



HAL
open science

Caractérisation des matériaux piézoélectriques dédiés à la génération des décharges plasmas pour applications biomédicales

Mohamed Khaled Kahalerras

► **To cite this version:**

Mohamed Khaled Kahalerras. Caractérisation des matériaux piézoélectriques dédiés à la génération des décharges plasmas pour applications biomédicales. Plasmas. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2018. Français. NNT : 2018INPT0019 . tel-04200872

HAL Id: tel-04200872

<https://theses.hal.science/tel-04200872v1>

Submitted on 8 Sep 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie Electrique

Présentée et soutenue par :

M. MOHAMED KHALED KAHALERRAS

le jeudi 22 février 2018

Titre :

Caractérisation des matériaux piézoélectriques dédiés à la génération des décharges plasmas pour applications biomédicales

Ecole doctorale :

Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)

Unité de recherche :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)

Directeur(s) de Thèse :

M. JEAN FRANCOIS ROUCHON

M. FRANCOIS PIGACHE

Rapporteurs :

M. DEJAN VASIC, UNIVERSITE DE CERGY-PONTOISE

M. LAURENT LEBRUN, INSA LYON

Membre(s) du jury :

M. CHRISTIAN COURTOIS, UNIVERSITE DE VALENCIENNES, Président

M. FRANCOIS PIGACHE, INP TOULOUSE, Membre

Mme CLAIRE TENDERO, INP TOULOUSE, Membre

A mon petit frère, Islem.

Résumé

Les transformateurs piézoélectriques se positionnent aujourd'hui comme une alternative technologique séduisante face aux solutions classiquement utilisées pour la génération des plasmas froids. Leur haute permittivité, leur faible tension d'alimentation et leur capacité de miniaturisation en font une solution sérieuse et originale pour de nombreuses applications faibles puissances, notamment dans le domaine biomédical pour la stérilisation, le traitement de surface et la décontamination des instruments médicaux. Dans le cadre d'un fonctionnement en générateur plasma, la conversion électromécanique au sein du transformateur s'accompagne de pertes mécaniques et diélectriques, souvent converties en chaleur. À ces effets s'ajoute l'influence proprement dite de la décharge sur le comportement électrique du dispositif. L'évolution dynamique et fortement non-linéaire de la décharge entraîne un comportement méconnu des grandeurs électriques. Par conséquent, l'étage d'alimentation du transformateur constitue un sujet d'étude au même titre que le transformateur lui-même. De plus, étant donné la configuration du processus de génération, qui positionne le matériau piézoélectrique comme source et siège de la décharge plasma, il devient nécessaire d'analyser la viabilité du dispositif. L'ionisation du milieu gazeux environnant le générateur provoque des effets électroniques complexes, susceptibles d'entraîner des dépôts de matière à la surface du matériau ou d'en éroder la surface. C'est dans ce cadre, à l'interface entre le génie électrique et la science des matériaux, que s'articule cette thèse. Une première partie est destinée au développement d'un outil de commande numérique du générateur par une boucle de verrouillage de phase, assurant sa continuité de fonctionnement face aux variations des conditions opératoires. Par la suite, une modélisation du générateur plasma dans des configurations proches des décharges à barrières diélectriques est effectuée ; des simulations permettent une estimation de la puissance de décharge à partir d'une identification expérimentale des paramètres du modèle. Dans un deuxième temps, nous cherchons à établir une corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés électriques en s'appuyant sur une méthodologie de caractérisation multi-échelle, avant et après décharge plasma. L'étude se focalise principalement sur l'évolution en surface de la structure cristalline et la composition chimique, en liaison avec les propriétés fonctionnelles du transformateur après génération de la décharge. Enfin, une étude en température porte sur l'investigation des effets d'auto-échauffement du générateur dans ce mode de fonctionnement.

Mots clés

Transformateur piézoélectrique – Matériau ferroélectrique PZT – Plasma froid – Puissance de décharge – Caractérisation multi-échelle

Abstract

Due to intensive development efforts during the past decade, piezoelectric transformers have become an attractive alternative solution compared to the conventionally used technologies for cold plasma generation. Their high efficiency, thin-shaped dimensions and low voltage supply make them serious and original candidates for numerous low power applications, particularly in biomedical field. Operating as a plasma generator, the electromechanical conversion within the transformer is accompanied by mechanical and dielectric losses, often converted into heat. On top of these effects, the discharge is likely to influence the electrical behavior of the device. The dynamic and highly non-linear evolution of the discharge leads to an unknown behavior of electrical properties. Consequently, the transformer supply stage is an active research subject in the same way as the transformer itself. Moreover, considering the configuration of the generation process, which positions the piezoelectric material as the source and the spot of the plasma discharge, it becomes necessary to consider the viability of the device. The ionization of the gaseous environment surrounding the generator causes complex electronic effects, which can lead to material deposition on the surface of the generator and thus modify or even degrade it. It is within this framework, at the interface between electrical engineering and material science, that this thesis is articulated. A first part is intended to develop a setup for numerical control of the device using a digital phase-locked loop to ensure its continuous operation in different operating conditions. Subsequently, a model of the plasma generator in configurations close to dielectric barrier discharges is proposed; Simulations allow an estimation of the discharge power from an experimental identification of the model parameters. In a second part, we seek to establish a correlation between the material structure and its electrical properties based on a multi-scale characterization methodology, before and after plasma discharge. The study focuses mainly on the surface evolution in terms of the crystalline structure and the chemical composition, related to the overall properties of the piezoelectric transformer before and after discharge generation. Finally, a temperature study that concerns the investigation of the effects of self-heating of the generator in this operating mode is performed.

Keywords

Piezoelectric transformer – PZT ferroelectric material – Non-equilibrium plasma – Discharge power – Multiscale characterization

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) à l'école ENSEEIHT de l'INP de Toulouse et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) à l'école ENSIACET.

Tout d'abord je voudrais remercier Monsieur Jean-François ROUCHON, professeur et directeur de l'école ENSEEIHT pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour son accueil au département GEA au cours de mes premières années de master.

Je témoigne ensuite toute ma gratitude à Claire TENDERO, Maître de conférences à l'ENSIACET, pour avoir encadré ma thèse. Merci Claire pour ta patience, ton soutien et tes encouragements. C'était un vrai plaisir de travailler à tes côtés durant cette rude mais passionnante épreuve. #lalumièreaboutdutunnel !

Mes remerciements vont aussi à Diane SAMELOR, Ingénieur de recherche à l'ENSIACET, et notre experte en caractérisations matériau. Merci Diane pour ta gentillesse, ta générosité et ton aide précieuse apportée à ce projet.

D'un regard un peu plus particulier, je m'adresse à François PIGACHE, Maître de conférences à l'ENSEEIHT, mon encadrant de thèse, mon collègue et mon ami. François, j'écris ces mots en étant persuadé qu'ils ne sauraient exprimer toute ma gratitude envers toi. Merci pour ta patience, ton soutien, ton implication, ton humour et pour nos moments partagés lors d'un déplacement, autour d'un café ou une cha-shi en corrigeant un article. Merci sincèrement, je t'en serai toujours reconnaissant !

J'adresse également mes remerciements aux membres du Jury :

– Monsieur Laurent LEBRUN, Professeur à l'INSA de Lyon, pour avoir accepté d'être rapporteur. Merci pour avoir relu minutieusement ce manuscrit et pour vos remarques constructives.

– Monsieur Dejan VASIC, Maître de conférences HDR à l'université de Cergy-pontoise, pour avoir également accepté d'être rapporteur. Merci pour vos questions pertinentes et pour vos remarques apportées au mémoire et à la soutenance.

– Monsieur Christian COURTOIS, Professeur à l'université de Valenciennes, pour m'avoir fait l'honneur d'être président du Jury et pour avoir examiné ce travail.

– Monsieur Philippe GUILLOT, Professeur à l'université de Champollion Albi, pour avoir participé également au Jury et pour avoir examiné ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes du LAPLACE que j'ai côtoyé durant cette période. Tout d'abord, merci à tous les membres de l'équipe Grem3, notamment notre ingénieur capable de tout faire Dominique HARIBEY. A notre très talentueux personnel administratif : merci Valérie SCHWARZ, Catherine MOLL MAZELLA et Carine BASTIE pour votre efficacité et votre esprit sympathique. Merci Franck MOSSER et Olivier DURRIEU pour votre aide précieuse lors de la réalisation des maquettes et cartes électroniques. Merci Jaques BENAIOUN et David BONAFOS pour vos services relatifs à l'informatique. Enfin, mes remerciements vont à mes chers collègues d'enseignements, et en particulier notre technicien Laurent DOLLO.

Ces années n'auraient pas pu être possible sans le soutien de mes amis et collègues doctorants. Merci Jordan, Thomas, Julien, Gurvan, Andallah, Sam, Mustafa, Alberto, Djamel, Farah, Antoine, Phoc, Perdro, Alex et Ivan pour les bons moments qu'on a passé ensemble et aussi pour toutes les discussions scientifiques qu'on a eu. Merci également Théo, Charbel et Tom, mes stagiaires à qui je souhaite une bonne continuation. Je tiens à remercier particulièrement mes amis lointains Houdhayfa, Lounis, Salah, Lama, Tinou, Nidhal, Mohamed, Housseu, Taki et Retsson. Quelle véritable joie que de vous avoir comme amis ! Finalement, je m'adresse à la team E413 : Léo, Kiwi et Sami. Vous avez donné une saveur tout à fait particulière à cette expérience à travers tout ce qu'on a vécu ensemble. Un grand MERCI à vous trois pour votre sympathie et pour ces moments partagés que je ne saurais résumer en quelques mots ; je vous en serai toujours reconnaissant !

Pour terminer mes pensées vont à ma famille. Merci chers parents pour vos encouragements, votre soutien et votre dévouement constant et pour m'avoir inculqué cette éducation et ses valeurs qui font de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci mon frère et mes sœurs pour la joie que vous me donnez chaque jour et pour votre soutien. Merci chère tante et chers cousins, votre aide constitue un pilier principal dans ce que je suis devenu aujourd'hui. Je ne saurais finir sans rendre hommage aux autres membres de ma famille, notamment mes deux tantes. Enfin, je remercie celle qui m'a accompagné le long de ce projet et a partagé mes joies et mes galères, merci A.B.C. A vous tous, je dédie ce mémoire.

*« Tout obstacle renforce la détermination; celui qui s'est
fixé un but n'en change pas.. ! ».*

Léonard De Vinci (1452 - 1519)

Table des matières

Résumé	5
Abstract.....	7
Remerciements.....	9
Table des matières.....	13
Liste des figures	17
Liste des tableaux	23
Introduction générale	25
Chapitre 1 Génération du plasma par effet piézoélectrique.....	29
1.1 Introduction.....	30
1.2 Contexte biomédical.....	30
1.3 Le plasma pour des applications biomédicales.....	32
1.3.1 Les plasmas hors-équilibre thermodynamique	32
1.3.2 Sources et procédés de génération.....	33
1.3.2.1 Décharges à barrières diélectriques	33
1.3.2.2 Jets de plasma atmosphérique.....	34
1.4 La piézoélectricité pour la génération des décharges plasma.....	36
1.4.1 Piézoélectricité et propriétés des céramiques.....	37
1.4.1.1 Piézoélectricité et domaines ferroélectriques	37
1.4.1.2 Le système PZT.....	40
1.4.1.3 Propriétés ferroélectriques pour le plasma.....	48
1.4.2 Du transformateur piézoélectrique au générateur plasma	51
1.4.2.1 Principe et architectures du transformateur piézoélectrique.....	51
1.4.2.2 Principe de génération par TP	54
1.4.2.3 Fonctionnement en générateur plasma.....	55
1.5 Problématique, enjeux et verrous scientifiques.....	58
1.5.1 Puissance transmissible à la décharge.....	58
1.5.1.1 Fonctionnement en résonance	61

1.5.2	Effets de la décharge sur le générateur	64
1.5.2.1	Impact sur les propriétés du matériau ?.....	64
1.5.2.2	Effets dynamiques de la décharge	65
1.5.3	Influence de la température sur le fonctionnement.....	66
1.5.3.1	Effet d'auto-échauffement.....	67
1.5.3.2	Température environnementale.....	68
1.6	Conclusion	68
Chapitre 2 Procédures expérimentales –Protocoles de caractérisation.		71
2.1	Introduction.....	72
2.2	Puissance transmissible à la décharge	72
2.2.1	Banc d'essais et approche expérimentale.....	72
2.2.2	Association transformateur piézoélectrique et décharge	74
2.2.2.1	Identification du modèle : configuration avec mesures au secondaire	75
2.2.2.2	Configuration sans mesures au secondaire	80
2.2.3	Alimentation et commande numérique du générateur	82
2.2.3.1	Approche de commande par régulateur linéaire.....	83
2.2.3.2	Implémentation expérimentale et dispositif d'alimentation.....	86
2.2.3.3	Méthode de caractérisation apportée par la commande.....	88
2.3	Effets de la décharge sur le générateur.....	89
2.3.1	Effets sur les propriétés électriques et structurales	89
2.3.1.1	Préparation des échantillons.....	90
2.3.1.2	Conditions de fonctionnement en vue de la caractérisation	91
2.3.1.3	Caractérisation électrique globale.....	93
2.3.1.4	Caractérisation de l'évolution du potentiel en surface	95
2.3.1.5	Caractérisation structurale du matériau	96
2.3.1.6	Observation de la topographie et de la morphologie.....	101
2.3.1.7	Caractérisation chimique du matériau	104
2.3.2	Effets dynamiques de la décharge	107
2.3.2.1	Identification du comportement électromécanique du générateur par mesures.....	107
2.3.2.2	Comportement électrique.....	110
2.4	Influence de la température sur le générateur.....	111
2.4.1	Effets d'auto-échauffement	111
2.4.2	Étude en température d'environnement.....	113
2.5	Conclusion	114
Chapitre 3 Résultats et analyses		117
3.1	Introduction.....	118

3.2	Estimation de la puissance de décharge.....	118
3.2.1	Modèle avec électrodes au secondaire	118
3.2.2	Modèle sans électrodes au secondaire	124
3.2.3	Validation et exploitation du dispositif asservi	128
3.3	Effets de la décharge sur le générateur.....	130
3.3.1	Validation du protocole expérimental	131
3.3.1.1	Préparation de la surface.....	132
3.3.1.2	État de référence	138
3.3.2	Décharge plasma continue.....	151
3.3.3	Décharge plasma discontinue.....	157
3.3.4	Fonctionnement hors décharge	161
3.3.5	Effets du vieillissement : décharge continue prolongée	163
3.3.6	Effets dynamiques de la décharge	169
3.3.6.1	Comportement vibratoire	169
3.3.6.2	Comportement électrique	176
3.4	Effets thermiques de la décharge.....	180
3.4.1	Effet d'auto-échauffement.....	180
3.4.1.1	Fonctionnement en transformateur piézoélectrique	180
3.4.1.2	Fonctionnement en générateur plasma.....	183
3.4.2	Étude en température	187
3.5	Conclusion	191
	Conclusion générale	195
	Annexe A – Schéma du CAN	201
	Annexe B – Schéma de l'alimentation.....	203
	Annexe C – Interface de commande	205
	Bibliographie.....	207

Liste des figures

Figure 1.1. Configuration d'une DBD classique (a) et d'une DBD à électrode flottante (b) destinée à la stérilisation des tissus vivants [19]-[21]	34
Figure 1.2. Configuration du jet plasma RF atmosphérique (a) [27] et du Plasma Needle RF (b) [29].....	35
Figure 1.3. Schéma du dispositif Plasma Pencil développé par Laroussi et al.	36
Figure 1.4. Schéma de la maille cristalline d'un ferroélectrique de type pérovskite : titanate de baryum ; à gauche une structure cubique au-dessus de la température de Curie ; et à droite une structure tétragonale en dessous de la température de Curie, avec les ions Ba^{2+} et Ti^{2+} déplacés par rapport à l'ion O^{2-} [38].....	38
Figure 1.5. Schéma des parois de domaines à 90° et à 180° dans un cristal de $BaTiO_3$ [41]	39
Figure 1.6. Illustration schématique du processus de polarisation [43].....	39
Figure 1.7. Maille pérovskite cubique du $PbZrO_3$ (a), représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres (b) [38]	41
Figure 1.8. Diagramme de phase du système $PbZrO_3 - PbTiO_3$ [48]	42
Figure 1.9. Propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide de $PbZrO_3 - PbTiO_3$ [45]	43
Figure 1.10. Évolution du coefficient de couplage dans un matériau PZT sous l'effet d'un dopage doux par Nb^{5+} (a) et un dopage dur par Na^+ (b) [51].....	45
Figure 1.11. Illustration de l'émission électronique et de la fonction de travail dans un diélectrique classique (a) et dans matériau ferroélectrique (b) [59].....	49
Figure 1.12. Principe de fonctionnement d'un transformateur piézoélectrique [68]	52
Figure 1.13. Structure du transformateur Rosen.....	53
Figure 1.14. Structure du transformateur Radial	53
Figure 1.15. Utilisation du transformateur piézoélectrique dans une configuration DBD à pression atmosphérique [72]	54
Figure 1.16. Configurations du transformateur piézoélectrique et du générateur plasma	55
Figure 1.17. Générateur d'ozone utilisant deux transformateurs piézoélectriques en parallèle [77].....	56
Figure 1.18. Transformateur Rosen cylindrique (gauche), photo du plasma jet (droite) [78]	56
Figure 1.19. Dispositif de commande du produit PiezoBrush PZ2 (gauche) et plasma généré à l'extrémité du secondaire du transformateur (droite) [79]	57
Figure 1.20. Correlation entre la simulation du potentiel électrique environnant et les décharges plasma faible pression correspondantes aux premiers modes vibratoires [68].....	57
Figure 1.21. Figure Lissajous mesurée à $V_p = 100V$ (a), puissance de décharge W et tension de claquage V^* en fonction de la tension du secondaire V_s (b) et générateur plasma en configuration DBD (c) [83]	59

Figure 1.22. Dispositif de mesure du potentiel en surface (a), figure Lissajous relevées à chaque électrode (b) distributions du potentiel électrique et de la puissance de décharge le long de la surface du transformateur (c) [84].....	60
Figure 1.23. Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence dans un TP	61
Figure 1.24. Caractéristiques de gain en tension d'un transformateur piézoélectrique en partant d'un fonctionnement à vide jusqu'au point de fonctionnement nominal de la lampe [87]	62
Figure 1.25. Configuration de mesure des vibrations mécaniques (a), évolution spatiale du déplacement mécanique (b) et du potentiel de surface (c) [83]	66
Figure 1.26. Évolution de l'admittance (a) et du facteur de qualité mécanique (b) en fonction de la température [96]	67
Figure 2.1. Modèle électrique élémentaire d'un dispositif DBD classique en régime homogène	75
Figure 2.2. Utilisation du transformateur piézoélectrique en configuration DBD	76
Figure 2.3. Modèle électrique de l'ensemble transformateur piézoélectrique et décharge plasma avec mesures au secondaire	76
Figure 2.4. Caractéristique courant - tension d'une décharge électrique.....	78
Figure 2.5. Configuration du générateur plasma sans mesures au secondaire	80
Figure 2.6. Schéma électrique de la configuration générateur plasma	81
Figure 2.7. Caractéristique de l'admittance d'un transformateur monocouche en condition de circuit ouvert (réponse faibles signaux)	82
Figure 2.8. Méthode de mesure du déphasage	84
Figure 2.9. Réponse indicielle des systèmes en boucle ouverte.....	85
Figure 2.10. Diagramme de Nyquist du système simulé en boucle ouverte	85
Figure 2.11. Schéma général de la commande par régulateur PI	86
Figure 2.12. Schéma de la boucle d'asservissement numérique (DPLL) développée	87
Figure 2.13. Image de l'ensemble bloc commande (a) et de sa façade (b)	87
Figure 2.14. Évolution de la phase en fonction de la fréquence pour plusieurs valeurs de charge résistive	88
Figure 2.15. Support d'accueil des échantillons en vue des caractérisations	90
Figure 2.16. Disposition du générateur plasma pour un fonctionnement en continue	92
Figure 2.17. Schéma électrique équivalent réduit d'un générateur plasma dépourvu d'électrodes au secondaire et opérant à vide	94
Figure 2.18. Dispositif de mesure de potentiel par couplage capacitif [59]	96
Figure 2.19. Interaction particules-matière	97
Figure 2.20. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.....	98
Figure 2.21. Interaction entre la matière et la radiation lumineuse monochromatique....	100
Figure 2.22. Localisation des points de mesure en vue des analyses en surface du matériau	101
Figure 2.23. Interaction électron-matière.....	102
Figure 2.24. Principe de fonctionnement de l'AFM en mode PFM	103
Figure 2.25. Concentration du Pb à la surface du secondaire d'un générateur non-poli (a) et poli (b)	105
Figure 2.26. Schéma électromécanique équivalent autour de la résonance associé à une décharge plasma.....	108

Figure 2.27. Banc expérimental permettant la commande du générateur et la mesure de sa température	112
Figure 2.28. Profil de température du traitement auquel est soumis l'échantillon PZT au sein du diffractomètre BRUCKER D8.....	113
Figure 3.1. Evolution temporelle de la tension et courant primaires, tension secondaire et courant de contre-électrode en décharge dans l'air à une pression de 8 mbar (générateur en boucle ouverte)	119
Figure 3.2. Détermination du courant de décharge I_d et du courant gaz I_g à partir du courant de contre électrode I_{ce} expérimental.....	120
Figure 3.3. Comparaison des grandeurs électriques en décharge obtenues expérimentalement et par simulation (aux mêmes conditions que la Figure 3.1).....	121
Figure 3.4. Caractéristique $I_d = f(V_g)$ de la décharge obtenue en expérience dans l'air et par simulation.....	121
Figure 3.5. Imagerie CCD et caractéristique $I_d = f(V_g)$ d'une décharge de Townsend générée dans l'azote à pression atmosphérique en configuration DBD [80]	122
Figure 3.6. Relevés expérimentaux des grandeurs V_p , I_p et I_d avant et après suppression de l'électrode et la mesure au secondaire.....	125
Figure 3.7. Comparaison des grandeurs électriques du générateur plasma sans électrodes obtenues expérimentalement et par simulation.....	126
Figure 3.8. Caractéristique $I_d = f(V_g)$ de la décharge obtenue en expérience et par simulation dans une configuration sans électrode secondaire	126
Figure 3.9. Observation de la réponse du système par relevés à l'oscilloscope (a) et par l'acquisition sur le FPGA (b).....	129
Figure 3.10. Réponse de phase du générateur en boucle ouverte en condition de décharge suivant un balayage en fréquence	130
Figure 3.11. Topographie de la surface du secondaire avant (gauche) et après (droite) polissage	132
Figure 3.12. Composition chimique au point G1 au secondaire de l'échantillon PZT1528 avant traitement.....	133
Figure 3.13. Composition chimique au point G1 (Figure 2.22) au secondaire de l'échantillon PZT1535 après polissage	134
Figure 3.14. Comparaison des diffractogrammes entre un échantillon brut de référence (ref) non poli et poli, en configuration θ - θ et en incidence rasante 2°	134
Figure 3.15. Propriétés électriques d'un échantillon avant (gauche) et après (droite) polissage	135
Figure 3.16. Évolution du potentiel à la surface avant et après polissage	135
Figure 3.17. Apparition de l'argent dans la structure cristalline du matériau après décharge plasma sur un échantillon non poli.....	136
Figure 3.18. Position de la décharge visible et les différents points de caractérisation	136
Figure 3.19. Présence de traces d'Ag après décharge plasma (droite) par rapport à l'état initial (gauche) observées par MEB	137
Figure 3.20. Présence de l'argent au point G2 soulignée par EPMA après décharge plasma	137
Figure 3.21. Admittance et impédance vues du primaire (Etat de référence avec $R_{ch} \rightarrow \infty$)	139

Figure 3.22. Evolution du potentiel de surface du transformateur piézoélectrique en fonction de la tension d'alimentation	141
Figure 3.23. Identification de la phase cristalline (Etat de référence, échantillon poli) ...	142
Figure 3.24. Différence des diffractogrammes en fonction de l'angle d'analyse rasant ...	142
Figure 3.25. Analyse par spectroscopie / microscopie Raman sur un échantillon non poli en G1 : (a) spectre en un point de G1 sur la gamme 400-950 cm^{-1} , (b) et (c) cartographies sur une surface de G1 de 60 μm^2 des composantes E(TO3) et $A_1(\text{TO}_3)$ respectivement	144
Figure 3.26. Topologie de l'état de référence non poli (à gauche : image MEB ; à droite : cartographie par AFM en mode topographie)	145
Figure 3.27. Cartographie de la surface d'un échantillon par AFM : (a) en mode topographie, (b) en mode PFM, suivi de l'amplitude de Vac.	145
Figure 3.28. Composition chimique du matériau mesurée en G1, G2 et G3 (Etat de référence)	146
Figure 3.29. Spectres XPS haute résolution des éléments constitutifs d'un transformateur piézoélectrique de référence poli ((a)-oxygène, (b)-plomb, (c)-zirconium, (d)-titane, (e)-carbone)	149
Figure 3.30. Evolution des propriétés électriques globales d'un générateur plasma <i>poli</i> entre l'état de référence et après décharge de 24 h	152
Figure 3.31. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma de 24h	154
Figure 3.32. Structure du matériau après génération d'une décharge plasma continue de 24 h au point G1 en incidence rasante ($\theta = 2^\circ$)	154
Figure 3.33. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après décharge continue (24h) sur un échantillon non poli sur une surface de 60 μm^2 en zone G1	155
Figure 3.34. Topologie de surface après décharge de 24h (droite) comparée à l'état de référence (gauche)	156
Figure 3.35. Comparaison de la composition chimique du matériau aux points G1, G2 et G3 après la génération d'une décharge plasma continue de 24h	157
Figure 3.36. Evolution de l'admittance d'un générateur plasma avant et après décharge plasma discontinue de 64 h	158
Figure 3.37. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma discontinue de 64h	159
Figure 3.38. Structure du matériau après génération d'une décharge plasma discontinue sur 64 h en incidence rasante ($\theta = 2^\circ$)	159
Figure 3.39. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après décharge discontinue (64h) sur un échantillon non poli sur une surface de 60 μm^2 en zone G1	160
Figure 3.40. Topologie de surface après décharge discontinue de 64h (droite) comparée à l'état de référence (gauche)	160
Figure 3.41. Comparaison de la composition chimique du matériau aux trois points de la surface suite à une génération de décharge plasma discontinue de 64h	161
Figure 3.42. Evolution de l'admittance et la phase du transformateur piézoélectrique après un fonctionnement en vibration avec $R_{ch} = 160 \text{ k}\Omega$ pendant 24 h	162
Figure 3.43. Diffractogrammes d'un échantillon poli après un fonctionnement en vibration de 24 h avec une charge résistive R_{ch} de 160 $\text{k}\Omega$	163

Figure 3.44. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après sollicitation en vibration sur un échantillon poli sur une surface de $60\mu\text{m}^2$	163
Figure 3.45. Diagramme d'admittance du générateur plasma à partir de son état initial et le long d'une série de décharges de 1h, 4h, 24h et 150h	164
Figure 3.46. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma prolongée de 150h	165
Figure 3.47. Diffractogrammes RX dans la zone G1 en configuration rasante 2° , avant et après décharge continue de 150 h sur un échantillon poli.	165
Figure 3.48. Cartographie, sur un échantillon poli, de la topographie (a) et des domaines ferroélectriques par un suivi de l'amplitude de Vac (b) par microscopie AFM en mode piézoréponse, avant et après une décharge plasma continue de 150h.	166
Figure 3.49. Comparaison de la composition chimique du matériau après décharge plasma de 150 h.....	167
Figure 3.50. Spectre XPS en haute résolution de l'oxygène sur un échantillon poli, après 150h de décharge plasma	169
Figure 3.51. Comportement vibratoire du transformateur dans le cas d'une décharge plasma de faible puissance.....	170
Figure 3.52. Effet d'une décharge plasma de forte puissance sur la tension secondaire ..	171
Figure 3.53. Effet d'une décharge plasma de forte puissance sur la vitesse vibratoire	173
Figure 3.54. Évolution de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ simulée en décharge	174
Figure 3.55. Évolution de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ simulée avec la présence d'une charge résistive au secondaire	175
Figure 3.56. Évolution temporelle de la fréquence de résonance dans différentes conditions de décharge	177
Figure 3.57. Réponse de phase du générateur alimenté à 40 V en boucle ouverte en condition de décharge à 60 mbar suivant un balayage en fréquence	178
Figure 3.58. Évolution de la fréquence en fonction du temps de décharge dans les mêmes conditions opératoires (60 mbar et 40 V)	179
Figure 3.59. Évolution de la fréquence de résonance (haut) et de la température moyenne à la surface du TP multicouches (bas) opérant sur une charge résistive de $15\text{ k}\Omega$ et en circuit ouvert	181
Figure 3.60. Evolution de la fréquence de résonance (haut) et de la température moyenne (bas) à la surface du TP monocouche opérant sur une charge résistive de $15\text{ k}\Omega$ et en circuit ouvert	182
Figure 3.61. Evolution de la température à la surface du générateur plasma monocouche opérant à la pression de 150 mbar (image de gauche) et à pression atmosphérique (image de droite)	183
Figure 3.62. Évolution de la fréquence de fonctionnement (haut) et de la température moyenne à la surface du générateur plasma (bas) fonctionnant dans différentes conditions de pression pour une tension d'alimentation de 40 V	184
Figure 3.63. Évolution de la fréquence de fonctionnement dans le cas d'une charge résistive de $15\text{ k}\Omega$ et une décharge plasma générée à 150 mbar	185
Figure 3.64. Évolution de la fréquence et de la température moyenne à la surface du générateur plasma opérant à une pression d'air de 60 mbar durant 150 h	186

Figure 3.65. Diffractogrammes <i>in situ</i> en mode θ - θ lors d'un traitement thermique de l'ambiante à 500°C, sur un échantillon poli.....	187
Figure 3.66. Diffractogramme en mode rasant 2° de l'échantillon poli ayant subi le traitement thermique à 500°C.....	188
Figure 3.67. Analyses AFM/PFM d'un échantillon PZT poli en fonction du traitement thermique : cartographies de la topographie, de l'amplitude et de la phase de Vac	189
Figure 3.68. Composition chimique du matériau PZT après traitement thermique à 600°C comparée à celle de l'état de référence.....	190
Figure A. 1. Circuit de la carte du convertisseur analogique-numérique développé (CNA)	202
Figure B. 1. Schéma du circuit de l'alimentation développée (commande et filtrage)	203
Figure C. 1. Interface graphique sous Matlab permettant la commande de l'ensemble du système.....	205

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Influence des différents dopants sur les propriétés des PZT	44
Tableau 1.2. Résultats comparatifs montrant l'évolution des propriétés piézoélectriques en fonction de la taille des grains dans un matériau PZT	47
Tableau 2.1. Caractéristiques des transformateurs utilisés	73
Tableau 2.2. Caractéristiques géométriques et propriétés matériau du transformateur (fournisseur Steiner & Martins)	108
Tableau 3.1. Energie, puissance de décharge et rendement du dispositif dans une configuration avec électrode	123
Tableau 3.2. Energie, puissance de décharge et rendement du générateur dans une configuration sans électrode	127
Tableau 3.3. Liste des échantillons analysés	131
Tableau 3.4. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit obtenus par identification expérimentale	139
Tableau 3.5. Calcul de la stœchiométrie de l'échantillon référence au point G1 par EPMA	146
Tableau 3.6. Paramètres de déconvolution des spectres XPS haute résolution et analyse quantitative (% at.) d'un transformateur de référence poli.	149
Tableau 3.7. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après décharge plasma continue	153
Tableau 3.8. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après décharge plasma discontinue de 64 h	158
Tableau 3.9. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après un fonctionnement en vibration	162
Tableau 3.10. Effet du vieillissement par décharge prolongée sur les paramètres électriques du générateur	164
Tableau 3.11. Stœchiométrie du matériau au point G1 après décharge prolongée de 150 h	168
Tableau 3.12. Composition élémentaire (% at.) en extrême surface issue de l'analyse quantitative des spectres XPS haute résolution avant et après décharge longue durée	168
Tableau 3.13. Calcul de la stœchiométrie de l'échantillon après traitement thermique à 600°C d'après les analyses EPMA	190
Tableau 3.14. Composition élémentaire (% at.) en extrême surface issue de l'analyse quantitative des spectres XPS haute résolution avant et après traitement thermique 600°C.	191

Introduction générale

Grace à leurs propriétés physiques et chimiques remarquables, les décharges plasma se sont illustrées dans de nombreuses applications depuis maintenant plusieurs décennies : pour le traitement de surface, le dépôt de couches minces, dans les écrans plats et les lampes, ou encore la micro-propulsion et le contrôle d'écoulement pour n'en citer que quelques exemples variés.

Le plasma est un état de phase ionisé d'un gaz. Il est composé d'espèces ionisées et d'électrons libres, lui conférant un état électrique globalement neutre. Parmi plusieurs distinctions possibles, le plasma est divisé suivant son taux d'ionisation ; les plasmas froids hors équilibre et les plasmas chauds. Ce sont les plasmas froids, faiblement ionisés que l'on retrouve le plus couramment dans les applications industrielles, de par leur facilité de génération, et leur température basse. Les électrons libres sont suffisamment excités pour engendrer des réactions avec les atomes présents par collision. Ainsi les plasmas froids, grâce à leurs propriétés non thermiques et réactives, permettent des interactions physico-chimiques complexes avec les tissus vivants, les cellules et les bactéries et tracer des voies d'applications dans le domaine biomédical. Parmi ces applications, la décontamination est étudiée depuis les années 90 pour le traitement des équipements médicaux thermosensibles ou chimiosensibles. Toutefois, même si les travaux académiques ont largement souligné les performances du plasma, cette technologie peine à supplanter les solutions industrielles existantes.

De plus, si plusieurs recherches sont consacrées à l'étude du phénomène physique proprement dit et à la dimension électrique des dispositifs (le plus souvent une configuration DBD), l'architecture des générateurs plasmas en tant que telle reste peu abordée. Or le besoin de dispositifs compacts, légers et faciles à manipuler notamment pour un usage manuel ou endoscopique invite à réviser les modes de génération. La nécessité d'une haute tension et d'une densité de charge électronique élevée, associée aux contraintes opérationnelles inhérentes au domaine médical forment des contraintes aux techniques de génération classiques.

Pour des applications se limitant à quelques dizaines de watts, le choix s'ouvre à plusieurs alternatives technologiques, dont notamment les matériaux ferroélectriques qui constituent le cœur de ce travail. Avec le développement de ces matériaux au cours des dernières décennies, l'idée de produire des décharges plasma

par effet piézoélectrique, en particulier avec un transformateur piézoélectrique, est devenue une orientation tout à fait séduisante. Les caractéristiques remarquables de cette solution, telles que la faible tension d'alimentation, la forte permittivité, la capacité de miniaturisation et l'excellente densité de puissance volumique, les prédisposent favorablement aux applications plasmas de faibles puissances.

Historiquement, la capacité des matériaux piézoélectriques à générer une étincelle par une simple action mécanique est connue depuis les années 60 et a vu le jour dans des systèmes d'allumage élémentaires tels que des briquets électroniques. A présent, il s'agit de tirer profit de cette aptitude pour maintenir le gaz environnant dans un état ionisé sans franchir les conditions propices à l'arc électrique. Alors que certaines illustrations académiques, et plus récemment industrielles, démontrent ce potentiel de génération et introduisent les principes physiques à l'œuvre, il devient nécessaire de réaliser des dispositifs spécifiquement conçus et optimisés pour la génération du plasma, en vue de leur mise en applications. Mais cette étape de maturation requiert encore une compréhension approfondie du comportement du générateur lorsqu'il est en interaction avec la décharge et ses répercussions sur le matériau.

Cette thèse porte ainsi sur l'étude et l'analyse de cette solution technologique utilisant les matériaux piézoélectriques pour la génération du plasma froid. Elle fait suite aux premiers travaux menés par C. Nadal, axés sur la modélisation du transformateur piézoélectrique en vue de la génération des décharges et à ceux de T. Martin portant principalement sur la nature de la décharge ainsi générée.

Cette nouvelle thèse apporte une contribution supplémentaire sur le sujet, en abordant plus particulièrement le fonctionnement global et couplé du générateur plasma. Une première partie est focalisée sur la modélisation et l'évaluation de la puissance de décharge, tandis qu'une seconde s'attèle à décrire et quantifier les effets électriques, physico-chimiques et thermiques du dispositif afin d'identifier les phénomènes et couplages, et les éventuelles limitations d'un tel mode de fonctionnement.

A cet effet, le premier chapitre s'attèle, en premier lieu, à établir un état de l'art sur l'utilisation des plasmas froids, en se limitant aux orientations biomédicales de la technologie. Ensuite, une deuxième partie introduit l'implication et les spécificités des matériaux ferroélectriques pour la génération du plasma. Puisque les performances fonctionnelles de ces matériaux sont intimement liées à leurs propriétés structurales et chimiques, il est important de s'intéresser à l'origine de ces aptitudes à l'échelle micrométrique, en vue d'étudier leur évolution à l'usage. En outre, cette partie traitera brièvement les capacités d'émissions électroniques que possèdent ces matériaux. L'intérêt est ensuite porté sur le principe et le fonctionnement du

transformateur piézoélectrique, notamment dans les différents procédés plasma, puis à sa mise en œuvre originale qui consiste à le positionner comme source et siège de la décharge. Ce chapitre sera enfin clôturé par une description de la problématique liée à un tel fonctionnement, ce qui fera l'objet de ce travail.

