarrow{\mathbf{x_3}}$, as shown in Figure 3.1. The dimension of the piezoelectric material is $2a_1$ along x_1 axis, $2a_2$ along x_2 axis and $2a_3$ along x_3 axis. Two electrodes are on two parallel faces. Arbitrarily, the electrodes are assumed on faces normal to the x_3 axis. They are assumed to be ideal conductors with a relative potential

V on the top electrode and zero on the bottom electrode. The current I is defined in receptor convention between the electrodes. The sample is assumed mechanically free on its six faces.

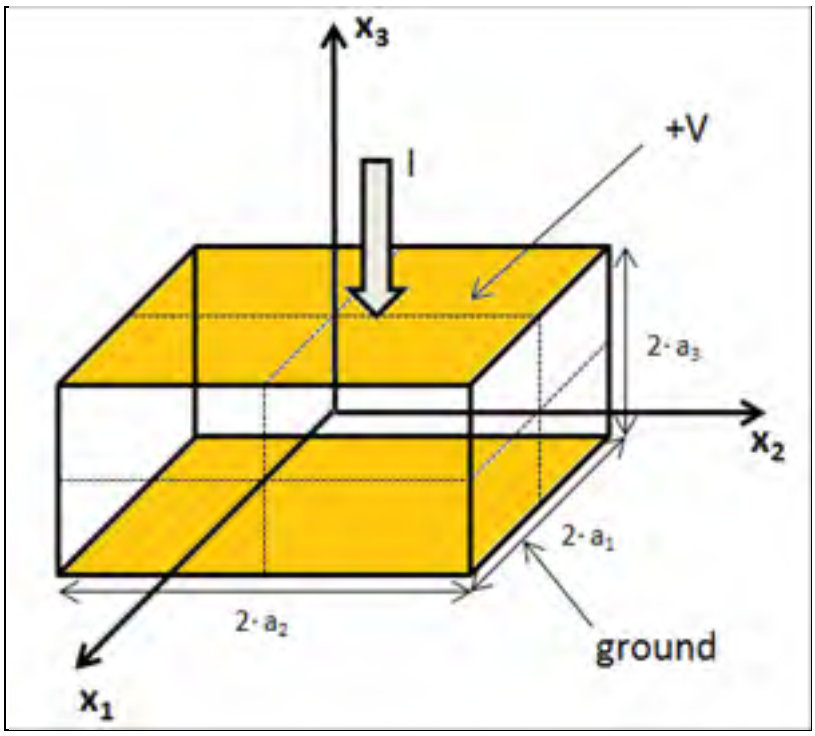

Figure 3.1 Axis orientation and conventions used in the model

Resonances in the sample are the result of standing waves due to a dynamic solicitation(Morse, of America et of Physics, 1948). Those standing waves are the consequence of waves propagating along the x_1 x_2 x_3 axes. Indeed, these axes are the only directions that allow a reflected wave to superpose with its incident wave. Using Christoffel's equations (Auld, 1975), there are three waves per direction (usually one longitudinal wave and two shear waves) propagating with three velocities. The linearity of the equations means that the mechanical displacement is a linear superposition of the nine standing waves. Thus, there are nine unknown parameters $A_{i,j}$ to determine:

$$U(x_1, x_2, x_3, t) = \sum_{i=1}^{3} \left(A_{i,1} \cdot f_{i,1}(x_1) + A_{i,2} \cdot f_{i,2}(x_2) + A_{i,3} \cdot f_{i,3}(x_3)\right) \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t} \quad (3.1)$$

From this form of displacement, the strain tensor can be easily deduced, using Einstein summation notation (Berg, 2012):

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right), \qquad S = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \\ S_{23} \\ S_{13} \\ S_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \tag{3.2}$$

Without loss of generality, S and E are arbitrarily chosen as independent variables in order to write the governing piezoelectric expressions (Dineva *et al.*, 2014) as

$$\begin{cases} T = c_E \cdot S - e^t \cdot E \\ D = e \cdot S + \varepsilon_S \cdot E \end{cases} \tag{3.3}$$

Since the metal electrodes are assumed to be perfect conductors, the electric potential is uniform throughout each electrode. Moreover, the electrical current is assumed to flow entirely through the piezoelectric crystal between the electrodes. The electrical boundary conditions are therefore given by

$$\int_{-a_1}^{a_1} E_1 dx_1 = 0 \tag{3.4}$$

$$\int_{-a_2}^{a_2} E_2 dx_2 = 0 \tag{3.5}$$

$$\int_{-a_3}^{a_3} E_3 dx_3 = -V \tag{3.6}$$

$$\int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} D_1 \, dx_2 \, dx_3 = 0 \tag{3.7}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1} \int_{-a_3}^{a_3} D_2 \, dx_2 \, dx_3 = 0 \tag{3.8}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1} \int_{-a_2}^{a_2} D_3 \, dx_1 \, dx_2 = Q \tag{3.9}$$

The free surfaces mean that the stresses normal to the six faces of the sample are zero. The mechanical boundary conditions are therefore given by

$$\forall x_2, x_3, x_1 = \{-a_1, a_1\}, T_1 = 0 \tag{3.10}$$

$$\forall x_1, x_3, x_2 = \{-a_2, a_2\}, T_2 = 0 \tag{3.11}$$

$$\forall x_1, x_2, x_3 = \{-a_3, a_3\}, T_3 = 0 \tag{3.12}$$

$$\forall x_1, x_3, x_2 = \{-a_2, a_2\}, T_4 = 0 \tag{3.13}$$

$$\forall x_1, x_2, x_3 = \{-a_3, a_3\}, T_4 = 0 \tag{3.14}$$

$$\forall x_2, x_3, x_1 = \{-a_1, a_1\}, T_5 = 0 \tag{3.15}$$

$$\forall x_1, x_2, x_3 = \{-a_3, a_3\}, T_5 = 0 \tag{3.16}$$

$$\forall x_2, x_3, x_1 = \{-a_1, a_1\}, T_6 = 0 \tag{3.17}$$

$$\forall x_1, x_3, x_2 = \{-a_2, a_2\}, T_6 = 0 \tag{3.18}$$

The electric field and the dielectric displacement field at a specific point of the material are unknown. It is therefore necessary to rewrite the above equations with only V and Q instead of E and D. The piezoelectric equations (3.3) therefore need to be integrated along each face of the sample in order to satisfy the mechanically boundary conditions. For example, the equation of the first stress component becomes

$$\int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} T_1(a_1)\, dx_3\, dx_2 = 0 \tag{3.19}$$

$$= \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} c_E . S(a_1)\, dx_3\, dx_2 + \left(e_{k,1}\right)^t \cdot \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} \begin{pmatrix} E_1(a_1) \\ E_2(a_1) \\ E_3(a_1) \end{pmatrix} dx_3\, dx_2$$

$$\int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} \begin{pmatrix} E_1(a_1) \\ E_2(a_1) \\ E_3(a_1) \end{pmatrix} dx_3\, dx_2 = \begin{pmatrix} \int_{-a_2}^{a_2} \int_{-a_3}^{a_3} E_1(a_1)\, dx_3\, dx_2 \\ 0 \\ -2.\, a_2 . V \end{pmatrix}, k = \{1,2,3\} \tag{3.20}$$

Explicitly, E_1 can be expressed as a function of D_1 thanks to the second piezoelectric equation:

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}dx_3\,dx_2=\begin{pmatrix}\varepsilon_{S_{1,1}}^{-1}\cdot\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}(D_1-e_{1,j}\cdot S(a_1))\,dx_3\,dx_2\\0\\-2\cdot a_2\cdot V\end{pmatrix} \tag{3.21}$$

$$=\begin{pmatrix}\varepsilon_{S_{1,1}}^{-1}\cdot e_{1,j}\cdot\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}S(a_1)\,dx_3\,dx_2\\0\\-2\cdot a_2\cdot V\end{pmatrix},j=\{1,2,3,4,5,6\}$$

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}c_E\cdot S(a_1)\,dx_3\,dx_2 \tag{3.22}$$

$$+\left(e_{k,1}\right)^t\cdot\begin{pmatrix}\varepsilon_{S_{1,1}}^{-1}\cdot e_{1,j}\cdot\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}S(a_1)\,dx_3\,dx_2\\0\\-2\cdot a_2\cdot V\end{pmatrix}=0$$

Similarly, using all nine mechanical boundaries conditions (3.10) to (3.18), a system representing the displacement field with nine equation and nine unknowns is obtained. The solution gives the expression of the unknowns as a function of V, Q, the frequency, and the intrinsic parameters of the material. The displacement field is now well described.

According to the crystal class and the component considered, the following piezoelectric stress equations can be used to simplify calculations:

$$T=C_D\cdot S-h^t\cdot D \tag{3.23}$$

$$C_D=C_E+e^t\cdot\varepsilon_S^{-1}\cdot e \tag{3.24}$$

$$h=\varepsilon_S^{-1}\cdot e \tag{3.25}$$

The second piezoelectric equation (3.3) is needed to have the impedance spectrum. To satisfy electrical boundaries conditions, it is necessary to integrate the equation over the entire volume of the sample:

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\D_3\end{pmatrix}dx_1\,dx_2\,dx_3 = e\cdot\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} S\,dx_1\,dx_2\,dx_3 + \varepsilon_S\cdot\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}dx_1\,dx_2\,dx_3 \tag{3.26}$$

In order to have a relation between V and Q, only the third component of the equation is pertinent, so that

$$2\cdot a_3\cdot Q = e_{3,j}\cdot\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} S\,dx_1\,dx_2\,dx_3 - \varepsilon_{S_{3,3}}\cdot 4\cdot a_1\cdot a_2\cdot V \tag{3.27}$$

We now have a generalized analytical model that describes the behavior of any piezoelectric material, regardless of crystal symmetry.

3.5 Application to the 3m crystal symmetry class

In order to better illustrate the significance of the general dynamic analytical model derived above, we apply it to the 3m crystal class, one of the most challenging crystal symmetries. The 3m crystal symmetry class is a trigonal point group corresponding to several common piezoelectric materials, including lithium niobate(Nye, 1985). Due to the multifold symmetry of the 3m crystal class, these types of materials have notoriously complex electrochemical impedance spectra, with numerous resonances and coupled modes, even in a sample with simple geometry (Kholkin, Pertsev et Goltsev, 2008 ; Warner, Onoe et Coquin, 1967). Conventional models are unable to predict most resonances and therefore fail to accurately predict the impedance spectrum (Meitzler *et al.*, 1988 ; Sherrit et Mukherjee, 2007).