Le deuxième chapitre aura pour objectif de présenter toutes les méthodes et moyens techniques utilisés dans ce travail de thèse, permettant notamment la caractérisation du transformateur en condition de décharge plasma. Pour évaluer la puissance transmissible à la décharge, un modèle électrique filaire dont les paramètres sont identifiés expérimentalement est proposé. Il permettra d'accéder aux grandeurs électriques secondaires qui serviront à tracer la caractéristique de la décharge et ainsi en identifier le régime et évaluer la puissance de décharge. Les moyens techniques pour assurer l'asservissement du générateur ainsi que l'observation des grandeurs électriques sont détaillés. Ce dispositif qui permet le relevé de plusieurs grandeurs électriques, sera également utilisé comme un outil de caractérisation du transformateur en fonctionnement. Par la suite, un protocole de caractérisation multi-échelle des propriétés électriques et physico-chimiques des générateurs avant et après décharge plasma est développé. La démarche adoptée a pour objectif d'identifier les modifications induites sur le matériau PZT par le couple décharge plasma/vibrations mécaniques inhérentes au fonctionnement du transformateur. Ces modifications étant susceptibles d'altérer la stabilité voire même l'amorçage et le maintien de la décharge, il est important de les identifier et les comprendre pour à terme pouvoir les minimiser et envisager des solutions pour les éviter. L'étude portera principalement sur l'évolution de la structure cristalline et la composition chimique en surface (Diffraction des rayons X, MEB, EPMA, etc.), liée aux propriétés globales du transformateur piézoélectrique (Paramètres électriques, potentiel de surface, etc.) après génération du plasma. En outre, une étude du comportement électrique et vibratoire du générateur opérant sur charge résistive puis en décharge sera abordée. Par comparaison des relevés expérimentaux des grandeurs électriques et de la vitesse vibratoire avec les résultats du modèle filaire, elle vise à identifier les effets dynamiques propres à la décharge sur le fonctionnement du transformateur. A la fin de ce second chapitre, une méthode expérimentale pour étudier les effets thermiques dus aux frottements internes dans le générateur est détaillée. Elle permettra de mettre en évidence l'évolution du point de fonctionnement du générateur en fonction de son état de charge et des conditions opératoires. Par ailleurs, les effets de la température sur la structure et la composition chimique de surface du matériau sont étudiés.

Une fois que toutes les méthodes et les moyens techniques sont définis et validés au cours du chapitre 2, le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que la discussion des résultats. Ils permettront d'abord de valider le

modèle numérique développé pour l'évaluation de la puissance de décharge et le fonctionnement du dispositif de commande. Les avantages apportés par ces outils seront avancés tout en soulignant également leurs limites. Ensuite, les résultats des campagnes de caractérisations sont discutés, dans l'objectif d'identifier les effets de la décharge sur le générateur et d'établir une corrélation entre les propriétés microscopiques et macroscopiques du matériau. Enfin, l'étude thermique mettra en évidence la relation entre l'évolution de la température et son impact sur le fonctionnement du dispositif (en tant que transformateur piézoélectrique et générateur plasma).

A l'issue de ces trois chapitres, les observations et les analyses seront résumées dans une conclusion générale, suivie de perspectives pour des investigations complémentaires et approfondies du sujet.

Chapitre 1

Génération du plasma par effet piézoélectrique

Table des matières

1.1	Introduction.....	30
1.2	Contexte biomédical.....	30
1.3	Le plasma pour des applications biomédicales.....	32
1.3.1	Les plasmas hors-équilibre thermodynamique	32
1.3.2	Sources et procédés de génération.....	33
1.3.2.1	Décharges à barrières diélectriques.....	33
1.3.2.2	Jets de plasma atmosphérique.....	34
1.4	La piézoélectricité pour la génération des décharges plasma.....	36
1.4.1	Piézoélectricité et propriétés des céramiques.....	37
1.4.1.1	Piézoélectricité et domaines ferroélectriques	37
1.4.1.2	Le système PZT.....	40
1.4.1.3	Propriétés ferroélectriques pour le plasma.....	48
1.4.2	Du transformateur piézoélectrique au générateur plasma	51
1.4.2.1	Principe et architectures du transformateur piézoélectrique.....	51
1.4.2.2	Principe de génération par TP	54
1.4.2.3	Fonctionnement en générateur plasma	55
1.5	Problématique, enjeux et verrous scientifiques.....	58
1.5.1	Puissance transmissible à la décharge.....	58
1.5.1.1	Fonctionnement en résonance	61
1.5.2	Effets de la décharge sur le générateur	64
1.5.2.1	Impact sur les propriétés du matériau ?	64
1.5.2.2	Effets dynamiques de la décharge	65
1.5.3	Influence de la température sur le fonctionnement	66
1.5.3.1	Effet d'auto-échauffement.....	67
1.5.3.2	Température environnementale.....	68
1.6	Conclusion	68

1.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les propriétés des plasmas froids sont explorées dans le domaine biomédical. Cela a aujourd'hui évolué en un champ multidisciplinaire indépendant appelé *Plasma-medicine*. Si des moyens techniques classiques existent déjà pour la génération de ce type de plasma, ceux-ci se trouvent limités lorsqu'il s'agit de satisfaire à la génération sur de larges surfaces en respectant les contraintes opérationnelles du milieu biomédical. Or aujourd'hui, la génération par effet piézoélectrique apporte une alternative technologique séduisante dans ce domaine (miniaturisation ou déploiement large surface, faible tension d'alimentation, propriétés diélectrique, etc.).

Si les effets piézoélectriques sont connus et exploités de longues dates, ce n'est que depuis quelques décennies que les avancées technologiques ont abouti à la maîtrise des procédés de fabrication de céramiques et transformateurs piézoélectriques à fort couplage électromécanique. Toutefois, leur mise en œuvre pour satisfaire à la génération des décharges plasma appliquée au biomédical reste un sujet inédit. Pour l'heure, les verrous scientifiques et techniques sont encore nombreux, tant sur le plan de la science des matériaux que du procédé électromécanique en vigueur.

C'est autour de ces idées que le premier chapitre s'articule. Une première section vise à introduire le contexte d'application du plasma dans le domaine biomédical. Elle s'intéresse particulièrement aux effets référencés des plasmas dits froids pour la décontamination et la stérilisation. Ensuite, un bref état de l'art des moyens de génération de plasma est présenté, avec un focus sur les problématiques qui leurs sont liées.

La solution retenue dans cette thèse est ensuite présentée. Il s'agit d'aborder la méthode de génération de plasma à partir de dispositifs piézoélectriques, en allant des propriétés microscopiques intrinsèques que possède le matériau jusqu'au dispositif fonctionnel dénommé *générateur plasma*.

Enfin, les problématiques et verrous scientifiques liés au bon fonctionnement d'un tel dispositif sont présentés, avec un état de l'art sur les travaux répertoriés dans la littérature.

1.2 Contexte biomédical

De nombreuses infections post-opératoires résultent d'une contamination contractée sur les lieux de l'intervention. Ces infections sont des complications de gravités variables pouvant aller, dans des cas extrêmes, jusqu'à la mort lors de septicémies ou de toxi-infections. En conséquence, l'usage de l'instrumentation biomédicale exige des normes très exigeantes. Les surfaces doivent être non seulement propres mais absolument impeccables ou stériles. La décontamination, voire la sté-

rilisation, des instruments médicaux se positionne alors comme un enjeu primordial parmi les mesures préventives ayant pour but de limiter voir éliminer le risque d'infection. Les processus de prétraitement de la technologie médicale doit être également très fiable et reproductible avec précision.

Le terme désinfection désigne généralement la réduction de la concentration d'agents pathogènes de plusieurs ordres de grandeurs de sorte que le risque d'infection puisse être considéré comme éliminé. Habituellement la désinfection s'effectue par des agents liquides qui détruisent les substances biologiques.

L'état stérile est défini par l'absence totale de microorganisme vivant et la probabilité d'avoir une unité non stérile inférieure à 10^{-6} . Il existe différentes méthodes de stérilisation généralement distinguées en deux catégories :

- les techniques utilisant des températures de traitement élevées ;
- les techniques utilisant des températures ambiantes ou quasi-ambiantes, dites « à froid ».

Les techniques utilisant des températures élevées, et en particulier les procédés à « vapeur saturée » (autoclave) sont actuellement les techniques de référence. Ces techniques possèdent néanmoins certaines limites, à savoir leur agressivité vis à vis d'instruments thermosensibles (endoscopes...), ainsi que leur pouvoir fortement oxydant préjudiciable à long terme pour les instruments chirurgicaux.

Les techniques « à froid » utilisent des traitements chimiques tels que l'oxyde d'éthylène. Les limites de ces techniques sont la toxicité des produits pour le manipulateur ainsi que leur inefficacité sur les Agents Transmissibles Non Conventionnels (ATNC).

Cependant, depuis les années 1990, des techniques alternatives ont été développées afin de pallier ces problèmes, en faisant par exemple appel aux propriétés des plasmas hors équilibre thermodynamique, souvent appelés plasmas froids [1]–[4]. L'intérêt de cette approche par rapport aux méthodes traditionnelles se distingue principalement dans les cas où le matériau à traiter est sensible à une température trop élevée ou un traitement chimique. Les espèces mises en action pour la stérilisation sont principalement les photons UV émis par le plasma qui peuvent pénétrer profondément dans le matériau et les radicaux qui réagissent avec la surface.

Laroussi et al. [5] ont présenté en 1996 une des premières démonstrations que le plasma à décharge lumineuse généré à la pression atmosphérique est un agent de stérilisation très efficace. Les espèces réactives, les particules chargées et les photons UV sont considérés comme les principaux composants impliqués dans la stérilisation d'une large gamme de bactéries Gram-positives, de bactéries Gram-négatives, de spores, de biofilms et de champignons [6], [7].

Plusieurs gaz différents peuvent être utilisés pour produire un plasma froid à savoir, l'hélium, l'argon, l'azote, l'héliox (mélange d'hélium et d'oxygène) et l'air. Il existe de nombreuses méthodes de génération du plasma, dont chacune peut être utilisée dans un domaine biomédical particulier. Par exemple, en dentisterie, les chercheurs ont principalement étudié les effets antimicrobiens produits par le plasma comme moyen d'éliminer les biofilms dentaires et d'éradiquer les pathogènes buccaux [4]. Il a été démontré que les espèces oxydantes réactives, les particules chargées et les photons UV jouent le rôle principal. Le plasma froid trouve également son rôle dans le blanchiment des dents et la restauration composite. En outre, il a été démontré que le plasma atmosphérique froid induit l'apoptose, la nécrose, le détachement cellulaire et la sénescence en perturbant la phase S de la réplication cellulaire dans les cellules tumorales [2][5]. Ainsi, dans la partie suivante, une introduction à ce type de plasma et les différents moyens permettant sa génération sont présentés.

1.3 Le plasma pour des applications biomédicales

1.3.1 Les plasmas hors-équilibre thermodynamique

Le plasma a été identifié par William Crookes en 1879. Environ 99% de l'univers visible est constitué de plasma, appelé le quatrième état de la matière en plus des états liquides, gazeux et solides. Il s'agit d'un gaz partiellement ionisé avec des ions, des électrons et des particules non chargées telles que des atomes, des molécules et des radicaux. Les plasmas les plus communément utilisés lors des recherches sur la décontamination et désinfection sont ceux que l'on appelle les plasmas froids, en référence à leur température globale et leur faible taux d'ionisation. Leurs particules (radicaux, ions) possèdent des températures beaucoup plus basses que celles des électrons d'énergie moyenne, environ dix fois inférieures. Aux pressions types d'environ 10 mbar, les plasmas froids sont caractérisés par une énergie électronique moyenne comprise entre de 1 et 5 eV.

Les électrons sont indispensables à la formation et l'entretien des plasmas, ils sont notamment à l'origine des ruptures de liaisons des espèces initialement stables, en permettant d'élever suffisamment le niveau énergétique des molécules provoquant la formation d'ions et de radicaux.

Le processus de transmission énergétique par collision permet des rendements énergétiques de bonne qualité, et limite les pertes d'énergie sous forme de chaleur. Ceci permet de s'affranchir des problèmes liés au refroidissement, et permet l'utilisation de chambres de décharge assez simples en verre (typiquement du Pyrex) ou en métal.

En règle générale, la température du gaz de décharge augmente avec la pression et suivant la nature du gaz, pouvant atteindre quelques centaines de degrés à pression atmosphérique. Cependant, suivant le moyen de génération, notamment au moyen de champs électriques pulsés, la température des gaz en décharge peut être équivalente à la température ambiante.

La stérilisation à faible température par exposition directe au plasma est souvent obtenue par l'utilisation d'un champ électrique [8]. Dans la partie suivante, les moyens les plus couramment utilisés pour la génération de ce type de plasma sont présentés.

1.3.2 Sources et procédés de génération

La génération d'un plasma froid utilise la décomposition électrique d'un gaz neutre, en présence d'un champ électrique externe. Les porteurs de charge accélérés dans le champ électrique couplent leur énergie dans le plasma via des collisions avec d'autres particules. Les électrons conservent la plus grande partie de leur énergie dans les collisions élastiques avec les atomes et les molécules en raison de leur petite masse et transfèrent leur énergie principalement dans les collisions inélastiques. Les rejets sont classés en décharges en courant continu ou courant alternatif, radioélectriques ou pulsées, sur la base du comportement temporel du champ électrique de maintien et en décharges micro-ondes. La génération du plasma au moyen des décharges à barrières diélectriques (DBD) ainsi que la méthode tendancielle utilisant des jets de plasmas atmosphériques seront également abordées. Les caractéristiques spatiales et temporelles du plasma dépendent bien entendu de l'application particulière à laquelle le plasma sera destiné.

1.3.2.1 Décharges à barrières diélectriques

En 1857, W. Von Siemens a été le premier à mener des expériences sur les décharges à barrières diélectriques (DBD) [9]. Pouvant fonctionner à des pressions allant jusqu'à l'atmosphérique et en courant alternatif comme en courant continu, il utilisait ce type de décharge pour la production d'ozone à partir de l'air ou de l'oxygène. Aujourd'hui, ces dispositifs évoluent dans plusieurs domaines d'applications comme la stérilisation des tissus vivants, l'inactivation des bactéries, le traitement de surface et la formation des excimères [10]-[14].

La cellule d'une DBD est constituée de deux électrodes métalliques, souvent plates, séparées par un matériau diélectrique. Entre les deux se déplace un gaz porteur, lequel sera ionisé sous l'application d'un champ électrique suffisamment important pour générer un plasma. De ce fait, la première électrode est soumise à une haute tension tandis que l'autre est mise à la terre. Des alimentations HT permettent la génération d'une tension allant de 1 à 100kV à des fréquences de l'ordre de quelques kHz, nécessaires à l'allumage et au maintien de la décharge pour une

énergie comprise entre 10 et 100 W [15]–[17]. À partir du principe de fonctionnement de base, plusieurs configurations des électrodes sont proposées dans littérature. Dans certains cas, les électrodes plates sont remplacées par des électrodes cylindriques, ou parfois le matériau diélectrique ne recouvre qu'une seule électrode au lieu des deux.

Plus récemment, Fridman et al. [18] ont développé une DBD à électrode flottante (FE-DBD). Similaire à la configuration précédente, elle se compose de deux électrodes : une électrode haute tension isolée et une électrode dite *active*, ce qui signifie que celle-ci n'est plus une électrode métallique mise à la terre mais peut être une peau humaine, un échantillon ou même un organe.

L'électrode alimentée (HT) doit alors être assez proche de la surface à traiter (distance < 3 mm) pour créer la décharge. Ce dispositif a été utilisé dans la stérilisation des tissus vivants ainsi que dans la désactivation des bactéries *Bacillus stratosphericus* [19]–[21], Figure 1.1. Des jets plasma à même vocation utilisant une configuration DBD ont également été développés [22], [23].

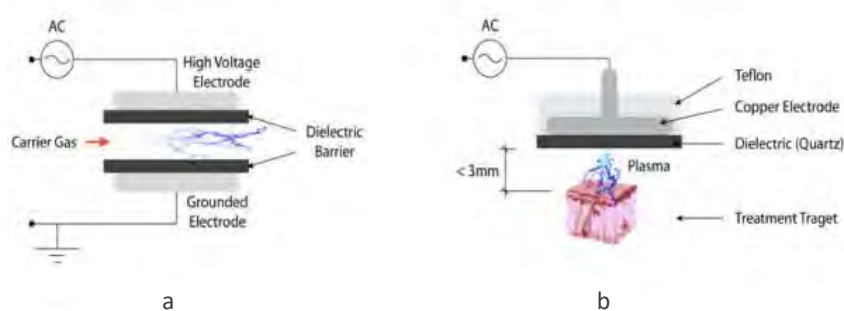


Figure 1.1. Configuration d'une DBD classique (a) et d'une DBD à électrode flottante (b) destinée à la stérilisation des tissus vivants [19]–[21]

1.3.2.2 Jets de plasma atmosphérique

Jets de plasma radiofréquence

Un des jets plasmas largement utilisés pour la stérilisation bactérienne est le jet plasma à pression atmosphérique dit APPJ pour Atmospheric Pressure Plasma Jet [24]. Ce dispositif se compose de deux électrodes coaxiales entre lesquelles un gaz composé d'un mélange d'hélium et d'oxygène, s'écoule à un débit élevé. L'électrode extérieure est mise à la masse tandis qu'une puissance de radiofréquence (RF de 50 à 100 W) à environ 13,56 MHz est appliquée à l'électrode centrale, ce qui permet la génération d'une décharge. Les espèces réactives produites sortent de la buse à grande vitesse et sont exposées à la zone à traiter. Ce type de jet a fait l'objet de plusieurs recherches pour l'inactivation de plusieurs micro-organismes [7], [12], [25], [26].

Le premier jet plasma froid radiofréquence a été introduit par Koinuma et al. [27] en 1992. La cathode est constituée d'une électrode aiguille en tungstène ou en acier inoxydable avec un diamètre de 1 mm, connectée à une source RF (typiquement 13,56 MHz). Celle-ci est placée dans un tube en quartz, tandis que l'électrode anode est mise à la terre. Selon l'application, de l'hélium ou de l'argon ont été mélangés avec divers gaz. En 2002, Stoffels et al. ont développé un jet de plasma atmosphérique miniature qu'ils ont appelé Plasma Needle [28] puis une version améliorée en 2004 [29]. La micro décharge plasma est générée lorsque la puissance RF à 13,05 MHz comprise entre 10 mW et plusieurs watts est appliquée à l'aiguille. Sa petite taille lui permet d'être utilisée pour traiter de petites zones où la précision est requise comme en dentisterie ainsi que pour les traitements de bactéries de type *E. Coli* [30]–[32]. Une illustration des deux dispositifs est donnée sur la Figure 1.2.

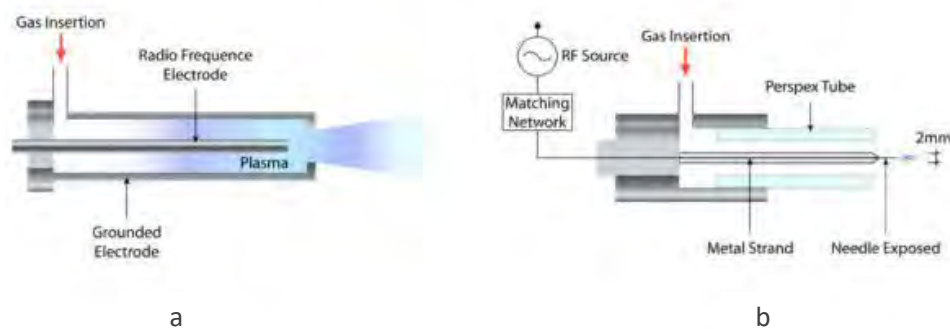


Figure 1.2. Configuration du jet plasma RF atmosphérique (a) [27] et du Plasma Needle RF (b) [29]

Jets de plasma pulsé à courant continu pulsé

Laroussi et al. sont parmi les premiers à développer un jet plasma miniature qu'ils ont appelé Plasma Pencil [33], [34]. Ce dispositif se compose d'un tube cylindrique diélectrique de 2,5 cm de diamètre où deux électrodes cylindriques de même diamètre que le tube sont insérées. Les deux électrodes sont séparées par un interstice (la distance peut varier de 0,3 à 1 cm) et consistent en un anneau de cuivre fin attaché à un disque diélectrique. Pour créer le plasma, des impulsions de haute tension inférieures à la μs sont appliquées entre les deux électrodes tandis que le gaz plasmagène (He , He-O_2) est injecté à travers les trous des électrodes. Lorsque la décharge est allumée, le jet plasma froid se propage à travers le trou de l'électrode externe dans l'air ou dans l'hélium, comme dans [35]. Un générateur d'impulsions haute tension, alimenté par une source HT continue, permet l'alimentation des électrodes. Ce styilet plasma a été utilisé principalement pour traitement des bactéries *E. coli* [33].

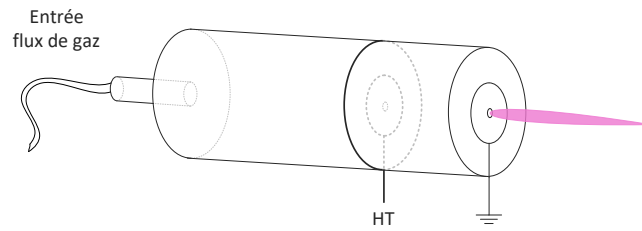


Figure 1.3. Schéma du dispositif Plasma Pencil développé par Laroussi et al.

Ainsi, les sources de plasma citées ci-dessus présentent quelques inconvénients majeurs soit de par leur nécessité d'utiliser des générateurs de hautes tensions et donc transformateurs HT ou bien des générateurs RF dans la gamme des MHz, voire des GHz. De plus, pour des raisons de faisabilité et sécurité, notamment pour éviter l'exposition de l'utilisateur à des tensions élevées, l'alimentation haute tension et le dispositif de génération de plasma sont souvent conçus dans équipements séparés pour la plupart des sources précédemment citées. Ces solutions sont donc souvent encombrantes et volumineuses. Toutefois, l'environnement d'aujourd'hui exige des dispositifs de haute performance pour la génération des plasmas froids, qui seront compacts, légers et facile à manipuler. C'est ce besoin d'innovation qui alimente la quête vers de nouvelles sources de génération. Une des solutions en vogue depuis maintenant quelques années, consiste en l'utilisation des matériaux ferroélectriques et de tirer profit particulièrement de leur effet piézoélectrique, du fait des avantages apportés par leurs propriétés intrinsèques dans le cadre de la génération du plasma. Ainsi, dans la partie suivante nous nous intéressons au fonctionnement du générateur plasma piézoélectrique, en exposant ses propriétés fonctionnelles du microscopique au macroscopique.

1.4 La piézoélectricité pour la génération des décharges plasma

Selon la littérature, il existe deux modes majeurs d'utilisation des matériaux ferroélectriques destinés à la génération du plasma. Le premier consiste à tirer profit des propriétés ferroélectriques du matériau (FPS - Ferroelectric Plasma Source et FEE - Ferroelectric Electron Emission) favorisant l'émission électronique et donc la décharge. Ils sont ainsi utilisés comme barrières diélectriques dans les dispositifs de génération de type DBD [36], [37]. Le deuxième, qui constitue le sujet de notre projet, repose sur l'utilisation de l'effet direct et inverse des céramiques, pour la génération d'un champ électrique suffisant pour provoquer l'ionisation du gaz environnant. Mais avant de voir plus en détails ces modes de fonctionnement liés aux propriétés macroscopiques de ces matériaux, il est important de faire le point sur l'origine intrinsèque de ces propriétés et leurs importances vis-à-vis les applications visées.

1.4.1 Piézoélectricité et propriétés des céramiques

Dans cette section, les caractéristiques générales des céramiques ferroélectriques PZT sont revues. Les propriétés structurales et électriques que présentent ce matériau au voisinage de la frontière de la phase morphotropique (MPB – Morphotropic phase boundary) sont décrites. Une attention particulière est accordée aux propriétés piézoélectriques de ces céramiques. Les effets de la microstructure et de la composition chimique à l'origine de ces propriétés sont également abordés.

1.4.1.1 Piézoélectricité et domaines ferroélectriques

Le terme *piézoélectricité* désigne à l'origine la relation entre la pression et l'électricité qui existe dans une famille de matériaux unique. Démontrée pour la première fois par les frères Pierre et Jacques Curie en 1880, elle représente la capacité d'un matériau à présenter une polarisation électrique spontanée lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. Un an plus tard Gabriel Lippmann prédit que le matériau peut montrer également un effet inverse en subissant une déformation mécanique sous l'application d'un champ électrique. Ces deux comportements sont alors désignés respectivement par les modes de fonctionnement direct et indirect et peuvent être classiquement exprimés comme suit :

$$P_i = d_{ijk}T_{jk} \quad (\text{Effet direct}) \quad (1.1)$$

$$S_{ij} = d_{kij}E_k \quad (\text{Effet inverse}) \quad (1.2)$$

Où P_i est la polarisation générée le long de l'axe i en réponse à la contrainte mécanique appliquée T_{jk} , et d_{kij} est le coefficient piézoélectrique. Pour l'effet inverse, S_{ij} est la déformation¹ générée dans une orientation particulière lors de l'application du champ électrique E_k le long de l'axe k [38].

L'origine extrinsèque de l'effet piézoélectrique est liée à une asymétrie dans la maille élémentaire et à la génération résultante de dipôles électriques due à la déformation mécanique. Un cristal présentant une polarisation spontanée peut être décrit comme un composé d'ions négatifs et positifs. Dans une certaine plage de température, ces ions sont à leur position d'équilibre, à laquelle l'énergie libre du cristal est minimale, et le centre des charges positives ne coïncide pas avec le centre des décharges négatives. Pour mieux illustrer ceci, un exemple de la structure cristalline du premier ferroélectrique développé dans l'histoire : le titanate de baryum, est représenté sur la Figure 1.4. Au-dessus d'une certaine température (appelée température de Curie du matériau T_c) entre 110 ~ 130°C, la structure cristalline est cubique, avec des ions Ba^{2+} aux sommets de la maille, des ions O^{2-} aux centres des

¹ T_{jk} et S_{ij} , représentés par des tenseurs d'ordre 3, correspondent respectivement au tenseur des contraintes et au tenseur des déformations.

faces et des ions Ti^{4+} au centre du corps, comme indiqué dans la Figure 1.4 (gauche). En dessous de la température de Curie, la structure est légèrement déformée, avec des ions Ba^{2+} et Ti^{4+} déplacés par rapport aux ions O^{2-} , formant ainsi un dipôle électrique, comme le montre la Figure 1.4 (droite). Ainsi, nous pouvons voir chaque paire d'ions positifs et négatifs tel un dipôle électrique, et la polarisation spontanée (moment dipolaire par unité de volume) comme la somme de ces dipôles qui sont orientés dans la même direction. On peut écrire :

$$P_s = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\sum \Delta v P_{micro}}{\Delta v} \quad (1.3)$$

Si l'amplitude et la direction de cette polarisation peuvent être inversées par un champ électrique externe, alors ces cristaux sont appelés ferroélectriques. Si la valeur de la polarisation spontanée P_s dépend de la variation de la température, il s'agit de l'effet pyroélectrique.

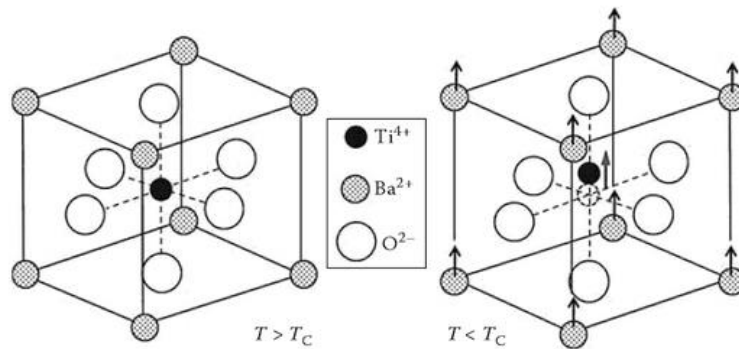


Figure 1.4. Schéma de la maille cristalline d'un ferroélectrique de type pérovskite : titanate de baryum ; à gauche une structure cubique au-dessus de la température de Curie ; et à droite une structure tétragonale en dessous de la température de Curie, avec les ions Ba^{2+} et Ti^{4+} déplacés par rapport à l'ion O^{2-} [39]

À l'instar des matériaux ferromagnétiques, les cristaux ferroélectriques possèdent des régions à polarisation uniforme appelées domaines ferroélectriques. Dans un domaine, tous les dipôles électriques sont alignés dans la même direction. Il peut y avoir de nombreux domaines dans un cristal séparés par des limites appelées parois de domaine. Les domaines adjacents peuvent avoir leurs vecteurs de polarisation dans des directions dites antiparallèles ou à un angle droit par rapport aux domaines voisins. Les limites entre ces domaines sont, par conséquent, connues sous le nom de parois de domaine à 180° ou 90° [40]. En effet, contrairement à son homologue en magnétisme, la paroi séparant deux domaines ferroélectriques s'étend sur une très courte distance, de l'ordre de quelques \AA^2 . Ceci est dû à une diminution brutale de la polarisation au centre de la paroi, contrairement aux maté-

² Bursill et Lin mesurent une limite haute de la largeur des parois du $LiTaO_3$ de 0.28 nm [41].

riaux ferromagnétiques où l'aimantation change progressivement d'un domaine à un autre tout en gardant une amplitude constante (ce qui donne des parois relativement plus large). La Figure 1.5 montre le schéma d'un arrangement possible des domaines dans un cristal de BaTiO_3 [42], [43].

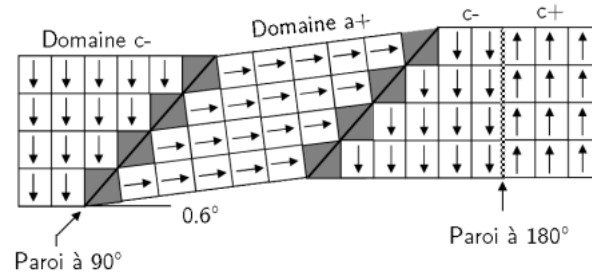


Figure 1.5. Schéma des parois de domaines à 90° et à 180° dans un cristal de BaTiO_3 [42]

Lors de sa fabrication et après l'étape de frittage, le cristal ferroélectrique possède des domaines orientés aléatoirement. La polarisation moyenne est alors très faible et la céramique ne possède donc pas de propriétés piézoélectriques. Pour les rendre utiles dans des applications d'actionneurs et de capteurs, on applique un champ électrique continu important (de l'ordre de quelques kV/cm) au matériau. Les domaines ferroélectriques sont alors alignés dans la même direction que le champ et les céramiques sont dites *polarisées*.

À l'issue de ce procédé, une polarisation et une contrainte rémanentes sont maintenues dans l'échantillon, et il présente désormais une piézoélectricité, même s'il contient toujours plusieurs parois de domaines [44]. Une illustration simple du processus de polarisation est représentée sur la Figure 1.6.

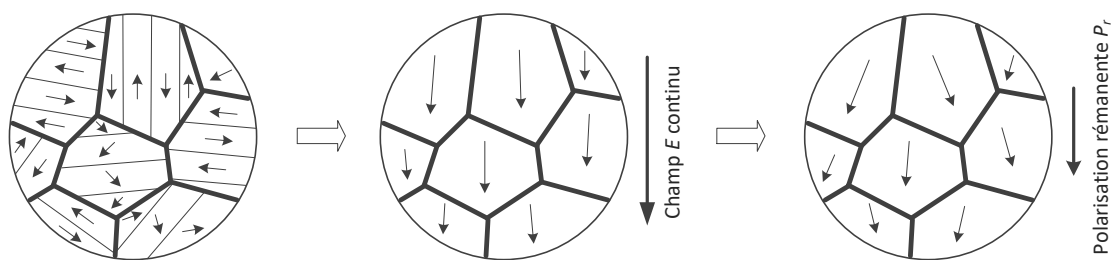


Figure 1.6. Illustration schématique du processus de polarisation

Dans un matériau idéal (c.-à-d., sans interaction entre les domaines et les grains), on peut s'attendre à ce que la polarisation rémanente, P_r , de la céramique

soit proche de la valeur maximale de la polarisation spontanée, P_s^3 . Cependant, dans un matériau réel, les interactions et les contraintes inter-domaines et inter-grains empêchent le réalignement complet de tous les domaines dans le même sens que le champ électrique et la polarisation obtenue, appelée polarisation de saturation, P_{sat} , est donc plus faible. Ceci peut être expliqué plus en détail avec la caractéristique de la polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E (cycle d'hystérésis) mais ne sera pas abordé dans ce rapport.

1.4.1.2 Le système PZT

En 1944 A.R. Von Hippel découvre que le titanate de baryum ($BaTiO_3$) possède les propriétés d'un matériau piézoélectrique et ferroélectrique, ce qui conduit dans les années 1950 au déploiement des transducteurs piézoélectriques, dont la propriété est acquise à partir d'une polarisation électrique.

Peu après, en 1954, les premiers matériaux piézoélectriques basés sur des solutions solides de zircono-titanate de plomb sont introduits par les japonais Gen Shirane, Etsuro Sawaguchi et al. Leurs propriétés remarquables ont été confirmées par B. Jaffe, Roth et Mazullo de *Clevite Corporation* et Clevite a déposé en conséquence le plus grand brevet sur les transducteurs PZT [39]. Depuis, ce matériau entre dans la fabrication de nombreux transducteurs piézoélectriques, à l'instar des applications de type transformateur piézoélectrique abordées dans ces travaux de thèse.

Toutefois, la présence du plomb dans ce matériau fritté force à y trouver des alternatives en accord avec la directive RoHS⁴, annoncé en 2006 par la communauté européenne, qui limite explicitement l'usage du plomb dans les dispositifs électroniques. Ceci étant, depuis le début des recherches en matière de céramiques piézoélectriques sans plomb (Lead-free piezoceramics) en fin 1999, les matériaux introduits, bien qu'intéressants pour certaines applications notamment en tant que diélectriques, présentent encore des propriétés piézoélectriques jugées trop faibles pour se substituer aux matériaux PZT [45]. On cite comme exemple les niobates alcalins $(1-x)KNbO_3-xNaNbO_3$ avec une constante piézoélectrique $d_{33} \approx 160$ pC/N et un coefficient piézoélectrique $k_{33} \approx 0.45$ comparé au PZT qui présente un $d_{33} \approx 490$ pC/N et un $k_{33} \approx 0.7$; ou encore le titanate de sodium et de bismuth $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ qui en dépit de bonnes propriétés piézoélectriques présente des complications lors de son processus de polarisation dues à l'existence de fuites diélectriques importantes [46]. Ces raisons font que le candidat choisi, a priori, pour ce projet reste le matériau PZT.

³ Valeur du moment du dipôle par unité de volume sur la surface perpendiculaire à l'axe de la polarisation spontanée qui est habituellement le long d'un axe donné du cristal.

⁴ RoHS : *Restriction of Hazardous Substances*

Une structure possible pour le matériau PZT : la pérovskite

Le matériau PZT est une solution en phase solide du système binaire $x\text{PbZrO}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ (avec $0 < x < 1$). En effet, le mélange de PbTiO_3 ferroélectrique et de PbZrO_3 anti-ferroélectrique, miscibles en toutes proportions, forme des solutions solides de PZT de composition chimique $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ dont les caractéristiques piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures à celles des composés initiaux[47]. Il cristallise dans la structure pérovskite ABO_3 avec des atomes de titane et de zirconium occupant le centre de façon aléatoire, et des atomes de plomb situés aux coins de la cellule unitaire, en plus des atomes d'oxygène situés aux centres des faces, Figure 1.7. Les ions de plomb et d'oxygène ont des rayons d'environ 0.14 nm. Ensemble, ils forment un réseau similaire à une structure cubique à face centrée, ayant un paramètre de réseau de près de 0.4 nm. Les ions de titane ou de zirconium sont situés au centre de la cellule unitaire. Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel d'octaèdres.

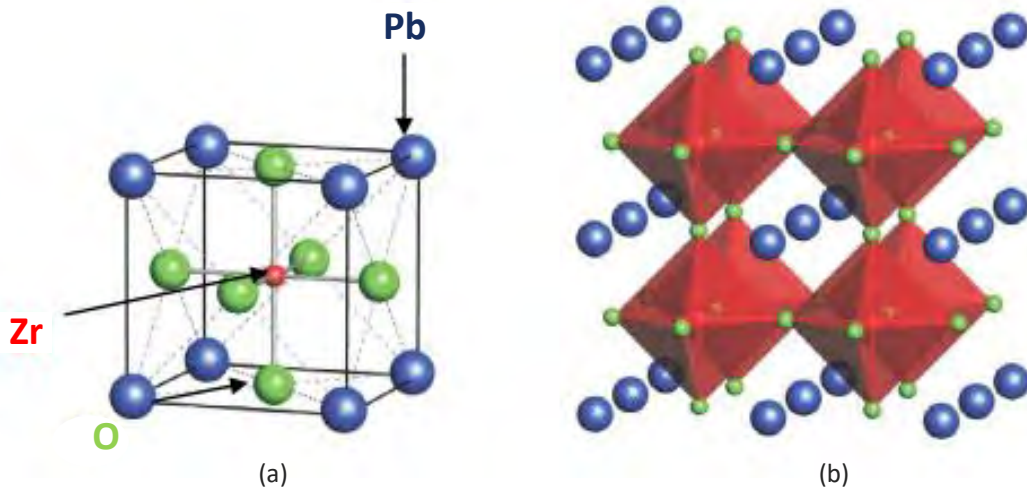


Figure 1.7. Maille pérovskite cubique du PbZrO_3 (a), représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres (b) [39]

Diagramme de phase du système binaire $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}$

Le diagramme de phase de la solution solide PZT, proposé par Jaffe et al. [47], en fonction du rapport Zr/Ti et de la température est illustré sur la Figure 1.8. La ligne T_c représente la limite de Curie et sépare la phase para-électrique cubique de la phase ferroélectrique. Une frontière de transformation morphotropique (MPB⁵) divise les régions de la phase ferroélectrique en deux parties: une zone de phase tétragonale avec des compositions riches en Ti et une zone de phase rhomboédrique avec des compositions riches en Zr. À température ambiante, cette frontière

⁵ MPB : Morphotropic Phase Boundary

est au point $Zr/Ti = 52/48$. D'après Kakegawa et al. [48], sa largeur dépend du procédé de fabrication des céramiques et peut être modifiée en rajoutant des dopants à la structure initiale. Noheda et al. [49], ont également montré que cette région ne serait pas constituée seulement d'un mélange de phase rhomboédrique et tétragonale mais aussi d'une phase monoclinique. En outre, pour les compositions proches de cette frontière (MPB), les paramètres de maille du PZT varient brusquement. Par ailleurs, dans les régions où le rapport Zr/Ti est compris entre 100/0 et 94/6, la solution solide adopte une phase orthorhombique anti-ferroélectrique n'ayant ainsi aucun effet piézoélectrique observable.