In this illustration, we consider a rectangular sample oriented along the basic Cartesian directions (x, y, z). The electrodes are on faces normal to the z-axis. For the 3m crystal class, the mechanical stiffness matrix in a constant electric field, the piezoelectric matrix, and the permittivity matrix are, respectively, given by (Weis et Gaylord, 1985)

$$C_E = \begin{pmatrix} c_{E_{11}} & c_{E_{12}} & c_{E_{13}} & c_{E_{14}} & 0 & 0 \\ c_{E_{12}} & c_{E_{11}} & c_{E_{13}} & -c_{E_{14}} & 0 & 0 \\ c_{E_{13}} & c_{E_{13}} & c_{E_{33}} & 0 & 0 & 0 \\ c_{E_{14}} & -c_{E_{14}} & 0 & c_{E_{44}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{E_{44}} & c_{E_{14}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{E_{14}} & c_{E_{66}} \end{pmatrix} \tag{3.28}$$

$$e = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & -e_{22} \\ -e_{22} & e_{22} & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.29}$$

$$\varepsilon_S = \begin{pmatrix} \varepsilon_{S_{11}} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{S_{11}} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{S_{33}} \end{pmatrix} \tag{3.30}$$

As shown above, the first step in applying our general dynamic analytical piezoelectric model requires determining the form of the displacement field from Christoffel's equations. The waves propagating with velocity v along a unit vector (x_1, x_2, x_3) are a solution to the following equation

$$L \cdot C \cdot L^t \cdot U = -\rho v^2 U \tag{3.31}$$

$$L = \begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 & 0 & x_1 & x_1 \\ 0 & x_2 & 0 & x_2 & 0 & x_2 \\ 0 & 0 & x_3 & x_3 & x_3 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.32}$$

$$U = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \tag{3.33}$$

Where U is the displacement, C the effective stiffness of the material, and ρ the density of the material. The effective stiffness matrix C is different from C_E or even C_D, as C is the stiffness of the sample with ideal electrodes. With the electrodes on faces normal to a unit vector (x_1, x_2, x_3),

$$C = C_E + e^t \cdot \left(\varepsilon_S^{-1} \cdot \begin{pmatrix} x_1 & 0 & 0 \\ 0 & x_2 & 0 \\ 0 & 0 & x_3 \end{pmatrix} \right) \cdot e \tag{3.34}$$

The eigenvectors and the eigenvalues of the Christoffel equation describe all the waves propagating along a certain direction. For the 3m crystal class, we therefore find that

$$C = \tag{3.35}$$

$$\begin{pmatrix} c_{E_{11}} + \frac{e_{31}^2}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{12}} + \frac{e_{31}^2}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{13}} + \frac{e_{31}e_{33}}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{14}} & 0 & 0 \\ c_{E_{12}} + \frac{e_{31}^2}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{11}} + \frac{e_{31}^2}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{13}} + \frac{e_{31}e_{33}}{\varepsilon_{S_{33}}} & -c_{E_{14}} & 0 & 0 \\ c_{E_{13}} + \frac{e_{31}e_{33}}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{13}} + \frac{e_{31}e_{33}}{\varepsilon_{S_{33}}} & c_{E_{33}} + \frac{e_{33}^2}{\varepsilon_{S_{33}}} & 0 & 0 & 0 \\ c_{E_{14}} & -c_{E_{14}} & 0 & c_{E_{44}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{E_{44}} & c_{E_{14}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{E_{14}} & c_{E_{66}} \end{pmatrix}$$

$$U(x,y,z,t) = \tag{3.36}$$

$$\sum_{i=1}^{3} \left(A_{x,i}V_{x,i}\sin(\alpha_{x,i}x) + A_{y,i}V_{y,i}\sin(\alpha_{y,i}y) + A_{z,i}V_{z,i}\sin(\alpha_{z,i}z)\right) \cdot e^{j\omega t}$$

$$\alpha_{x,i} = \frac{\omega}{v_{x,i}} \tag{3.37}$$

Where $V_{x,1}$ is the first eigenvector of the Christoffel equation for the x direction, $v_{x,1}$ is the associated velocity, ω is the pulsation, and $A_{x,1}$ is the undetermined constant due to the linear superposition assumption. The next step is to determine these constants from the piezoelectric equations. Analogous to the general case above, the expression of the strain field is deduced from the displacement field, so that the system of nine equations to solve the nine unknowns becomes

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} T_1\, dx_3\, dx_2 = 0 = \int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} c_E.S(a_1)\, dx_3\, dx_2 + e_{31}\cdot 2\cdot a_2\cdot V \tag{3.38}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} T_2\, dx_3\, dx_1 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} c_E.S(a_2)\, dx_3\, dx_1 + e_{31}\cdot 2\cdot a_1\cdot V \tag{3.39}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} T_3\, dx_1\, dx_2 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} c_D.S(a_3)\, dx_2\, dx_1 - h_{33}\cdot Q \tag{3.40}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} T_4\, dx_2\, dx_1 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} c_E.S(a_3)\, dx_2\, dx_1 \tag{3.41}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} T_4\, dx_3\, dx_1 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} c_D\cdot S(a_2)\, dx_3\, dx_1 \tag{3.42}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} T_5\, dx_2\, dx_1 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2} c_E\cdot S(a_3)\, dx_2\, dx_1 \tag{3.43}$$

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} T_5\, dx_3\, dx_2 = 0 = \int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} c_D\cdot S(a_1)\, dx_3\, dx_2 \tag{3.44}$$

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} T_6\, dx_3\, dx_1 = 0 = \int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_3}^{a_3} c_E\cdot S(a_2)\, dx_3\, dx_1 \tag{3.45}$$

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} T_6\, dx_3\, dx_2 = 0 = \int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} c_D\cdot S(a_1)\, dx_3\, dx_2 \tag{3.46}$$

In order to simplify expressions, the piezoelectric stress equation in a constant dielectric displacement field was used for equations (3.40), (3.42), (3.44), (3.46). Resolving this system of equations allows us to determine the displacement field as a function of the frequency, V, Q, the geometry, and the intrinsic properties of the material. In order to obtain the relationship between V and Q, the piezoelectric equation of the dielectric displacement (3.27) is needed. Solving this equation, the electrochemical impedance can be expressed as a function of the frequency, geometry, and intrinsic properties by

$$Z = \frac{V}{-j\cdot\omega\cdot Q} \tag{3.47}$$

When the impedance expression as a function of intrinsic properties, geometry and frequency is computed, it is also possible to take into account loss effects. To do so, coefficients of the material need to be substituted with more complex expressions. Although such an operation

improves the accuracy of the model, the merits should be carefully balanced with the consequence of an increased computational difficulty in fitting the experimental impedance spectrum. The mechanical damping of the crystal may be not negligible in certain conditions like high temperature, high frequency or for certain materials like piezoelectric polymers (Ambrosy et Holdik, 2000). Then, the stiffness matrix becomes

$$c_E' = c_E + j \cdot \eta_E \cdot \omega \tag{3.48}$$

At high temperature or high frequency, dielectric losses could also affect the impedance spectrum (Mezheritsky, 2004). To take these into account, the permittivity matrix has to be substituted with

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' \tag{3.49}$$

Sometimes, an electrical conductivity σ may appear inside the sample due to ionic diffusion or other processes, especially at high temperature and low frequency (Zhang et Yu, 2011). Then, the permittivity matrix has to be substituted with

$$\varepsilon = \varepsilon' - j \cdot \varepsilon'' + \frac{\sigma}{j \cdot \omega} \tag{3.50}$$

In all cases, taking into consideration these loss mechanisms does not change the approach of the model, but does add some computational complexity.

3.6 Experimental validation

In order to demonstrate how our analytical dynamic model compares to experimental observations, we take the model derived above for the 3m crystal class and use it to analyze lithium niobate, a technologically important piezoelectric material. For this experiment, we employ a Z-cut congruently grown single crystal of lithium niobate and a Y-cut congruently grown single crystal of lithium niobate. The geometry for both samples is a square of 10mm width and 0.5mm thickness. Inert platinum electrodes were sputtered on the samples. The electrochemical impedance spectrum was measured with a Keysight E4990A impedance analyzer at room temperature.

The model was analytically resolved using Matlab on an Intel® Core™ i5-4300U processor for $LiNbO_3$ in less than one hour. Numerically evaluating the analytical model to extract the

material parameters from an electrochemical impedance spectrum is then realized in under 0.2 seconds. The apparent noise visible in the impedance spectrum at high frequency is the results of numerous small resonances. Indeed, the densities of resonances increase with the frequency, due to harmonics. As shown in Figure 3.2, the analytical model is able to accurately fit the experimental data over a wide frequency range. No resonances are found below 100 kHz, neither in the experimental data, nor in the model. All major resonances are correctly predicted by the model, some of which are discussed below.

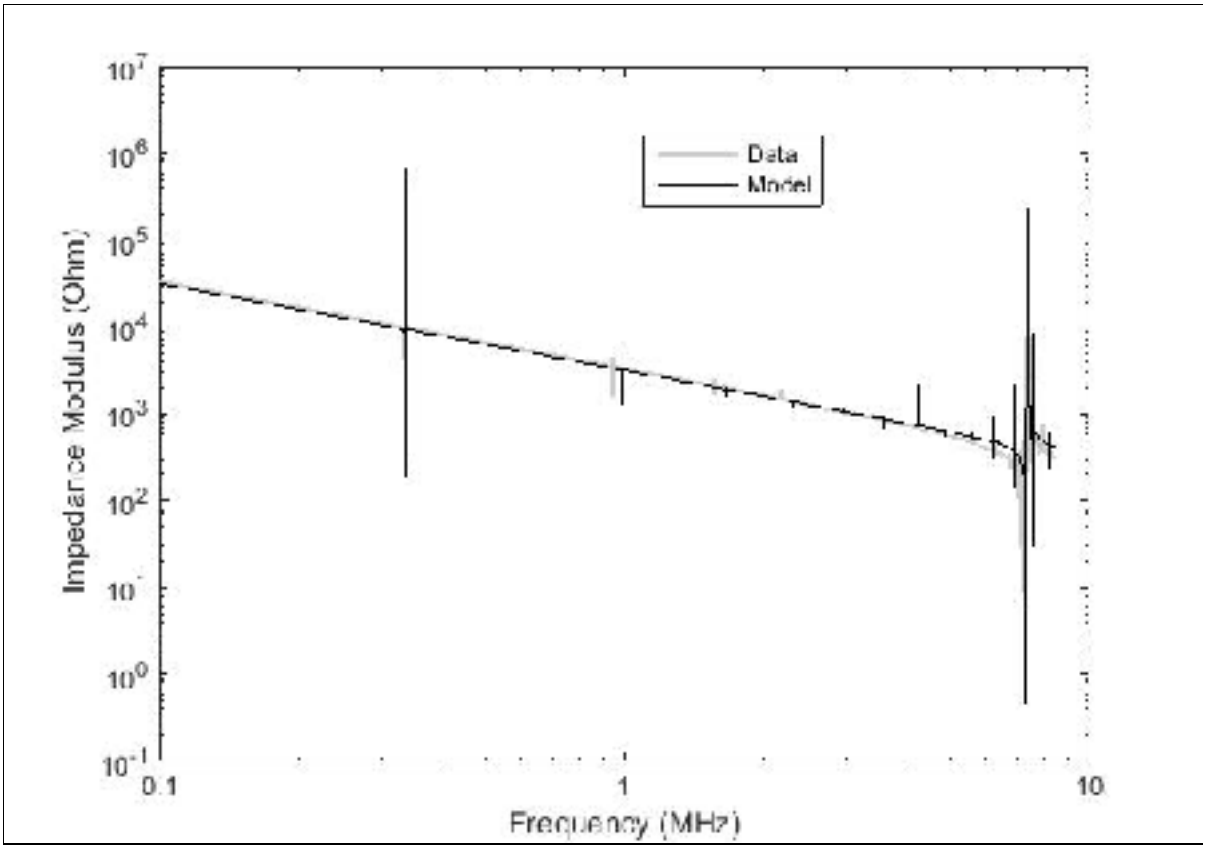

Figure 3.2 Electrochemical impedance modulus spectrum for Z-cut $LiNbO_3$

Figure 3.3 shows the shear resonance at 3.5MHz with its antiresonance at 4.3MHz, as well as the thickness compression resonance around 6.3MHz. Our assumption of the linear superposition of nine waves gives good results, although we do not predict all minor, higher

order harmonics. Nevertheless, this is the first dynamic analytical model able to describe, at the same time, compression and shear modes in a piezoelectric material.