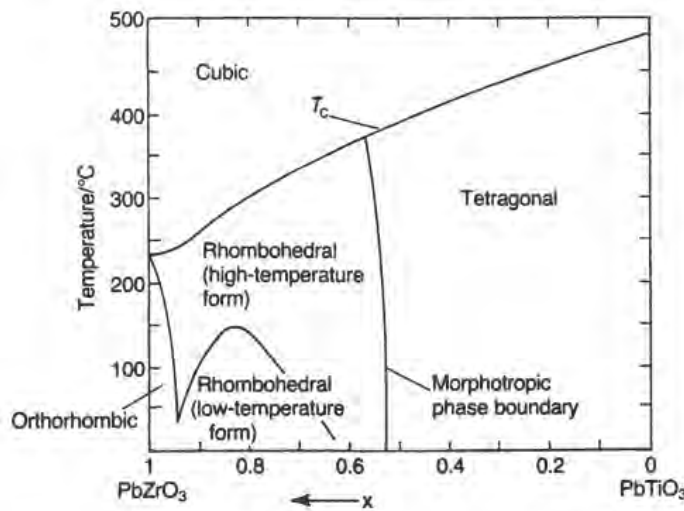


Figure 1.8. Diagramme de phase du système $PbZrO_3 - PbTiO_3$ [50]

À partir du diagramme de phase du système PZT, les avantages de son utilisation pour la fabrication des céramiques piézoélectriques sont évidents :

- Les températures de Curie assez élevées dans l'ensemble du diagramme conduisent à des états ferroélectriques stables sur des plages de température larges et exploitables.
- Comme la MPB est presque verticale sur le diagramme de phase, l'amélioration des propriétés intrinsèques dans les compositions proches de la frontière sont maintenues sur une large plage de température.

Ainsi, la structure singulière des PZT fait que leurs propriétés diélectriques et piézoélectriques soient particulièrement intéressantes à proximité de la MPB. La Figure 1.9 montre qu'il existe un maximum dans la permittivité relative ϵ et le coefficient de couplage électromécanique k_{33} du matériau dans cette région. C'est l'ensemble de ces raisons qui encourage au choix de ce matériau.

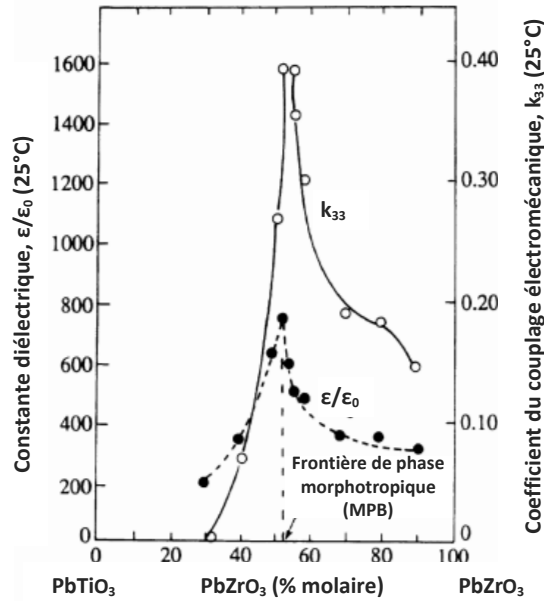


Figure 1.9. Propriétés diélectriques et piézoélectriques de la solution solide de $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ [47]

Effets de la composition sur les propriétés piézoélectriques

Bien que les propriétés piézoélectriques maximales aient été observées dans le PZT pur pour un rapport $\text{Zr}/\text{Ti} = 52/48$, dans la pratique, les céramiques PZT sont souvent modifiées pour répondre aux exigences particulières de leur mise en œuvre. Par exemple, pour les sonars, un facteur de qualité mécanique Q_m élevé et de faibles pertes diélectriques sont souhaitables, dans des champs élevés. Tandis que pour les transformateurs piézoélectriques, un coefficient de couplage électromécanique important, k_{33} et une permittivité relative importante ϵ_r sont fortement souhaitables.

Ainsi, en fonction de l'application pour laquelle ils sont destinés, les compositions chimiques du matériau sont modifiées par adjonction d'un ou de plusieurs cations qui vont se substituer aux sites A et B soit au Pb^{2+} soit au couple $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$ respectivement. Ces substituants, appelés dopants, sont choisis selon des critères d'iso-encombrement et d'iso-valence (rayon ionique du substitué proche de celui du dopant). Suivant ces deux critères, les dopants sont souvent classés en trois catégories, comme le montre le Tableau 1.1 [51].

Les premiers additifs utilisés pour la modification de la composition des PZT sont les iso-valents. Une partie des ions Pb^{2+} , Ti^{4+} et Zr^{4+} est remplacée par d'autres cations de même valence chimique et de rayons ioniques similaires à ceux des ions remplacés. Par exemple, dans $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 5% des sites A (Pb) ont été remplacés par du strontium, Sr^{2+} . L'effet principal de ces additifs se traduit par une

diminution de la température de Curie et une amélioration de la permittivité relative.

Tableau 1.1. Influence des différents dopants sur les propriétés des PZT

Additifs (% at)	Effets majeurs
<i>Dopants isovalents</i>	
Ba ²⁺ (0.134) ou Sr ²⁺ (0.112) au lieu du Pb ²⁺ (0.132)	Abaissement du point Curie
Sn ⁴⁺ (0.071) au lieu du Zr ⁴⁺ (0.068) ou Ti ⁴⁺ (0.079)	Augmentation de la permittivité
<i>Dopants doux</i>	
La ³⁺ (0.122), Nd ³⁺ (0.115), Sb ³⁺ (0.090) ou Bi ³⁺ (0.114) au lieu du Pb ²⁺ (0.132)	Augmentation de la permittivité Augmentation du coefficient k_{33}
Nb ⁵⁺ (0.069), Sb ⁵⁺ (0.063) ou W ⁶⁺ (0.065) au lieu du Ti ⁴⁺ (0.068) ou du Zr ⁴⁺ (0.079)	Augmentation de la résistivité Diminution du facteur Q_m
<i>Dopants durs</i>	
K ⁺ (0.133) ou Na ⁺ (0.094) au lieu du Pb ²⁺ (0.132)	Diminution de la permittivité Diminution des pertes diélectriques et du coefficient k_{33}
Fe ³⁺ (0.067), Al ³⁺ (0.057), Sc ³⁺ (0.083) ou Cr ³⁺ (0.064) au lieu du Ti ⁴⁺ (0.068) ou du Zr ⁴⁺ (0.079)	Augmentation du facteur Q_m

Les deuxièmes additifs sont des substitutions de type donneur, communément appelés dopants doux. Ce sont des ions dont la valence est supérieure à celle du substitué. Parmi les plus communs qui s'ajoutent au plomb (en site A), on peut citer le La³⁺, Nd³⁺, Sb³⁺, etc. On donne comme exemple le $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, dont 2% des sites A sont occupés par du lanthane, La³⁺ et 1% sont vacants. Ou encore du Nb⁵⁺, Sb⁵⁺ et W⁶⁺ qui occupent le site B. Un autre exemple est le $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.98}\text{O}_3$, où 2% des sites B sont remplacées par du niobium, Nb⁵⁺ et 1% des sites A sont vacants. Les changements provoqués par un dopage doux induisent la création de lacunes cationiques. Il en résulte une augmentation du coefficient de couplage piézoélectrique, Figure 1.10 (a), de la permittivité relative ainsi que la résistivité. Par ailleurs, les sites vacants du Pb rendent le déplacement des atomes plus facile ; ainsi, les mouvements des parois de domaines peuvent être causés par un champ électrique (ou une contrainte mécanique) plus faible. Autrement dit, le champ coercitif diminue et le matériau devient facilement dépolarisable. On observe aussi une diminution du facteur de qualité mécanique Q_m et de la température de Curie.

Les troisièmes additifs sont des substitutions de type accepteur, ou dopants durs. Ce sont des ions dont la valence est inférieure à celle du site qu'ils occupent. Les substituants communément employés sont le K^+ et Na^+ , qui occupent les sites A et $Fe^{2+/3+}$, $Co^{2+/3+}$, $Mn^{2+/3+}$ et Ni^{2+} qui occupent les sites B dans la structure de la pérovskite. Ces changements provoquent la création de lacunes d'oxygène pour respecter les exigences de l'électro-neutralité dans le matériau. Contrairement au dopage doux, le dopage dur engendre une contraction de la maille cristalline et ainsi augmente la dureté des propriétés des céramiques PZT. Ceci provoque une augmentation du champ coercitif et de la résistivité et une diminution de la permittivité et du coefficient de couplage piézoélectrique [52]. En outre, la taille des grains devient plus faible. La Figure 1.10(b) montre l'effet d'un dopage dur par des ions Na^+ sur le coefficient de couplage piézoélectrique autour de la frontière de phase morphotropique ($Zr/Ti = 52/48$). Étant donné que la structure de la pérovskite est composée d'octaèdres d'oxygène, la concentration des lacunes d'oxygène dans la structure doit être inférieure à une certaine limite pour maintenir la stabilité du réseau tridimensionnel.

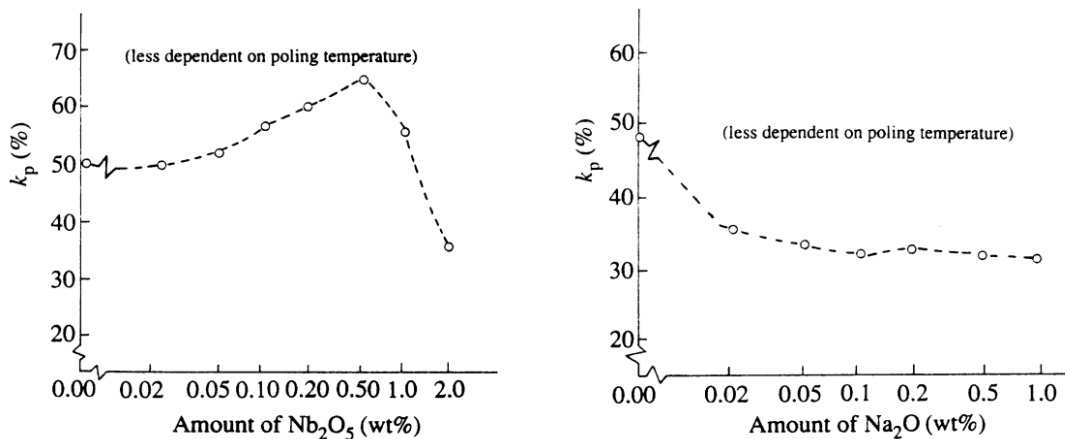


Figure 1.10. Évolution du coefficient de couplage dans un matériau PZT sous l'effet d'un dopage doux par Nb^{5+} (a) et un dopage dur par Na^+ (b) [53]

Il a été confirmé d'après la littérature que les céramiques PZT non dopées possèdent une conductivité de type p (semi-conducteur de type trou) en raison de l'évaporation d'oxyde de plomb de l'échantillon PZT pendant le processus de frittage, ce qui crée des lacunes de Pb dans la céramique frittée. Par conséquent, dans un matériau PZT avec des ions dopants durs, la charge d'espace, à savoir les deux centres de charges négatives et les supports de trous positifs, augmentent considérablement provoquant ainsi la présence d'un champ interne dans le matériau. Ce champ peut inhiber le mouvement des domaines et donc réduit les pertes diélectriques et améliore le facteur de qualité mécanique Q_m .

Il a également été montré que la combinaison de plusieurs dopants peut être employée pour obtenir de meilleures propriétés piézoélectriques. Par exemple, la

céramique PZT co-dopée $\text{MnO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ présente de meilleures propriétés que celle d'un dopage unique au Nb^{5+} ou Mn^{4+} en termes de coefficient piézoélectrique, facteur de qualité mécanique, faible permittivité et son excellente stabilité à la température [54].

Effets de la microstructure sur les propriétés des céramiques

La microstructure des céramiques comprend des facteurs tels que la taille des grains et/ou les joints de grains ; la densité et la porosité ; ainsi que l'homogénéité. La granulométrie d'une céramique PZT dépend de sa composition et des conditions du frittage. En général, la taille des grains d'un matériau PZT augmente pour une température et un temps de frittage importants, allant de plusieurs centaines de nanomètres à environ $10\ \mu\text{m}$ [55]. Les dopants d'oxyde métallique affecteront la croissance du grain pendant le processus de frittage. Certains oxydes métalliques peuvent entraver la croissance du grain dans la céramique. Par exemple, la taille moyenne des grains diminue de $5,5\ \mu\text{m}$ dans les céramiques PZT non dopées à $2,7\ \mu\text{m}$ dans les céramiques PZT dopées, avec un pourcentage massique du Fe_2O_3 de 0,3%, tandis que le facteur de qualité mécanique augmente en conséquence de 300 à 900 [56]. Il a également montré que lorsque le dopage de Fe_2O_3 dépasse 0,8% massique, les particules contenant des ions de Fe^{3+} précipitent aux frontières des grains et que les propriétés de la céramique se dégradent. Ainsi, les ions Fe^{3+} peuvent freiner la croissance du grain. D'autre part, certains dopants (par exemple le CeO_2) peuvent être utiles à la croissance de la taille des grains dans les céramiques PZT.

Ainsi, l'effet de la taille des grains sur les propriétés piézoélectriques dépend fortement de la composition et des conditions de frittage. Okazaki [57] a montré que pour les matériaux PZT avec une composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,51}\text{Ti}_{0,49})\text{O}_3$ dopée avec 0,1% massique de MnO_2 à une densité de $7,70$ à $7,85\ \text{g}/\text{cm}^3$, les propriétés piézoélectriques augmentent presque linéairement avec l'augmentation de la taille des grains. En outre, A. Chaipanich [58] a confirmé par une étude comparative l'effet de l'augmentation de la taille des grains sur l'amélioration des propriétés fonctionnelles des céramiques PZT, Tableau 1.2.

La dégradation des propriétés piézoélectriques avec une taille de grain décroissante est probablement liée à la diminution de domaines et de parois mobiles. Mishra et Pandey [59] ont également souligné qu'en dessous d'une taille critique, la formation de domaines ferroélectriques n'est pas énergiquement favorable.

Tableau 1.2. Résultats comparatifs montrant l'évolution des propriétés piézoélectriques en fonction de la taille des grains dans un matériau PZT

Référence	Taille des grains (μm)	ϵ_r	$\tan\delta$	d_{33} (pC/N)
Yan et al., 2002 [60]	4.9	64	—	9.5
	83.5	94	—	12.5
Yoo et al., 2005 [61]	83.5	300	—	23
Huang et al., 2004 [62]	166.5	—	—	7
Chaipanich, 2007 [58]	3.8	167	0.95	17
	148.8	170	0.83	22
	620	176	0.79	26

La densité et/ou la porosité qui affecteront les propriétés piézoélectriques dépendent essentiellement des conditions de frittage. Le frittage dans une atmosphère d'oxygène est réputé pour faciliter le processus d'élimination des pores par rapport à d'autres environnements. Les céramiques possèdent des densités plus élevées et la croissance du grain est supprimée avec l'augmentation de la concentration en oxygène. Ainsi, le coefficient de couplage piézoélectrique est amélioré par rapport à un matériau fritté dans l'air.

Il a été démontré que l'homogénéité a un effet conséquent sur les propriétés piézoélectriques indépendamment de la densité et de la taille des grains. Kim et al. [63] a rapporté que les propriétés électriques d'une même composition de PZT diffèrent totalement en fonction de la méthode employée. Les céramiques traitées par la voie conventionnelle d'oxyde mixte possèdent des propriétés diélectriques et piézoélectriques sensiblement inférieures à celles traitées par la calcination réactive. Cette différence reflète l'inhomogénéité dans la céramique qui est due au fait que les propriétés (piézoélectriques et diélectriques) dépendent directement du rapport Zr/Ti autour de la MPB. De plus, les propriétés piézoélectriques des matériaux frittés à 1000 ° C sont inférieures à celles frittées à 1200 ° C, tout en ayant des densités et des tailles de grains similaires. Cette différence est supposée être liée à la cristallinité des matériaux moins traités. Les défauts associés aboutissent ainsi à un affermissement des parois du domaine.

Il est important de noter que les effets de la taille des grains impactent principalement les propriétés mécaniques plutôt qu'électriques. La résistance à la déformation ainsi que la dureté augmentent drastiquement avec la diminution de la taille des grains.

Pour conclure, le choix du matériau dépend au premier lieu de l'application à laquelle il est destiné. Néanmoins, il se base sur certains paramètres intrinsèques, listés ci-dessous :

Le coefficient de couplage électromécanique (k_{31}) : un matériau caractérisé par un bon coefficient de couplage électromécanique permet d'agir efficacement sur le comportement mécanique de la structure à partir des contraintes électriques appliquées. Il représente sa capacité à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement.

Le facteur de qualité mécanique (Q_m) : le facteur de qualité d'une structure mécanique dépend de celui de la partie passive et active de la structure. Un facteur de qualité élevé traduit un amortissement de la structure faible et donc une minimisation des pertes.

La constante diélectrique (ϵ_{33}^T) : selon la loi de Gauss, pour avoir un champ électrique important à l'extrémité de la céramique, il est nécessaire d'avoir un matériau avec une faible permittivité diélectrique. Choisir un matériau avec une faible permittivité implique une capacité électrique faible entre les électrodes de l'échantillon, et donc une forte impédance, ce qui est favorable au transfert de l'énergie vers une charge dans le cas d'un transformateur par exemple. Ceci étant et comme nous le verrons par la suite, cela peut compliquer l'utilisation des instruments de mesure notamment du fait que les capacités parasites de l'électronique peuvent devenir du même ordre de grandeur voir prépondérantes par rapport à la capacité bloquée propre à la céramique.

Enfin, dans le cadre de la génération du plasma, d'autres critères de choix peuvent être à considérer, notamment la composition chimique du matériau, l'état de surface, le point de Curie, etc.

1.4.1.3 Propriétés ferroélectriques pour le plasma

Dans le cadre de la génération du plasma, les propriétés particulières telles que l'émissivité électronique que possèdent les matériaux ferroélectriques suscitent l'intérêt de plusieurs chercheurs, d'où l'intérêt de les aborder. Même si l'idée dans cette partie n'est pas d'expliquer finement ces mécanismes, une brève synthèse permet d'explicitier ces effets.

Les propriétés ferroélectriques des PZT ont fait l'objet de plusieurs études depuis maintenant une cinquantaine d'années, notamment pour leur aptitude à favoriser l'émission électronique ferroélectrique (FEE) pouvant potentiellement participer à l'amorçage du plasma et ainsi contribuer dans la conception des générateurs dits sources plasmas ferroélectriques (FPS). Pour comprendre l'effet de la FEE, il est bon de rappeler le principe physique de l'émissivité électronique et de la comparer avec un diélectrique classique.

Dans un matériau quelconque, le déplacement des charges s'effectue sur des bandes dites de conduction dépendantes de la structure cristalline de celui-ci. Les électrons de cette bande d'énergie ne sont en moyenne soumis à aucune force, du fait de l'attraction des ions qui sont régulièrement répartis dans le cristal. En se rapprochant de la surface, cette répartition n'est plus homogène ce qui conduit à une rétention des électrons aux frontières du domaine, ce qui donne naissance à des charges de surfaces. Ceci implique l'apparition d'un champ électrique orienté vers l'extérieur du matériau, qualifié par le terme « barrière de potentiel ». Cette barrière est définie suivant une fonction de travail de sortie ($\chi = qV_m$), qui n'est franchissable que par un apport d'énergie suffisamment important pour provoquer une émission électronique, Figure 1.11.

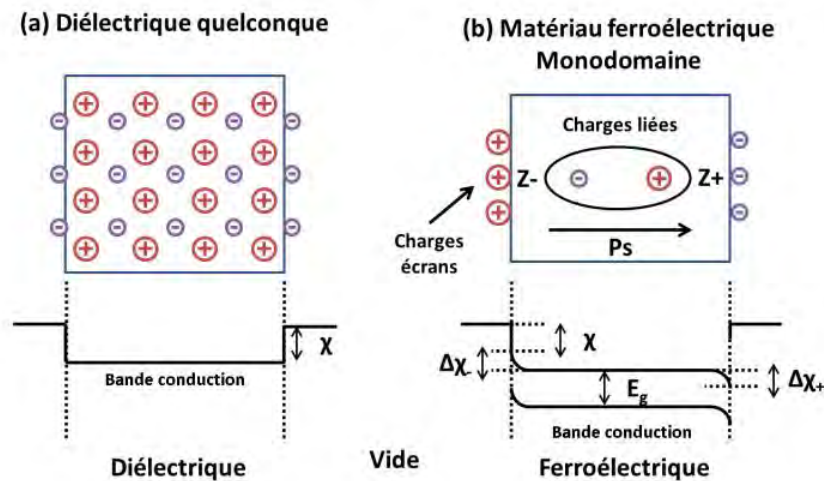


Figure 1.11. Illustration de l'émission électronique et de la fonction de travail dans un diélectrique classique (a) et dans un matériau ferroélectrique (b) [64]

Pour un matériau diélectrique classique, le franchissement de cette barrière de potentiel nécessite l'utilisation d'une source d'énergie extérieure pour exciter la surface de celui-ci soit par effet thermique (émission thermoionique), par effet électronique (émission secondaire) ou encore par effet de champ électrique. En ce qui concerne les matériaux ferroélectriques, la bande de conduction et la répartition homogène des ions ne sont pas différentes d'un autre matériau. Ils peuvent être représentés sous forme de mono-domaines, équivalents chacun à un dipôle électrique dont l'ensemble, orienté dans le même sens, donne naissance à un champ de polarisation. Cependant, ce qui distingue leur émission électronique réside dans le degré de séparation des charges. En effet, la distribution non-homogène de polarisation qui subsiste à proximité de la surface crée un champ de dépolarisation et un déséquilibre des charges locales, qui doit être compensé pour respecter l'état d'équilibre dans cette zone [64]. Ainsi, il est admis qu'au niveau de la surface, les charges de polarisation sont compensées par des charges appelées « charges

écrans » qui permettent un état de polarisation stable. La présence de ces charges sera conséquente sur la fonction de travail selon les deux surfaces polarisées positivement ou négativement, ainsi que sur les niveaux de densité de courant et l'émission électronique. Finalement, un écart de la polarisation rémanente au sein du milieu conduit à une rupture de l'état d'équilibre des charges à la surface et provoque ainsi l'apparition d'un champ électrostatique conduisant à une émission électronique.

Alors que l'émission électronique dans un matériau classique est due à des changements dans le sous-système électronique du solide (modification de la fonction de travail, effet tunnel dans la barrière de potentiel, etc.) et n'implique aucune modification de la structure, il est pensé que celle-ci soit liée à des interactions dans le réseau cristallin dues à la polarisation rémanente dans le matériau ferroélectrique.

Les premières observations de ce phénomène remontent aux années 1974 - 1980 et sont attribuées à B. Resenblum [65] et G. I. Rosenman [66] qui ont provoqués une FEE par effet pyroélectrique (modification de la température du matériau) et par effet piézoélectrique (application d'une contrainte mécanique). Depuis, plusieurs autres moyens de provoquer le déséquilibre de charges et ainsi obtenir cette émission sont utilisés [67], [68], à savoir, l'application d'un champ électrique externe pour inverser la polarisation rémanente ou une modification drastique de la température conduisant à une transition forcée de la phase du matériau.

À l'issue de ces travaux, les deux catégories principales d'émission FEE identifiées dont les suivantes :

- *Emission électronique faible* : observée uniquement dans les phases ferroélectriques du matériau, elle est générée grâce à la déviation de la polarisation rémanente autour de son état d'équilibre initial en présence de charges écrans. Elle est caractérisée par une intensité de champ n'excédant pas 3×10^6 V/cm et une densité de courant d'émission électronique de l'ordre de 10^{-14} jusqu'à 10^{-9} A/cm², quel que soit la sollicitation. L'énergie électronique peut atteindre les 10^5 eV sans nécessité de source de tension externe.
- *Emission électronique forte* : découverte en 1989 par Gundel et al. [69], elle nécessite la présence d'une électrode partielle (ou segmentée) à la surface du matériau. Son activation se fait principalement au moyen de l'application d'un champ électrique pulsé de l'ordre de quelques kV entre les électrodes. Les observations expérimentales ont ainsi montré que ce type d'émission électronique apparaît aux zones non couvertes de la surface. Grâce à cette configuration, des densités de courant avoisinant les 10^2 voire 10^5 A/cm² ont pu être observées, justifiées soit par les

propriétés spécifiques des matériaux ferroélectriques (transition de phase forcée, inversion de la polarisation), soit par l'apparition d'un plasma en surface qui « assiste » cette émission.

En termes d'application des matériaux ferroélectriques pour le plasma, ces propriétés ont été exploitées pour la mise en œuvre de plusieurs dispositifs, notamment les diodes à cathode ferroélectrique assisté par plasma [36], [70], écran plat émissif ferroélectrique, etc. Les travaux menés par D. L. Sullivan et al. [71] sur une source plasma ferroélectrique opérant à pression atmosphérique ont montré l'apport de l'effet piézoélectrique favorisant la génération d'une décharge excitée par une source RF, dans une configuration similaire à celle favorisant l'émission ferroélectrique forte. B. T. Hutsel et al. [72] ont également souligné le couplage intéressant de l'utilisation des propriétés piézoélectriques dans un dispositif de génération du plasma utilisant des céramiques ferroélectriques.

Ainsi, du fait de l'apport de ce type de matériaux qui s'avère favorable à la génération du plasma, la partie suivante aborde une approche tout à fait innovante pour la mise en œuvre de dispositifs piézoélectriques pour l'allumage des décharges plasma.

1.4.2 Du transformateur piézoélectrique au générateur plasma

Avant d'aborder concrètement l'utilisation des matériaux piézoélectriques pour le plasma, il est incontournable d'explicitier d'abord leur mise en œuvre pour un fonctionnement en tant que transformateurs piézoélectriques élévateurs de tension.

1.4.2.1 Principe et architectures du transformateur piézoélectrique

Comme mentionné précédemment, une céramique piézoélectrique permet l'obtention d'un potentiel électrique suite à l'application d'un effort mécanique par action manuelle de l'utilisateur. Aussi, la mise en pratique de l'effet inverse permet d'obtenir une déformation mécanique du matériau issue de l'application d'une tension alternative aux bornes de la céramique. L'association de deux éléments couplés mécaniquement, un premier qui fonctionne selon l'effet direct et le second selon l'effet inverse permet ainsi la mise en œuvre d'une double conversion électromécanique et mécano-électrique formant une structure qualifiée de transformateur piézoélectrique, Figure 1.12.

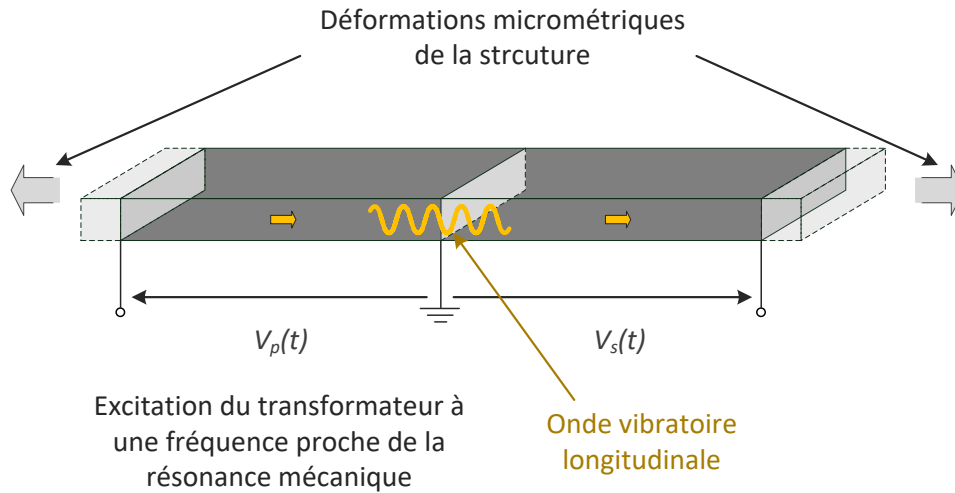


Figure 1.12. Principe de fonctionnement d'un transformateur piézoélectrique [73]

Le développement significatif de ce type de dispositif débute avec le développement des céramiques ferroélectriques de type pérovskite dans les années 1950. Depuis, plusieurs géométries faisant intervenir différents modes de couplage et de déformations ont été proposées. Les TPs présentent une solution avantageuse comparés aux transformateurs magnétiques, de par leur excellent rendement, grande compacité, densité de puissance volumique et très bonne isolation galvanique. Ceci étant, leurs performances électriques sont étroitement liées à la fréquence de fonctionnement qui doit être proche de la résonance mécanique afin de maximiser la déformation et ainsi le transfert d'énergie à travers le transformateur. Cette contrainte les rend alors très sensibles aux conditions d'opération et à la valeur de charge, si bien qu'ils requièrent souvent un dispositif d'alimentation et un pilotage appropriés.

Si les propriétés électriques des transformateurs sont quasi-identiques autour d'un mode de résonance quel que soit l'architecture employée [73], les valeurs de la fréquence et du gain que présente le dispositif sont étroitement liées à sa géométrie et aux modes de couplage utilisés. Dans le cadre de la génération du plasma, c'est la structure proposée par C. A. Rosen [74] et brevetée en 1954 qui sera la plus couramment employée [38]. Il s'agit d'une structure élévatrice de tension caractérisée par un gain remarquable. Cette capacité tient du fait qu'elle fait intervenir deux modes de couplages différents, à savoir, un primaire polarisé selon l'épaisseur qui exploite le mode transversal [31] et un secondaire polarisé selon la longueur qui utilise le mode longitudinal [33]. Cependant, le fait d'exploiter simultanément deux modes de couplage différents fragilise cette structure, particulièrement à l'interface primaire/secondaire, notamment lorsque le transformateur est soumis à de fortes vibrations qui peuvent à long terme entraîner une rupture de la céramique. La géométrie d'un transformateur *Rosen* est donnée sur la Figure 1.13, avec L_1 qui re-

présente la longueur du primaire et L_2 la longueur du secondaire. A savoir que le gain en tension dépend aussi de la géométrie et aura tendance à augmenter avec le rapport L/e . Cette configuration étant celle d'un transformateur dit monocouche, il est possible de feuilletter le primaire en plusieurs couches (multicouches), ce qui aura pour effet de modifier son impédance d'entrée et ainsi augmenter potentiellement le gain et la puissance de sortie.

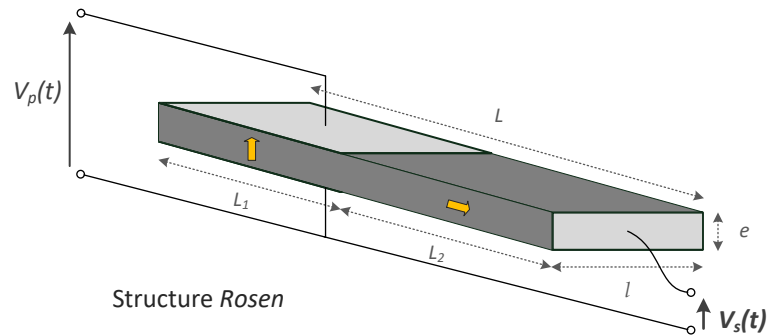


Figure 1.13. Structure du transformateur Rosen

Il est également à noter que les conditions thermiques auxquelles sont soumis les transformateurs peuvent être très contraignante à son fonctionnement puisqu'au-delà du point Curie, souvent entre 200°C et 300°C , la polarisation rémanente ainsi que l'effet piézoélectrique disparaissent.

En outre, une deuxième architecture qui suscite depuis peu l'intérêt de plusieurs chercheurs dans le cadre de la génération des décharges concerne les transformateurs à mode radial, Figure 1.14.

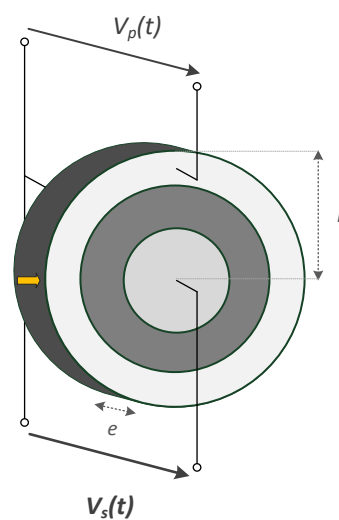


Figure 1.14. Structure du transformateur Radial

Il s'agit d'une structure cylindrique dont l'épaisseur est bien inférieure au rayon. Les deux éléments de ce dispositif étant polarisés selon l'épaisseur et utilisent donc

le mode transversal, l'onde mécanique sollicitée se propage quant à elle de façon radiale, suivant le rayon du transformateur. Même si cette configuration s'avère plus difficile à mettre en œuvre que la première, notamment la modification des rayons des électrodes et sa polarisation, elle présente des caractéristiques prometteuses en termes de gain et améliore sensiblement le couplage transversal [31].

Dans la partie suivante, l'utilisation des transformateurs piézoélectriques pour alimenter des dispositifs de décharges est abordée, tirant profit du potentiel électrique élevé obtenu à leur secondaire.

1.4.2.2 Principe de génération par TP

Les premières applications des transformateurs piézoélectriques liées à la génération des décharges sont apparues dès les années 1990 avec le développement des lampes fluorescentes à cathode froide (CCFL) pour le rétro-éclairage des écrans plats LCD [75], [76]. Ces dispositifs nécessitant des pics de tension relativement élevée pour initier la décharge, ils sont utilisés comme éléments survolteurs au niveau de l'alimentation. Leur apport indéniable comparé aux transformateurs électromagnétiques réside dans leur comportement résonant, qui remplit naturellement la fonction d'un ballast électronique lors de l'allumage.

Une autre application consiste à utiliser les transformateurs piézoélectriques pour la génération des décharges dans une configuration DBD, destinée à la production d'ozone à faible puissance. Alonso et al. [77] ont présenté une topologie de commande faisant intervenir des commutations ZVS (Zero voltage Switching) permettant le pilotage d'un transformateur piézoélectrique en tant qu'élévateur de tension. La génération de la décharge se fait à quelques centimètres plus loin, grâce à une plaque en cuivre (qui constitue la source HT) reliée par un fil au secondaire du transformateur et placée dans une configuration DBD, Figure 1.15. Leur dispositif opère à une fréquence de 40 kHz pour une tension de sortie de 2kVrms et permet de générer une DBD de surface d'une puissance de 5.9 W.

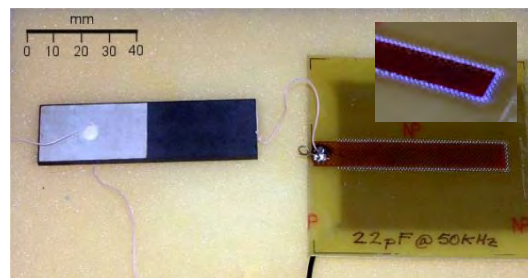


Figure 1.15. Utilisation du transformateur piézoélectrique dans une configuration DBD à pression atmosphérique [77]

Il est à souligné que dans les applications abordées ci-dessus, le transformateur n'est pas en contact direct avec la décharge mais occupe plutôt le rôle d'un simple

élévateur de tension. Dans la partie suivante, nous nous intéressons à l'approche principalement utilisée dans cette thèse, qui positionne le transformateur à la fois comme source du potentiel nécessaire à la génération mais également comme siège du plasma.

1.4.2.3 Fonctionnement en générateur plasma

L'idée principale dans ce type de fonctionnement utilise le transformateur piézoélectrique de telle sorte qu'il devienne partie intégrante de la source de plasma. De ce fait, tous les problèmes d'alimentation HT communs aux sources plasma classiques peuvent être efficacement évités. La mise en œuvre la plus évidente consiste alors à utiliser le potentiel élevé au niveau de l'électrode secondaire pour l'allumage des décharges de type couronne. Or, il est tout à fait possible de tirer profit du champ électrique induit par les déformations vibratoires que subit le matériau, pour l'amorçage du plasma directement à la surface du dispositif. Plusieurs motifs de décharges peuvent alors être produits en fonction de la présence ou pas d'une contre électrode distante. Afin de distinguer cette approche par rapport à l'utilisation des transformateurs dans les configurations précédemment abordées, ces dispositifs sont qualifiés de *générateurs plasmas*, Figure 1.16.

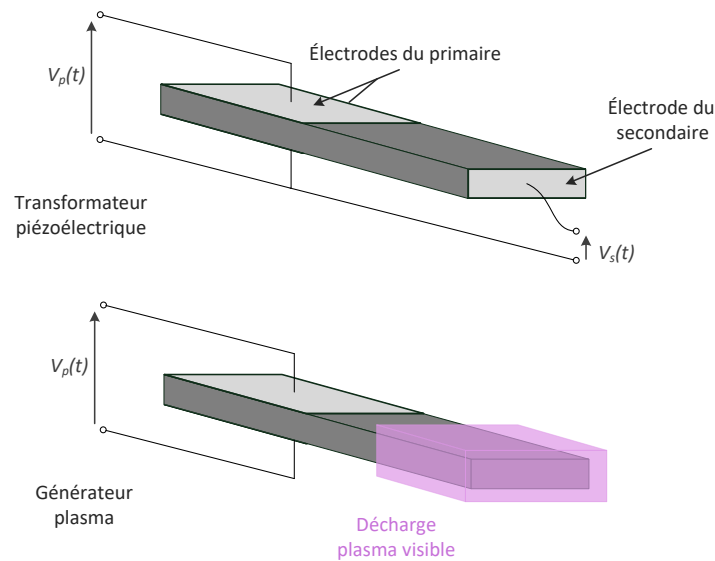


Figure 1.16. Configurations du transformateur piézoélectrique et du générateur plasma

Les premiers travaux faisant référence à la génération du plasma dans ces configurations furent présentés par H. Itoh, K. Teranishi et al. dès les années 2000 [78]–[82]. Ils démontrent expérimentalement la capacité de générer des décharges Townsend à basse pression et dans différents gaz, avec un dispositif DBD destiné à la réalisation d'une lampe excimère et la production d'ozone, Figure 1.17.