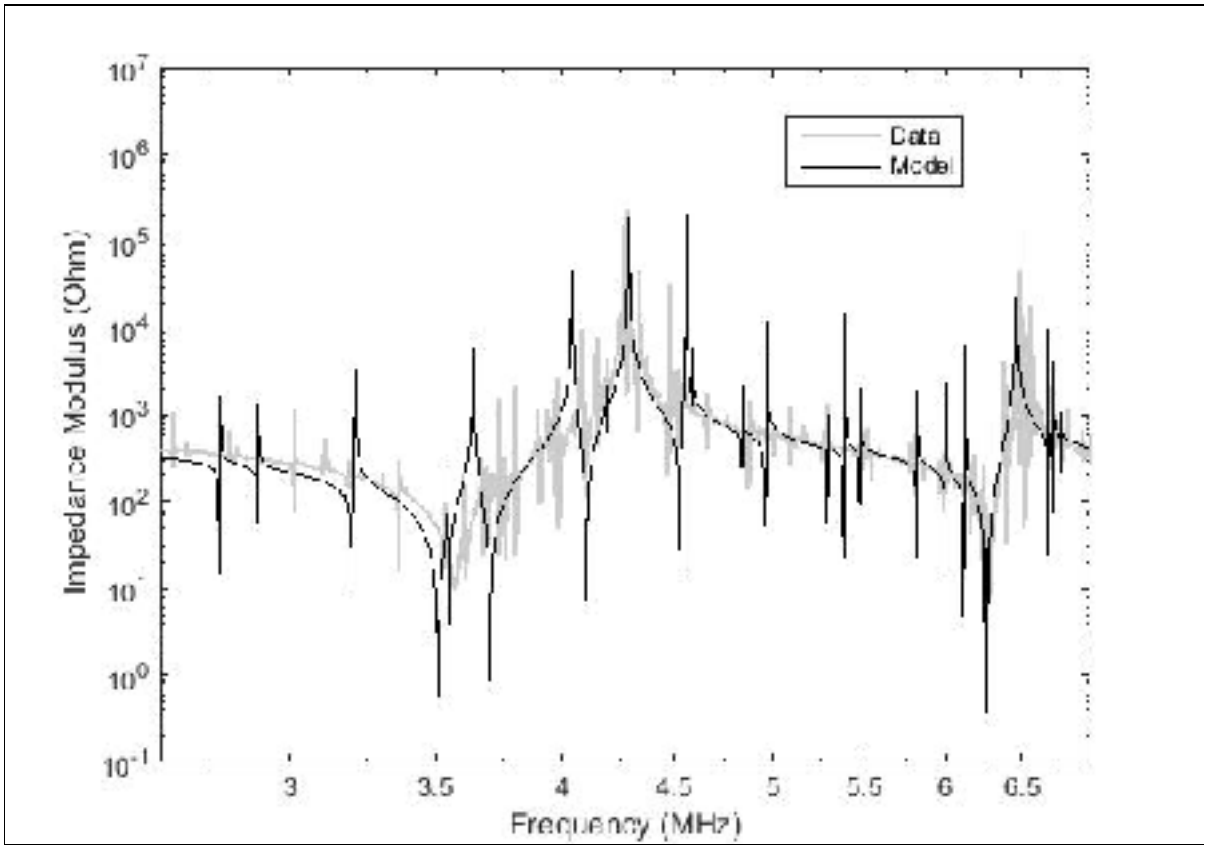

Figure 3.3 Electrochemical impedance modulus spectrum of Y-cut $LiNbO_3$ around the shear and the thickness resonance.

Figure 3.4 shows two radial resonances, one with the two radial waves in-phase at 360kHz and the other with the two radial waves out-of-phase at 282kHz. The radial mode is composed of two waves with different velocities; this typically precludes traditional models from predicting the radial resonance at 282kHz, although it is an important feature of the lithium niobate impedance spectrum. Although our model accurately predicts all important resonances, smaller resonances, such as the higher order secondary complex mode at 320kHz, are not described. This is likely due to limitations of the linear superposition assumption. In addition, some minor harmonics are not predicted at the right frequency. This is probably due both to minor limitations in our model (particularly the linear superposition

assumption), as well as imperfect experimental conditions (sample is not entirely mechanically free). Nevertheless, the analytical model shows an excellent prediction for the complex 3m crystal symmetry class, significantly better than can be obtained by traditional analytical models; this allows the dynamic analytical model to be used to extract almost any intrinsic material property from the electrochemical impedance spectrum.

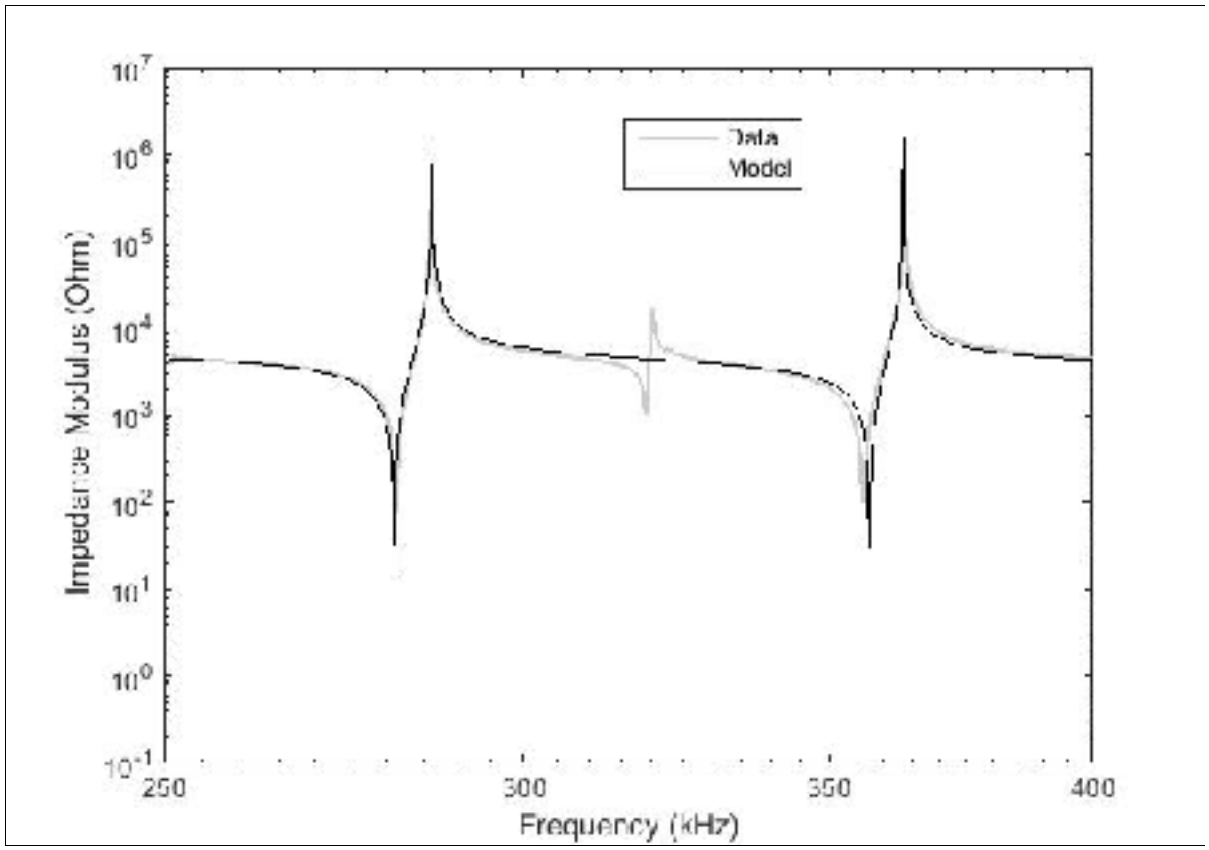

Figure 3.4 Electrochemical impedance modulus spectrum of Y-cut $LiNbO_3$ around the radial resonance

3.7 Conclusion

A general dynamic analytical model to predict the electrochemical impedance spectrum of piezoelectric materials over a wide frequency range, from 20Hz to at least 10MHz was developed. Only very few assumptions are necessary: linear piezoelectric equations, linear superposition of mechanical vibrations, negligible leakage currents on the surface (but not inside the volume of the material), and perfect metal electrodes. The model can be used for any piezoelectric crystal symmetry class, no matter the size or orientation. Shear-modes are now analytically predicted and every predicted resonance can be experimentally observed, which is essential for accurately determining associated material coefficients. In addition, the analytical model simultaneously treats multiple resonant frequencies, which allows for a more complete and accurate analysis.

The model is computable even for a very complex piezoelectric material, such as lithium niobate of the 3m crystal symmetry class. Thus, the model presented in this manuscript can be easily generated and exploited for the electrochemical impedance spectroscopy resonance method. The electrochemical impedance spectrum of a sample is a function of almost all intrinsic properties of the piezoelectric material, so that intrinsic material properties, including mechanical, electrical, and dielectrical coefficients, can be readily and simultaneously extracted for any size crystal system, including at the nanoscale. In addition, as this model is entirely based on first principles, it provides valuable insight into physical phenomena underlying the piezoelectric mechanisms inside these important and exciting materials.

Acknowledgements: The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Discovery Grant program for financial support.

CHAPITRE 4

HIGH TEMPERATURE CHARACTERIZATION OF PIEZOELECTRIC LITHIUM NIOBATE USING ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY RESONANCE METHOD

Hector de Castilla [a], Pierre Bélanger [a], Ricardo J. Zednik [a]

[a] Département de génie mécanique, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication à Sensors & Actuators: A. Physical, janvier 2017

4.1 Résumé

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété de se déformer en présence d'un champ électrique et inversement. Cela leur confère de nombreuses applications dans l'industrie, notamment dans les capteurs et actuateurs. Malheureusement, les matériaux piézoélectriques conventionnels possèdent une température maximale de fonctionnement de l'ordre de 200°C. Grâce à sa température de Curie élevée (1200°C) et ses bonnes propriétés piézoélectriques, le niobate de lithium est un candidat prometteur pour des utilisations haute température (supérieures à 500°C). Cependant, les mécanismes de dégradation à haute température au sein de ce matériau ne sont pas encore bien compris, bien qu'il soit admis qu'ils interfèrent avec sa piézoélectricité. Par ailleurs, les propriétés de cette céramique n'ont pas été caractérisées de façon adéquate à haute température, en particulier à haute fréquence, en raison de la difficulté de la mesure. La méthode par résonance reposant sur une spectroscopie de l'impédance électrochimique a été utilisée avec un nouveau modèle analytique afin de caractériser les propriétés d'un monocristal de niobate de lithium sur une plage de fréquence allant de 100 kHz à 7 MHz avec des températures allant jusqu'à 750°C. Il apparaît que le niobate de lithium garde de bonnes propriétés piézoélectriques tout au long de l'expérience, contredisant ainsi les suspicions de mécanismes de dégradation à de telles températures impliquant une conductivité ionique ou une diffusion des lacunes.

4.2 Abstract

Piezoelectric materials reversibly deform when exposed to an electric field. This property is indispensable to modern engineering devices, enabling a wide range of sensors and actuators. However, unfortunately conventional piezoelectric materials are limited to operating temperatures of below approximately 200°C. Lithium niobate is a promising candidate for high temperature applications (above 500°C), as it has a high Curie temperature (1200°C) and good piezoelectric properties. Nevertheless, degradation mechanisms occurring at elevated temperatures are not fully understood, although they are known to interfere with the piezoelectric behavior. In addition, the material properties of this technologically promising ceramic have not been adequately characterized at high temperatures, particularly when excited at high frequencies, due to the difficulty of performing such measurements. We therefore employ an electrochemical impedance spectroscopy resonance method using a novel analytical model to determine the material properties of single crystal lithium niobate over the wide frequency range of 100 kHz to 7 MHz for temperatures up to 750°C. We find that lithium niobate retains its good piezoelectric properties over this entire frequency and temperature range, and rule out suspected degradation mechanisms involving ionic conductivity or vacancy diffusion.

4.3 Introduction

Piezoelectric materials are well-known to have important applications in sensors, actuators, MEMS, and energy harvesting. There is growing interest in using this exciting class of materials at high temperatures and in harsh environments, such as for structural health monitoring of hot components in combustion engines, nuclear power plants, and petroleum refineries. Unfortunately, conventional piezoelectric materials begin to deteriorate above about 200°C (Kažys, Voleišis et Voleišienė, 2008). Alternative materials that are piezoelectric up to higher temperatures tend to suffer from poor performance, including small piezoelectric coefficients, electromechanical coupling factors, or limited Curie temperatures (Shinekumar et Dutta, 2014).

However, a promising candidate is the ceramic lithium niobate ($LiNbO_3$): its Curie temperature is around 1200°C and one study claims good quasi-static piezoelectric properties between 600°C and 1000°C (Baba, Searfass et Tittmann, 2010) for at least seven hours. In addition, this material appears to retain reasonable electromechanical properties over this temperature range (Weidenfelder *et al.*, 2012), at least over short time periods. Nevertheless, the literature discusses numerous electro-chemical deterioration mechanisms that degrade lithium niobate's piezoelectric properties at these temperatures (Damjanovic, 1998 ; Parks, Zhang et Tittmann, 2013 ; Turner *et al.*, 1994 ; Zhang et Yu, 2011). This uncertainty stems from the technical challenge of measuring piezoelectric properties and underlying mechanisms at high temperatures. We therefore leverage an electrochemical impedance spectroscopy resonance method with a new analytical model to characterize lithium niobate at high temperatures and frequencies to help resolve this uncertainty.

4.4 Method

The resonance method requires an explicit model to describe the electrochemical impedance spectrum as a function of the intrinsic properties of the material, the geometry and the density (Standard, 1988). In order to reduce the degrees of freedom, an accurate measurement of the geometry and the density is necessary (Zhu, Jiang et Cao, 1998 ; Cao *et al.*, 1998). Then, the intrinsic properties of the material can be extracted by performing a regression analysis of the measured data to the explicit model. This means that the elasticity, the piezoelectric coefficients, and the permittivity can be extracted from an electrochemical impedance spectrum (Warner, Onoe et Coquin, 1967). The challenge of using this method is selecting an appropriate explicit model. In this article, we employ a three dimensional analytical model based on first principles (De Castilla, Belanger et Zednik, 2017). This model is a generalization of Brissaud's work (Brissaud, 1991 ; Brissaud, 2010), and predicts most resonances and their harmonics, including shear modes and coupled modes. Thus, the sample does not need to have a specific aspect ratio (Kunkel, Locke et Pikeroen, 1990), and almost all the intrinsic properties can be deduced. This model assumes that the displacement field inside the piezoelectric material is a linear superposition of the nine phonon waves, as in

equations (4.1) and (4.2), defined by the Christoffel equations along the three axes of the rectangular cuboid sample.

$$U(x,y,z,t) = \sum_{i=1}^{3}\left(A_{x,i}V_{x,i}\sin\left(\alpha_{x,i}x\right) + A_{y,i}V_{y,i}\sin\left(\alpha_{y,i}y\right) + A_{z,i}V_{z,i}\sin\left(\alpha_{z,i}z\right)\right)\cdot e^{j\omega t} \tag{4.1}$$

$$\alpha_{x,i} = \frac{\omega}{v_{x,i}} \tag{4.2}$$

$V_{x,1}$ is the first eigenvector of the Christoffel equation for the x direction, $v_{x,1}$ is the associated velocity, ω is the pulsation, and $A_{x,1}$ is the undetermined constant required by the linear superposition assumption. The strain field is easily deduced from this displacement field. Finally, the piezoelectric equations (4.3) are solved for the boundary conditions:

$$\begin{cases} T = c_E \cdot S - e^t \cdot E \\ D = e \cdot S + \varepsilon_S \cdot E \end{cases} \tag{4.3}$$

Where T, S, E, and D are the stress, strain, electric, and dielectric displacement fields, whereas c_E, e, and ε_S are the mechanical stiffness, the piezoelectric, and the permittivity coefficient tensor, respectively. The mechanical stress free boundary condition requires that stresses normal to the six faces are equal to zero:

$$\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} T_1(a_1)\,dx_3\,dx_2 = 0 \tag{4.4}$$

$$= \int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} c_E.S(a_1)\,dx_3\,dx_2 + \left(e_{k,1}\right)^t \cdot \int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix} E_1(a_1) \\ E_2(a_1) \\ E_3(a_1)\end{pmatrix} dx_3\,dx_2$$

The sample's dimension is $-a_i$ to a_i along x_i. The leakage current along the surfaces is assumed to be negligible. Also, the voltage between two opposite faces is considered to be zero, except between the two electrodes, where the voltage is equal to V. Solving this system of equations allows us to express the electrochemical impedance as a function of frequency, geometry, and material properties:

$$\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix}D_1\\D_2\\D_3\end{pmatrix}dx_1\,dx_2\,dx_3 = e\cdot\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3} S\,dx_1\,dx_2\,dx_3 + \varepsilon_S\cdot\int_{-a_1}^{a_1}\int_{-a_2}^{a_2}\int_{-a_3}^{a_3}\begin{pmatrix}E_1\\E_2\\E_3\end{pmatrix}dx_1\,dx_2\,dx_3 \tag{4.5}$$

The model described above permits us to study monocrystalline lithium niobate, which has interesting piezoelectric behavior in shear and compression along the Y direction (Gautschi, 2002 ; Wong, 2002). In order to monitor these two modes as a function of temperature, a 10mm x 10mm x 0.5mm Y-cut sample of a congruent-melt-grown single crystal of lithium niobate was used. The density of the material was estimated as 4.64 g/cm^3 (Smith et Welsh, 1971). A 100nm thick platinum electrode on a titanium dioxide adhesion layer was sputtered onto both sides of the crystal to produce a parallel plate capacitor structure. The lithium niobate sample was placed on a hot plate placed in a quartz tube to avoid thermal perturbations. An E4990A Keysight impedance analyzer was used to measure the electrochemical impedance spectrum of the sample using platinum contacts.

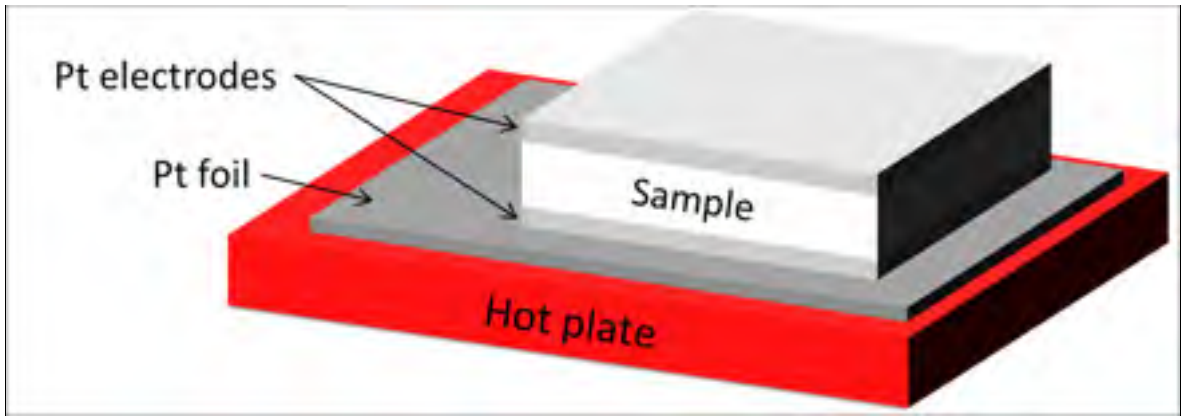

Figure 4.1 Experimental setup for high temperature measurements

The sample was heated in steps of 100°C up to 500°C and then in steps of 50°C up to 750°C, at a rate of 50 degrees per minute. Each step was maintained for at least fifteen minutes. The first non-negligible resonance is a radial mechanical resonance at 281kHz, whereas the thickness mode appears around 6.3MHz. In order to have the best compromise between a fast measurement and a good sampling rate, the electrochemical impedance was measured from 250kHz to 7MHz, with values normalized to the electrode area. The analytical model was simultaneously fitted to the entire range of the measured impedance spectrum using a cost function (4.6), where Z is the impedance modulus and φ the phase angle in radians:

$$Cost = \sum \left(\left(log(|Z_{model}|) - log(|Z_{meas}|) \right)^2 + (\varphi_{model} - \varphi_{meas})^2 \right) \quad (4.6)$$

4.5 Results and discussion

Figure 3 shows the model fitted to a representative experimental measurement performed at room temperature. Despite numerous harmonics and a large range, the model accurately predicts the experimental observations over the entire range. The two resonances at 282kHz and 360kHz correspond to radial mechanical modes. The first mode has two radial waves out of phase, whereas the second mode has radial waves in-phase. The high frequency resonances at 3.6MHz and 6.3MHz are the shear mode and the thickness mode, respectively. All these principal resonances are well described by the analytical model. The diversity of

the different modes with the Y-cut orientation gives, simultaneously, a good characterization of almost all electromechanical material property coefficients (Nye, 1985 ; Jaffe, Cook et Jaffe, 1971). At high frequencies, minor higher order harmonics appear and can be easily mistaken for noise; although the analytical model does not predict these higher order harmonics, this fitting is stable and provides results consistent with the literature, as shown in Tableau 4.1.