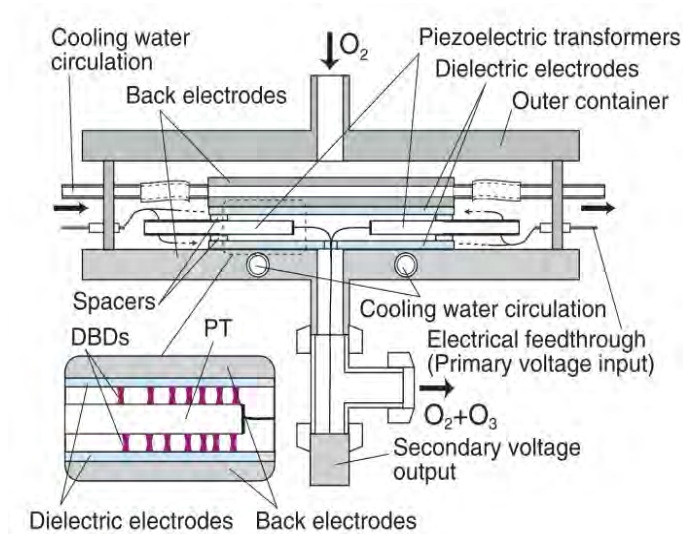


Figure 1.17. Générateur d'ozone utilisant deux transformateurs piézoélectriques en parallèle [82]

Ce dispositif permet la génération du plasma dans un espace entre les surfaces des transformateurs et une électrode distante recouverte par un diélectrique classique. Un flux de gaz de dioxygène (O_2) est ensuite injecté vers le plasma pour enfin évacuer de l'ozone (O_3) vers une sortie secondaire. Par ce dispositif les auteurs confirment la capacité de générer du plasma avec un transformateur piézoélectrique dans divers gaz, et à des pressions pouvant aller jusqu'à l'atmosphérique.

En outre, les recherches menés par M. Teschke et J. Engemann [83] pour des solutions innovantes destinées à la génération du plasma pour le biomédical ont abouti à la réalisation d'un micro jet plasma utilisant un transformateur Rosen cylindrique, Figure 1.18. À l'extrémité de sortie du dispositif est disposée une buse qui fait office de diélectrique, sur laquelle est placée une contre électrode. La forme tubulaire du jet permet l'écoulement du flux de gaz introduit à l'extrémité primaire et facilite ainsi son fonctionnement à la pression atmosphérique.

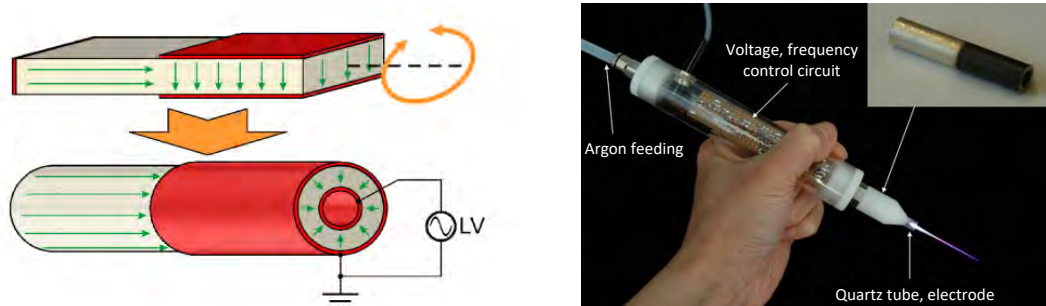


Figure 1.18. Transformateur Rosen cylindrique (gauche), photo du plasma jet (droite) [83]

Ces travaux furent repris par Brocklaus et al. et ont aboutis à la conception d'un micro jet plasma commercial appelé PiezoBrush PZ2® [64], présenté dans la Figure

1.19. Ceci étant, le produit est présumé être destiné à un volet ouvert d'applications, dont le biomédical, sans vraiment préciser l'efficacité du plasma généré par ce dispositif, notamment pour la décontamination.



Figure 1.19. Dispositif de commande du produit PiezoBrush PZ2 (gauche) et plasma généré à l'extrémité du secondaire du transformateur (droite) [84]

À l'instar de ces études, C. Nadal et al. [73] ont mis en évidence la relation existante entre les zones lumineuses du plasma et l'évolution du champ électrique à la surface du générateur piézoélectrique, selon différents modes vibratoires. A ce titre, la Figure 1.20 montre une corrélation entre la position de la décharge visible au secondaire⁶ et la distribution du potentiel électrique à la surface du générateur issue du modèle analytique. Ces résultats sont également liés aux déformations mécaniques du transformateur obtenues selon les quatre premiers modes vibratoires longitudinaux : $\lambda/2$, λ , $3\lambda/2$ et 2λ lorsque le transformateur est sollicité à sa fréquence de résonance [73].

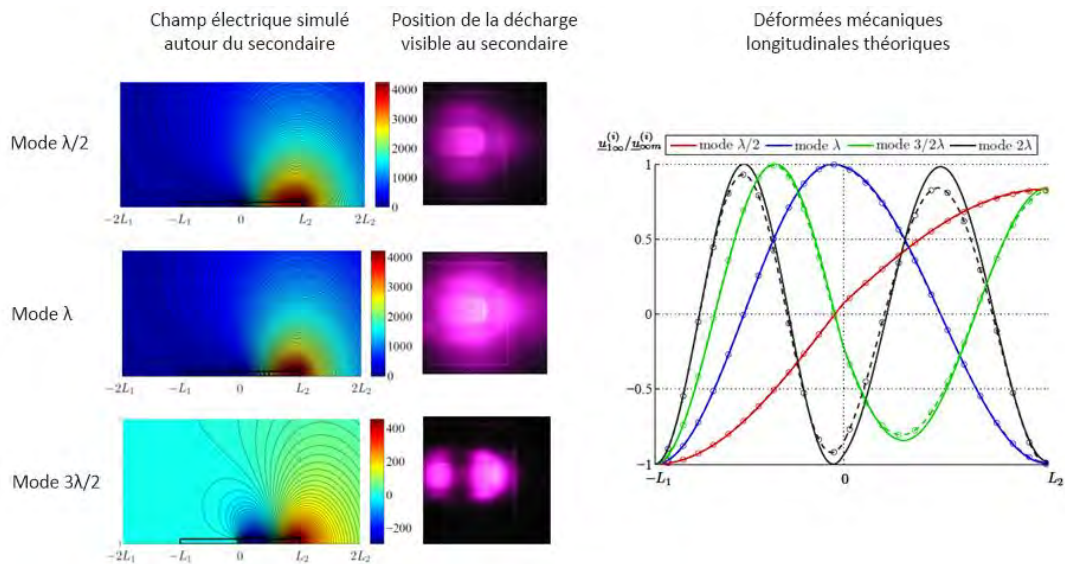


Figure 1.20. Corrélation entre la simulation du potentiel électrique environnant et les décharges plasma faible pression correspondantes aux premiers modes vibratoires [73]

Ces résultats ont permis de démontrer qu'il n'est pas indispensable de collecter le potentiel électrique du transformateur au travers de son électrode secondaire et

⁶ Les décharges plasma sont générées dans l'air à des pressions proches de 10 mbar.

qu'il est possible de tirer profit du champ électrique directement généré à la surface du matériau. Ils soulignent également la dépendance du plasma généré de la déformée mécanique à laquelle le générateur est soumis. C'est donc cette solution qui sera retenue dans le cadre de ce travail. En effet, cette configuration est d'autant plus intéressante qu'elle permet de s'affranchir des effets de bord dus à l'électrode secondaire et ainsi limiter le passage en régime de décharges couronnes (voire un passage à l'arc) qui sera néfaste à la surface traitée.

Au travers de ces diverses illustrations, il est légitime de dire que les matériaux piézoélectriques présentent une solution séduisante pour le développement de générateurs plasmas de faible puissance. Leurs propriétés d'émission ferroélectrique, leur capacité d'élévation de la tension ou encore leur propriétés diélectriques ne font des candidats potentiels dans ce domaine d'application. Néanmoins, malgré les nombreuses recherches sur le sujet, plusieurs aspects liés à leur fonctionnement en décharge et aux phénomènes mis en jeu restent très peu abordés, voire méconnus. De plus, leur grande sensibilité aux conditions opératoires et aux effets thermiques alimente de façon continue le développement de solutions technologiques pour leur commande et pilotage. C'est autour de ces idées que la partie suivante s'attèle à présenter les problématiques investiguées au cours de cette thèse, liées au fonctionnement du générateur plasma.

1.5 Problématique, enjeux et verrous scientifiques

1.5.1 Puissance transmissible à la décharge

Dans la quête de l'évaluation de la puissance transmissible, plusieurs configurations de l'ensemble transformateur piézoélectrique et cellule de décharge ont été testées. Idéalement, et pour le générateur plasma envisagé, la décharge est générée directement à la surface du transformateur, après suppression de l'électrode du secondaire telle qu'illustré sur la Figure 1.16. Or, l'évaluation de la puissance de décharge nécessite des mesures électriques, notamment le courant de décharge et la tension appliquée au gaz, qui permettent de renseigner sur des propriétés caractéristiques de la décharge. Cette approche est couramment appliquée dans les travaux liés à la génération du plasma par DBD classiques [85]–[87].

Dans une configuration similaire mais qui utilise un transformateur piézoélectrique, Itoh et al. [88] ont montré la capacité de leur dispositif à générer une décharge homogène dans différents gaz et à des pressions allant jusqu'à l'atmosphérique Figure 1.21 (c). Pour l'évaluation de la puissance de décharge, ils utilisent les figures de *Lissajous*, qui consistent à tracer une hystérésis de la charge électrique accumulée dans le diélectrique ($Q = C_d V_{cd}$) en fonction de la tension secondaire mesurée à travers un pont diviseur de tension, Figure 1.21 (a). La puissance de décharge représente alors l'intégrale sur l'aire fermée de l'hystérésis. Ils

déclarent que seulement 40% de la puissance injectée dans le transformateur serait transmise à la décharge, tandis que les 60% restante est essentiellement perdue sous forme d'échauffement de la céramique, dû aux frottements internes.

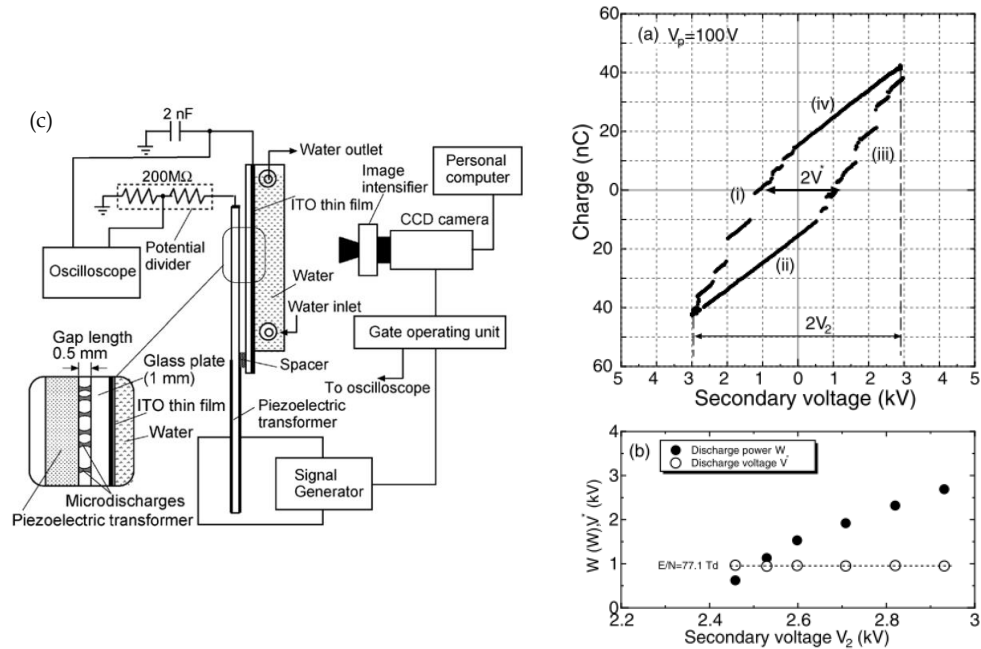


Figure 1.21. Figure Lissajous mesurée à $V_p = 100V$ (a), puissance de décharge W et tension de claquage V^* en fonction de la tension du secondaire V_s (b) et générateur plasma en configuration DBD (c) [88]

En outre, Teranishi et al. [89] ont développé un dispositif expérimental permettant la mesure du potentiel électrique à la surface du transformateur, Figure 1.22 (a), qui servira plus tard à tracer le profil de distribution de la puissance de décharge le long du transformateur. Leur méthode consiste à placer un diélectrique sur lequel une des électrodes est déposée, en vis-à-vis du transformateur. Le couplage capacitif résultant permet de récupérer un courant de déplacement qui sera l'image du potentiel local. Une figure de Lissajous est ainsi tracée pour chaque valeur de potentiel relevée Figure 1.22 (b). Enfin, l'intégrale des aires de chaque hystérésis permet de remonter à la distribution de la puissance de décharge Figure 1.22 (c). Ceci étant, il est à noter que les auteurs utilisent également une sonde de tension avec un pont d'impédance pour évaluer le potentiel électrique à l'extrémité du secondaire. Ils déclarent ainsi que la présence d'une charge résistive à l'extrémité modifie fortement le comportement électromécanique du transformateur et induit un amortissement et donc atténuation du potentiel électrique. Une tentative pour résoudre ce problème consistait à augmenter l'impédance du pont diviseur à $1 G\Omega$ [90], mais les auteurs confirment que bien que plus faible que le cas précédent, une chute de tension non négligeable reste présente à l'extrémité.

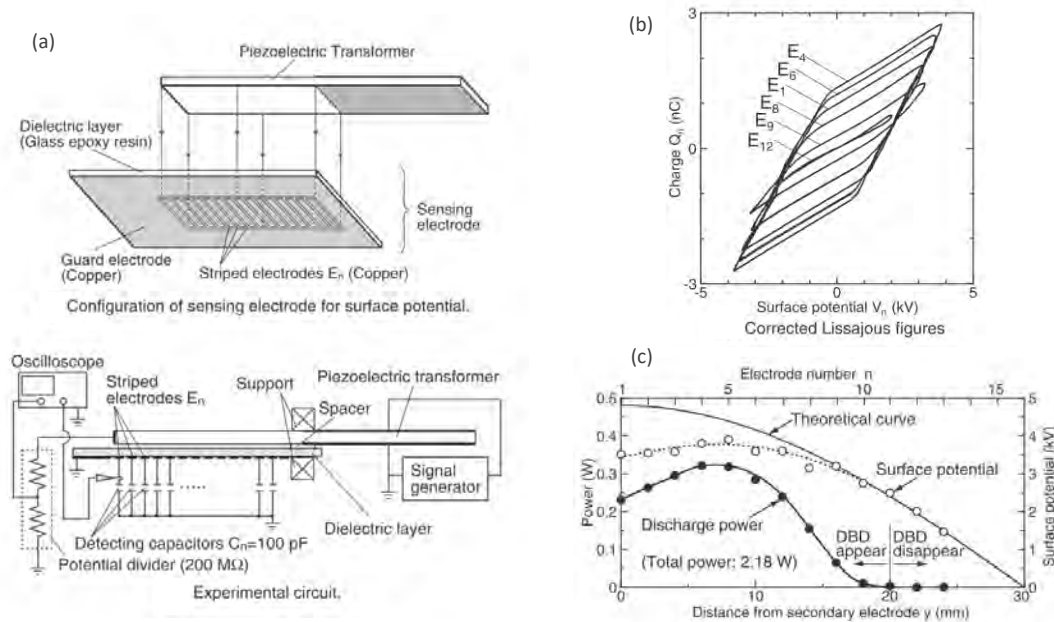


Figure 1.22. Dispositif de mesure du potentiel en surface (a), figure Lissajous relevées à chaque électrode (b) distributions du potentiel électrique et de la puissance de décharge le long de la surface du transformateur (c) [89]

Ainsi, pour un générateur dépourvu d'électrode secondaire, aucun accès aux mesures du secondaire n'est possible en pratique. Il devient alors rapidement compliqué d'avoir des relevés de la tension appliquée au gaz et du courant directement en amont de la décharge. D'ailleurs, comme nous venons de le voir, même en présence d'une électrode métallique au secondaire, il est difficile d'effectuer des mesures à cause de la forte impédance de sortie du transformateur. En effet, ce sujet a fait l'objet de plusieurs recherches afin d'arriver à estimer le plus correctement possible le niveau de la tension induite à la surface. Nous pouvons enfin mentionner, en plus des recherches menées par Teranishi et al. discutées ci-dessus, les travaux entrepris par A. Benwell et Kovaleski [91] qui cherchent à mesurer le potentiel électrique d'un TP utilisé dans le cadre de développement de micro-propulseurs plasma. Leur méthode consiste à générer des radiations Bremsstrahlung à partir des électrons émis et accélérés par le TP vers une cible en métal. Les auteurs déclarent qu'en mesurant le spectre des rayons X, l'énergie maximale des électrons peut être déterminé et renseigne sur la valeur de la tension générée. Ils affirment également que cette méthode a permis de mesurer un gain plus important (mesure plus correcte) par rapport à celle utilisant une sonde de tension [91].

Toutefois, bien que l'évaluation précise du potentiel électrique présente un grand intérêt, ce sujet ne sera pas détaillé dans ce document. De ce fait, l'évaluation de la puissance de décharge étudiée dans ce travail reposera sur une approche de modélisation par schéma électrique équivalent de l'ensemble transformateur pié-

zoélectrique et décharge dont la procédure et les résultats seront présentés ultérieurement.

Par ailleurs, il est à rappeler que lors d'un fonctionnement en boucle ouverte à fréquence fixe, les générateurs sont vulnérables aux moindres variations dynamiques de la décharge et aux conditions d'environnements. De ce fait, la partie suivante est destinée à présenter la difficulté liée au bon fonctionnement des générateurs plasmas et à faire un point sur quelques approches développées dans la littérature permettant leur pilotage.

1.5.1.1 Fonctionnement en résonance

Comme il a été dit précédemment, pour transférer efficacement l'énergie à travers un transformateur piézoélectrique, ce dernier doit fonctionner à proximité de l'une de ses fréquences de résonance mécanique (f_{rm}), et ce, pour obtenir un maximum de gain de tension à sa sortie. Un schéma de la réponse fréquentielle du transformateur piézoélectrique est donné sur la Figure 1.23.

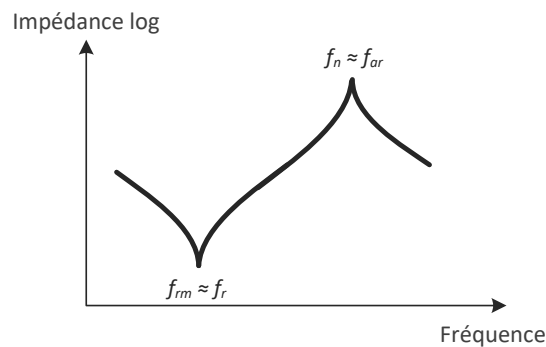


Figure 1.23. Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence dans un TP

Lorsque la fréquence du champ électrique appliqué augmente, les déformations du transformateur s'approchent d'abord d'une fréquence à laquelle l'impédance est minimale (admittance maximale). Cette fréquence, f_{rm} , se trouve proche de la fréquence de résonance électrique, f_r , à laquelle l'impédance du circuit électrique équivalent du TP est nulle, si la résistance représentative des pertes mécaniques est considérée négligeable. La valeur de cette fréquence dépend de la composition du matériau de la forme et du volume de l'échantillon.

Lorsque la fréquence est encore augmentée, l'impédance augmente jusqu'à atteindre un maximum (admittance minimale). Celle-ci est proche de la fréquence de l'antirésonance, f_{ar} , à laquelle la résistance parallèle dans le circuit électrique équivalent est infinie, si la résistance représentative des pertes mécaniques est négligeable. La plage de fonctionnement du transformateur se trouve ainsi entre les deux limites f_r et f_{ar} .

Pour chaque fréquence de résonance, il existe un mode de vibration correspondant, caractérisé par une onde stationnaire acoustique. Le défi principal est de générer la puissance mécanique dans le mode de résonance souhaité avec une grande efficacité électrique. Suivant la géométrie et les dimensions, le couplage électromécanique peut être différent d'un mode à un autre pour un même transformateur. Ainsi, pour un système au meilleur rendement, le TP doit être entraîné dans le mode de résonance adéquat pour minimiser sa puissance réactive et réaliser un transfert de puissance maximal (MPT).

L'autre difficulté liée à ce dispositif est la sensibilité de ses propriétés électriques à la variation des conditions opératoires, à savoir la température, la pression ou la charge. Une des conséquences flagrantes, est le déplacement du point de fonctionnement optimal, plus précisément, une variation significative des fréquences électriques et mécaniques. De toute évidence, cette variation de fréquence affecte les performances du générateur si celui-ci fonctionne à fréquence fixe [75], [77], [92]. Pour illustrer cette dynamique, l'évolution du point de fonctionnement dans un transformateur piézoélectrique utilisé pour l'allumage d'une lampe CCFL est donnée sur la Figure 1.24. Il est à noter que cette dynamique est identique à celle du générateur plasma.

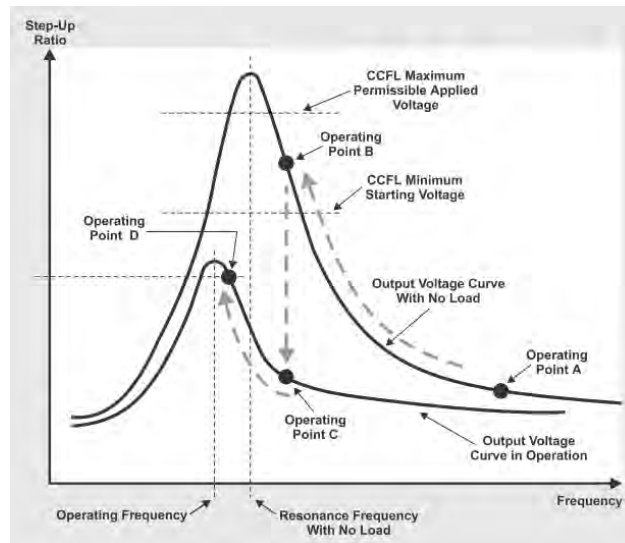


Figure 1.24. Caractéristiques de gain en tension d'un transformateur piézoélectrique en partant d'un fonctionnement à vide jusqu'au point de fonctionnement nominal de la lampe [92]

Avant l'amorçage de la lampe (ou d'une manière générale, la connexion d'une charge), l'impédance à la sortie est infinie conduisant le transformateur à fonctionner suivant une caractéristique en tension dite à vide. Lors de la mise en marche, le transformateur opère ainsi au point A, avec une tension secondaire relativement faible. Avec le réglage du point de fonctionnement en diminuant progressivement

la fréquence de l'alimentation, la tension de sortie augmente selon la caractéristique d'évolution du gain jusqu'à atteindre le niveau d'amorçage de la lampe au point B. L'impédance de charge étant plus faible, le point de fonctionnement à fréquence fixe (point C) se retrouve sur une nouvelle courbe de gain plus atténuée (caractéristique en charge), légèrement décalée vers les basses fréquences. C'est à ce niveau qu'un contrôle dynamique s'impose, afin d'assurer la continuité de fonctionnement à un gain de tension maximal (à la résonance) quel que soit la charge (point D).

Il existe, d'après la littérature, plusieurs méthodes pour la commande d'un transformateur piézoélectrique. Certains travaux [93] portent sur l'asservissement en boucle fermée avec un régulateur PI de l'amplitude (ou de la vitesse) vibratoire en agissant sur la tension d'alimentation du dispositif. Cependant, bien qu'intéressante, cette méthode ne peut être retenue dans le cas de la génération du plasma puisqu'elle nécessite le rajout de capteur permettant la mesure vibratoire. Or, une telle action risque de perturber sérieusement les déformations mécaniques et ainsi le potentiel électrique nécessaire à l'amorçage.

En outre, les travaux menés par Choi et al. [94], montrent une approche basée sur la correction du facteur de puissance (PFC). Néanmoins, cette méthode nécessite des composants réactifs en amont du dispositif et un circuit de compensation assez complexe pour réduire au minimum la partie réactive de l'impédance et par là atteindre la résonance. Dans une approche similaire, Alonso et al. [77], dont leur application a été citée dans 1.4.2.2, ont proposé un convertisseur en demi-pont associé au transformateur, faisant intervenir des commutations à zéro tension (ZVS – Zero Voltage Switching). Cette méthode présente l'avantage de s'en passer du rajout d'inductances supplémentaires mais aussi l'inconvénient de devoir gérer l'énergie réactive due à la capacité d'entrée du TP qui n'est pas prise en compte dans le circuit résonant.

Ajoutons également à titre indicatif les travaux conduits par S. Ghenna et al. [95] sur la commande vectorielle d'actionneurs piézoélectriques destinés au développement d'écrans tactiles multi-touch. Leur objectif étant d'assurer un contrôle dynamique de l'amplitude vibratoire (utilisation d'un capteur) avec un suivi simultané de la fréquence de résonance, en utilisant une représentation dans un repère tournant.

Enfin, une autre solution plus répandue consiste à assurer le fonctionnement à la fréquence de résonance par une boucle à verrouillage de phase (PLL) [75], [96], [97]. Elle repose sur la correction continue du déphasage entre le courant et la tension d'entrée par rapport à une référence donnée, permettant ainsi un fonctionnement continu du dispositif à la résonance. C'est cette méthode qui sera retenue et développée dans ce travail pour le pilotage des générateurs plasmas, notamment

du fait de sa facilité d'implémentation et qu'elle ne nécessite aucune intervention au niveau des céramiques.

1.5.2 Effets de la décharge sur le générateur

Dans cette partie, les problématiques liées à la génération d'un plasma à la surface du matériau piézoélectrique sont annoncées. Aussi, les effets de la décharge sur le comportement électromécanique du générateur sont introduits.

1.5.2.1 Impact sur les propriétés du matériau ?

Bien que la génération du plasma par effet piézoélectrique gagne de plus en plus d'intérêt au cours de ces dernières années, notamment l'existence de quelques prototypes commerciaux (ex : le dispositif PiezoBrush PZ2® évoqué dans 1.4.2.3), ses effets sur le matériau restent quand même très peu abordés dans la littérature.

Or, comme il été introduit dans 1.4.1, sous la forme de céramiques frittées à la structure polycristalline, les propriétés fonctionnelles des matériaux piézoélectriques sont étroitement liées à leurs caractéristiques atomiques et structurales. La relation tient principalement à la polarisation électrique rémanente du matériau et à son orientation privilégiée. Il devient ainsi utile de s'intéresser à ces relations aux échelles structurales et macroscopiques et les lier au comportement électrodynamique global du générateur.

Simultanément s'ajoutent les effets chimiques que peut avoir le plasma sur le matériau. En effet, le plasma étant réputé pour son caractère invasif notamment pour des dépôts ou extraction de la matière.

En effet, l'ionisation du milieu gazeux environnant provoque des effets électroniques complexes, susceptibles d'entraîner des dépôts de charges à la surface ou une extraction de la matière, pouvant affecter sensiblement le fonctionnement du dispositif. Ces effets mènent ainsi à se questionner sur les éventuelles évolutions en surface et dans le massif suite à la génération des décharges sur de courtes durées mais également à long terme.

De ce fait, en s'inspirant des techniques de caractérisations utilisées systématiquement en sciences des matériaux (des techniques d'analyses physico-chimiques telles que les DRX, MEB ou EPMA) [98], une partie de ce travail a été consacré à des investigations de l'effet, à court et long terme, du plasma sur le matériau notamment, sur l'évolution des paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, les positions cristallographiques des atomes ou encore la taille et l'orientation des cristallites constituant le matériau. De plus, des analyses permettant de quantifier les éléments chimiques dans le massif, sont effectuées afin de remonter à la composition chimique du matériau.

Cette étude vise également à établir une corrélation entre les propriétés fonctionnelles du générateur, à travers des caractérisations électriques (paramètres du schéma équivalent, potentiel en surface, etc.) et les propriétés microscopiques du matériau lui-même.

1.5.2.2 Effets dynamiques de la décharge

Dans le cadre d'un fonctionnement en générateur plasma, l'évolution dynamique non-linéaire de la décharge générée est susceptible d'entraîner une évolution critique du comportement vibratoire du générateur et ainsi une modification du potentiel électrique au secondaire. En effet, l'apparition et la disparition alternée à de hautes fréquences de la décharge à la surface du générateur aura indéniablement des répercussions sur la dynamique vibratoire du générateur qu'il faudra identifier.

A ce jour, seules quelques investigations du comportement vibratoire du transformateur ont été conduites et cela dans des conditions de fonctionnement hors décharge. Comme nous l'avons vu dans 1.4.2.3, C. Nadal et al. [73] ont procédé à une modélisation numérique en 2D du comportement vibratoire du transformateur dans le but de mieux appréhender l'évolution du champ électrique produit au secondaire. D'autre part, Itoh et al. [88] ont pu mettre en exergue dès le début de leurs études le couplage existant entre les déformations mécaniques et la distribution du potentiel électrique de surface du TP à travers des mesures expérimentales dans la configuration représenté sur la Figure 1.25 (a). Cette étude leur a également permis de tracer une cartographie vibratoire du déplacement mécanique, mesurée suivant l'axe orthogonal de la déformation, et de la corrélée à l'évolution du potentiel électrique à la surface du transformateur piézoélectrique (fonctionnement hors décharge).

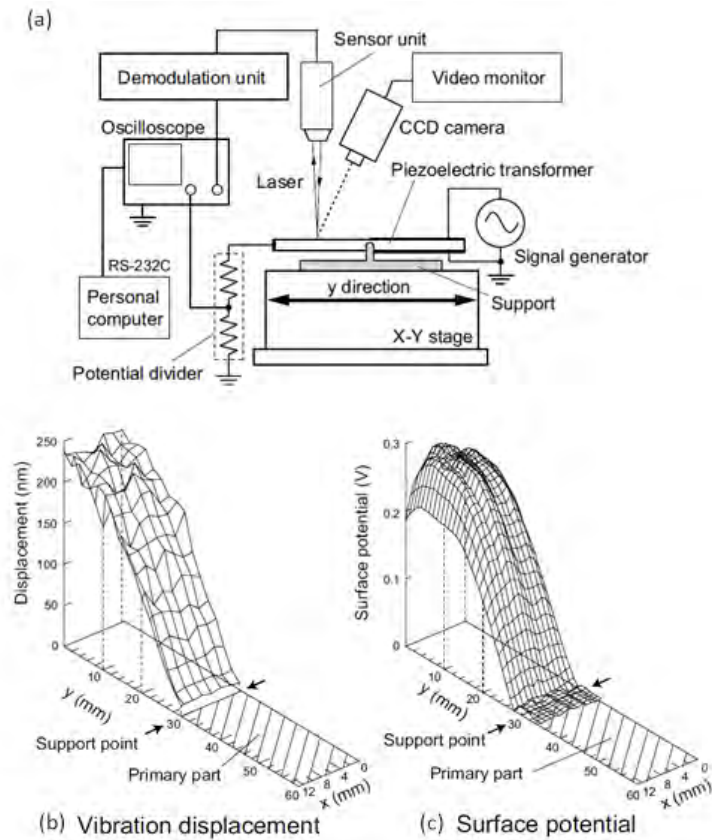


Figure 1.25. Configuration de mesure des vibrations mécaniques (a), évolution spatiale du déplacement mécanique (b) et du potentiel de surface (c) [88]

Or, le travail entrepris dans cette thèse, se focalise sur l'évaluation par mesures vibratoires de la dynamique du générateur lorsqu'il est en décharge. Ce comportement sera également comparé à celui d'un transformateur piézoélectrique opérant sur une charge électrique grâce à des simulations utilisant le modèle filaire développé pour l'estimation de la puissance de décharge.

Par ailleurs, cette étude porte également sur l'investigation des effets de la décharge sur le comportement électrique du générateur d'un point de vue fonctionnel. Elle s'intéresse particulièrement à l'évolution du point de fonctionnement nominal, notamment à partir d'un suivi de la fréquence de résonance dans différentes conditions de décharge.

1.5.3 Influence de la température sur le fonctionnement

Lors de son fonctionnement, le transformateur piézoélectrique peut entrer dans un état instable lorsque la température augmente sous l'effet des pertes internes, notamment dans des conditions de fortes puissances. De plus, la propriété piézoélectrique subsiste au sein du matériau tant que celui-ci ne dépasse pas la température de Curie, au-delà de laquelle la polarisation rémanente (et donc l'effet piézoélectrique) disparaît. A cet effet, cette partie de l'étude porte sur l'identification ex-

périmentale des effets thermiques produits au niveau du transformateur piézoélectrique puis au générateur plasma et leur répercussions tant sur le fonctionnement global du dispositif qu'au niveau des propriétés du matériau.

1.5.3.1 Effet d'auto-échauffement

L'auto-échauffement est défini comme l'augmentation de la température au niveau du transformateur, dû principalement aux pertes par frottements mécaniques lorsque celui-ci est en fonctionnement. Toutefois, dans un fonctionnement en générateur plasma, la décharge peut également y contribuer.

Plusieurs travaux ont été menés pour étudier la relation entre les pertes internes du transformateur, à savoir diélectriques, mécaniques et piézoélectriques et l'élévation de la température, notamment lors d'un fonctionnement avec une charge résistive. K. Uchino et al. [99] ont proposé plusieurs méthodes qui consistent à mesurer séparément chaque type de pertes. Ils comparent également l'évolution de la température en fonction du temps dans plusieurs transducteurs dont les dimensions sont différentes. En outre, V. Loyau et al. [100] ont développé un modèle analytique permettant de tracer le profil de distribution de la chaleur dans un transformateur piézoélectrique, consolidés par des mesures expérimentales.

Par ailleurs, X. C. Chu et al. [101] ont investigué expérimentalement l'effet de l'auto-échauffement sur l'admittance et le facteur de qualité d'un transformateur multicouche, Figure 1.26. Ils déclarent également que suite à l'augmentation de la température, la fréquence de résonance ainsi que le facteur de qualité diminuent. En outre, ils montrent que la concentration du stress thermique est localisée au centre du transformateur, sans avancer d'explication. Une explication des raisons possibles de cet effet sera donnée dans le chapitre 3.

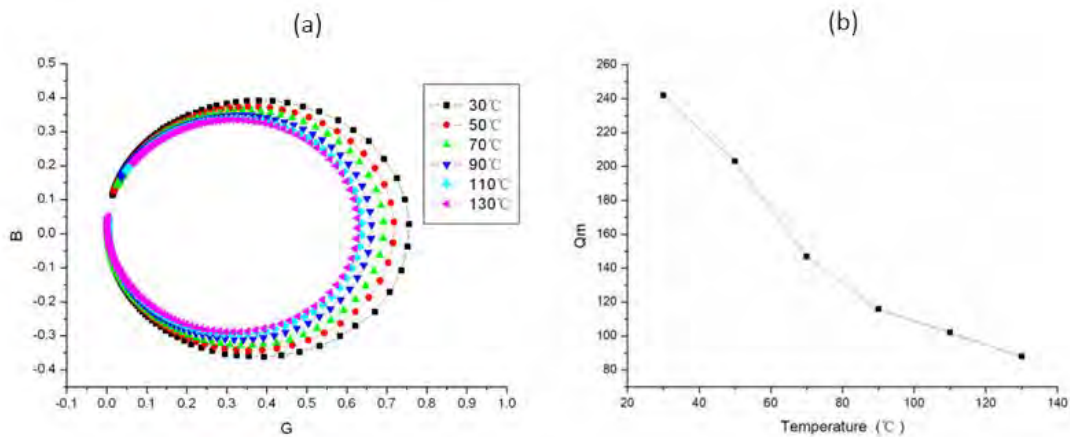


Figure 1.26. Évolution de l'admittance (a) et du facteur de qualité mécanique (b) en fonction de la température [101]

Ainsi, cette partie est destinée à établir une relation entre l'évolution de la température au sein du transformateur et l'évolution du point de fonctionnement nominal et comparer ces résultats à la littérature. Dans un second temps, ces effets seront étudiés pour le cas d'un générateur plasma puis comparés à ceux d'un fonctionnement en TP.

1.5.3.2 Température environnementale

Comme il a été mentionné dans 1.4.1.2, en plus du terme de contrainte thermique, les transitions de phase et les changements de paramètres de maille jouent également un rôle important dans la caractérisation du matériau piézoélectrique. Le PZT montre deux types d'instabilités structurelles aux frontières entre les différentes phases cristallines, qui sont des limites de phase polymorphique et morphotrope (MPB) déclenchées par la température [49]. Outre la distorsion des cellules unitaires, l'augmentation excessive de la température pour un composite donné entraîne souvent un changement de phase. De manière générale, l'augmentation de la température conduit à des instabilités structurelles significatives, qui peuvent sérieusement affecter les propriétés mécaniques, électriques et matérielles du PZT telles que la rigidité [49], conformément au diagramme de phase d'une céramique PZT fourni par Jaffe et al. [50], Figure 1.8. Sur ce diagramme, pour un PZT (0.52/0.48), en augmentant la température vers la température de Curie (c'est-à-dire vers la région du point triple cubique-tétraгонаle-rhomboédrique), les instabilités structurelles changent. Une modification des transitions de phase et des paramètres de maille ou encore du point de Curie peut ainsi conduire à des changements de la constante diélectrique, fréquence de résonance, facteur de qualité ou encore de la polarisation et de la susceptibilité diélectrique [48], [102].

Ainsi, il paraît indispensable d'identifier dans un premier temps le point de Curie dans les matériaux utilisés. En outre, il est important de s'intéresser aux effets de la température au niveau des propriétés intrinsèques du matériau, à savoir la structure, la morphologie et la composition chimique en utilisant une source externe. Ceci afin de pouvoir décorrélérer les contributions «chimiques» et «thermiques» de la décharge plasma couplée avec les déformations mécaniques du dispositif en fonctionnement, et de pouvoir en identifier les conséquences sur le matériau PZT.

1.6 Conclusion

À travers ce premier chapitre, une introduction à l'utilisation des plasmas froids dans le domaine biomédical, notamment pour la stérilisation des instruments médicaux a été présentée. Le modeste état de l'art établi témoigne du besoin important de nouvelles sources de génération de plasma compactes, énergétiquement économiques et facilement réalisables.

De par leurs propriétés remarquables notamment en émissions électroniques et leurs capacités exceptionnelles d'élévation de tension, notre choix s'est orienté vers les matériaux piézoélectriques et particulièrement le transformateur de type Rosen. Plusieurs configurations qui exploitent cette structure sont aujourd'hui étudiées dans la littérature. Elles utilisent principalement le transformateur en tant qu'élévateur de tension pour alimenter directement des dispositifs DBD ou bien pour l'alimentation d'une électrode haute tension placée dans une configuration DBD. Ceci étant, il a été montré qu'il est aussi tout à fait possible de générer la décharge directement à la surface du matériau sans électrode secondaire, ce qui simplifie pratiquement la réalisation du dispositif et permet de limiter l'effet de passage à l'arc, notamment lors d'un fonctionnement à pression atmosphérique. C'est cette solution qui a été donc retenue dans ce travail, qui consiste à exploiter le champ électrique induit par effet piézoélectrique direct au secondaire du transformateur pour l'allumage et le maintien de la décharge. Les problématiques liées à ce mode de fonctionnement ont été ainsi soulignées, notamment concernant l'estimation de la puissance de décharge dans une configuration assez particulière, les effets du plasma sur les propriétés physicochimiques du matériau et fonctionnelles du dispositif et les effets de la température. La partie suivante aura ainsi pour but de présenter les outils, modèles et protocoles expérimentaux permettant d'étudier et analyser ces aspects, dans l'objectif d'optimiser le processus de génération par dispositif piézoélectrique.

Chapitre 2

Procédures expérimentales – Protocoles de caractérisation

Table des matières

2.1	Introduction.....	72
2.2	Puissance transmissible à la décharge	72
2.2.1	Banc d'essais et approche expérimentale.....	72
2.2.2	Association transformateur piézoélectrique et décharge	74
2.2.2.1	Identification du modèle : configuration avec mesures au secondaire	75
2.2.2.2	Configuration sans mesures au secondaire	80
2.2.3	Alimentation et commande numérique du générateur	82
2.2.3.1	Approche de commande par régulateur linéaire.....	83
2.2.3.2	Implémentation expérimentale et dispositif d'alimentation.....	86
2.2.3.3	Méthode de caractérisation apportée par la commande	88
2.3	Effets de la décharge sur le générateur.....	89
2.3.1	Effets sur les propriétés électriques et structurales	89
2.3.1.1	Préparation des échantillons.....	90
2.3.1.2	Conditions de fonctionnement en vue de la caractérisation.....	91
2.3.1.3	Caractérisation électrique globale.....	93
2.3.1.4	Caractérisation de l'évolution du potentiel en surface	95
2.3.1.5	Caractérisation structurale du matériau	96
2.3.1.6	Observation de la topographie et de la morphologie	101
2.3.1.7	Caractérisation chimique du matériau.....	104
2.3.2	Effets dynamiques de la décharge	107
2.3.2.1	Identification du comportement électromécanique du générateur par mesures	107
2.3.2.2	Comportement électrique	110
2.4	Influence de la température sur le générateur.....	111
2.4.1	Effets d'auto-échauffement.....	111
2.4.2	Étude en température d'environnement.....	113
2.5	Conclusion	114

2.1 Introduction

Après l'introduction de la problématique propre au transformateur piézoélectrique en général et du générateur plasma en particulier, ce chapitre porte sur l'élaboration des procédures expérimentales en vue de la caractérisation du dispositif en décharge.

Ce mémoire de thèse est construit suivant un modèle assumé : décrire tout d'abord l'ensemble des protocoles et des moyens employés au cours du chapitre 2 afin de consacrer totalement le chapitre 3 aux résultats et aux discussions.

Pour cette raison, ce chapitre détaillera successivement toutes les solutions expérimentales et théoriques afin d'aborder :

- l'estimation de la puissance transmissible à la décharge. Un modèle numérique de l'ensemble générateur-décharge est proposé, en s'appuyant sur une identification expérimentale des paramètres. Pour assurer la continuité de fonctionnement du dispositif face aux variations de charge et d'environnement, une commande numérique est élaborée sous Simulink puis implémentée en FPGA. Ce dispositif facilitera également la caractérisation du générateur au cours de son fonctionnement.

- l'élaboration d'un protocole de caractérisation multi-échelle du générateur pour en étudier le vieillissement suivant un ensemble d'analyses structurales et chimiques du matériau et électriques.

- la compréhension de la dynamique du générateur face au comportement non-linéaire de la décharge est également abordée vue des bornes, complétée par des mesures vibratoires en fonctionnement.

- l'investigation des effets thermiques sur le transformateur opérant sur charge résistive puis en décharge est décrite. Des caractérisations en température par une source externe sont aussi réalisées dans l'objectif d'identifier ses effets sur la structure du matériau jusqu'au point de Curie.

2.2 Puissance transmissible à la décharge

2.2.1 Banc d'essais et approche expérimentale

Dans le cadre de cette thèse, des transformateurs piézoélectriques du type Rosen, à base de Zirconate Titanate de Plomb (PZT), sont utilisés dans nos expériences. Pour rappel, les TPs de type Rosen sont polarisés suivant l'épaisseur au primaire et suivant la longueur au secondaire. Deux types de transformateurs sont utilisés :

- les monocouches (SingleLayer), caractérisés par une seule couche de matériau entre les deux électrodes du primaire ;
- les multicouches (MultiLayer), caractérisés par une céramique au primaire composée de plusieurs couches permettant ainsi de diminuer la tension d'alimentation primaire.

Le Tableau 2.1 résume les propriétés et les dimensions des modèles utilisés sur la base des informations fournies par le fabricant (Steiner & Martins, Miami, USA).

Tableau 2.1. Caractéristiques des transformateurs utilisés

Propriétés	Type du transformateur	
	Multicouches	Monocouche
Dimensions [mm]	30 × 8.5 × 2.8	44 × 6.5 × 2.2
Nombre de couches au primaire	09	01
Mode vibratoire préférentiel ⁷	1 ^{er} mode ($\lambda/2$)	2 ^{ème} mode (λ)
Fréquence de fonctionnement [kHz]	52 ~ 56	72 ~ 82
Tension d'alimentation [V]	3	80

Bien qu'ils ne présentent pas une géométrie optimale pour ce type d'application⁸, ces dispositifs commerciaux ont été choisis pour des raisons de facilité d'approvisionnement. Pour assurer des conditions favorables à l'étude des décharges avec ces dispositifs, un banc expérimental a été développé, faisant suite aux travaux de thèses antérieures [64], [73]. Le banc d'essais se compose de :

- enceinte à vide en Pyrex disposant de trois hublots ;
- générateur Basses Fréquences (GBF) ;
- amplificateur linéaire de puissance (HSA4014) ;
- oscilloscope Tektronix DPO 4054 ;
- sonde de courant (Pearson 2877) ;
- sonde de haute tension (Tektronix P6015A) ;
- shunt de mesure 0.00512Ω ;
- groupe de pompage VARIAN ;

⁷ Les dimensions des TPs sont choisies de sorte à favoriser le couplage électromécanique d'un mode vibratoire en particulier.

⁸ Plutôt destinés à des applications conventionnelles comme composant élévateur de tension.

- jauges de pression ;
- régulateur de pression/flux MKS 250E

Pour la plupart des essais de décharge, les échantillons sont placés dans une chambre à vide, où la pression du gaz, souvent l'air, est régulée. Cela permet une réduction des contraintes sur le niveau du champ électrique nécessaire à l'amorçage ainsi qu'une meilleure maîtrise de la décharge. La mesure de pression s'obtient à l'aide de deux jauges du type MKS Baratron, couvrant respectivement la gamme de 1000mbar et de 10mbar. La valeur de pression souhaitée est ensuite asservie par un régulateur de flux/pression du type MKS 250E, avec une erreur de $\pm 0.25\%$.

Dans un premier temps, l'alimentation électrique du TP est assurée par un amplificateur linéaire de puissance (HSA4014) sans asservissement.

Étant donné que la décharge est produite directement à la surface du secondaire du transformateur, celle-ci doit être distante de tout autre objet pouvant constituer une référence de potentiel. Rappelons que les régimes de décharges plasmas sont fonction des différents paramètres tels que le produit *pression* \times *distance* (inter-électrodes), la nature du gaz et le niveau de la tension d'alimentation. La gamme de pression utile s'étend des *basses* pressions (~ 5 mbar) pour les décharges de Townsend, aux *hautes* pressions (\sim pression atmosphérique) où un régime filamentaire est obtenu [79], [87], [103]–[105], Figure 2.4. C'est en agissant sur ces multiples conditions opératoires (alimentation/pression) qu'un point de fonctionnement de décharge peut être défini pour l'étude.

Le mode de fonctionnement expérimental visé dans ce travail concerne essentiellement les décharges luminescentes de faibles puissances et faibles pressions, conduisant à un plasma hors-équilibre faiblement ionisé. L'intérêt de travailler avec ce type de plasma réside dans la facilité d'amorçage de la décharge (tension de claquage relativement faible), la stabilité du régime de décharge, et la répartition homogène des espèces chimiques réactives à la surface, comparé à un régime filamentaire ou couronne, beaucoup plus dommageables pour le matériau.

2.2.2 Association transformateur piézoélectrique et décharge

L'ensemble des contraintes citées dans le premier chapitre, notamment l'absence de mesures des grandeurs électriques à la sortie du transformateur, a conduit à chercher des configurations adéquates, basées sur un modèle équivalent pour permettre l'estimation de la puissance utile transmise.

En raison des propriétés diélectriques du matériau du transformateur, les décharges plasmas obtenues s'apparentent fortement à celles obtenues avec les dispositifs à *Barrière Diélectrique* (DBD)[64], [105]. Cette appellation regroupe toute configuration de décharge utilisant au moins une barrière isolante entre deux électrodes.

Ces dispositifs ont fait l'objet d'innombrables recherches [85]–[87], [106], [107]. Compte tenu de leur stabilité, notamment à faibles pressions, leur comportement électrique peut être convenablement simulé à l'aide d'un modèle filaire. Parmi les différents modèles, celui représenté sur la Figure 2.1 constitue une première approche ; avec :

- C_{bd} la capacité des barrières diélectriques intercalées entre l'anode et la cathode ;
- C_g la capacité de l'espace gazeux qui agit comme un milieu isolant pouvant stocker de l'énergie électrostatique ;
- $V_{déch}$ la tension de claquage du gaz lors de l'amorçage d'une décharge luminescente.

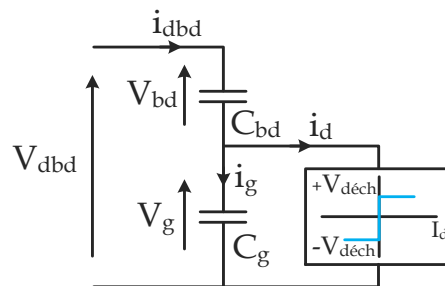


Figure 2.1. Modèle électrique élémentaire d'un dispositif DBD classique en régime homogène

L'exploitation de ce modèle permet de déterminer les deux grandeurs caractéristiques non mesurables directement que sont la tension du gaz et le courant de décharge, grandeurs nécessaires à l'évaluation de la puissance de décharge.

Cependant, la différence majeure entre les générateurs piézo-plasma et les DBDs classiques est que le matériau constitue à la fois la source et le siège de la décharge. L'approche adoptée consiste donc à identifier et valider un modèle électrique équivalent reliant le transformateur piézoélectrique à la décharge plasma en partant du schéma électrique d'une DBD classique. Pour ce faire, deux étapes sont suivies : une première qui a pour objectif d'identifier et évaluer les paramètres du modèle électrique en effectuant des mesures au secondaire dans une configuration expérimentale simple, puis une deuxième qui exploite ces grandeurs, dans le cas sans électrode, en effectuant un minimum de mesures. Une fois les paramètres identifiés, la puissance transmise est évaluée par simulation.

2.2.2.1 Identification du modèle : configuration avec mesures au secondaire

Un transformateur piézoélectrique monocouche, Tableau 2.1, est placé sur un support permettant son mouvement en translation et ainsi fixer précisément la distance inter-électrode. À 5 mm de son extrémité, une contre-électrode plane en cuivre est placée face au générateur et reliée à la masse. L'ensemble du dispositif

présenté dans la Figure 2.2, est placé dans la chambre à vide où la pression est asservie à 8 mbar pour la génération d'une décharge homogène dans l'air. À ce stade, le transformateur est alimenté avec un amplificateur linéaire de puissance et à une fréquence fixe proche de la fréquence de résonance mécanique (alimentation en boucle ouverte).

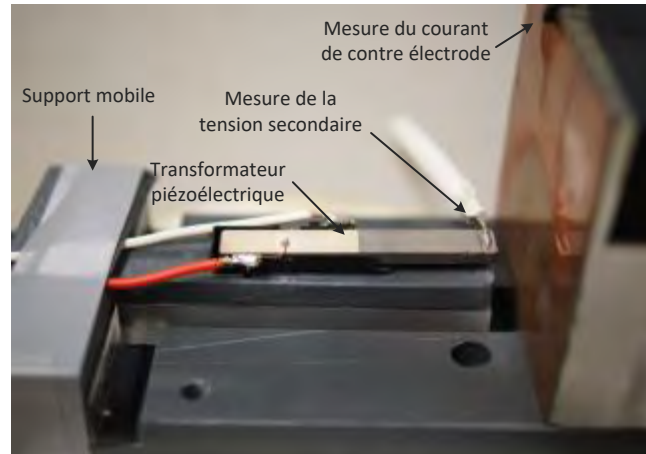


Figure 2.2. Utilisation du transformateur piézoélectrique en configuration DBD

Une sonde Pearson type 2877 de sensibilité $1\text{V/A} \pm 1\%$, permet la mesure du courant de contre-électrode I_{ce} , défini par la suite comme l'image du courant secondaire parcourant la décharge. Dans cette première configuration, l'électrode du secondaire est reliée à un fil de haute tension à l'aide d'une sonde HT Tektronix P6015A pour une mesure de la tension de sortie. En l'absence de barrière diélectrique supplémentaire, nous considérons que la tension mesurée à la sortie du transformateur, notée V_s , sera la tension directement appliquée au gaz, notée V_g . En outre, les allures de la tension et courant primaires ainsi que la tension secondaire et le courant de contre-électrode sont visualisées et relevées à l'oscilloscope. Le post-traitement de ces relevés est effectué par la suite sous Matlab. Cette configuration du dispositif expérimental peut être modélisée par le schéma électrique équivalent représenté sur la Figure 2.3.

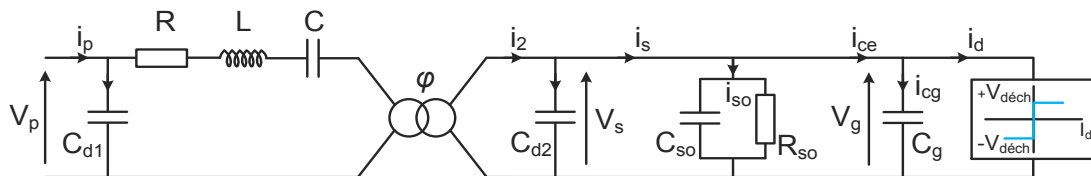


Figure 2.3. Modèle électrique de l'ensemble transformateur piézoélectrique et décharge plasma avec mesures au secondaire

Le transformateur est représenté suivant le schéma électrique équivalent de *Mason*, valable autour d'un mode de résonance. Les paramètres du modèle peuvent être identifiés expérimentalement en effectuant une caractérisation électrique glo-

bale à l'aide d'un analyseur d'impédance. L'approche suivie est détaillée dans le § 2.3.1.3. Il est important de souligner que dans cette configuration, la capacité diélectrique C_{d2} obtenue aux bornes des deux électrodes du secondaire est prise en compte.

Les éléments R_{so} et C_{so} parallèles représentent l'impédance de la sonde de haute tension. La capacité C_{so} étant du même ordre de grandeur que la capacité du secondaire C_{d2} , celle-ci ne peut être négligée dans le modèle. Les deux paramètres sont identifiés expérimentalement à l'aide d'un analyseur d'impédance Agilent 4294A, dans une bande de fréquences autour de la fréquence de fonctionnement. Les valeurs obtenues sont respectivement R_{so} : 7.25 M Ω et C_{so} : 3.14 pF.

Quant à la décharge, compte tenu de sa stabilité dans un tel régime, elle est représentée simplement par un condensateur de capacité C_g en parallèle d'un bloc de commutateur symétrique. En effet, l'espace gazeux dans un état non claqué est modélisé par le condensateur C_g dont l'isolant est l'air. Tandis que la variation de conductivité du gaz lors de l'amorçage de la décharge est modélisée par deux diodes Zener en anti-série (montage d'un Diac) [85], [86]. Ce montage permet une conduction dans les deux sens une fois que la tension de décharge $V_{déch}$ est franchie. Cette valeur est ensuite maintenue de telle façon à avoir (2.1), tout en supposant que le condensateur C_g reste chargé à la tension de seuil $V_{déch}$.

$$V_g = \begin{cases} +V_{déch} & \text{quand } I_d > 0 \\ -V_{déch} & \text{quand } I_d < 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Il est important à ce niveau de rappeler la différence entre la tension de claquage V_{claq} , et la tension de décharge $V_{déch}$ dans le gaz. Comme le montre la caractéristique courant - tension typique d'une décharge [108], [109], représentée sur la Figure 2.4, lorsque la tension sinus appliquée au gaz augmente, les électrons sont accumulés alternativement par l'anode et la cathode, ce qui fait apparaître un courant de déplacement qui correspond à la capacité du gaz. Si le champ électrique augmente encore, les électrons circuleront avec une énergie plus élevée et rentrent en collision avec les éléments neutres du gaz, créant ainsi un processus de multiplication électronique connu sous le nom d'effet d'avalanche ou de réaction en chaîne. À cet effet, le courant augmente exponentiellement avec la tension jusqu'à atteindre un régime homogène qu'on qualifie de décharge de *Townsend*. À ce stade, sous l'augmentation de la tension, des électrons secondaires émis par la cathode font augmenter le courant de décharge et chuter la tension, provoquant une transition entre le régime de Townsend et le régime luminescent normal. Le niveau de tension correspondant à cette transition est qualifié de tension de claquage V_{claq} . Elle est calculée théoriquement selon la loi de Paschen (2.2), et dépend uniquement du produit entre la pression du gaz p_g et la distance inter-électrodes d [110], [111].

$$V_{claq} = \frac{B p_g d}{\ln \left(\frac{A p_g d}{\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right)} \right)} \quad (2.2)$$

Les paramètres A et B sont des constantes caractéristiques propres à chaque gaz. Le coefficient γ , également appelé deuxième coefficient de Townsend, représente la probabilité d'une émission secondaire électronique suite à la neutralisation des ions à la cathode. Il dépend ainsi de la nature de l'ion, ainsi que celle des surfaces utilisées.

Cette expression peut être simplifiée en introduisant les conditions minimales de décharge que sont le produit $(p_g d)_{min}$ auquel correspond une tension de claquage minimale V_{claq_min} . Une fois ces deux paramètres déterminés, la tension de claquage peut être calculée selon (2.3).

$$V_{claq} = V_{claq_min} \times \left(\frac{\frac{p_g d}{(p_g d)_{min}}}{1 + \ln \left(\frac{p_g d}{(p_g d)_{min}} \right)} \right) \quad (2.3)$$

D'après la littérature [111], [112], ces deux paramètres sont déduits expérimentalement en traçant les courbes de *Paschen*, et prennent comme valeur pour l'air : 8.10^{-3} Torr×m et 360 V. Ainsi, la tension de claquage théorique pour notre essai, obtenue dans l'air à un produit $p_g d = 3.10^{-2}$ Torr×m est estimée à $V_{claq} = 582$ V.

Une fois la transition au régime de décharge luminescente franchie, la tension appliquée au gaz diminue puis reste constante à la valeur que nous appelons $V_{déch}$. Dans ce modèle, sa valeur est directement déduite à partir des relevés expérimentaux. C'est cette valeur qui sera attribuée par la suite à la tension de seuil des diodes Zener du modèle.

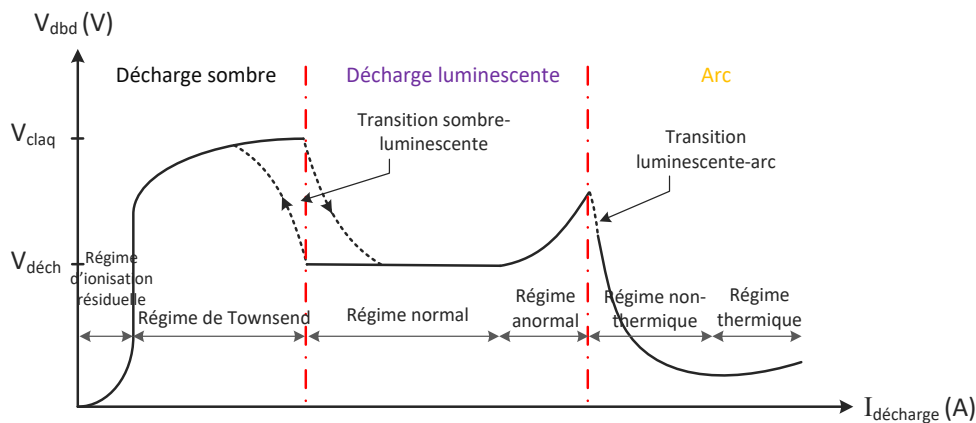


Figure 2.4. Caractéristique courant - tension d'une décharge électrique

Pour déterminer la capacité C_g , la méthode classique, lorsqu'il s'agit par exemple d'une DBD plan-plan, consiste à utiliser la géométrie de la cellule de décharge selon (2.4).

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (2.4)$$

avec : ε_0 : la permittivité du vide ($8.854.10^{-12}$ [F.m⁻¹]) ; S : la surface des électrodes [m²] ; d : la distance inter-électrodes [m].

Étant donné la complexité géométrique de notre dispositif, qui, pour rappel, consiste à mettre l'extrémité du transformateur face à une électrode en cuivre, cette capacité ne peut être obtenue en se référant à la géométrie. Cette capacité est donc déterminée expérimentalement à partir des relevés de la tension V_g et du courant I_{ce} , lorsque la décharge est éteinte. Dans ce cas, on admet que le courant de contre-électrode est égal au courant traversant le condensateur C_g , ainsi on peut écrire :

$$I_{cg}(t) = I_{ce}(t) = C_g \frac{dV_g(t)}{dt} \quad (2.5)$$

En partant de cette expression, utilisée en régime permanent sinusoïdal, une Transformation de Fourier Discrète (FFT) sur le courant I_{ce} relevé nous permet de déduire la fréquence de fonctionnement. Enfin, la valeur de C_g peut être obtenue grâce à (2.6).

$$C_g = \frac{I_{ce}}{V_g \omega} = 3.64 \text{ pF} \quad (2.6)$$

avec : I_{ce} : l'amplitude du courant de contre électrode ; V_g : l'amplitude de la tension appliquée au gaz.

Le schéma électrique filaire proposé nous permet aussi de déterminer l'ensemble des courants qui circulent entre le transformateur et la cellule de décharge en suivant (2.7).

$$I_s(t) = I_{so}(t) + I_{ce}(t) \quad (2.7)$$

Ainsi, lors de la génération d'une décharge, quand le courant de contre électrode devient la somme de deux courants : I_{cg} qui correspond à l'effet capacitif du gaz, et I_d qui correspond au courant de décharge, on peut écrire :

$$I_d(t) = I_{ce}(t) - I_{cg}(t) \quad (2.8)$$

Enfin, en se basant sur les grandeurs V_g et I_d , nous pouvons déterminer la puissance moyenne transmise à la décharge selon (2.9). Il est important de souligner que cette puissance est déterminée sans tenir compte d'un éventuel rebouclage d'une partie du courant de décharge vers le primaire.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V_g(t) I_d(t) dt \quad (2.9)$$

Par la même mesure, nous pouvons aussi tracer le diagramme ($V_g - I_d$) qui caractérise la décharge et renseigne sur le régime obtenu.

Une fois les paramètres du modèle identifiés, des simulations sur PLECS sont effectuées. Cette première étape d'identification fournit une bonne estimation des paramètres du modèle de décharge, notamment la capacité du condensateur C_g définie par la géométrie et l'agencement de l'espace. La validation du schéma équivalent de l'ensemble transformateur et décharge sera exploité par la suite pour simuler les configurations qui ne permettent pas les mesures directes, à savoir en l'absence d'électrode secondaire.

2.2.2.2 Configuration sans mesures au secondaire

Dans cette partie, le transformateur piézoélectrique identique à celui de la configuration précédente, subit la suppression de son électrode au secondaire (voir la section 2.3.1.1 pour la préparation de l'échantillon). Les mêmes conditions opératoires sont reprises, le générateur est placé à une distance de 5mm de la contre-électrode en cuivre et l'ensemble, représenté dans la Figure 2.5, est déposé dans la chambre à vide. De même, le gaz utilisé est l'air et la pression est asservie à 8 mbar \pm 2.5%.

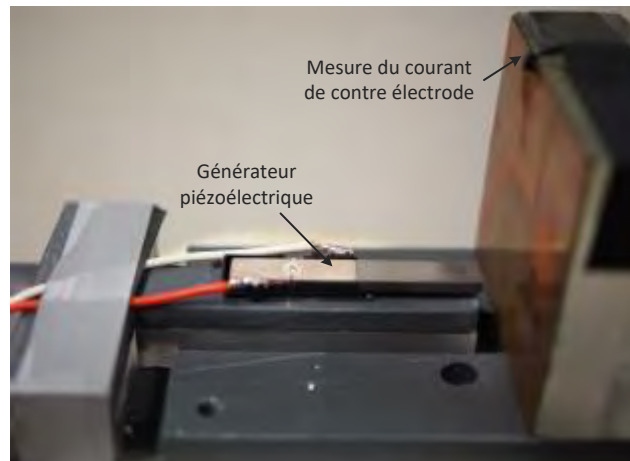


Figure 2.5. Configuration du générateur plasma sans mesures au secondaire

Dans un premier temps, le générateur est alimenté à 40V à la même fréquence de fonctionnement du cas précédent. Ceci permet de montrer l'effet de la suppression de l'électrode secondaire et de la sonde de mesure dans les mêmes conditions de décharge. Par la suite, nous nous placerons à une fréquence proche de la résonance mécanique correspondant à cette nouvelle configuration. La tension et courant primaires ainsi que le courant de contre-électrode sont mesurés. Le schéma

électrique équivalent correspondant à cette nouvelle configuration est représenté dans la Figure 2.6.

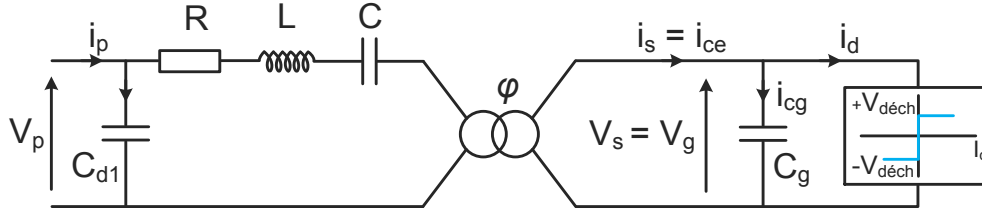


Figure 2.6. Schéma électrique de la configuration générateur plasma

Étant donné que les conditions de décharge sont conservées, nous considérons que les paramètres du modèle de la cellule de décharge, C_g et $V_{déchl}$, identifiés préalablement restent inchangés. Ceci est vérifié expérimentalement en effectuant plusieurs essais de décharges en faisant varier la tension d'entrée, et donc la tension appliquée au gaz, sans modifier les conditions de décharge. En ce qui concerne la capacité C_{d2} au secondaire du transformateur, nous admettons que celle-ci peut être négligée du fait que les électrodes sont supprimées. Cette hypothèse sera investiguée lors de l'exploitation des résultats, par la caractérisation d'un échantillon avant et après suppression de l'électrode.

D'après la Figure 2.6, le courant de contre-électrode devient directement représentatif du courant de sortie du générateur et est exprimé par (2.10).

$$I_s(t) = I_{ce}(t) = I_d(t) + I_{cg}(t) \quad (2.10)$$

Connaissant la valeur de la capacité C_g , la tension primaire V_p et la fréquence de fonctionnement, il est possible à partir du modèle de déterminer le courant I_{cg} et d'en déduire l'allure théorique du courant de décharge I_d . Cette approche peut être retenue si les allures théoriques et expérimentales de chacun des courants : primaire et de contre électrode, obtenues à la même fréquence, sont suffisamment bien évalués. En effet, ces trois paramètres sont essentiels à la définition d'un point de fonctionnement du générateur plasma. Toute variation de de la décharge se traduit par une variation de la dynamique du générateur et donc un décalage de la fréquence, ce qui engendre une variation du courant primaire absorbé.

Il est ensuite possible de déduire la tension V_g à partir du modèle, tracer la caractéristique de décharge $V_g - I_d$ et évaluer les performances de cette configuration. La puissance de décharge sera calculée en utilisant l'expression (2.9). Cette puissance est égale à la puissance de sortie du générateur si l'on néglige un éventuel rebouclage d'une partie du courant de décharge vers la masse du primaire.

Cette approche permet donc d'évaluer la puissance transmise à la décharge à partir du modèle théorique dont les paramètres sont préalablement identifiés par

expérience, pour une configuration donnée. Ceci étant, et comme nous l'avons évoqué précédemment, nous ne pouvons pas assurer un fonctionnement optimal si le dispositif opère en boucle ouverte et à fréquence fixe. Dans la partie suivante, nous décrirons l'étage d'alimentation développé permettant une meilleure maîtrise de la décharge et de recueil de données pertinentes pour analyser le comportement et l'évolution du générateur durant un usage prolongé.

2.2.3 Alimentation et commande numérique du générateur

Parmi les méthodes décrites dans la littérature [113]–[117], la solution de la boucle à verrouillage de phase (Phase Locked Loop ou PLL dans la suite) est retenue pour assurer un fonctionnement proche de la résonance du générateur électrique quelle que soit la charge au secondaire [118]. Ceci étant, il est à noter que cette solution sert à l'asservissement des variations lentes et n'est pas en mesure d'assurer le contrôle d'une décharge fortement non linéaire. Conformément au schéma électrique de *Mason*, le tracé expérimental de l'admittance et de la phase, au voisinage de la résonance, pour un transformateur opérant en circuit ouvert est représenté sur la Figure 2.7.

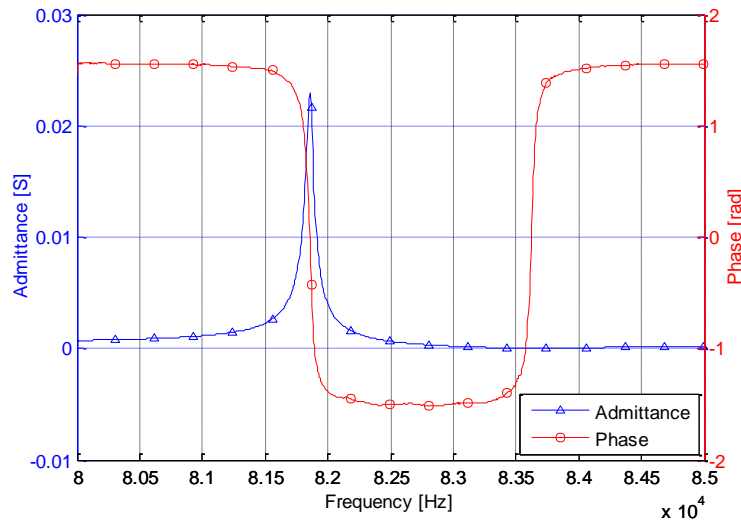


Figure 2.7. Caractéristique de l'admittance d'un transformateur monocouche en condition de circuit ouvert (réponse faibles signaux)

Il est important de rappeler qu'un transformateur piézoélectrique possède plusieurs fréquences caractéristiques clés. La fréquence de résonance mécanique f_{rm} est proche de la fréquence de résonance électrique f_r . Comme le montre la Figure 2.7, le maximum de l'admittance est obtenu pour une phase nulle (entre le courant I_p et la tension V_p), correspondant ainsi à la résonance électrique. L'idée donc consiste à explorer la caractéristique de phase en faisant varier la fréquence, puis à maintenir *a priori* un fonctionnement à phase nulle. Ceci étant, comme dans toute PLL, une limitation de la plage de fréquence s'impose afin d'éviter la dérive de

l'asservissement ou l'accrochage intempestif à une phase nulle autre (antirésonance).

Par ailleurs, nous montrerons que dans certaines conditions, notamment lors de la génération des décharges en basse pression, cette valeur de phase nulle ne peut plus être atteinte et il faudra déterminer différemment le point de fonctionnement nominal.

Dans la partie suivante, nous décrirons d'abord l'approche théorique appliquée pour le développement de l'asservissement en phase sous Simulink, puis, l'implémentation de cette commande dans une carte FPGA Terasic DE0 nano et la réalisation de l'alimentation. Nous montrerons aussi les avantages apportés par ce type de commande pour la caractérisation des générateurs et les limites que présente cette méthode.

2.2.3.1 Approche de commande par régulateur linéaire

L'alimentation du transformateur est assurée par une source de tension sinusoïdale commandée en fréquence et ainsi peut être représentée par un oscillateur contrôlé en tension (VCO - Voltage Controlled Oscillator). L'amplificateur linéaire de puissance est considéré comme un simple gain. Le transformateur piézoélectrique, opérant à vide au voisinage de la résonance, est représenté par la fonction de transfert donnée par (2.11) à partir du schéma équivalent de *Mason*.

$$Y_{p(\infty)}(p) = \frac{I_p(p)}{V_p(p)} = C_{d1}p + \frac{C_1p}{LC_1p^2 + RC_1p + 1} \quad (2.11)$$

Avec :

$$C_1 = \frac{C_m C_{d2} \varphi^2}{C_m + C_{d2} \varphi^2} \quad (2.12)$$

Les mesures de tension et de courant primaires sont converties en signaux en créneaux et envoyées vers un détecteur de phase qui permet le calcul du déphasage après chaque période de tension. Pour déterminer le déphasage nous définissons deux durées :

- T_1 : correspond à la durée d'une demi-période de tension (entre le premier front *montant* et front *descendant* du créneau de tension) ;
- T_2 : correspond à la durée entre le premier front *montant* du créneau de tension et le premier front *descendant* du créneau du courant.

Le fondamental de tension et de courant sont supposés à la même fréquence. La différence entre les deux durées correspond à un temps de déphasage positif lorsque le courant est en avance par rapport à la tension et un temps de déphasage né-

gatif lorsqu'il est en retard (voir la Figure 2.8). L'angle de déphasage est obtenu par la suite par un simple produit entre le temps T_φ et la pulsation électrique active⁹ ω .

Le déphasage mesuré est finalement comparé à la valeur de référence puis corrigé par un correcteur PI. Il est à noter qu'un asservissement de phase par cette méthode présuppose que les grandeurs électriques tension/courant mesurées sont proches de leur composante fondamentale.

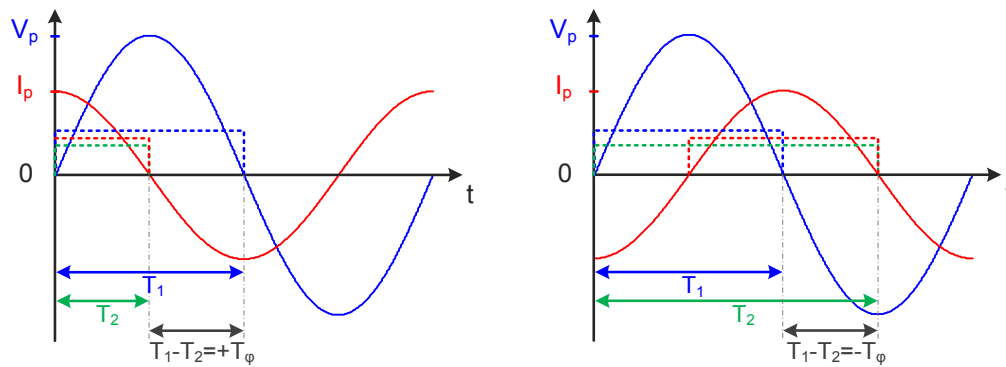


Figure 2.8. Méthode de mesure du déphasage

Compte tenu de la non-causalité du système¹⁰, celle-ci est simplifiée par à une fonction de transfert du second ordre qui servira à la synthèse du correcteur. La réponse temporelle à un échelon des deux systèmes est comparée sur la Figure 2.9.

⁹ La pulsation active correspond à la fréquence de consigne instantanée envoyée au VCO.

¹⁰ Existence d'un zéro dû à la capacité diélectrique C_{dl} à l'entrée du transformateur.