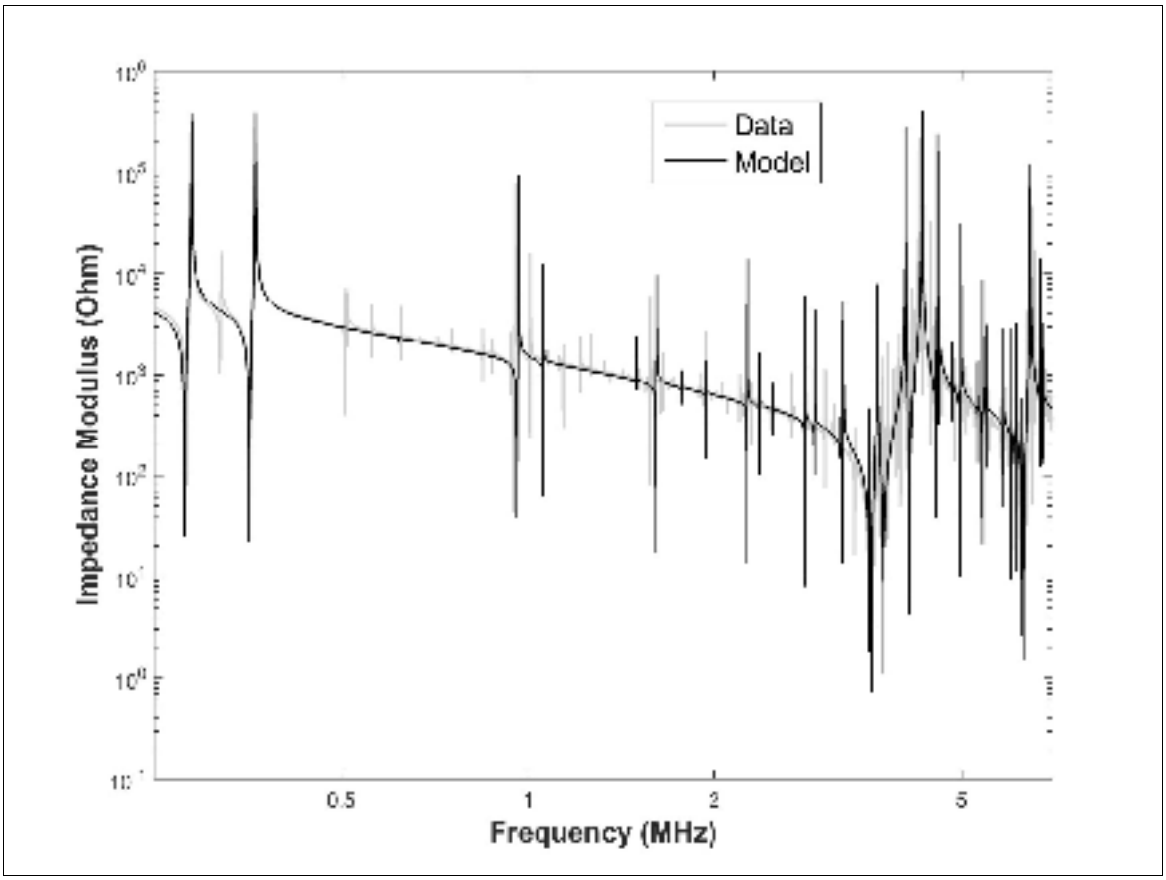

Figure 4.2 Electrochemical impedance modulus spectrum of $LiNbO_3$ at room temperature

Tableau 4.1 Material properties of $LiNbO_3$ as a function of temperature

Temperature (°C)	**C_{11} (GPa)**	**C_{12} (GPa)**	**C_{13} (GPa)**	**C_{14} (GPa)**	**C_{33} (GPa)**	**C_{44} (GPa)**	**e_{15} (C/m²)**	**e_{22} (C/m²)**	**ε_1 (1)**
Literature reference at 25°C (Smith et Welsh, 1971)	203	57.5	75.2	8.5	242.4	59.5	3.76	2.43	44.3
Measured values at 24°C	203	59.9	72.5	7.97	236	58.7	3.89	2.46	47.8
100	201	61.5	71.1	7.80	236	57.9	3.88	2.45	50.0
200	197	61.4	71.5	7.58	234	56.5	3.96	2.51	52.0
300	194	64.6	70.3	6.73	233	56.6	4.06	2.51	54.9
400	191	65.4	71.5	6.26	232	55.5	4.15	2.49	58.2
500	187	66.6	71.1	6.25	231	54.0	4.21	2.62	63.8
550	186	66.1	69.0	6.64	229	53.4	4.27	2.54	65.3
600	185	66.5	68.7	5.84	227	53.5	4.32	2.51	68.1
650	184	66.2	67.2	7.04	226	53.0	4.34	2.61	74.7
700	182	62.9	67.5	6.69	224	52.8	4.02	2.56	76.9
750	179	67.5	61.8	7.12	224	52.8	4.21	2.55	83

The effect of temperature on selected material parameters is shown in figure 4. The other coefficients follow the same trends. As expected, the mechanical stiffness coefficients decrease with temperature, whereas the dielectric permittivity increases with temperature. This is consistent with the understanding that the material softens with temperature, thereby reducing the phonon velocity. On the other hand, the thermal expansion of the crystalline structure allows for a larger dielectric displacement, and thus a higher permittivity (Umarov *et al.*, 1980). Also, since the piezoelectric coefficients are a function of crystallographic

symmetry, they will not be affected an isotropic thermal dilatation (Das, Jacobs et Barbour, 2010); however, phase changes or anisotropic strains would have an impact.

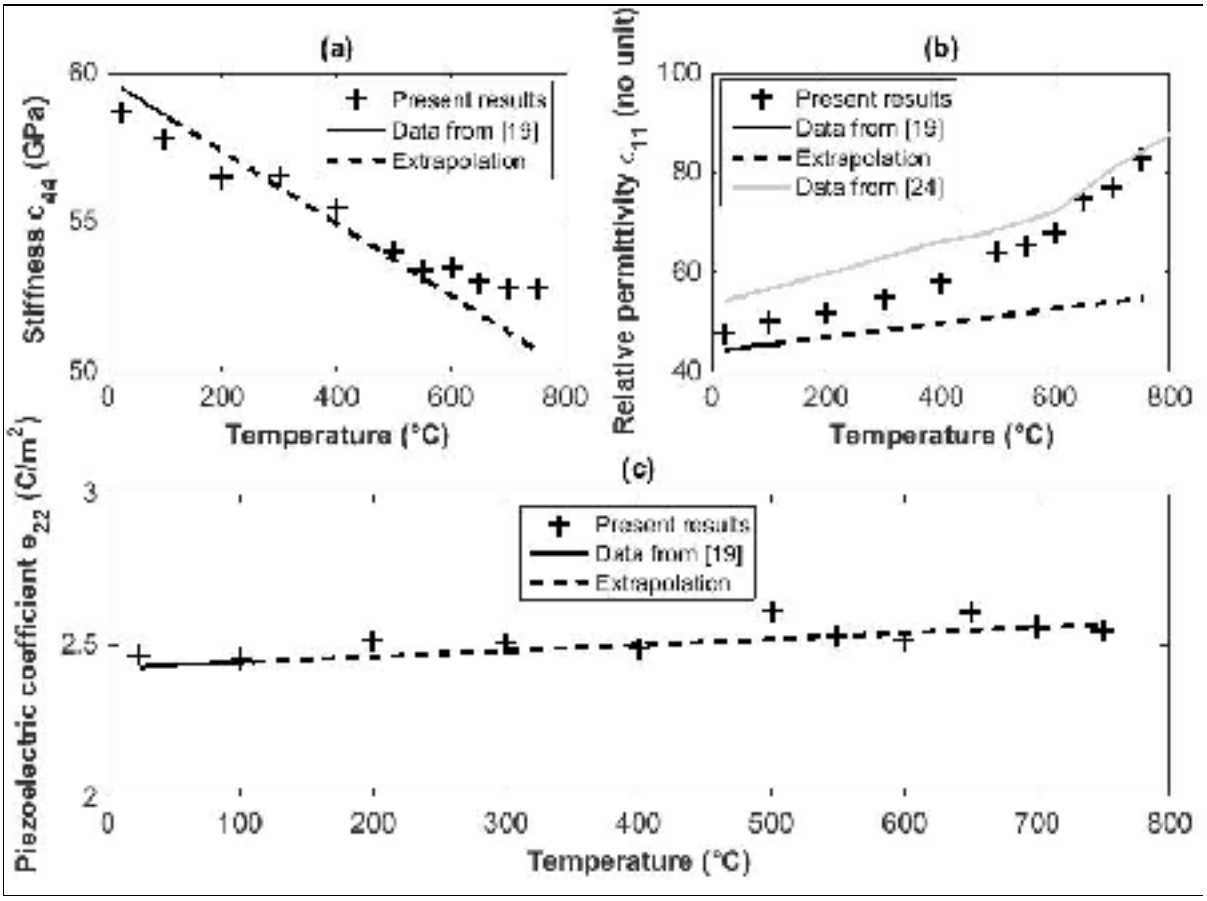

Figure 4.3 (a) Stiffness coefficient C_{44} (GPa); (b) Relative permittivity ε_1 (1); and (c) Piezoelectric coefficient e_{22} (C/m²), as a function of temperature. Values from Smith and Welsh (Smith et Welsh, 1971) with its extrapolation for temperatures above 110°C and values from Poplavko (Poplavko *et al.*, 1973) are also plotted for reference

The coefficients extracted by the model and their temperature dependence are comparable to the values taken directly from Smith and Welsh (Smith et Welsh, 1971). The relative permittivity follow an exponential law as a function of temperature (Umarov *et al.*, 1980). Then, the linear extrapolation is unsuitable at high temperature. A comparison with experimental data from Poplavko shows that the extracted values are compatible with previous measurements. However, the model used in this article takes into account more parameters than previous models. Thus, it is not surprising to have a slight discrepancy with

the previous literature that used simpler models, as these additional parameters improve the reliability of the values extracted. For example, some coefficients not considered in traditional models include the secondary stiffness coefficients like c_{12}, even though they affect the main resonances and then impact the parameters extracted. Since the present model considers more coefficients and simultaneously fits the entire electrochemical impedance spectrum (as opposed to traditional models that only fit a single resonance at a time), it is harder to have a good fit at every frequency but the values deduced are more accurate over the entire studied frequency range.

Previous studies on lithium niobate suggested that ionic conductivity can deteriorate the piezoelectric behavior at high temperature (Bergman, 1968 ; Jorgensen et Bartlett, 1969). Thus, it is instructive to compare higher frequencies (several MHz) to lower frequencies (100s of kHz), since ionic conductivity will be less of a concern at higher frequencies. Figure 4.4 shows a typical spectrum that at first appears to be affected by ionic (or vacancy) conductivity. Indeed, such conductivity can be represented as a resistor in parallel with the piezoelectric capacitor. On an electrochemical impedance spectrum, the impedance modulus will be limited by this equivalent resistance. In Figure 4.4, values above about 2000Ω collapse, apparently consistent with an equivalent resistance of about 2000Ω.

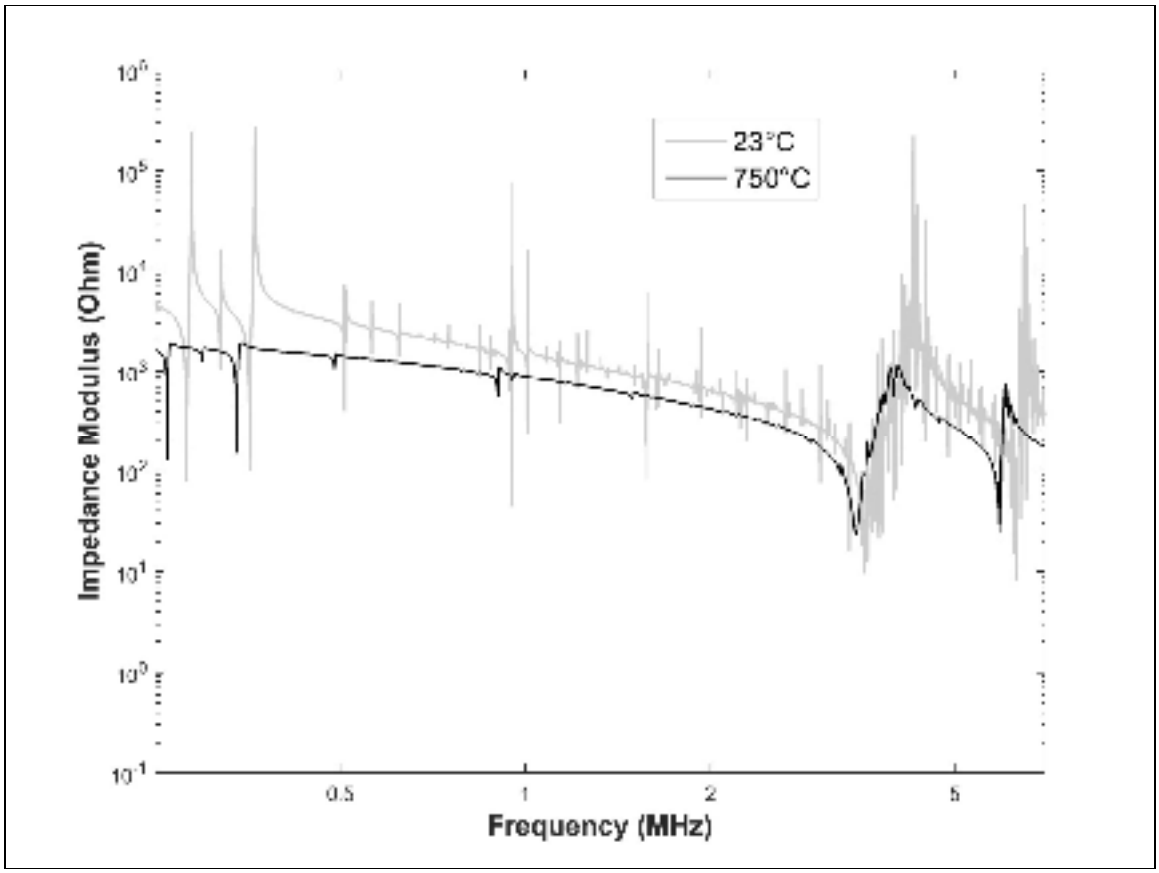

Figure 4.4 Electrochemical impedance spectrum of $LiNbO_3$ measured at 24°C and 750°C

Nevertheless, the impedance is limited to about 2000Ω across the entire frequency range measured. This is inconsistent with ionic conductivity: ions and vacancies are large point defects that will play a larger role at lower frequencies, where their mobility is adequate to follow the electric field. We therefore suspect a possible measurement artifact based on the thermoelectric effect, which would be expected to have the same effect as ionic conductivity on the impedance spectrum, except across a much wider frequency range: thermoelectric phenomena involve electrons, which are more mobile than ions or vacancies; electrons can more readily follow the electric field, even at higher frequencies.

Through experimental manipulations, we find that this effect is more dependent on the temperature gradient across the sample than the absolute temperature of the measurement, consistent with a thermoelectric effect. Indeed, improvement of the thermal insulation of the

sample reduces the impact of this phenomenon. We therefore conclude that ionic conductivity is not a problem in $LiNbO_3$ up to at least 750°C.

Despite this measurement artifact, the resonances are still clearly visible, suggesting that lithium niobate is a suitable candidate for high frequency piezoelectric applications up to 750°C, although care should be taken to reduce thermal gradients across the piezoelectric device.

4.6 Conclusion

We find that that lithium niobate is a promising candidate for high temperature piezoelectric applications up to at least 750°C. A possible thermoelectric effect can complicate the measurement of material properties at high temperature, and likely explains the "ionic conductivity" previous authors believed to have observed. We conclude that such ionic or vacancy conductivity is not a significant degradation mechanism in single crystal $LiNbO_3$ below 750°C, since such a mechanism is incompatible with the high frequency behavior observed.

Acknowledgements: The authors wish to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) Discovery Grant program for financial support.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Résultats du premier article

Le développement du modèle dynamique des matériaux piézoélectriques est purement mathématique et repose sur un nombre restreint d'hypothèses. Cela lui confère plusieurs avantages. Le premier est qu'il est généralisable à tous les matériaux piézoélectriques. À partir des matrices d'élasticité, de piézoélectricité et de permittivité, on peut en déduire le champ des déformations, le champ des contraintes, le champ électrique, le champ de déplacement diélectrique ainsi que l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Cela offre des possibilités d'analyse plus étendues qu'auparavant. En effet, les liens entre les différents paramètres sont mieux décrits ce qui permet une meilleure discrimination des phénomènes à l'œuvre dans le matériau. Une meilleure prise en compte des mécanismes de couplage entre les différents modes vibratoires donne une interprétation des résultats expérimentaux plus fiable. De plus, ce modèle permet de mieux prédire le spectre d'impédance et les différentes fréquences de résonance en fonction de la géométrie. Cela peut être intéressant dans le cas où on veut optimiser la géométrie afin d'obtenir un profil de résonance spécifique. Par exemple, on peut déterminer de façon plus précise la géométrie de l'échantillon si l'on souhaite avoir une résonance radiale isolée à 100kHz. Par ailleurs, ce modèle dynamique tridimensionnel de matériaux piézoélectriques de forme rectangulaire repose sur un nombre restreint d'hypothèses telles que l'absence de courant de fuite sur les côtés de l'échantillon, des électrodes assimilées à des conducteurs parfait et un échantillon libre mécaniquement. Il possède donc une plus grande validité mathématique et scientifique. Cela aide aussi à comprendre comment intervient chaque mécanisme dans le comportement final de l'échantillon.

5.2 Résultats second article

Le second article, quant à lui, apporte des éléments en faveur d'une possible utilisation du niobate de lithium à haute température pour un usage ultrason. En effet, malgré des difficultés expérimentales, il semble que l'effet piézoélectrique soit toujours bel et bien présent au-dessus de 600°C, notamment à haute fréquence. Le principal obstacle est de trouver les matériaux adéquats pour solliciter l'échantillon à haute température. En effet, de nombreux phénomènes interviennent tels que l'oxydation, la diffusion des électrodes en couche mince, la dilatation thermique du système ou encore des effets thermoélectriques comme l'effet Seebeck. Ce dernier peut apparaître dans des systèmes avec des jonctions entre différents matériaux et des gradients de température ce qui est le cas du banc expérimental. Tous ces obstacles n'ont pas été totalement surmontés lors de l'expérience du second article. En effet, il n'a pas été possible de neutraliser l'effet thermoélectrique. Le maintient d'un contact constant sur toute la plage de température a été aussi un facteur limitant avec les phénomènes d'oxydations. En revanche, les résultats obtenus sont malgré tout encourageants. En effet, en soustrayant l'effet Seebeck, l'amplitude des résonnances semble aussi importante à haute température qu'à basse température. L'effet thermoélectrique étant plus prédominant à basse fréquence qu'à haute fréquence, il est plus facile de conclure pour ces dernières. Néanmoins, il est difficile d'affirmer que d'autres phénomènes ne rentrent pas en jeu au-dessus de 600°C telle qu'une conductivité ionique. Cependant, une telle conductivité ionique ne peut pas interférer avec l'effet piézoélectrique à haute fréquence au point d'en empêcher l'usage pour des applications ultrasonores. Autrement dit, une sollicitation à haute fréquence (supérieure à 100kHz) de l'échantillon ne permet pas à un éventuel phénomène de conductivité ionique d'interférer de façon importante avec la piézoélectricité du matériau.

5.3 Retour sur la démarche de recherche

Après une définition large du sujet, une recherche bibliographique des différentes méthodes existantes pour produire des ultrasons à haute température a été menée afin de connaître les avantages comparatifs de chaque technique ainsi que les besoins de l'industrie. Un inventaire des matériaux pouvant prétendre à être utilisés dans un transducteur ultrason au-dessus de

500°C a été fait. Un ensemble de critère objectif ont été définis à partir des besoins industriels ce qui a abouti à choisir le niobate de lithium comme meilleur candidat. En effet, la littérature n'a pas abouti à un consensus clair et précis sur son comportement à haute température. Les mécanismes à l'œuvre dans ce matériau sont encore incertains et de récentes études remettent en cause les conclusions du passé. De plus, le niobate de lithium possède un comportement piézoélectrique atypique pouvant offrir potentiellement de bonnes performances avec une conception adaptée du transducteur ultrason.
Tout ceci nous a amenés à investiguer ce matériau afin de conclure sur sa possible utilisation dans des systèmes ultrasons à haute température. Par ailleurs, une hypothèse s'est dessinée permettant d'expliquer les différentes conclusions des études précédentes. En effet, une conductivité ionique a un effet marqué sur le comportement à basse fréquence du matériau ce qui pourrait amener à le disqualifier d'office. Mais son impact se réduit à mesure que la fréquence augmente jusqu'à devenir sans conséquence. Si une telle conductivité est à l'œuvre dans le niobate de lithium à haute température, cela pourrait expliquer les conclusions divergentes selon que la mesure est quasi-statique ou dynamique.

L'hypothèse est donc qu'il existe une conductivité ionique dans le niobate de lithium au-dessus de 600°C, mais que cette dernière n'interfère pas avec la piézoélectricité sur une partie au moins de la plage de fréquence utilisée pour le contrôle non destructif par ultrason (20 kHz – 10MHz).