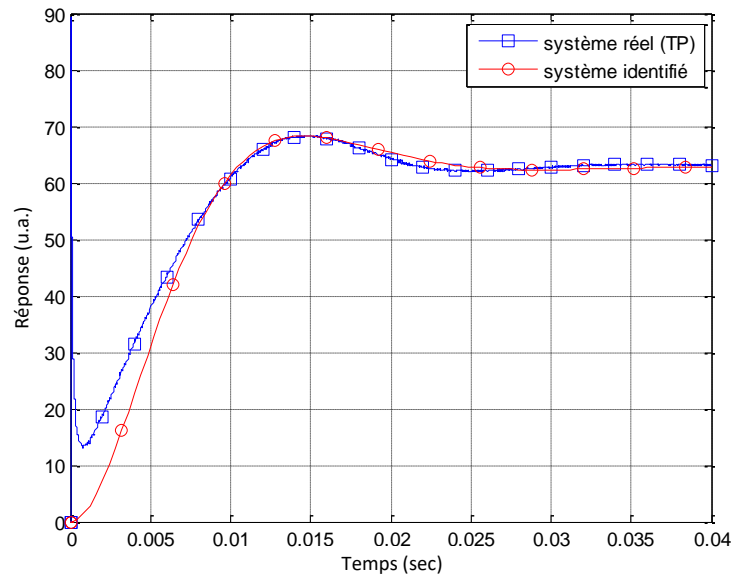


Figure 2.9. Réponse indicielle des systèmes en boucle ouverte

Les coefficients proportionnel kP et intégrale kI du correcteur sont calculés par identification à la fonction de transfert désirée en boucle fermée caractérisée par un temps de réponse de 2 ms et un dépassement de 9%. Ces valeurs sont déterminées pour que la dynamique du correcteur soit suffisamment rapide pour suivre les variations lentes, supposées provenir de l'effet de l'échauffement du transformateur. Néanmoins, un temps de réponse plus faible et un dépassement plus important causeraient une instabilité du système et ainsi une divergence de la résonance. En outre, le diagramme de Nyquist de la FT du système simulé en boucle ouverte est représenté sur la Figure 2.10.

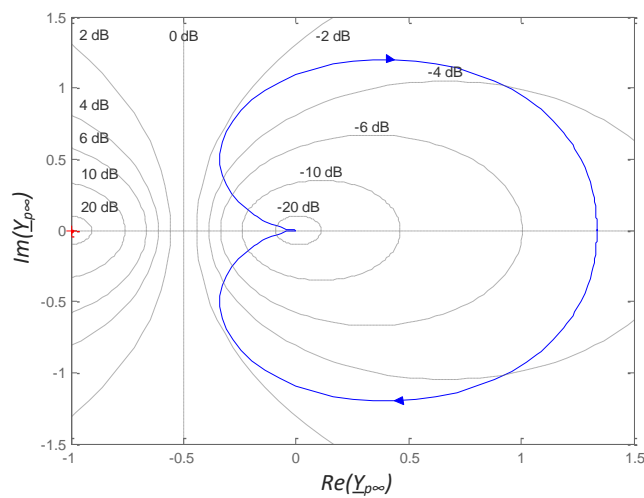


Figure 2.10. Diagramme de Nyquist du système simulé en boucle ouverte

Pour amorcer l'accrochage de la boucle à verrouillage de phase, une fréquence initiale est nécessaire ainsi que les bornes de l'étendue de fréquence. La fréquence initiale ainsi que les butées haute et basse sont déterminées suivant le mode vibratoire souhaité, à partir du tracé de la phase du système comme l'exemple représenté sur la Figure 2.7. Le schéma général de la boucle d'asservissement est représenté sur la Figure 2.11.

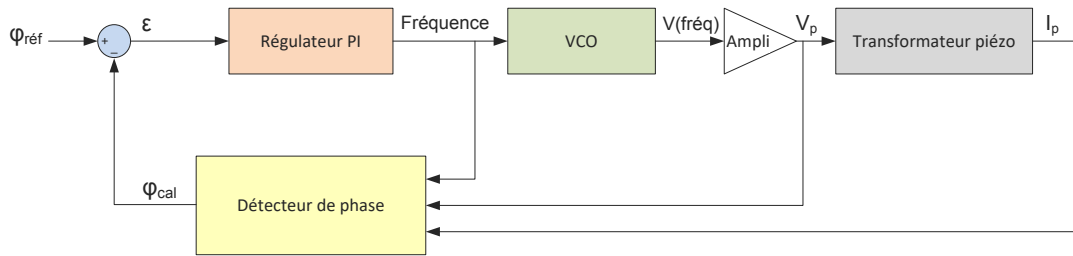


Figure 2.11. Schéma général de la commande par régulateur PI

2.2.3.2 Implémentation expérimentale et dispositif d'alimentation

Les dispositifs sont alimentés par l'amplificateur linéaire de puissance (HSA4014). La tension et le courant d'entrée sont tous les deux visualisés et relevés sur l'oscilloscope pour ensuite être traités sur Matlab. Pour la mesure du déphasage, ces deux grandeurs passent par un diviseur de tension et un shunt pour être transmis au FPGA via un convertisseur analogique numérique (CAN) décrit en Annexe A. Le FPGA effectue le calcul du temps du déphasage t_{φ_mes} suivant la méthode décrite précédemment (Figure 2.8). Il est obtenu sous forme d'un nombre entier correspondant au nombre de fronts montants de l'horloge qui caractérisent la durée du déphasage. Pour le convertir en un angle de phase numérique, ce temps de déphasage est multiplié par un facteur de phase selon (2.13).

$$\varphi_{mes_num} = 2\pi fr\acute{e}q_{cons} F_{clk} t_{\varphi_mes} \quad (2.13)$$

Sachant que $fr\acute{e}q_{cons}$ est la fréquence de consigne instantanée envoyée au VCO et F_{clk} est l'horloge cadencée à 50MHz pour une meilleure précision de mesure.

La phase mesurée est ensuite comparée à une valeur de consigne. L'erreur est corrigée par un régulateur PI numérique puis limitée dans une plage de fréquence déterminée préalablement. Le fonctionnement de tout le bloc du correcteur est cadencé à une fréquence de 5KHz. La consigne de fréquence est envoyée tous les 100 cycles d'horloge de 50MHz. Pendant ce temps de calcul ($2\mu s$), c'est la consigne de fréquence $n-1$ qui est envoyée à l'entrée du VCO¹¹.

¹¹ On note VCO par analogie à Simulink, même s'il s'agit d'un NCO pour Numerically Controlled Oscillators dans sa version numérique implantée dans le FPGA.

Enfin, une fonction sinusoïdale est générée par le VCO puis envoyée vers un convertisseur numérique analogique (CNA). La tension sera alors filtrée par un filtre de second ordre, puis finalement connecté à l'amplificateur de puissance. Son amplitude peut être ajustée manuellement à l'aide d'un potentiomètre placé sur l'interface de l'alimentation¹². Cette boucle d'asservissement, illustrée sur la Figure 2.12, permet la commande de la phase des générateurs sur l'intervalle $[\pi/2; -\pi/2]$ conformément à la Figure 2.7.

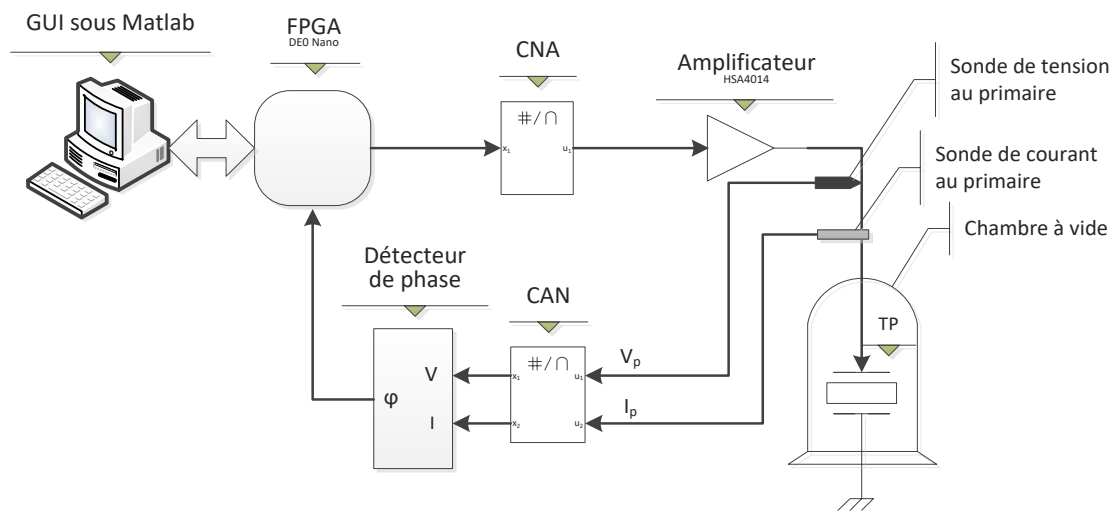


Figure 2.12. Schéma de la boucle d'asservissement numérique (DPLL) développée

L'ensemble de ces éléments et cartes électroniques (DE0 nano, CAN, etc.) est mis dans un boîtier métallique de masse commune assurant ainsi un blindage de l'alimentation contre les perturbations électromagnétiques produites par le générateur. La Figure 2.13 montre une image de l'étage d'alimentation.

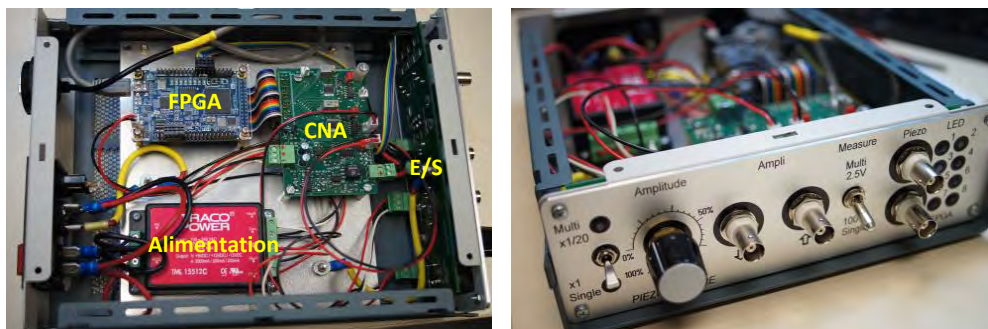


Figure 2.13. Image de l'ensemble bloc commande (a) et de sa façade (b)

¹² Le circuit électronique est détaillé en Annexe B.

2.2.3.3 Méthode de caractérisation apportée par la commande

Nous avons mentionné précédemment que l'erreur entre la phase mesurée et la phase de référence est convertie en fréquence de consigne à l'entrée du VCO. L'intérêt majeur de cette manœuvre, rendu possible par l'asservissement, est tout d'abord de s'affranchir des dérives thermiques du point de fonctionnement, mais également de donner accès à l'évolution temporelle de la fréquence de fonctionnement lorsque la phase est asservie. Puisqu'elle assure une continuité de fonctionnement du générateur, le suivi de cette évolution de fréquence permet donc de renseigner sur le comportement du générateur face à la décharge générée (une fois la température stabilisée).

D'autre part, cet outil permet la caractérisation des générateurs lorsqu'ils sont en condition de décharge. A titre d'illustration, la Figure 2.14¹³ donne la courbe d'admittance en fonction d'une charge purement résistive R_L . En connaissant préalablement cette courbe d'admittance et en se mettant dans les dispositions d'un asservissement de phase, il est alors possible d'en déduire la valeur de la charge et la puissance correspondante.

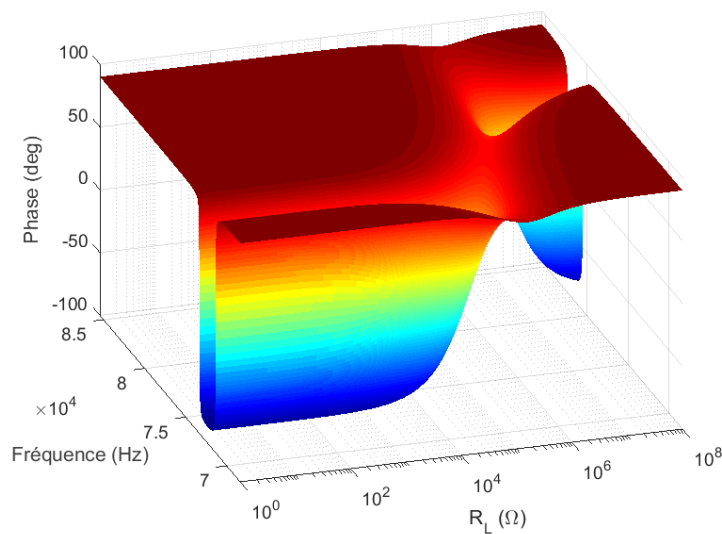


Figure 2.14. Évolution de la phase en fonction de la fréquence pour plusieurs valeurs de charge résistive

La difficulté dans le cas d'une décharge plasma est sa dépendance forte à la tension appliquée, par conséquent, lors d'un balayage en fréquence, le tracé d'admittance varie fortement notamment entre les points d'allumage et d'extinction [73]. Le suivi d'un point de fonctionnement en asservissement de phase offre la

¹³ Ces résultats de simulation sont obtenus pour un transformateur piézoélectrique opérant sur une charge purement résistive variable de 1 à 10MΩ.

valeur de la fréquence de fonctionnement et peut idéalement permettre d'en déduire l'impédance équivalente de la décharge.

De plus, et comme nous le verrons dans les résultats, dans certaines configurations de décharge, le passage par zéro de la phase ne peut plus être atteint (cas fortement amorti) [119], [120]. Un balayage de fréquence préalable permet alors de se renseigner sur cette évolution et définir ainsi la nouvelle phase de référence à asservir. D'un point de vue maximisation de la puissance transmise à la décharge, cette nouvelle référence de phase peut être déterminée à partir du modèle générateur décharge détaillé dans le §2.2.2.2. En effectuant un balayage de fréquence en simulation, nous obtenons la valeur de phase pour laquelle la puissance utile est maximale, et ainsi appliquer cette valeur de consigne au dispositif réel.

Pour effectuer ces caractérisations et collecter les grandeurs au cours du temps, l'ensemble du système est géré par une interface graphique (GUI) développée sous Matlab, qui permet la communication avec le FPGA sous Quartus (Voir Annexe C).

2.3 Effets de la décharge sur le générateur

Dans cette partie, les effets de la décharge sur les dispositifs de générations seront investigués. Ce point sera abordé sous deux aspects :

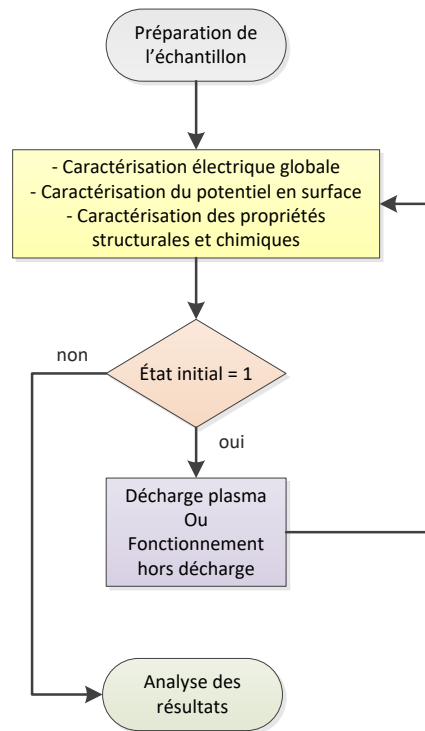
- du côté du matériau lui-même qui représente la source et le siège de la décharge, en procédant avec une série d'analyses physico-chimiques du matériau ;
- d'un point de vue opérationnel, les évolutions dynamiques du générateur lors de son fonctionnement seront mises en évidence.

2.3.1 Effets sur les propriétés électriques et structurales

L'idée consiste à établir une comparaison des états *avant* et *après* un fonctionnement en condition hors-décharge et en décharge (fonctionnement en générateur plasma). Ceci permet d'identifier les éventuelles modifications ou conséquences de ces modes de fonctionnement, tant sur la composition chimique et la structure du matériau lui-même que sur le fonctionnement global du dispositif.

Cette étude comparative s'appuie sur une méthode de caractérisation multi-échelles afin d'élaborer un protocole permettant la mise en place d'un plan d'expériences pour mener à bien les campagnes de caractérisation. Cette étape est cruciale pour la conduite rigoureuse des essais, tant les paramètres opérationnels (temps d'usage, conditions d'environnement telles que la température ou la pression du gaz...) sont nombreux. Chaque échantillon sera accompagné d'une fiche de suivi permettant de retracer son parcours.

Le protocole de caractérisation peut se décrire selon l'organigramme suivant :



2.3.1.1 Préparation des échantillons

Pour les besoins de l'étude expérimentale, les essais de caractérisations sont essentiellement réalisés sur les composants commerciaux décrits dans la section précédente, plus précisément, les transformateurs de type monocouche présentés dans le Tableau 2.1. Cependant, pour assurer une reproductibilité entre les échantillons, ces derniers subissent une préparation et un packaging spécifiques pour être adaptés à toutes les phases de caractérisation.

Pour certaines analyses du matériau, l'échantillon doit être dégagé de tout contact électrique et avoir un accès facile à toute sa surface. D'autre part, il est nécessaire d'alimenter l'échantillon pour des caractérisations électriques et pour le mettre en fonctionnement. À cet effet, un support spécifique a été développé et réalisé avec l'imprimante 3D Form 2 de chez Formlabs, pour accueillir les échantillons et permettre la manipulation des céramiques, Figure 2.15.

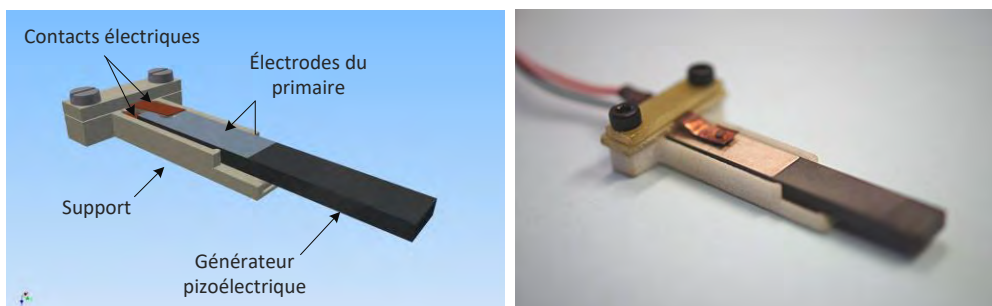


Figure 2.15. Support d'accueil des échantillons en vue des caractérisations

De plus, le support dispose de deux contacts au primaire permettant de s'affranchir des soudures à chaque mise en place ou enlèvement de l'échantillon. Il devient donc aisé d'effectuer des essais comparatifs bien maîtrisés sans être contraint par les difficultés de mise en place ou reproductibilité des caractérisations.

2.3.1.2 Conditions de fonctionnement en vue de la caractérisation

Avant d'aborder les différentes techniques de caractérisation, quatre modes de fonctionnement du générateur servent à l'étude distinctive des échantillons. Ces modes sont choisis compte tenu des conditions opératoires dans lesquels le dispositif sera utilisé. Ainsi, pour chaque campagne de caractérisation, l'échantillon est sollicité dans l'un des modes suivants :

Décharge continue

Ce mode de fonctionnement consiste à générer une décharge plasma permanente (conditions sévères) et de vérifier les répercussions multiples sur le dispositif. Une durée de 24h a été donc choisie pour un fonctionnement continu. L'échantillon, dont les électrodes secondaires ont été extraites, est placé dans le nouveau support puis positionné à la verticale sur un bâti, laissant ainsi la partie secondaire éloignée de toute surface ou obstacle susceptible d'interférer avec le champ électrique généré, Figure 2.16. L'ensemble est ensuite mis dans la chambre à vide du banc expérimental décrit dans la section 2.2.1.

Tout d'abord, une exploration en pression dans une plage allant de 5mbar jusqu'à la pression atmosphérique est entreprise, ceci afin d'identifier la gamme favorable à la génération d'une décharge étendue le long du secondaire. En effet, selon les conditions d'alimentation et de pression, celles-ci se manifestent de manière très variée ; pouvant aller d'une concentration aux points d'extrémités par effet de pointes à des décharges filamenteuses (streamer) ou encore des décharges diffuses (glow) au fur et à mesure que la pression diminue [103], [104], [109]. Les conditions expérimentales sont donc choisies de sorte à favoriser une décharge lumineuse étendue graduellement à la surface du secondaire.

Une fois la pression choisie et le point de fonctionnement déterminé, le générateur plasma est asservi autour d'une consigne de phase pour assurer un fonctionnement en continue durant les 24h. À noter que, pour l'ensemble des essais menés, les décharges sont effectuées dans l'air et à pression asservie¹⁴.

¹⁴ La valeur de la pression correspond au point de fonctionnement qui permet d'obtenir une décharge étendue au secondaire.



Figure 2.16. Disposition du générateur plasma pour un fonctionnement en continu

Décharge discontinue

Le deuxième mode opératoire étudié est appelé *Décharge discontinue*. Dans l'idée de s'affranchir des évolutions thermiques lors du fonctionnement, ce mode consiste à générer une décharge plasma sur une durée déterminée qui comporte des cycles de repos.

Dans des conditions identiques à celles de la *décharge continue*, le générateur est alimenté sur une période de 13 secondes avec une durée de génération, T_{on} de 5 secondes et une phase d'extinction, T_{off} de 8 secondes. Ce mode opératoire est rendu possible grâce à l'interface de commande décrite dans l'Annexe C. Il est utile de rappeler que pendant la phase éteinte, le dispositif est alimenté à une fréquence éloignée de la résonance réduisant ainsi considérablement l'amplitude vibratoire ainsi que le gain en tension et conduisant à l'extinction de la décharge.

Pour permettre la comparaison avec le mode de fonctionnement précédent, le temps total de l'expérience est calculé de manière à ce que le temps de la phase allumée soit égal à la durée de la *décharge continue*. Ainsi, la durée totale d'une décharge discontinue est de 62.4 heures avec un temps de génération cumulé de 24h.

Fonctionnement en vibration hors décharge

Ce mode de fonctionnement consiste à faire fonctionner le transformateur piézoélectrique sans génération de décharge, dans les mêmes conditions vibratoires que la décharge continue. Pour ce faire, une résistance électrique de 160k Ω est connectée au secondaire du transformateur. Le choix de la valeur de la résistance repose sur la mesure vibratoire préalable représentative du comportement électrodynamique du transformateur. La nécessité de connecter une charge résistive au secondaire implique de conserver l'électrode au secondaire, contrairement aux deux autres modes présentés ci-dessus.

L'importance de cet essai réside en deux points :

- Servir de référence pour les essais de décharges (pas de modification de l'état de surface par absence de décharge) ;
- Dans le cas de modifications des propriétés structurales ou fonctionnelles, distinguer les effets dus aux déformations propres (notamment thermiques et vieillissement) de ceux liés à la décharge elle-même.

Décharge prolongée

Un *quatrième* mode de fonctionnement a particulièrement pour but d'étudier l'effet de vieillissement des céramiques en mode de décharge prolongée. L'échantillon est alimenté à sa tension nominale et mis en décharge continue pendant une période de 7 jours. Cet essai permettra, d'une part, d'appréhender la durée de vie d'un échantillon lorsque celui-ci fonctionne en mode générateur, et d'autre part, d'accentuer les observations obtenues des premiers modes, dont la durée d'expérience est beaucoup moins importante.

Pour chacun des modes décrits, l'échantillon subit une série de caractérisations *avant* et *après* son traitement. Dans les sections suivantes, nous présentons les différentes techniques utilisées ainsi que les procédures.

2.3.1.3 Caractérisation électrique globale

Une fois un échantillon préparé et avant sa manipulation, il est utile de vérifier les paramètres initiaux du transformateur, en raison notamment d'une reproductibilité médiocre de cette technologie piézoélectrique. À cet effet, le transformateur passe par une première caractérisation intitulée caractérisation électrique globale.

Cette analyse repose simplement sur l'identification des paramètres du schéma électrique équivalent caractérisant son comportement électromécanique. Afin de déterminer ces valeurs, la procédure classique de modélisation du comportement électrodynamique d'une céramique piézoélectrique par schéma électrique équivalent (schéma de *Mason*, Figure 2.3) est appliquée [73], [121], [122]. Ce modèle rassemble, sous la forme d'un schéma filaire, les caractéristiques électriques d'un transformateur fonctionnant autour d'une fréquence de résonance utile.

Cette démarche expérimentale conventionnelle s'appuie sur l'exploitation du diagramme de *Bode* du tracé de l'admittance interprété en termes de schéma électrique vu des bornes. Cependant, pour le cas d'un générateur plasma dépourvu d'électrodes au secondaire, le schéma équivalent peut être réduit au circuit présenté sur la Figure 2.17, lorsque celui-ci fonctionne autour de la fréquence de résonance. Nous noterons aussi que dans ce modèle, les pertes diélectriques Rd_1 seront négligées devant les pertes mécaniques.

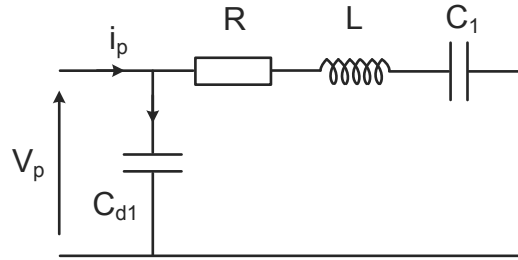


Figure 2.17. Schéma électrique équivalent réduit d'un générateur plasma dépourvu d'électrodes au secondaire et opérant à vide

Souvent, la caractérisation expérimentale des transformateurs piézoélectriques est basée sur une double mesure de l'admittance vue du primaire et du secondaire autour des modes de résonance. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance de précision (Agilent 4294A, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA) sous une tension de 500mV, d'où l'appellation : analyse « faibles signaux ». Cet analyseur permet la détermination des paramètres électriques à partir des fonctions de transfert de plusieurs schémas électriques équivalents prédéfinis (Branche RLC série, parallèle, etc.). Cette fonction est donc mise à profit pour identifier les paramètres du schéma équivalent précédemment introduit, autour du même mode.

Une première mesure à secondaire ouvert permet d'obtenir les valeurs de la capacité diélectrique Cd_1 , de la résistance motionnelle R_m , de l'inductance L_m et de la capacité C_1 qui est une fonction de la capacité motionnelle C_m et de la capacité diélectrique du secondaire Cd_2 , pondérée du facteur de transformation φ_∞ (voir l'expression (2.12)). D'autre part, une mesure au secondaire à primaire ouvert permet de donner les valeurs de la capacité diélectrique secondaire Cd_2 et du rapport de transformation Ψ_∞ en utilisant l'expression (2.14). Ainsi, connaissant ces deux paramètres, il devient possible d'évaluer la valeur de la capacité C_m .

$$\varphi_\infty = \sqrt{\frac{R_{m2}}{R_m}} = \sqrt{\frac{L_{m2}}{L_m}} \quad (2.14)$$

Cependant, seulement la mesure au primaire avec un secondaire en circuit-ouvert est effectuée dans notre cas. Ceci est dû au fait que les électrodes secondaires sont supprimées. L'expression de cette admittance est donnée par l'expression (2.15).

$$Y_{p(\infty)}(p) = Y_{cd1}(p) + \frac{1}{Z(p)} = C_{d1}p + \frac{C_1 p}{LC_1 p^2 + RC_1 p + 1} \quad (2.15)$$

Un premier balayage en large bande de fréquence permet de repérer les modes vibratoires principaux. Successivement, un balayage dit courte bande est effectué

autour du mode de fonctionnement souhaité et défini pour générer la décharge¹⁵. C'est autour de cette dernière que les paramètres électriques seront déterminés.

Les résultats de ces analyses sont finalement collectés afin de constituer des éléments de comparaison, tels que :

- les conditions de caractérisation (plage de fréquence, mode vibratoire, etc.) ;
- les fréquences de résonance et d'antirésonance ;
- le facteur de qualité mécanique ;
- les paramètres du schéma électrique équivalent des modes principaux.

Une caractérisation basée sur ces éléments permettra d'effectuer une comparaison entre l'état *avant* et *après* décharge/vibration du générateur d'un point de vue électrique. Par la suite, les résultats sont analysés afin d'identifier les éventuelles modifications sur un paramètre spécifique (du schéma équivalent par exemple) ou sur l'ensemble. Chaque paramètre électrique étant représentatif d'une propriété intrinsèque du matériau, nous comparerons par la suite ces résultats avec ceux obtenus en matériau.

2.3.1.4 Caractérisation de l'évolution du potentiel en surface

Une fois les propriétés fonctionnelles analysées, l'échantillon subit une caractérisation électrique locale. L'objectif est de tracer le profil d'évolution du potentiel électrique généré à la surface du secondaire du générateur. Cette caractérisation est cruciale compte tenu du processus de génération. Le plasma étant réputé pour des dépôts et/ou extraction de matière, il est raisonnable de supposer des modifications de l'état de surface de l'échantillon et par conséquent une évolution du potentiel électrique induit. À cet effet, des caractérisations sont effectuées, à titre comparatif, *avant* et *après* mise en fonctionnement du dispositif et renseignent sur l'état du générateur en termes de distribution du potentiel électrique en surface.

Pour ce faire, l'approche expérimentale suivie s'appuie sur le dispositif, présenté sur la Figure 2.18, développé par T. Martin au cours de sa thèse [64].

¹⁵ Ce mode correspond souvent au mode proposé par le fabricant, autour duquel le transformateur piézoélectrique présente le gain en tension le plus élevé.

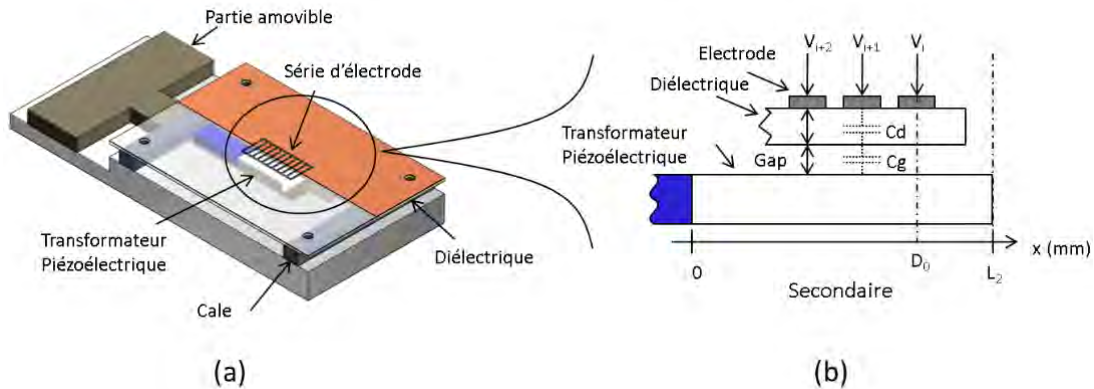


Figure 2.18. Dispositif de mesure de potentiel par couplage capacitif [64]

Adapté à des mesures de potentiel électrique sur une surface, ce dispositif repose sur le couplage capacitif entre une source, dans ce cas le générateur plasma, et une série d'électrodes déposées sur un diélectrique dont la permittivité est connue.

L'échantillon est placé sur un support amovible parallèlement au diélectrique en laissant un espace calibré de 0.5 mm. Cette configuration forme une capacité de valeur identique entre chaque électrode et la surface. La tension relevée sur chacune des électrodes renseigne sur le potentiel électrique local généré à la surface.

Pour couvrir l'ensemble du secondaire du générateur et assurer une meilleure précision, un balayage progressif à l'aide du support amovible est effectué permettant ainsi l'acquisition de plusieurs points de mesure sur toute la longueur explorée.

Les signaux sont alors recueillis par une carte d'acquisition puis traités sous Matlab afin de retracer le profil de distribution du potentiel le long du secondaire.

Le gap entre le diélectrique et la surface du générateur étant très petit, cette caractérisation s'effectue en faibles signaux (par rapport à la tension d'alimentation nominale, voir Tableau 2.1) pour éviter l'apparition de décharge dans une configuration comparable à une DBD. L'échantillon est alors alimenté, par le dispositif développé dans la section 2.2.3, à une tension efficace de 4 V et asservi à la même phase que le point de fonctionnement lors de sa mise en vibration/décharge. Des premiers essais de reproductibilité sont effectués sur un même échantillon pour d'abord valider cette approche expérimentale.

2.3.1.5 Caractérisation structurale du matériau

La troisième étape dans le parcours de l'échantillon est l'identification des caractéristiques structurales du matériau. L'échantillon est transféré au laboratoire de recherche et ingénierie des matériaux (CIRIMAT) où ses propriétés physico-chimiques seront étudiées.

Bien que ce type de caractérisation soit *rarement traité* dans la littérature dans le cadre de notre application, les techniques utilisées sont classiques pour la communauté des sciences des matériaux, notamment lors de l'élaboration et la mise en œuvre de nouveaux échantillons [49], [123]–[130]. Le principe commun à ces différentes techniques repose sur l'interaction particule-matière, Figure 2.19. Il existe une diversité d'interaction suivant la nature des particules incidentes ou émises (photons, ions, électrons, atomes) et l'énergie d'incidence du faisceau de particules [98]. L'étude a mené à l'utilisation de deux techniques prépondérantes dans la caractérisation structurale des matériaux piézoélectriques. Ces techniques sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie/cartographie Raman.

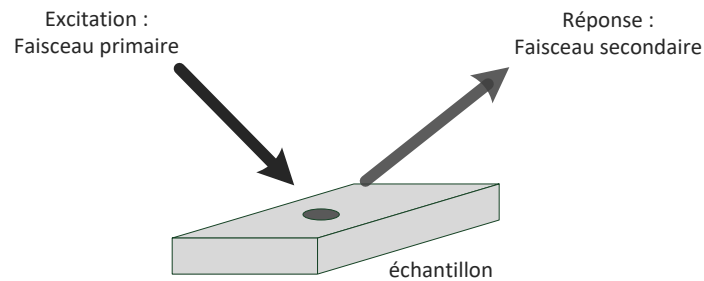


Figure 2.19. Interaction particules-matière

Ces deux méthodes permettront dans un premier temps de vérifier la constance de la structure des échantillons commercialisés dont nous ne maîtrisons pas l'élaboration. Par la suite, l'objectif est d'investiguer les éventuelles modifications de morphologie et de structure cristalline, donner de l'information sur l'état de surface, mettre en évidence la contribution de différentes phases dans le type de matériau utilisé et faire apparaître les groupements chimiques présents.

Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est une technique non destructive permettant de caractériser la structure cristalline du matériau piézoélectrique. De nombreuses caractéristiques peuvent être mises en évidence via cette analyse : cristallisation (ou non) du matériau, identification de la nature des phases cristallines présentes, paramètres de maille, orientations préférentielles et taille des grains (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction) [131, p. 2], [132].

Le principe de base de cette technique consiste en l'irradiation d'un matériau par un faisceau de rayons X et de récupérer les ondes diffractées par les plans réticulaires conformément à la loi de Bragg (2.16). Ces dernières résultent de l'interférence constructive des ondes diffusées avec les atomes et renseignent donc sur la structure de l'échantillon.

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (2.16)$$

avec :

- d , la distance entre les plans inter réticulaires désignés par les indices de Miller (h,k,l) du réseau cristallin ;
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident ;
- θ , l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon ;
- n , un nombre entier qui représente l'ordre de la réflexion.

La configuration que nous avons systématiquement utilisée pour les premières analyses est de type Bragg-Brentano, Figure 2.20. Ces analyses sont effectuées au moyen d'un diffractomètre Seifert 3000tt de précision angulaire de 0.1° , avec un monochromateur graphite en position arrière, utilisant la raie K_α du cuivre ($\lambda=1.541874 \text{ \AA}$). Le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement formant un cercle centré sur l'échantillon immobile. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut θ , de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur ; cette configuration lui confère le nom de *montage « thêta-thêta »*.

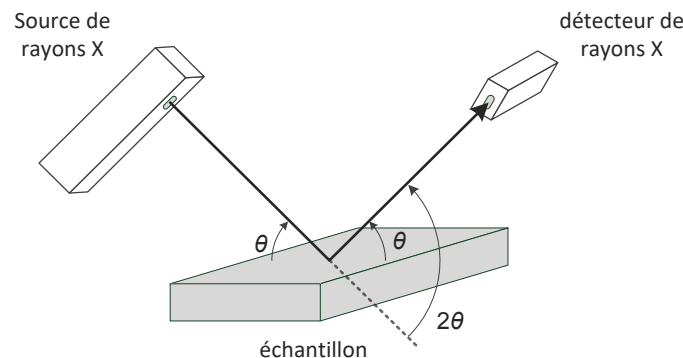


Figure 2.20. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

Les données récupérées sont sous forme d'intensités des rayons X diffusés en fonction de l'angle de déviation 2θ (deux-thêta) du faisceau, associés aux distances inter-réticulaires (d_{hkl}) des pics ; la courbe obtenue est appelée un *diffractogramme*.

N'ayant pas de données de la part du fabricant sur la structure des échantillons utilisés, la première étape consiste en l'identification des phases cristallines présentes dans le matériau. Un balayage angulaire en θ est alors effectué entre 20° et 100° . Le diffractogramme mesuré sur l'échantillon est ensuite comparé à une liste de fiches dans la base de données Powder diffraction file (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS¹⁶). Chaque fiche correspond à une structure et composition chimique définie par la valeur de x dans la composition $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pour les PZT. Un ou plusieurs

¹⁶ JCPDS : Joint committee on powder diffraction standards

diagrammes de référence du fichier peuvent ainsi être superposés sur le diagramme expérimental et la structure la plus fidèle est retenue. Le traitement des diffractogrammes et la détermination des paramètres de maille sont effectués à l'aide du logiciel *Match!*.

Par ailleurs, des acquisitions DRX en incidence rasante (tangente à la surface – $\theta \approx 2^\circ$) sont effectuées afin d'exacerber les effets à la surface. Ce mode est favorisé pour les échantillons ayant subi des décharges en surface pour minimiser la contribution en profondeur qui pourrait masquer les évolutions structurales superficielles¹⁷. Un nouveau balayage dans ce mode est alors effectué dans les plages angulaires suspectées pertinentes ou susceptibles d'évolution, afin d'identifier plus précisément les *nouvelles* contributions des phases par rapport à l'état initial.

Dans le cadre de la campagne de caractérisations des générateurs plasma, l'échantillon est alors analysé dans son état *avant* puis *après* décharge/stress. Les deux diffractogrammes sont ainsi comparés afin de souligner les effets liés à chaque essai sur la structure du matériau. Ces effets peuvent se manifester par une différence dans la largeur et/ou la position des raies, ce qui reflète des évolutions au niveau des phases, ou même jusqu'à l'apparition ou disparition de certains pics. Les résultats de ces analyses seront détaillés dans le chapitre 3 où ils seront analysés et corrélés aux autres caractérisations puis comparés à des échantillons présentés dans la littérature.

Spectroscopie/cartographie RAMAN

En complément des analyses DRX, des cartographies Raman ont été effectuées dans le but d'étudier l'homogénéité de la structure cristalline des échantillons par comparaison entre l'état *avant* et *après* décharge/stress. Cette approche utilise, en mode microscopie, la spectroscopie Raman qui sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. Ce processus résulte de l'interaction d'un photon, issu d'une radiation lumineuse monochromatique, avec les vibrations des atomes de l'échantillon, Figure 2.21. Majoritairement, des photons sont diffusés élastiquement, sans variation d'énergie ($h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$); c'est la diffusion Rayleigh, liée aux fluctuations statiques de la polarisabilité. D'autres photons, beaucoup moins nombreux, sont diffusés inélastiquement, avec gain ou perte d'énergie¹⁸. La différence d'énergie observée est due à l'activation

¹⁷ Une incidence fixe de faible valeur angulaire (entre 2° et 10°) permet de limiter la profondeur de pénétration des rayons X incidents, permettant ainsi d'accroître la sensibilité de la mesure dans la région proche de la surface.

¹⁸ Il en résulte une variation de la fréquence de la lumière diffuse par rapport à l'incidente contrairement à la diffusion élastique où la fréquence (ou la longueur d'onde) reste inchangée.

d'un des modes de vibration de la matière ; c'est la diffusion Raman (modes optiques de vibration), liée aux fluctuations dynamiques de la polarisabilité.

L'intensité Raman diffusée en fonction de cette différence de fréquence représente le spectre Raman dont les raies (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la structure cristalline du matériau, de sa composition chimique ainsi que de ses propriétés électroniques [127], [129], [133].

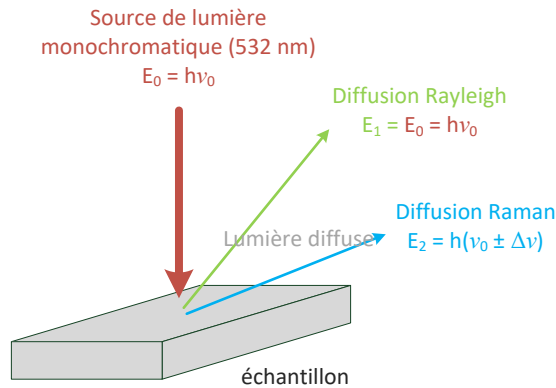


Figure 2.21. Interaction entre la matière et la radiation lumineuse monochromatique

Une cartographie Raman constitue un ensemble d'acquisitions de spectres, obtenus en effectuant un balayage point par point sur une surface de l'échantillon pouvant aller jusqu'à quelques mm^2 , avec une résolution de l'ordre du micromètre.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre LabRAM HR 500 (HORIBA Jobin Yvon) muni d'une source laser émettant à 532 nm. Une caméra vidéo permet la visualisation de la zone à analyser, ici d'une taille $60\mu m \times 60\mu m$. Le laser balaye alors la surface point par point et un spectre Raman est relevé en chaque point correspondant dans une gamme allant de $100cm^{-1}$ à $1400cm^{-1}$.

L'analyse d'un spectre Raman consiste en l'indexation des différents modes vibrationnels directement reliés à la structure cristalline. Le spectre est ensuite déconvolué à l'aide de gaussiennes pour faire apparaître la contribution de chacun des modes de vibration : l'intensité, la largeur, et l'évolution de la position de ces gaussiennes renseignent respectivement sur la concentration des espèces analysées, le désordre structural et la présence de contraintes.

Les cartographies seront ici reconstituées à partir des aires de ces gaussiennes. Dans un premier temps, elles visent à vérifier l'homogénéité du matériau à son état initial en termes de mode de vibration, donc de structure. Par la suite, les images des aires au même nombre d'onde (donc les cartographies d'un même mode de vibration) seront comparées dans l'état *avant* et *après* décharge/vibration hors décharge pour investiguer les éventuelles variations de structure en complément des analyses DRX.

Il est à noter que les relevés des cartographies sont effectués à des points spécifiques nommés G1, G2 et G3 situés respectivement : vers l'extrémité du secondaire du générateur, au milieu du secondaire et à la limite entre le primaire et le secondaire. Ces points sont choisis suite à l'allure *visible* que prend la décharge lors du processus de génération, Figure 2.22. Ceci étant, dû à la faible résolution des cartographies, il est très improbable d'effectuer l'analyse avant et après traitement exactement aux mêmes points. C'est pourquoi des vérifications d'homogénéité de la structure sont effectuées d'abord le long de la surface du secondaire à l'état initial.

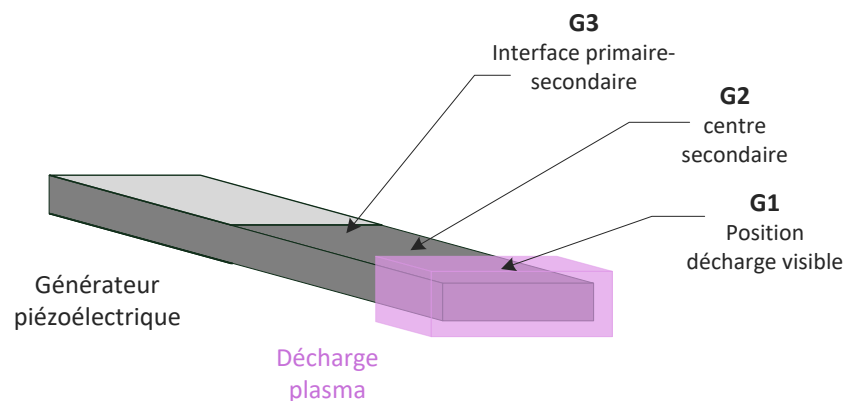


Figure 2.22. Localisation des points de mesure en vue des analyses en surface du matériau

2.3.1.6 Observation de la topographie et de la morphologie

Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'imagerie par MEB est un moyen d'étudier qualitativement la morphologie de surface des générateurs plasma. L'échantillon est placé dans l'enceinte du microscope sous vide, et bombardé par un faisceau d'électrons accélérés (quelques dizaines de keV). Un système de déflexion (bobine électromagnétique) permet au faisceau de balayer la surface de l'échantillon point par point. L'interaction du faisceau avec le matériau, Figure 2.23, conduit à l'émission de divers électrons (secondaires, rétrodiffusés, etc.) qui, après détection et analyse appropriées, permettent de reconstruire une image du *spot* analysé. Les électrons secondaires émis par l'échantillon étant faiblement énergétiques, ils proviennent d'une profondeur limitée (~10nm) et renseignent donc sur la topographie de surface. Il est ainsi possible d'analyser la microstructure de l'échantillon, c'est-à-dire, l'état de surface et la morphologie des grains [132], [134].

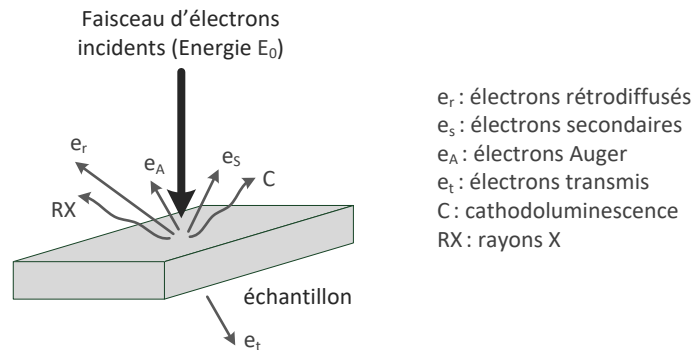


Figure 2.23. Interaction électron-matière

Les observations ont été effectuées au moyen d'un appareil LEO-435VP de SEMTechSolutions (STS). Les micrographies sont réalisées *avant* et *après* génération des décharges au niveau des trois zones G1, G2 et G3 définies précédemment, Figure 2.22, pour déduire s'il y a évolution de la microstructure après traitement.

A noter que cette analyse, basée sur l'interaction électrons/matière nécessite un caractère conducteur de l'échantillon étudié, et donc une métallisation au préalable de la surface dans le cas d'un matériau PZT (ici une métallisation au carbone). Cette étape peut a priori sembler invasive et dommageable pour la génération ultérieure d'une décharge plasma qui est basée sur l'existence d'un gradient de potentiel à la surface du transformateur PZT. Néanmoins les caractérisations électriques globales et locales après métallisation montrent que l'influence de cette dernière est négligeable et n'inhibe pas la génération de la décharge plasma : ceci peut être expliqué par le caractère non homogène, discontinu et peu adhérent du film de métallisation au carbone (donc en partie retiré par un nettoyage à l'éthanol avant décharge).

Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Les modifications topographiques et des domaines ferroélectriques en surface du générateur ont été étudiées à l'aide d'un microscope commercial AFM Agilent 5500. Nous avons utilisé des pointes conductrices *Si* recouvertes de *Pt/Ir*, de fréquence de résonance 300 kHz, de raideur 37 N/m et de rayon de courbure 30 nm (modèle ANSCM fourni par APPNano). Le logiciel de traitement d'images et d'analyses de données de l'AFM *PicoImage*TM est utilisé pour l'analyse de la rugosité.

L'AFM, utilisé en mode PFM (Piezoresponse Force Microscopy), permet d'imager simultanément les contrastes de topographie et de réponse piézoélectrique. Le principe de ce mode est illustré par la Figure 2.24. La pointe, en contact avec l'échantillon est polarisée (bias V_{dc} + modulation V_{ac}) : la topographie ainsi que la réponse piézoélectrique sont déduites de la déflexion du bras de levier qui supporte la pointe AFM, elle-même repérée par la position sur une photodiode d'un spot laser qui se réfléchit à l'extrémité du bras de levier.

Le bras de levier est monté sur un trièdre piézoélectrique qui en assure le déplacement très précis (submicrométrique à nanométrique) selon les trois directions de l'espace. Quand la pointe balaie la surface de l'échantillon et qu'elle rencontre un changement de relief, la déflexion du bras de levier varie. La boucle d'asservissement assurant un balayage de la surface à déflexion de bras de levier constante, le trièdre piézoélectrique doit déplacer la pointe pour compenser ce changement de relief et revenir à la déflexion de consigne. L'enregistrement du déplacement de la pointe reproduit le relief de la surface.

Pour ce qui est du signal de réponse piézoélectrique, le suivi de l'amplitude et de la phase du signal V_{ac} (Figure 2.24) permet de cartographier les domaines ferroélectriques. En effet, l'interaction entre la pointe polarisée et le champ de polarisation du domaine ferroélectrique balayé entraîne une modification de la déflexion du bras de levier qui se traduit par un signal de sortie d'amplitude et de phase différentes de celles de la consigne V_{ac} . Cette variation est imagée et permet ainsi de localiser les domaines ferroélectriques. La fréquence du V_{ac} appliqué est, dans ce mode, loin de la fréquence fondamentale de résonance du bras de levier afin d'éviter de piloter la pointe sur des modes de résonance propre qui masquerait la réponse piézoélectrique.

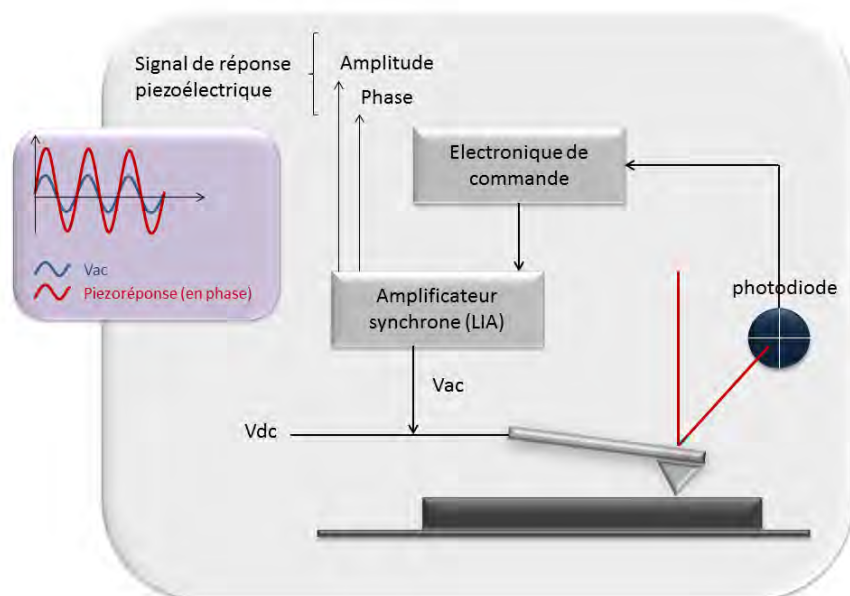


Figure 2.24. Principe de fonctionnement de l'AFM en mode PFM

Pour l'ensemble des essais entrepris, les analyses sont effectuées à l'extrémité de la surface du secondaire (G1) qui représente le siège principal de la décharge visible. Des mesures de la rugosité sont aussi effectuées pour chaque essai.

2.3.1.7 Caractérisation chimique du matériau

Analyse par microsonde de Castaing (EPMA) [135]–[138]

L'analyse chimique a été effectuée par microsonde de Castaing à l'aide de l'instrument CAMECA SX50 équipé de trois spectromètres en longueur d'onde (WDS¹⁹) sur la surface des générateurs. La microsonde permet de quantifier les éléments chimiques du matériau dans un très petit volume, de l'ordre du μm^3 , par comparaison à des étalons de référence. De même que les caractérisations précédentes, les relevés sont effectués aux trois points G1, G2 et G3. Les résultats obtenus sont exposés sous forme de nuage de points représentatifs de la concentration de chaque élément de la composition (PbZrTiO) en pourcentage massique (%wt). Cette analyse permet de déterminer la stœchiométrie de l'oxyde mixte PZT et, en reportant cette dernière dans le diagramme thermodynamique de phase (Figure 1.8), de la corrélérer avec la structure cristalline déterminée par DRX. Enfin, cette stœchiométrie permet de vérifier s'il y a extraction ou pulvérisation de la matière après décharge ou une modification du degré d'oxydation des différents métaux.

Du fait que le matériau qui constitue nos générateurs soit un massif rugueux, les premières observations comportent une forte concentration de valeurs aberrantes. Ces valeurs aberrantes sont détectées puis éliminées par un test statistique de Dean & Dixon dont le principe est développé dans le §3.3.1.1. De plus pour resserrer la distribution des valeurs expérimentales et améliorer la qualité de l'analyse, les échantillons sont polis sous quatre étapes, avec du papier abrasif en carbure de silicium de grades successifs 800, 1200, 2400 et 4000. La Figure 2.25 montre un exemple de la concentration du plomb, en pourcentage massique, à la surface du matériau avant et après polissage et traitement numérique. Il est à noter que l'influence de cette étape de polissage sur les propriétés fonctionnelles du générateur est également étudiée.

¹⁹ WDS pour Wavelength Dispersive Spectrometer

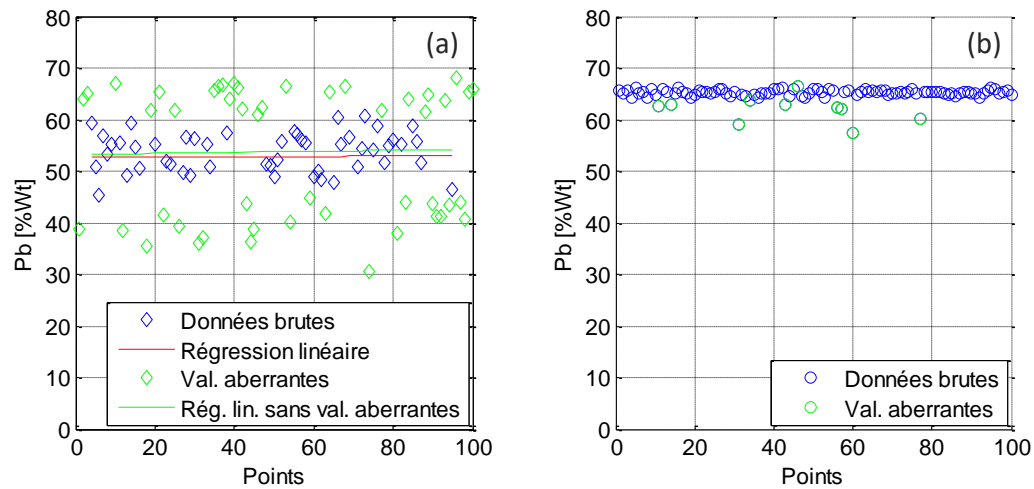


Figure 2.25. Concentration du Pb à la surface du secondaire d'un générateur non-poli (a) et poli (b)

Enfin tout comme pour les analyses MEB, une étape préalable de métallisation de la surface au carbone est indispensable pour éviter le piégeage des électrons et les effets de charge, néfastes à l'analyse quantitative EPMA, qui en découlent. Il a été vérifié que cette étape de métallisation, comme pour les analyses MEB, n'est pas dommageable pour les propriétés électriques du matériau PZT et la génération ultérieure de la décharge plasma.

Analyse par XPS

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS²⁰) est une technique non destructive d'analyse d'extrême surface, caractéristique de la nature de l'atome de la composition chimique et du degré d'oxydation des éléments chimiques [139]–[141].

Le principe de cette technique consiste en l'irradiation de la surface de l'échantillon par un faisceau de photons X, puis à analyser en énergie les électrons émis par l'échantillon. Ces électrons, issus d'un processus de photoémission, sont qualifiés de photoélectrons.

Les photons interagissent avec les électrons des atomes de deux manières. Un photon est soit diffusé inélastiquement suite à l'interaction avec un électron de valence, soit il est absorbé par effet photoélectrique lorsqu'il interagit avec un électron atomique, et ainsi disparaît en cédant la totalité de son énergie à l'électron qui est éjecté de son orbitale. L'effet photoélectrique ne se produit que lorsque l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron sur son orbitale atomique. Le spectromètre XPS mesure l'énergie cinétique, E_c des photoélectrons éjectés du

²⁰ XPS pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy

matériau, ce qui permet donc d'accéder à l'énergie de liaison, E_L caractéristique du niveau électronique dont le photoélectron est issu, à partir de la relation (2.17).

$$E_L = h\nu - E_C - W \quad (2.17)$$

Le paramètre W correspond au travail nécessaire pour arracher le photoélectron à la surface de l'échantillon analysé²¹.

Cette technique permet une analyse de la surface du matériau sur une profondeur de quelques nanomètres (typiquement 10nm). Les résultats sont récupérés sous forme de spectres, dont les pics renseignent sur la nature de l'atome, les éléments chimiques et leur degré d'oxydation, par comparaison avec des spectres de référence [142]. Chaque élément génère un ou plusieurs pics caractéristiques. La surface de ces pics dépend notamment de la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Des analyses sont ainsi effectuées à la surface du secondaire du générateur à l'état initial dans le but d'évaluer la qualité de l'échantillon et de vérifier qualitativement la présence ou l'absence d'éventuels résidus ou contaminants. Puis elles sont ensuite comparées aux relevées effectuées après génération de décharge pour identifier les effets de celle-ci sur la composition et l'oxydation des éléments.

Cette analyse est réalisée sur un appareillage Thermo Scientific K-Alpha sous une pression de 10^{-9} Torr, avec une source aluminium capable de générer un rayonnement monochromatique K_α à 1486.7 eV. La calibration est réalisée à partir d'étalons cuivre (raie de l'orbitale $2p_{3/2}$ à 932.7 ± 0.1 eV) et or (raie de l'orbitale $4f_{7/2}$ à 83.9 ± 0.1 eV). Un canon à électrons assure la compensation de charges. Le diamètre de la zone analysée est d'environ 400 μm . Pour les spectres de haute résolution, les fenêtres spectrales de 30 eV sont scannées à un pas de 0.1 eV. Les concentrations atomiques sont déduites des aires des pics des photoélectrons en considérant les facteurs de sensibilité atomiques tabulés par *Scofield* et en intégrant le facteur de réponse de l'analyseur. La ligne de base utilisée est de type *Shirley*.

L'ensemble de ces premières caractérisations va permettre d'observer les effets des différents modes opératoires du générateur d'un point de vue physico-chimique. Dans la continuité de cette campagne, les procédures expérimentales propres à l'étude du comportement mécanique et électrique du générateur en décharge sont présentées.

²¹ Ce paramètre peut être ajusté (ajout d'une constante) en fonction du spectromètre de mesure.

2.3.2 Effets dynamiques de la décharge

Dans cette partie est abordée l'analyse du couplage dynamique entre le générateur et la décharge. Ce couplage se traduit aussi bien sur les grandeurs mécaniques qu'électriques. Ces essais permettront de mettre en évidence la dynamique que suit le générateur face à une décharge, dans le but de son optimisation.

2.3.2.1 Identification du comportement électromécanique du générateur par mesures

Pour étudier le comportement dynamique du générateur, un transformateur monocouche est utilisé pour la génération d'une décharge plasma continue. Le dispositif est placé dans une chambre à vide où la pression de l'air est asservie à 60 mbar. Une contre électrode est placée à l'extrémité du secondaire pour mesurer le courant de sortie. Un interféromètre laser Polytec permet la mesure de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ à travers un hublot en séléniure de Zinc (ZnSe) en raison de sa transmittance dans le spectre infrarouge. Le générateur est alimenté à une tension de 60 Vrms et asservi à une phase proche de la résonance mécanique. Les mesures de la tension et courant primaires ainsi que la vitesse vibratoire et le courant de contre électrode seront relevés et discutés dans le chapitre 3.

Par ailleurs, une étude du comportement dynamique par simulation sous PLECS est entreprise. Elle repose sur la représentation du transformateur, autour de la résonance, par le schéma équivalent de *Mason* qui s'appuie sur l'analogie entre les grandeurs mécaniques et électriques [73].

En admettant qu'il est possible de définir une charge équivalente au secondaire du transformateur pour une tension et une fréquence d'alimentation donnée²², une charge résistive de 500 k Ω est identifiée comme étant représentative de l'amortissement vibratoire obtenu lors d'un fonctionnement en décharge continue à 60 mbar. Cette identification est faite sur la base de l'observation de l'amplitude vibratoire en régime établi dans la configuration plasma comparée à la configuration sur charge résistive. Cette équivalence apparaît pertinente dans le cas des faibles puissances, comme ici à 60 mbar de pression.

Pour simuler la condition d'allumage et d'extinction du plasma, la charge résistive est commutée suivant une condition de franchissement de la tension secondaire V_s au-delà de la tension de claquage V_{claq} , tandis que sa déconnexion est conditionnée par une diminution de V_s en-deçà du seuil $V_{déch}$. Le schéma équivalent de cette configuration est représenté dans la Figure 2.26.

²² Une méthode qui est largement utilisée dans le cas des DBD classiques dans la littérature [64][85], [143], [144].

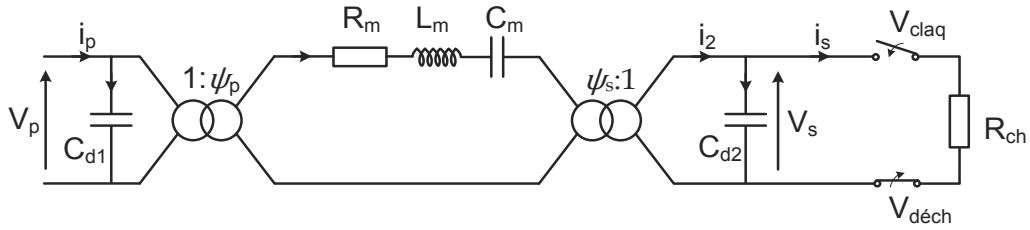


Figure 2.26. Schéma électromécanique équivalent autour de la résonance associé à une décharge plasma

Les capacités diélectriques (dites « bloquées ») au primaire, C_{d1} et au secondaire, C_{d2} sont déterminées à partir de l'identification expérimentale par analyseur d'impédance de faible signaux. Les paramètres de la branche motrice R_m , L_m , C_m sont quant à eux déterminés à partir de l'identification expérimentale de R , L , C et du facteur de conversion électromécanique au primaire ψ_p selon :

$$R = \frac{R_m}{\psi_p^2} \quad ; \quad L = \frac{L_m}{\psi_p^2} \quad ; \quad C = C_m \psi_p^2 \quad (2.18)$$

Tableau 2.2. Caractéristiques géométriques et propriétés matériau du transformateur (fournisseur Steiner & Martins)

	Définition	Valeur	Unité
L_0	Longueur totale du transformateur	44	mm
L_1	Longueur du primaire	22	mm
L_2	Longueur du secondaire	22	mm
l	Largeur	6.5	mm
e	Epaisseur	2.2	mm
ρ	Masse volumique	7900	kg/m ³
s_{11}^E	Compliance transversale à $\langle E \rangle$ constant	1.19×10^{-11}	m ² /N
s_{33}^E	Compliance longitudinale à $\langle E \rangle$ constant	1.39×10^{-11}	m ² /N
d_{31}	Coefficient piézoélectrique transversal	-155×10^{-12}	m/N
d_{33}	Coefficient piézoélectrique longitudinal	3640×10^{-12}	m/N
ε_{33}^T	Permittivité longitudinale à $\langle T \rangle$ constant	$1600\varepsilon_0$	F/m
k_{31}	Coefficient de couplage transversal	0.46	
k_{33}	Coefficient de couplage longitudinal	0.59	
T_c	Température de Curie	~320	°C
$\tan(\delta)$	Angle des pertes	0.6	(% à 1 kHz)

Les facteurs de conversion primaire ψ_p et secondaire ψ_s sont déduits du calcul analytique à partir des caractéristiques géométriques et des propriétés matériaux de la céramique, énumérées sur le Tableau 2.2. Les étapes de calcul ne seront présentées que brièvement sur ce manuscrit et les détails des hypothèses et méthodologies employées sont développés dans les travaux de thèse de Nadal C. [73].

En partant de l'étude modale du transformateur piézoélectrique, l'expression de la déformée mécanique $\underline{u}_{1\infty}^{(i)}(x_1)$ dans le cas parallèle ($R_{ch} \rightarrow \infty$) est donnée par :

$$\underline{u}_{1\infty}^{(i)}(x_1) = U_{\infty}^{(i)} \begin{cases} \cos(k_{1\infty}^{(i)}x_1) - \tan X_{1\infty}^{(i)} \sin(k_{1\infty}^{(i)}x_1), & -L_1 < x_1 < 0 \\ \cos(k_{2\infty}^{(i)}x_1) + \tan X_{2\infty}^{(i)} \sin(k_{2\infty}^{(i)}x_1), & 0 < x_1 < L_2 \end{cases} \quad (2.19)$$

Avec k_1 et k_2 les vecteurs d'onde et X_1 et X_2 des variables définies par :

$$\begin{aligned} X_1^{(i)} &= k_1 L_1 \approx L_1 \sqrt{\rho S_{11}^E \omega^{(i)}} = i \frac{L_1}{L_0} \pi \\ X_2^{(i)} &= k_2 L_2 \approx L_2 \sqrt{\rho S_{11}^E \omega^{(i)}} = i \frac{L_2}{L_0} \pi \end{aligned} \quad (2.20)$$

Et $\omega^{(i)}$ représente l'ensemble des pulsations propres des modes vibratoires longitudinaux $i = 1..n$, exprimé par :

$$\omega^{(i)} = \frac{i\pi}{L_0 \sqrt{\rho S_{11}^E}} \quad (2.21)$$

Les facteurs de conversion modaux peuvent être déterminés à partir des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \psi_p^{(i)} &= -l \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \int_{-L_1}^0 \underline{u}_{1,1}^{(i)}(x_1) dx_1 \\ \psi_s^{(i)} &= -\frac{le}{L_2} \frac{d_{33}}{s_{33}^E} \int_0^{L_2} \underline{u}_{1,1}^{(i)}(x_1) dx_1 \end{aligned} \quad (2.22)$$

En appliquant le principe de moindre action, le critère de normalisation sur la masse modale appliqué au cas parallèle donne la constante de normalisation $U_{\infty}^{(i)}$ qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{[U_{\infty}^{(i)}]^2} &= \rho le \left[\frac{L_1}{2} \frac{1 + \text{sinc}(2X_{1\infty}^{(i)})}{\cos^2 X_{1\infty}^{(i)}} + \frac{L_2}{2} \frac{1 + \text{sinc}(2X_{2\infty}^{(i)})}{\cos^2 X_{2\infty}^{(i)}} \right] \\ \frac{1}{[U_{\infty}^{(i)}]^2} &\approx \frac{\rho le L_0}{2} \left[\frac{1}{\cos^2 X_{2\infty}^{(i)}} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

Les facteurs des conversions électromécaniques pour le deuxième mode vibratoire λ ($i = 2$) peuvent être calculés à partir des expressions :

$$\begin{aligned}\psi_p^{(2)} &= U^{(2)} \frac{d_{31}}{s_{11}^E} \frac{1 - \cos X_1^{(2)}}{\cos X_1^{(2)}} \\ \psi_s^{(2)} &= U^{(2)} \frac{le}{L_2} \frac{d_{33}}{s_{33}^E} \frac{\cos X_2^{(2)} - 1}{\cos X_2^{(2)}}\end{aligned}\quad (2.24)$$

En outre, le rapport de transformation du transformateur, est exprimé simplement par le rapport des facteurs de conversion électromécanique comme suit :

$$\varphi^{(2)} = \frac{\psi_p^{(2)}}{\psi_s^{(2)}} \quad (2.25)$$

L'évaluation analytique de ce rapport de transformation électrique pourra être comparée à celle obtenue expérimentalement.

Une fois tous les paramètres identifiés, nous appliquons dans un premier temps un échelon de variation de charge au secondaire, qui varie d'un circuit ouvert à 500k Ω pendant 100 μ s, puis revient en circuit ouvert. Les dynamiques que suivent la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ et le courant primaire seront comparées avec celles des relevés expérimentaux dans le cas d'un fonctionnement en décharge.

Par la suite, la charge résistive commutée est remplacée par un modèle de décharge développé dans la partie 2.2.2.1. Cet essai permettra également de mettre en évidence les limites du modèle dans des cas de décharge à puissance plus élevée.

2.3.2.2 Comportement électrique

Pour étudier les effets de la décharge sur le comportement électrique du générateur, le dispositif de commande présenté en section 2.2.3.2 est utilisé. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le point de fonctionnement est obtenu aux environs d'une fréquence de résonance du mode longitudinal, qui évolue en fonction de l'environnement et de la charge²³. Ainsi, dans la configuration d'un fonctionnement asservi en phase l'évolution de la fréquence traduit l'évolution et les propriétés de cette décharge.

Pour étudier ce comportement, nous nous sommes basés sur deux approches : la première consiste à faire fonctionner le générateur piézoélectrique dans plusieurs configurations de décharge. En effet, les régimes des décharges plasma générées peuvent être différents selon les conditions d'environnement spécifiés (la nature et la pression du gaz), le mode vibratoire ou l'amplitude de la tension d'alimentation

²³Il s'agit bien d'une décharge plasma dans ce cas.

[145], [146]. Par conséquent, le générateur se comporte différemment et ceci peut être observé sur la fréquence de fonctionnement. Un même dispositif²⁴ est alors alimenté avec une tension de 40V à son 2nd mode vibratoire (mode λ) et à de différentes pressions d'air: 150 mbar, 250 mbar, 500 mbar et 750 mbar pour des périodes de 10 minutes. Durant ces essais, la phase est asservie et la fréquence de fonctionnement est relevée au cours du temps. Ce premier essai permettra de mettre en évidence les effets des décharges différentes sur le point de fonctionnement.

La deuxième approche consiste à faire fonctionner le générateur dans une même configuration de décharge sur plusieurs durées. Le dispositif est alimenté avec une tension de 40V à une pression d'air asservie à 60 mbar pendant 1h, 4h, 24h puis 150h. L'objectif de cet essai est de vérifier si l'effet de vieillissement du générateur, d'un point de vue fonctionnel, peut être observé sur la fréquence de fonctionnement.

Pour être distingués ou corrélés avec les effets thermiques, les résultats de ces deux approches seront par la suite comparés avec ceux de l'étude en température.

2.4 Influence de la température sur le générateur

En raison des pertes par frottement interne dues aux déformations auxquelles est soumis le transformateur, auxquelles s'ajoutent les pertes diélectriques du matériau ainsi que l'effet de la décharge plasma à sa surface, il est impératif d'évaluer les effets de la température sur le fonctionnement du dispositif. Dans cette partie nous décrirons la procédure expérimentale suivie pour étudier cet aspect que nous abordons sous deux angles :

- D'abord, les effets liés à l'auto-échauffement du générateur lorsque celui-ci fonctionne à vide, avec une charge électrique passive puis en décharge ;
- Puis les effets liés à une augmentation de température externe permettant de caractériser le matériau lui-même : identification du point Curie, éventuelle dépolarisation partielle ou totale, etc.

2.4.1 Effets d'auto-échauffement

Pour étudier le comportement thermique dû aux frottements internes, nous utilisons le banc expérimental décrit dans la section 2.2.3.2. Une caméra infrarouge FLIR SC6000 (420 images par seconde pour 320 × 256 APP) est utilisée pour mesurer la température à la surface du dispositif. Un hublot en Séléniure de Zinc (ZnSe) est ajouté à la chambre à vide afin de permettre la mesure de température grâce à sa transmittance acceptable dans l'infrarouge. Le schéma du banc expérimental est représenté sur la Figure 2.1.

²⁴ Le transformateur monocouche introduit dans le Tableau 2.1

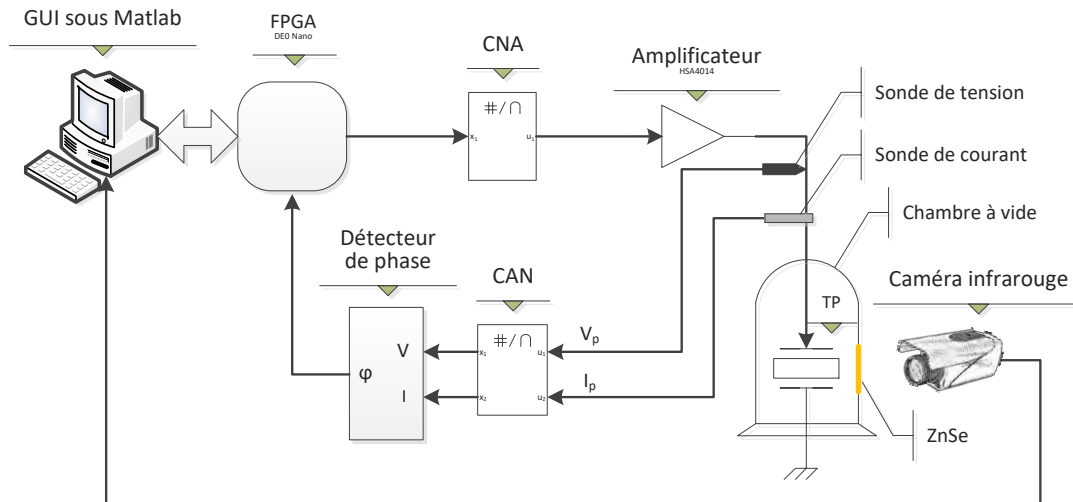


Figure 2.27. Banc expérimental permettant la commande du générateur et la mesure de sa température

Afin de comparer préalablement les résultats avec la littérature [75], [99], [101], [147], [148], une première caractérisation thermique est entreprise en utilisant le TP multicouches. Le dispositif est alimenté avec une tension d'entrée de 1.5V autour de son premier mode vibratoire longitudinal. Les essais sont effectués à la pression atmosphérique, d'abord avec une charge résistive de 15 k Ω (choix arbitraire d'une charge de faible impédance) connectée au secondaire, puis en condition de circuit ouvert. Pour assurer la continuité d'un fonctionnement en résonance, la phase entre la tension et le courant d'entrée est verrouillée à 0 rad et l'évolution temporelle de la fréquence est relevée. La température moyenne à la surface du transformateur, ainsi que le profil selon sa longueur sont mesurés sur une période de 10 minutes.

Les mêmes essais sont ensuite réalisés avec le TP monocouche, alimenté avec une tension d'entrée de 20 V autour de son deuxième mode longitudinal de vibration, opérant sur une charge résistive de 15 k Ω puis dans le cas d'un circuit ouvert. L'objectif de ces essais est de mettre en évidence l'effet de l'auto-échauffement sur le fonctionnement des transformateurs en fonction de leur état de charge au secondaire.

Le TP monocouche est maintenant utilisé pour allumer une décharge plasma dans l'air. Cet essai vient compléter l'étude du comportement électrique pour distinguer les effets de l'auto-échauffement dû à la variation de la décharge. Le dispositif est alors alimenté aux mêmes conditions, avec une tension de 40V à des pressions d'air de : 150 mbar, 250 mbar, 500 mbar et 750 mbar. L'absence de la contre-électrode durant ces essais est à noter.