Une fois cette hypothèse formulée, il a fallu trouver un moyen de mesurer l'effet piézoélectrique de ce matériau de façon dynamique à haute température. Afin de simplifier l'analyse et de se placer dans les meilleures conditions, il a rapidement été choisi d'utiliser des échantillons monocristallins. Une revue bibliographique des différentes méthodes de caractérisation dynamique a été menée et il est rapidement apparu que la méthode par résonance est la plus appropriée. Dès lors, un banc expérimental a été conçu. Plusieurs problèmes se sont posés notamment autour du contact électrique avec l'échantillon. En effet, les électrodes et les câbles ont constitué un réel défi. Un processus d'essai-erreur s'est mis en place afin d'améliorer le banc expérimental. Cela a permis d'acquérir une expérience

précieuse pour le laboratoire de recherche qui sera certainement utile aux futures études. En effet, un certain nombre de choses mises en place n'ont pas fonctionné comme prévu, mais cela permettra d'orienter plus rapidement d'autres chercheurs vers la bonne solution. Par ailleurs, la méthode par résonance repose sur un certain nombre de modèles qui ont tous des lacunes concernant la modélisation des modes de cisaillement. Il a alors été nécessaire de comprendre dans le détail comment avaient été conçus ces modèles et de tenter d'avoir un modèle valide mathématiquement.

C'est alors que sur la base d'un modèle existant, un nouveau modèle plus complet a été développé afin de mieux prendre en compte le cisaillement. Ce modèle a été rendu possible grâce aux moyens de calcul que nous disposons aujourd'hui. La plus grande contribution à la communauté scientifique se trouve dans ce modèle. C'est donc la solution à un problème qui s'est présentée dans le cadre d'un sujet bien spécifique qui a eu la plus grande portée. Les conclusions de ce mémoire sont plutôt positives, car malgré les difficultés rencontrées, les résultats sont encourageants. L'étude menée confirme que le niobate de lithium est un matériau prometteur pour les transducteurs ultrason à haute température. Cependant, d'autres études doivent être réalisées afin de mieux connaître les possibilités d'utilisations de ce matériau ainsi que leurs limites.

5.4 Perspectives

Ce mémoire offre plusieurs perspectives de recherches qui se distinguent en deux groupes : le niobate de lithium et le modèle dynamique de la piézoélectricité. Concernant le niobate de lithium, il s'agit de bien définir quelles sont les limites de ce matériau. D'une part, il est important de connaître l'évolution des propriétés électriques, mécaniques et piézoélectriques du $LiNbO_3$ en fonction de la température, de la pression partielle d'oxygène, de la pureté du matériau tout en prenant en compte la fréquence de sollicitation. D'autre part, il est intéressant de bien comprendre les mécanismes à l'œuvre dans le niobate de lithium. En effet, il n'y a pour l'heure aucun consensus clair de la communauté scientifique. La compréhension de ces phénomènes chimiques au cœur de la matière permet d'ouvrir des

pistes pour améliorer ce matériau ou développer un nouveau matériau plus performant. La méthode de caractérisation par résonance semble la plus appropriée de ces études. En effet, elle permet une analyse dynamique du matériau ainsi qu'un bon contrôle des conditions expérimentales. Cependant, l'utilisation de géométrie spécifique pour les échantillons utilisés est recommandée afin de limiter les imperfections du modèle utilisé ainsi que les phénomènes de couplage mécanique entre les différents modes. Par ailleurs, il est nécessaire de bien contrôler le contact électrique avec l'échantillon, que ce soit au niveau des électrodes ou des câbles. En effet, les électrodes doivent recouvrir toute la face considérée de l'échantillon tout en ne contaminant pas les bords. De plus, il faut qu'elles soient stables à haute température. Les contacts entre les électrodes et les câbles électriques doivent eux aussi être bien étudiés pour permettre à la fois une transmission du signal électrique stable et de bonne qualité tout en perturbant le moins possible la mécanique et la thermique de l'échantillon. Pour cela, les micromanipulateurs offrent de bonnes performances. L'utilisation d'échantillons avec une taille importante permet de réduire les erreurs liées à la géométrie du matériau. Les incertitudes sur les valeurs extraites des mesures sont donc réduites.

Concernant le modèle dynamique de la piézoélectricité d'échantillons rectangulaires, une première étape consiste à identifier ses limites. En effet, il est possible que le modèle soit plus ou moins performant en fonction de la classe cristalline du matériau, de la géométrie de l'échantillon et des fréquences observées. Après cela, il sera possible d'optimiser l'essai de caractérisation, notamment au niveau de la géométrie de l'échantillon, afin d'avoir les résultats les plus fiables et précis. Par ailleurs, bien que ce modèle soit le plus complet à ce jour, certains couplages mécaniques et autres phénomènes ne sont pas pris en compte. Des études peuvent être menées afin d'améliorer ce modèle pour le rendre encore plus complet et précis. L'hypothèse initiale sur le champ de déplacement au sein de l'échantillon peut notamment être revue et complexifiée. De plus, il est très certainement possible par des développements mathématiques d'étendre ce modèle à d'autres formes géométriques telles que les cylindres.

CONCLUSION

Les matériaux piézoélectriques ont de nombreuses applications. Malheureusement, ils sont limités dans leurs utilisations par la température. En effet, la plupart n'ont plus leurs propriétés piézoélectriques au-delà de 200°C. De nombreuses études ont été menées dans le but de pallier ce problème, sans succès jusqu'à présent.

Pourtant, un matériau est prometteur au regard des publications récentes, il s'agit du niobate de lithium. Une caractérisation a donc été proposée dans le cadre de ce mémoire. Il s'avère que le caractère dynamique de la caractérisation est un point important puisqu'il réduit l'impact qu'aurait une conductivité ionique sur la piézoélectricité. Le choix de la technique de caractérisation s'est donc porté sur la méthode par résonnance qui s'appuie sur une mesure du spectre électrochimique d'impédance. Cependant, la géométrie des échantillons utilisés faisait apparaître des phénomènes de couplage entre les différents modes de vibration mécanique, ce qui n'est pas pris en compte par les modèles classiques tout comme les modes de cisaillement.

C'est pourquoi un modèle plus complet a été développé afin de mieux prendre en compte ces phénomènes et ainsi, avoir des résultats plus fiables et plus précis. Les essais qui ont été menés par la suite ont montré que le niobate de lithium semble effectivement être un matériau prometteur. La piézoélectricité est restée visible à 750°C, température maximale de l'essai. L'augmentation de la permittivité et la diminution de l'élasticité avec la température ont pu être observées. Cependant, des effets thermoélectriques sont survenus lors des mesures ce qui a rendu difficile l'analyse des résultats. L'approche qualitative a donc été privilégiée par rapport à une approche quantitative bien que des résultats chiffrés ont été produits. Les recherches menées au cours de ce mémoire ont pu aboutir à un modèle plus avancé du comportement dynamique des échantillons piézoélectriques rectangulaires et à une caractérisation du niobate de lithium qui confirme que le niobate de lithium conserve de bonnes propriétés piézoélectriques à 750°C, température maximale de la caractérisation.

De plus, les travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire constituent un retour d'expérience sur l'utilisation de matériaux piézoélectriques à haute température. De futures études sont à prévoir afin de caractériser plus finement le niobate de lithium à haute température et ainsi quantifier ses limites. Il est aussi souhaitable d'étudier plus en profondeur la précision et le comportement du modèle développé dans ce mémoire. Une telle étude permettrait de connaître les limites de validité de ce modèle et d'orienter la conception des essais pour avoir les meilleurs résultats possible.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ambrosy, A et K Holdik. 2000. « Piezoelectric PVDF films as ultrasonic transducers. » *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 17, nº 10, p. 856‑859. <https://doi.org/10.1088/0022-3735/17/10/011>.

Auld, Bertram Alexander. 1975. *Acoustic fields and waves in solids, volume II*. 397 p. <https://doi.org/10.1016/0003-682X(75)90008-0>.

Baba, Atsushi, Clifford T. Searfass et Bernhard R. Tittmann. 2010. « High temperature ultrasonic transducer up to 1000°C using lithium niobate single crystal. » *Applied Physics Letters*, vol. 97, nº 23, p. 1‑4. <https://doi.org/10.1063/1.3524192>.

Berg, Quentin. 2012. *Lecture Notes on The Mechanics of Elastic Solids Volume II: Continuum Mechanics*, Rohan Abey. <http://books.google.com/?id=bAdg6yxC0xUC>. Consulté le 12 novembre 2016.

Bergman, G. 1968. « The electrical conductivity of LiNbO3. » *Solid State Communications*, vol. 6, p. 77‑79. <https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90004-5>.

Brissaud, Michel. 1991. « Characterization of Piezoceramics. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 38, nº 6, p. 603‑617. <https://doi.org/10.1109/58.108859>.

Brissaud, Michel. 2010. « Three-dimensional modeling of piezoelectric materials. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 57, nº 9, p. 2051‑2065. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2010.1653>. Consulté le 29 mars 2016.

Burrows, S.E., Y. Fan et S. Dixon. 2014. « High temperature thickness measurements of stainless steel and low carbon steel using electromagnetic acoustic transducers. » *NDT & E International*, vol. 68, p. 73‑77. <https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2014.07.009>.

Burrows, Se, Kl McAughey, Rs Edwards et S Dixon. 2012. « Sol–gel prepared bismuth titanate for high temperature ultrasound transducers. » *RSC Advances*, vol. 2, nº 9, p. 3678. <https://doi.org/10.1039/c2ra20243c>.

Cao, Wenwu, Shining Zhu, Bei Jiang et I Introduction. 1998. « Analysis of shear modes in a piezoelectric vibrator. » *Journal of Applied Physics*, vol. 83, nº 8, p. 4415‑4420. <https://doi.org/10.1063/1.367233>.

De Castilla, Hector, Pierre Belanger et Ricardo J Zednik. 2017. « General dynamic analytical model of piezoelectric materials. » *submitted to Journal of Applied Physics*.

Catarino, S.O., L.R. Silva, P.M. Mendes, J.M. Miranda, S. Lanceros-Mendez et G. Minas. 2014. « Piezoelectric actuators for acoustic mixing in microfluidic devices—Numerical prediction and experimental validation of heat and mass transport. » *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 205, p. 206‑214. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.030>.

Cegla, F B, P Cawley, J Allin et J Davies. 2011. « High temperature (> 500 ◦ C) wall thickness monitoring using dry coupled ultrasonic waveguide transducers. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 58, nº 1.

Christman, J. A., R. R. Woolcott, A. I. Kingon et R. J. Nemanich. 1998. « Piezoelectric measurements with atomic force microscopy. » *Applied Physics Letters*, vol. 73, nº 26, p. 3851‑3853. <https://doi.org/10.1063/1.122914>.

Damjanovic, Dragan. 1998. « Materials for high temperature piezoelectric transducers. » *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 3, nº 5, p. 469‑473. <https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80009-0>.

Das, Dinabandhu, Tia Jacobs et Leonard J. Barbour. 2010. « Exceptionally large positive and negative anisotropic thermal expansion of an organic crystalline material. » *Nature Materials*, vol. 9, nº 1, p. 36‑39. <https://doi.org/10.1038/nmat2583>. Consulté le 25 janvier 2017.

Dineva, Petia, Dietmar Gross, Ralf Müller et Tsviatko Rangelov. 2014. « Dynamic Fracture of Piezoelectric Materials. » *AMC*, vol. 10, p. 12. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03961-9>. Consulté le 12 novembre 2016.

Van Dyke, K S. 1928. « The Piezo-Electric Resonator and Its Equivalent Network. » *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 16, nº 6, p. 742‑764. <https://doi.org/10.1109/JRPROC.1928.221466>. Consulté le 27 octobre 2016.

Eriksrud, M, G Nakken et A P Grande. 1974. « Solid-solution range of LiNbO3. » vol. 22, nº January, p. 230‑232.

Gautschi, Gustav. 2002. *Piezoelectric Sensorics*. 271 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04732-3>. Consulté le 5 décembre 2016.

Gerhardt, R. 1997. « Causes of Dielectric Dispersion in Ferroelectric Materials. » *Ceram. Trans*, vol. 88, p. 41‑60.

Jaffe, Bernard, William R. Cook et Hans Ludwig Jaffe. 1971. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, 317 p.

Jin, H., S.R. Dong, J.K. Luo et W.I. Milne. 2011. « Generalised Butterworth-Van Dyke equivalent circuit for thin-film bulk acoustic resonator. » *Electronics Letters*, vol. 47, nº 7, p. 424. <https://doi.org/10.1049/el.2011.0343>.

Jorgensen, Pj et Rw Bartlett. 1969. *High temperature transport processes in lithium niobate*. *J. Phys. Chem. Solids*. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369769900377>.

Kažys, R, a Voleišis et B Voleišienė. 2008. « High temperature ultrasonic transducers : review. » *Ultrasound*, vol. 63, nº 2, p. 7‑17. <http://www.ktu.lt/ultra/journal/pdf_63_2/63-2008-No.2_01-Kazys.pdf>.

Kholkin, A. L., N. A. Pertsev et A. V. Goltsev. 2008. « Piezoelectricity and crystal symmetry. » *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, p. 17‑38. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76540-2_2>.

Kim, Y S et R T Smith. 1969. « Thermal Expansion of Lithium Tantalate and Lithium Niobate Single Crystals Thermal Expansion of Lithium Tantalate and Lithium Niobate Single Crystals*. » *Journal of Applied Physics*, vol. 40, nº 11. <https://doi.org/10.1063/1.359811>. Consulté le 3 décembre 2016.

Kunkel, H. A., S. Locke et B. Pikeroen. 1990. « Finite-Element Analysis of Vibrational Modes in Piezoelectric Ceramic Disks. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 37, nº 4, p. 316‑328. <https://doi.org/10.1109/58.56492>.

Kwok, Kin Wing, Helen Lai Wah Chan et Chung Loong Choy. 1997. « Evaluation of the material parameters of piezoelectric materials by various methods. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 44, nº 4, p. 733‑742. <http://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/655188/>. Consulté le 21 janvier 2017.

Lamberti, N, A Iula et R Carotenuto. 2002. « The Electromechanical Coupling Factor for Longitudinal and Transverse Propagation Modes. » *Forum Acusticum*, nº November 2016. <http://intellagence.eu.com/acoustics2008/acoustics2008/cd1/data/fa2002-sevilla/forumacusticum/archivos/ult04008.pdf>.

Larson, John D., Paul D. Bradley, Scott Wartenberg et Richard C. Ruby. 2000. « Modified Butterworth-Van Dyke circuit for FBAR resonators and automated measurement system. » In *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*. (2000), p. 863‑868. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2000.922679>.

Li, Shiyang, Limei Zheng, Wenhua Jiang, Raffi Sahul, Venkatraman Gopalan et Wenwu Cao. 2013. « Characterization of full set material constants of piezoelectric materials based on ultrasonic method and inverse impedance spectroscopy using only one sample. » *Journal of Applied Physics*, vol. 114, nº 10, p. 104505.

Lu, Y., H. Tang, S. Fung, Q. Wang, J. M. Tsai, M. Daneman, B. E. Boser et D. A. Horsley. 2015. « Ultrasonic fingerprint sensor using a piezoelectric micromachined ultrasonic transducer array integrated with complementary metal oxide semiconductor electronics. » *Applied Physics Letters*, vol. 106, nº 26. <https://doi.org/10.1063/1.4922915>.

Magnusson, E. B., B. H. Williams, R. Manenti, M.-S. Nam, A. Nersisyan, M. J. Peterer, A. Ardavan et P. J. Leek. 2015. « Surface acoustic wave devices on bulk ZnO crystals at low temperature. » *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 063509. <https://doi.org/10.1063/1.4908248>.

Malovichko, G. et V. Grachev. 2001. « Evolution of conception of intrinsicand extrinsic defects in lithium niobate. » <http://www.physics.montana.edu/eprlab/evolution.html>. Consulté le 29 janvier 2017.

Meitzler, A, H F Tiersten, A W Warner, D Berlincourt, G A Couqin et F S Welsh III. 1988. *IEEE standard on piezoelectricity*.

Mezheritsky, Alex V. 2004. « Elastic, dielectric, and piezoelectric losses in piezoceramics: How it works all together. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 51, nº 6, p. 695‑707. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2004.1304268>.

Morse, Philip McCord, Acoustical Society of America et American Institute of Physics. 1948. *Vibration and sound*. McGraw-Hill New York.

Newnham, R. E., D. P. Skinner et L. E. Cross. 1978. « Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. » *Materials Research Bulletin*, vol. 13, nº 5, p. 525‑536. <https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90161-7>.

Nye, John Frederick. 1985. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.

Ohno, Ichiro. 1990. « Rectangular parallellepiped resonance method for piezoelectric crystals and elastic constants of alpha-quartz. » *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 17, nº 5, p. 371‑378. <https://doi.org/10.1007/BF00212204>.

Parks, Da, S Zhang et Br Tittmann. 2013. « High-temperature (> 500°C) ultrasonic transducers: an experimental comparison among three candidate piezoelectric materials. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, vol. 60, nº 5, p. 1010‑1015. <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=6512839>.

Polgár, K., Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi et Zs. Szaller. 1997. « Growth of stoichiometric LiNbO3 single crystals by top seeded solution growth method. » *Journal of Crystal Growth*, vol. 177, nº 3-4, p. 211‑216.

Poplavko, Yu.M., V.V. Meriakri, V.N. Aleshechkin, V.G. Tskalov, E.F. Ushatkin et A.S. Knyazev. 1973. « Dielectric spectrum of lithium niobate. » *Fizika Tverdogo Tela*, vol. 15, nº 5, p. 1473‑1476.

Richter, Björn, Jens Twiefel et Jörg Wallaschek. 2009. « Piezoelectric Equivalent Circuit Models. » In *Energy Harvesting Technologies SE - 4*, p. 107‑128. Boston, MA : Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1_4>.

Schirmer, O F, M Imlau, C Merschjann et B Schoke. 2009. « Electron small polarons and bipolarons in LiNbO 3. » *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, nº 21, p. 123201‑123201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>.

Shen, C, H Zhang, H Cong, H Yu et J Wang. 2014. « Investigations on the thermal and piezoelectric properties of fresnoite Ba2TiSi2O8 single crystals. » *Journal of Applied Physics*, vol. 116, nº 4, p. 044106. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4891827>. Consulté le 21 janvier 2017.

Sherrit, Stewart et B.K. Binu K Mukherjee. 2007. « Characterization of Piezoelectric Materials for Transducers. » *arXiv*, vol. arXiv:0711, nº Nye, p. 45. <http://arxiv.org/pdf/0711.2657%5Cnhttp://arxiv.org/abs/0711.2657>.

Shinekumar, K. et Soma Dutta. 2014. « High-Temperature Piezoelectrics with Large Piezoelectric Coefficients. » *Journal of Electronic Materials*, vol. 44, nº 2, p. 613‑622. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3534-2>.

Smith, R. T. et F. S. Welsh. 1971. « Temperature Dependence of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Lithium Tantalate and Lithium Niobate. » *Journal of Applied Physics*, vol. 42, nº 6, p. 2219. <https://doi.org/10.1063/1.1660528>.

Standard, National. 1988. *IEEE Standard on Piezoelectricity*. *East*. <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638>. Consulté le 12 novembre 2016.

Turner, R. C., P. A. Fuierer, R. E. Newnham et T. R. Shrout. 1994. « Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review. » *Applied Acoustics*, vol. 41, nº 4, p. 299‑324. <https://doi.org/10.1016/0003-682X(94)90091-4>.

Umarov, B.S., J.F. Vetelino, N.S. Abdullaev et A.A. Anikiev. 1980. « Temperature dependence of the dielectric constant and I.R. reflection spectrum of LiNBO3 by Raman scattering. » *Solid State Communications*, vol. 36, nº 5, p. 465‑468. <https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90935-7>. Consulté le 26 janvier 2017.

Warner, A. W., M. Onoe et G. A. Coquin. 1967. « Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m). » *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 42, nº 6, p. 1223. <https://doi.org/10.1121/1.1910709>. Consulté le 12 novembre 2016.

Weidenfelder, A., J. Shi, P. Fielitz, G. Borchardt, K. D. Becker et H. Fritze. 2012. « Electrical and electromechanical properties of stoichiometric lithium niobate at high-temperatures. » *Solid State Ionics*, vol. 225, p. 26‑29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.026>.

Weis, R. S. et T. K. Gaylord. 1985. « Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. » *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 37, nº 4, p. 191‑203. <https://doi.org/10.1007/BF00614817>.

Wernberg, Alex A., Henry J. Gysling, Albert J. Filo et Thomas N. Blanton. 1993. « Epitaxial growth of lithium niobate thin films from a single-source organometallic precursor using metalorganic chemical vapor deposition. » *Applied Physics Letters*, vol. 62, nº 9, p. 946‑948. <https://doi.org/10.1063/1.108528>.

Wong, Ka-Kha. 2002. *Properties of lithium niobate*. IET.

Wu, W., L. Wang, Y. Li, F. Zhang, L. Lin, S. Niu, D. Chenet, X. Zhang, Y. Hao, T.F. Heinz, J. Hone et Z.L. Wang. 2014. « Piezoelectricity of single-atomic-layer MoS<inf>2</inf> for energy conversion and piezotronics. » *Nature*, vol. 514, nº 7253. <https://doi.org/10.1038/nature13792>.

Yao, Kui et Francis Eng Hock Tay. 2003. « Measurement of longitudinal piezoelectric coefficient of thin films by a laser-scanning vibrometer. » *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 50, nº 2, p. 113‑116. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2003.1182115>.

Zhang, Shujun et Fapeng Yu. 2011. « Piezoelectric materials for high temperature sensors. » *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, nº 10, p. 3153‑3170. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04792.x>.

Z
hou, Qifa, Kwok Ho Lam, Hairong Zheng, Weibao Qiu et K. Kirk Shung. 2014. *Piezoelectric single crystal ultrasonic transducers for biomedical applications*. *Prog. Mater. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.001>.

Zhu, Shining, Bei Jiang et Wenwu Cao. 1998. « Characterization of piezoelectric materials using ultrasonic and resonant techniques. » *Proc. SPIE*, vol. 3341, p. 154‑162. <https://doi.org/10.1117/12.307996>.