Enfin, pour distinguer l'effet de la température sur la fréquence de fonctionnement de l'effet du vieillissement, une mesure de la température moyenne à la sur-

face du générateur est effectuée durant 150 h, avec des acquisitions toutes les 5 secondes, puis comparée à l'évolution de la fréquence effectuée pour le même cas de décharge lors de l'étude du comportement électrique. Pour cet essai, le transformateur est donc alimenté à 40 V pour générer une décharge plasma à une pression d'air asservie à 60 mbar, avec une contre-électrode placée à 5 mm de l'extrémité du secondaire.

2.4.2 Étude en température d'environnement

À présent nous nous intéressons aux effets de la température d'un point de vue science des matériaux, c'est-à-dire, son impact sur les propriétés du matériau lui-même. En effet, suite aux premières observations des températures atteintes par auto-échauffement, il paraissait judicieux d'investiguer les répercussions sur la structure, composition et polarisation du matériau (domaines ferroélectriques). La température de Curie étant connue approximativement, cette étude permet de s'assurer de sa valeur réelle dans son contexte.

Le transformateur piézoélectrique est soumis à un traitement thermique sous air dont le profil est représenté sur la Figure 2.28. L'évolution de la structure cristalline est caractérisée in situ, à la fin de chaque palier de température, grâce à un diffractomètre à rayons X BRUKER D8 ADVANCED en configuration 2θ . Cet appareil, muni d'un four, permet en effet l'acquisition des diffractogrammes durant le traitement thermique. Ceci est important dans la mesure où le changement structural des PZT induit par la température est réversible lors du refroidissement. Ce type d'analyse permet notamment d'évaluer la température de Curie.

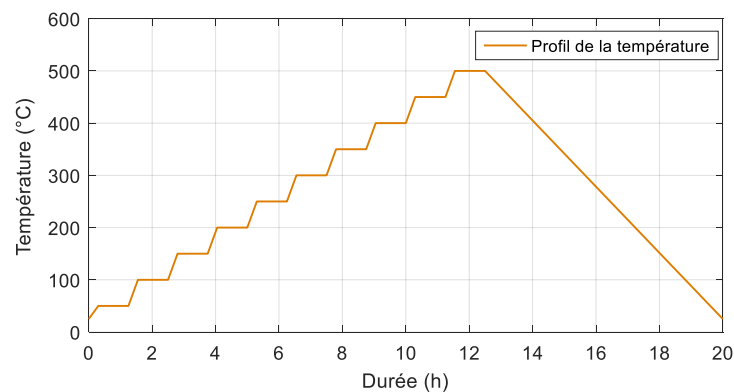


Figure 2.28. Profil de température du traitement auquel est soumis l'échantillon PZT au sein du diffractomètre BRUCKER D8

L'influence du traitement thermique sur la structure au sens large du terme du transformateur est caractérisée selon le protocole décrit dans les parties 2.3.1.5 à 2.3.1.7. L'échantillon est ainsi analysé par :

- DRX sous incidence rasante (configuration impossible avec le BRUKER D8) pour identifier sa structure cristalline en surface,
- XPS et EMPA pour évaluer sa composition chimique en surface et dans le massif (bulk),
- AFM/PFM pour cartographier les éventuelles évolutions de topographie de surface et de domaines ferroélectriques.

Il faut noter que les températures mises en œuvre par ce traitement franchissent amplement les températures de fonctionnement du transformateur lors de la décharge plasma (qui par définition ne dépassent pas la température de Curie). Ce profil de température a été choisi d'une part pour visualiser le changement de structure lors du dépassement de la température de Curie et d'autre part pour induire des modifications de surface qui pourraient être comparables à celles créées par une décharge plasma : l'énergie apportée par le plasma pour induire les modifications de surface est ici artificiellement remplacée par de l'énergie thermique.

Un autre échantillon est soumis successivement à des températures de 100°C, 200°C et 300°C pendant une durée de 24h à chaque fois, de manière à se rapprocher des modifications éventuellement induites par l'auto-échauffement du transformateur en fonctionnement. Il est analysé par DRX en incidence rasante ($\theta \approx 2^\circ$) et AFM/PFM.

Cette démarche a pour but de décorrélérer les contributions «chimiques» et «thermiques» de la décharge plasma couplée à la vibration mécanique du transformateur en fonctionnement, et de pouvoir en identifier les conséquences sur le matériau PZT.

2.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre les méthodes et moyens permettant la caractérisation d'un transformateur piézoélectrique en condition de décharge plasma de surface sont introduits.

Dans un premier temps, une approche de modélisation par schéma électrique filaire de l'ensemble transformateur-décharge a été présentée dans l'objectif d'évaluer la puissance de décharge en s'appuyant sur les grandeurs électriques primaires. Le modèle s'appuie sur le schéma électrique équivalent de Mason du transformateur associé à un modèle de décharge plasma inspiré du modèle d'une DBD classique à faible pression. L'identification expérimentale des paramètres du modèle transformateur/décharge témoigne de la difficulté à accéder aux grandeurs mesurables du générateur, même dans le cas simple d'une décharge homogène.

Ensuite, la seconde partie détaille la solution d'asservissement et d'alimentation du générateur plasma afin d'assurer sa continuité de fonctionnement. Cet équipe-

ment repose sur une boucle d'asservissement en phase (PLL) avec un simple régulateur PI implémenté sous FPGA. Il servira à contrôler le point de fonctionnement en ajustant la puissance de décharge, et également à s'affranchir des effets de dérives en température. Il offre également une acquisition régulière des variables de phase et de fréquence au cours du temps, indicateurs indispensables pour évaluer la puissance de sortie du transformateur et les effets liés à la température et au vieillissement.

En outre, une méthode de caractérisation multi-échelle des propriétés physico-chimiques intrinsèques du matériau a été mise en œuvre. Elle repose tout d'abord sur les moyens conventionnels de caractérisations électriques permettant d'identifier les paramètres du schéma équivalent. Ensuite un équipement spécifique permettra de mesurer la distribution du potentiel de surface sur le transformateur. À ces essais électriques s'ajoutent les moyens de caractérisation propres à la science des matériaux et donnant accès aux analyses structurales et chimiques (DRX, EPMA, MEB, etc.). Ces caractérisations seront soumises à comparaison suivant différentes conditions d'usage, avant décharge, après décharges, continu ou discontinu, afin d'en distinguer les effets.

Enfin, deux procédures expérimentales spécifiques à l'analyse des effets thermiques sur le générateur ont été définies. Une première approche vise à évaluer les répercussions de la température sur le point de fonctionnement du dispositif. La seconde s'attèle à la caractérisation des propriétés du matériau sous l'effet d'une source thermique externe et à l'identification des changements liés au franchissement de la température de Curie.

Chapitre 3

Résultats et analyses

Table des matières

3.1	Introduction.....	118
3.2	Estimation de la puissance de décharge.....	118
3.2.1	Modèle avec électrodes au secondaire	118
3.2.2	Modèle sans électrodes au secondaire	124
3.2.3	Validation et exploitation du dispositif asservi	128
3.3	Effets de la décharge sur le générateur.....	130
3.3.1	Validation du protocole expérimental	131
3.3.1.1	Préparation de la surface.....	132
3.3.1.2	État de référence	138
3.3.2	Décharge plasma continue.....	147
3.3.3	Décharge plasma discontinue.....	157
3.3.4	Fonctionnement hors décharge	161
3.3.5	Effets du vieillissement : décharge continue prolongée	163
3.3.6	Effets dynamiques de la décharge	169
3.3.6.1	Comportement vibratoire	169
3.3.6.2	Comportement électrique	176
3.4	Effets thermiques de la décharge.....	180
3.4.1	Effet d'auto-échauffement.....	180
3.4.1.1	Fonctionnement en transformateur piézoélectrique	180
3.4.1.2	Fonctionnement en générateur plasma	183
3.4.2	Étude en température	187
3.5	Conclusion	191

3.1 Introduction

Dans le cadre de la génération du plasma par transformateur piézoélectrique, plusieurs propriétés physiques et chimiques entrent en jeu, notamment les dimensions du dispositif, les propriétés intrinsèques du matériau utilisé, les modes vibratoires sollicités et les conditions de décharge. Il est ainsi essentiel d'appréhender les couplages existants entre cette charge à caractère fortement non-linéaire et le transformateur, permettant d'assurer son bon dimensionnement et l'optimisation de son fonctionnement. Après avoir présenté les différentes procédures permettant ces investigations, ce chapitre présente une synthèse des résultats de cette étude.

Dans un premier temps, une représentation du couplage électrique existant entre la décharge plasma et le transformateur piézoélectrique est discutée, en vue d'établir un modèle électrique par schéma filaire permettant l'estimation de la puissance de décharge, notamment pour des plasmas de faibles puissances. Le dispositif de commande du générateur assurant sa continuité de fonctionnement et l'obtention de la caractéristique en phase du dispositif en décharge sera également présenté.

Par la suite, les effets du plasma sur le bon fonctionnement du dispositif et sur les propriétés du matériau sont présentés, en s'intéressant à un fonctionnement avec plusieurs régimes de décharge.

Enfin, les effets de la température sont présentés pour un fonctionnement en transformateur piézoélectrique dans des configurations classiques, en circuit ouvert et avec une charge résistive, puis lors d'un fonctionnement en générateur plasma à de différentes conditions de décharge. Ces effets sur la structure cristalline et l'état de surface du matériau seront également présentés.

3.2 Estimation de la puissance de décharge

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le schéma électrique équivalent de l'ensemble transformateur piézoélectrique - décharge permet de déterminer les grandeurs électriques *internes* de la décharge, d'évaluer la puissance électrique transmise et le rendement du dispositif.

L'objectif de cette partie est de valider le modèle proposé et d'identifier ses limites. Le dispositif de commande permettant d'assurer le pilotage du générateur et sa continuité de fonctionnement sera présenté ainsi que les moyens d'observations temps réel offertes par l'interface numérique.

3.2.1 Modèle avec électrodes au secondaire

Les paramètres du modèle générateur - décharge précédemment introduit sont identifiés expérimentalement. D'abord, une identification des paramètres élec-

triques du transformateur seul est réalisée à l'aide de l'analyseur de signaux. Les détails de cette approche ainsi que les résultats numériques sont présentés lors de la caractérisation de l'état de référence dans la partie 3.3.1.2. L'identification des paramètres du modèle de décharge est obtenue à l'aide des relevés électriques expérimentaux du générateur en décharge. Les résultats sur une période électrique, présentés sur la Figure 3.1, montrent l'évolution temporelle de la tension primaire V_p , du courant primaire I_p , de la tension secondaire qui est l'image de la tension appliquée au gaz V_s et du courant de contre électrode I_{CE} .

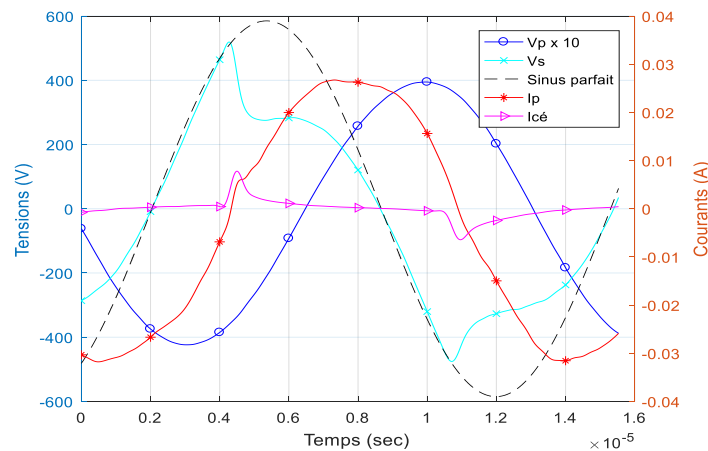


Figure 3.1. Evolution temporelle de la tension et courant primaires, tension secondaire et courant de contre-électrode en décharge dans l'air à une pression de 8 mbar (générateur en boucle ouverte)

La décharge est caractérisée par l'apparition d'un pic de courant I_{CE} d'une amplitude d'environ 8 mA, sur une durée de quelques μ s par alternance. Visiblement, son apparition se manifeste aussi par la présence d'un faible pic sur le courant primaire I_p . Ceci peut être dû à un probable rebouclage d'une partie du courant de décharge vers le primaire.

Dans le régime de décharge choisi ici, l'amortissement électrique est tel qu'il n'est plus possible d'atteindre la condition électrique $\varphi \left(\frac{I_p}{V_p} \right) = 0$. Néanmoins les conditions sont suffisantes pour permettre l'allumage et le maintien de la décharge pour un déphasage choisi $\varphi \left(\frac{I_p}{V_p} \right) \approx 55^\circ$. Cette valeur s'avère correspondre au minimum de phase électrique dans cette configuration d'essai. Ces conditions opérationnelles de décharge seront explicitées lors de l'étude du comportement électrique dans la partie 3.3.6.2.

Nous pouvons également observer sur la même figure que lorsque la tension du secondaire atteint la tension dite de claquage (estimée à 522V pour ce point de fonctionnement) pour se stabiliser temporairement ensuite à une valeur de 282V. La

constante de temps de cet événement reste inférieure à la microseconde ($\tau < 1 \mu s$), ce qui exclue une origine électromécanique à cette transition dynamique. En revanche, celle-ci s'apparente fortement au comportement d'une DBD, pour laquelle se distingue le niveau de tension d'amorçage (ou claquage) et la tension de décharge [85]–[87]. Etant donné que dans cette configuration particulière de DBD, il n'y a pas de couche diélectrique intermédiaire entre les électrodes, la différence de potentiel appliquée au gaz est totale si bien qu'il est possible de considérer que la tension gaz V_g est égale à la tension du secondaire V_s . Ainsi, la tension de claquage peut être identifiée au cours de cet essai (pour ces conditions expérimentales).

De même, la durée d'amorçage de la décharge peut se déduire de l'évolution du courant de décharge I_d . Ce courant peut se déduire approximativement à l'aide du modèle filaire, comme étant la différence entre le courant de contre-électrode I_{ce} , et le courant de déplacement I_{cg} matérialisé par la capacité gaz C_g évaluée à 3.64 pF pour une distance inter-électrodes de 5 mm . Ainsi, le courant I_{cg} identifié par (2.5), le courant de décharge expérimental I_d calculé par (2.8) et le courant de contre électrode I_{ce} mesuré sont représentés sur la Figure 3.2.

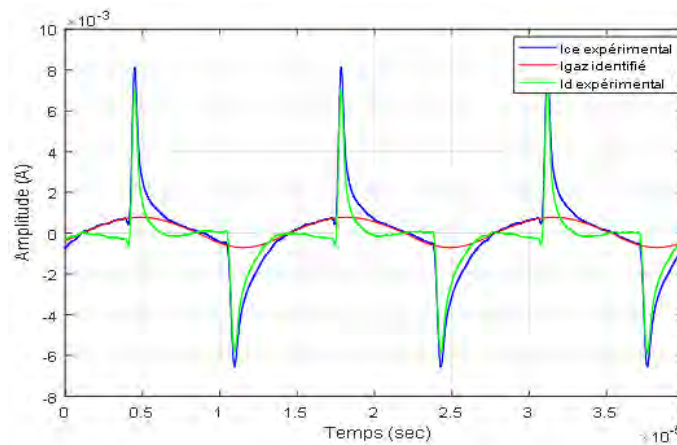


Figure 3.2. Détermination du courant de décharge I_d et du courant gaz I_g à partir du courant de contre électrode I_{ce} expérimental

L'identification des paramètres de la cellule de décharge permet d'établir le modèle et de le comparer aux résultats expérimentaux. Pour les mêmes conditions d'entrée (même niveau de tension d'alimentation et même fréquence), le courant absorbé au primaire est proche de celui obtenu expérimentalement comme le montre la Figure 3.3. De légères déformations du courant I_p expérimental sont toutefois observables, probablement imputables au comportement non-linéaire de la décharge même si celle-ci est générée en faible pression [144].

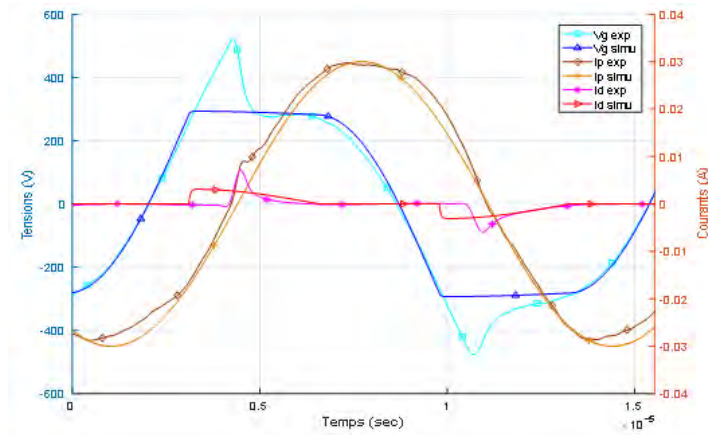


Figure 3.3. Comparaison des grandeurs électriques en décharge obtenues expérimentalement et par simulation (aux mêmes conditions que la Figure 3.1)

L'observation principale sur cette figure porte sur la comparaison des tensions V_g et des courants de décharge. Durant la phase décroissante de tension V_g qui succède au claquage, le courant I_d continue de croître, ce qui s'apparente à la transition entre une décharge luminescente subnormale et une décharge normale, Figure 2.4. Puis la tension se stabilise un temps à une valeur quasi-constante $V_{déch}$. C'est à partir de cet état que le modèle coïncide avec l'expérimental, du moins en tension, et rend compte du comportement en régime normal. Au regard de la figure, il est évident que le modèle simple ne traduit que partiellement le comportement en décharge. Ceci explique la différence de durée d'amorçage entre simulation et expérimentation. Néanmoins, le modèle reste acceptable dès lors que la tension de maintien est atteinte par V_s .

Il apparaît également une différence notable des valeurs de courant I_d entre l'alternance positive et l'alternance négative. Afin de mieux appréhender cette différence, l'évolution $I_d = f(V_g)$ est représentée sur la Figure 3.4.

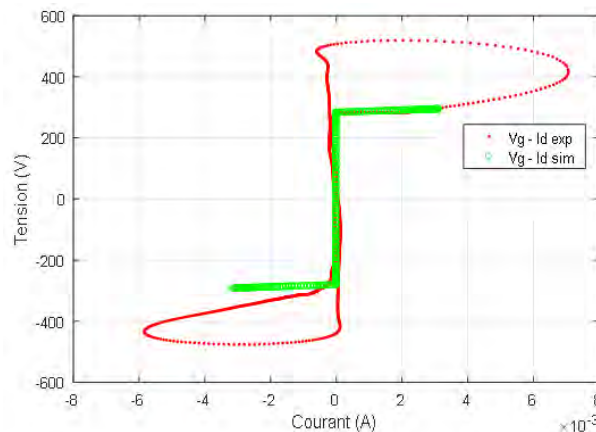


Figure 3.4. Caractéristique $I_d = f(V_g)$ de la décharge obtenue en expérience dans l'air et par simulation

Lorsque la tension appliquée au gaz atteint la tension de claquage, on observe une augmentation exponentielle du courant de décharge qui correspond, dans un premier temps, au régime de décharge sombre de Townsend. Compte tenu de cette évolution brusque du courant, la valeur exacte de la tension de claquage est délicate à définir. Ceci explique la différence entre la valeur V_{claq} calculée théoriquement de 582V et celle estimée expérimentalement à 522V (§2.2.2.1). Ce régime de décharge est souvent rencontré dans des configurations type DBD homogène, comme le montrent les travaux de Bouzidi C. [85], présentés dans la Figure 3.5.

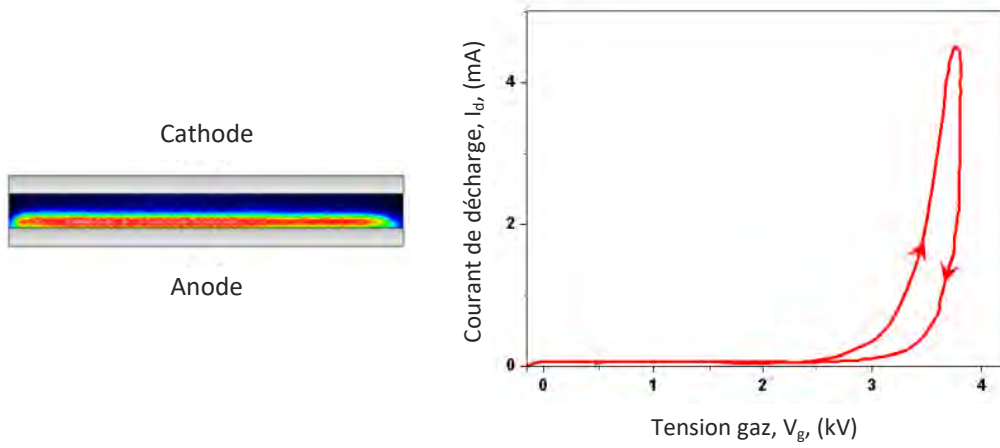


Figure 3.5. Imagerie CCD et caractéristique $I_d = f(V_g)$ d'une décharge de Townsend générée dans l'azote à pression atmosphérique en configuration DBD [85]

Comme le montre cette figure, il est important de noter que dans le cas d'un régime de Townsend, le courant de décharge suit la même évolution que la tension V_g . Tandis que sur la Figure 3.4, une continuité d'augmentation du courant peut être notée, accompagnée de la chute de la tension appliquée. Par comparaison à la caractéristique typique d'une décharge plasma, Figure 2.4, cette partie correspond à la phase de transition entre une décharge luminescente subnormale et une décharge luminescente normale. Une fois arrivée à la valeur $V_{déch}$, la tension gaz reste quasi-constante. C'est cette partie de la caractéristique qui peut être représentée par le modèle. D'un point de vue régime de décharge, le comportement électrique de cette décharge peut être donc attribué à celui d'un début d'une décharge luminescente normale, en référence à la caractéristique tension-courant d'une DBD.

La différence apparaît très clairement sur la Figure 3.4 entre l'alternance positive et négative. En effet, pour un même niveau de tension, le courant de décharge est plus important à l'alternance positive qu'à l'alternance négative. Cette différence est causée par la différence de permittivité des deux surfaces délimitant la décharge ainsi que la différence de géométrie entre l'extrémité du transformateur et la contre électrode cuivre. Les travaux menés par Martin T. [64] s'appuyant sur des mesures électriques et l'imagerie CCD montrent une différence de localisation de la

décharge dans le temps. L'alternance de polarité accorde alternativement le rôle d'anode et de cathode respectivement au transformateur puis à la contre électrode. Durant l'alternance positive la contre électrode de cuivre prend le rôle de cathode et collecte des ions positifs. Sa grande surface et ses propriétés de conduction conduisent à un coefficient de seconde émission γ non négligeable. À l'inverse, durant l'alternance négative, l'ionisation devient maximale aux arêtes du transformateur où le potentiel est négatif et le champ électrique intense. Il est cependant clair que le modèle simple ne peut pas rendre compte de cette asymétrie.

Le modèle approché de la décharge permet d'évaluer l'énergie transmise à la décharge, la puissance et le rendement du dispositif. Les valeurs obtenues par l'expérience et le modèle, sont énumérées dans le Tableau 3.1. L'énergie envoyée durant une période est déterminée à partir de l'expression (3.1). La différence entre les valeurs déduites des relevés expérimentaux et du modèle est essentiellement due au temps de décharge surévaluée par le modèle.

$$W_T = \int_0^T V_g(t) I_d(t) dt \quad (3.1)$$

De la même, une estimation de la puissance moyenne transmise à la décharge est déduite suivant (2.9). Celle-ci dépend donc de quatre paramètres que sont la fréquence d'alimentation, le temps de décharge, l'amplitude du courant de décharge et la tension gaz. En plus de la différence induite par l'erreur de durée de décharge, l'asymétrie des alternances positives et négatives participent également à accroître cette erreur d'évaluation de puissance.

Tableau 3.1. Energie, puissance de décharge et rendement du dispositif dans une configuration avec électrode

<i>Paramètre</i>	<i>Expérience</i>	<i>Modèle numérique</i>
$W_T [\mu]$	3.57	7.6
$P_d [mW]$	230	306
$P_a [mW]$	397	360
$\eta [\%]$	57	85

En outre, connaissant la puissance absorbée par le transformateur dans les deux cas²⁵, il est possible d'évaluer le rendement du dispositif en décharge selon (3.2).

²⁵ Les puissances absorbées sont déterminées pour une même tension d'alimentation (40V), la puissance absorbée expérimentale est de 397 mW et dans le modèle 360 mW.

$$\eta = \frac{P_d}{P_a} \quad (3.2)$$

En conclusion de cette première partie, compte tenu de la phase de transition entre décharge luminescente subnormale et décharge luminescente normale, il est délicat de reproduire le même comportement sur un modèle filaire élémentaire tel que celui choisi. Toutefois, il reste tout de même possible d'obtenir à travers le modèle des valeurs qualitatives qui traduisent convenablement le comportement en régime établi.

3.2.2 Modèle sans électrodes au secondaire

À présent que les paramètres du modèle de décharge sont identifiés (C_g et $V_{déch}$), le dispositif est placé dans sa configuration opérationnelle c'est-à-dire avec suppression de l'électrode du secondaire.

La volonté de supprimer l'électrode secondaire du transformateur est motivée et justifiée par plusieurs avantages discutés dans ce rapport. Si cette suppression entraîne bien un effet notable sur la nature de la décharge, il apparaît également nécessaire de vérifier s'il elle modifie également le comportement électrique du transformateur lui-même.

Une identification préalable de la capacité au secondaire C_{d2} avant suppression de l'électrode est obtenue à l'aide de l'analyseur d'impédance. Cette mesure donne une valeur évaluée à $C_{d2} = 4 \text{ pF}$ soit une impédance diélectrique à la fréquence d'alimentation d'environ $|Z_{cd2}| = 486 \text{ k}\Omega$.

Des mesures sont également entreprises au primaire du transformateur de sorte à évaluer l'incidence de la suppression de l'électrode à partir de l'évaluation de la capacité C_1 de la branche résonnante de la Figure 2.17. Cette valeur de capacité tient compte de la présence de C_{d2} suivant la relation :

$$C_1 = \frac{C_m C_{d2} \varphi^2}{C_m + C_{d2} \varphi^2} \cong 25 \text{ pF} \quad (3.3)$$

Cette évaluation obtenue dans les configurations avec et sans électrode au secondaire donne respectivement $C_{1_{ace}} = 25 \text{ pF}$ et $C_{1_{sse}} = 29 \text{ pF}$.

Compte tenu de la très faible différence de valeur entre ces deux relevés et de l'imprécision intrinsèque à la méthode de mesure, il est possible d'admettre que la suppression de l'électrode n'entraîne pas de modification majeure sur le modèle électrique du transformateur. De plus, compte tenu de sa faible valeur, le modèle électrique du transformateur peut admettre la suppression de C_{d2} sans incidence notable.

Suivant l'hypothèse admise que la capacité C_g et la tension $V_{déch}$ du régime établi²⁶ restent inchangées pour les mêmes conditions d'essais (pression gaz et distance transformateur/contre-électrode), la démarche suivante consiste à évaluer la puissance de décharge en s'appuyant sur le modèle préalablement établi.

Une première vérification consiste à comparer les grandeurs électriques primaires V_p , I_p et le courant de contre-électrode I_{CE} dans les deux configurations avec et sans électrodes au secondaire. Les relevés dans les deux configurations sont superposés sur la Figure 3.6 pour la même tension d'alimentation et la même fréquence d'alimentation.

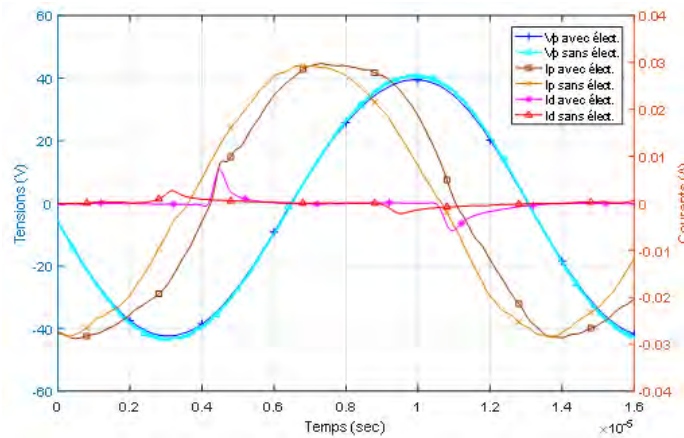


Figure 3.6. Relevés expérimentaux des grandeurs V_p , I_p et I_d avant et après suppression de l'électrode et la mesure au secondaire

Il apparaît visiblement que les tensions sont parfaitement identiques tandis que les courants présentent une amplitude et un déphasage différents. La suppression de l'électrode et de la sonde de tension (qui permettait la mesure de V_s) modifient sensiblement l'impédance électrique du secondaire. Il peut également être considéré que l'élimination de l'électrode diminue faiblement la masse en vibration. Ces changements affectent légèrement la fréquence de résonance du transformateur et finalement son point de fonctionnement, rendu manifeste par le déphasage observé. Il en résulte donc qu'à fréquence identique de l'essai précédent, la tension secondaire est plus faible et par conséquent le pic de courant plus faible. Ajoutons que ce déphasage $\varphi \left(\frac{I_p}{V_p} \right)$ témoigne d'une différence de puissance absorbée par le transformateur.

Fort de ce constat, la fréquence d'alimentation est ajustée afin de se placer au point de fonctionnement à phase identique du cas précédent. Les grandeurs élec-

²⁶ Plusieurs essais expérimentaux ont permis de confirmer que quel que soit la tension secondaire appliquée, la tension $V_{déch}$ (régime établi) reste inchangée pour un même point de fonctionnement en décharge, c'est-à-dire, un même produit *pression* \times *distance*.

triques expérimentales et simulées dans cette nouvelle configuration sont représentées sur la Figure 3.7.

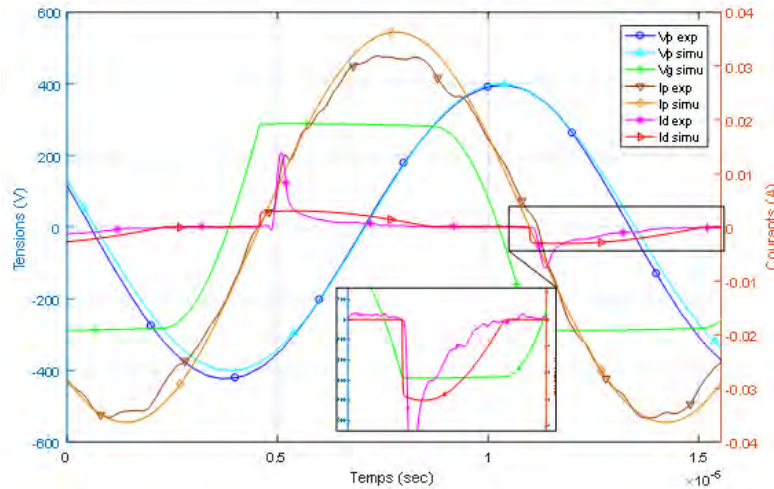


Figure 3.7. Comparaison des grandeurs électriques du générateur plasma sans électrodes obtenues expérimentalement et par simulation

Le nouveau point de fonctionnement est obtenu à une fréquence légèrement supérieure à celle du cas précédent ($f = 78500 \text{ Hz}$, soit $\Delta f = +2 \text{ kHz}$). Une augmentation du courant de décharge expérimental est observable. Elle s'accompagne également de perturbations harmoniques plus prononcées visibles sur le courant primaire. L'ensemble de ces observations montre qu'a priori la puissance de décharge dans cette configuration est plus élevée que celle avec électrode.

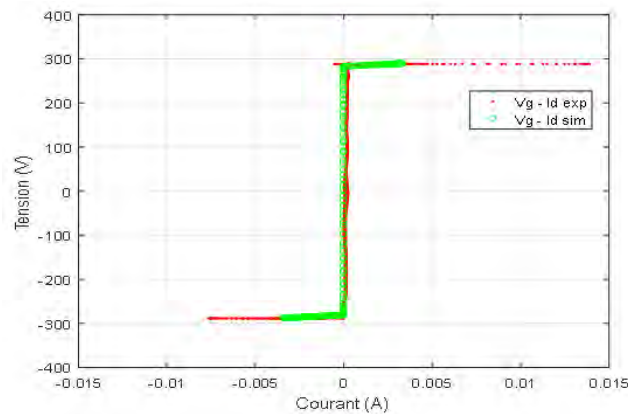


Figure 3.8. Caractéristique $I_d = f(V_g)$ de la décharge obtenue en expérience et par simulation dans une configuration sans électrode secondaire

En outre, grâce à l'identification de la valeur de tension V_g , il est possible de tracer la caractéristique de décharge simulée et expérimentale. Evidemment, cette dernière reste une approximation du fait que le modèle ne reproduit que partiellement le comportement transitoire de la décharge. En revanche, comme le montre la Fi-

gure 3.7, l'instant d'extinction de la décharge expérimentale correspond à celui du cas simulé. Ainsi, la caractéristique $I_d = f(V_g)$ de la décharge est représentée sur la Figure 3.8.

Cette figure montre à nouveau une dissymétrie du courant entre l'alternance positive et négative du courant de décharge expérimental bien plus prononcée que dans la configuration précédente. En effet, en l'absence de l'électrode secondaire, le générateur présente une surface diélectrique à nu, offrant une très forte permittivité ainsi qu'un état de surface différent. Par conséquent la surface du matériau se charge lentement durant une alternance, contrairement à la contre-électrode en cuivre sur la deuxième. Il en résulte que les densités volumiques de charge en début de la prochaine alternance soient plus importantes et conduisent à une décharge plus intense sur une demi-période que sur l'autre.

Enfin, en ayant une approximation de la tension V_g et une évaluation du courant I_d , il est à nouveau possible d'en déduire l'énergie, la puissance moyenne transmise et le rendement du générateur, dont les valeurs sont énumérées dans le Tableau 3.2. L'écart entre les deux valeurs de l'énergie de décharge s'explique par l'imprécision du modèle de décharges, impulsional en pratique et *quasi-homogène* dans le cas simulé, observés sur les courants I_d .

Tableau 3.2. Energie, puissance de décharge et rendement du générateur dans une configuration sans électrode

<i>Paramètre</i>	<i>Expérience</i>	<i>Modèle numérique</i>
$W_T [\mu]$	8.14	32
$P_d [mW]$	276	400
$P_a [mW]$	417	446
$\eta [\%]$	66	89

Les résultats de ce tableau témoignent donc d'une sensible amélioration dans le fonctionnement du générateur sans électrode qui se traduit par un rendement plus important. Même si cet effet est probablement essentiellement imputable à la suppression de la sonde de tension, la suppression de l'électrode permet d'obtenir un courant de décharge plus intense grâce à la forte permittivité du matériau.

Cela dit, les puissances mises en jeu dans les deux cas exploités restent relativement faibles en comparaison de la valeur de puissance nominale de l'ordre de 6 W indiquée par le constructeur. Rappelons toutefois que cette puissance optimale est définie pour une charge purement résistive, dont la valeur s'approche de la valeur optimale définie par la relation (3.4) [149].

$$P_s = \frac{V_p^2}{R} \frac{cQ/Q_m}{\left[1 - c \left(\frac{\omega^2}{\omega_s^2} - 1 + \frac{Q}{Q_m}\right)\right]^2 + \left[\frac{c}{Q_m} \frac{\omega}{\omega_s} + cQ \left(\frac{\omega}{\omega_s} - \frac{\omega_s}{\omega}\right)\right]^2} \quad (3.4)$$

avec : Q le facteur de qualité électrique, Q_m le facteur de qualité mécanique, ω_s la pulsation de résonance série (cas du secondaire court-circuité) et $c = \frac{\varphi^2 C_{d2}}{C}$ le rapport des capacités qui caractérise la fraction d'énergie mécanique convertible en énergie électrique au secondaire.

Evidemment, dans le cas d'un usage comme générateur de décharge plasma, la puissance de décharge ne peut pas être imposée aisément en raison de la dépendance à la tension secondaire et aux conditions d'essais. En outre la décharge plasma ne s'apparente pas à un comportement parfaitement résistif de par son comportement non-linéaire. Toutefois, dans le but de maîtriser plus aisément le générateur en condition de décharge, d'ajouter des grandeurs observables et de maintenir son point de fonctionnement en dépit des dérives en température, un asservissement est mis en œuvre. Ainsi, dans la partie suivante sont présentées les améliorations apportées au dispositif de commande.

3.2.3 Validation et exploitation du dispositif asservi

La structure de la commande est détaillée au chapitre précédent. Afin de vérifier la dynamique de la stratégie de commande proposée, l'asservissement de phase est testé suivant la réponse indicielle à une variation de la référence de phase d'un angle de 0.5 rad à 0 rad, puis de nouveau à 0.5 rad pendant 1 seconde. Le transformateur utilisé pour cette expérience est le TP monocouche opérant sur une charge résistive de 15 k Ω . La Figure 3.9 (a) illustre l'évolution de la tension et courant primaires observés à l'oscilloscope. Celle-ci montre que le transformateur est bien à la résonance électrique lorsque la phase de référence envoyée est nulle (figure à droite à $t = 0.5$ sec). Une observation plus précise est donnée sur la Figure 3.9 (b) témoignant de l'évolution de la fréquence de fonctionnement et de la phase grâce à l'acquisition sur le FPGA de contrôle. Ces relevés montrent un temps de réponse en boucle fermée d'environ 2 ms, avec une précision de ± 0.01 rad sur la phase asservie.

Cet asservissement numérique interfacé sur Matlab® via une liaison Jtag avec le FPGA offre donc des moyens d'observations supplémentaires pour étudier le dispositif en condition de décharge.

Comme introduit dans le §1.5.1.1, une dérive de phase du dispositif en boucle ouverte témoigne d'une variation du comportement électromécanique du transformateur suite à l'évolution des conditions opératoires à savoir : température, pression, etc. Si bien qu'en boucle fermée, à température stable et à consigne de

phase constante, toute évolution de la valeur de fréquence traduira une évolution de l'impédance équivalente de la décharge.

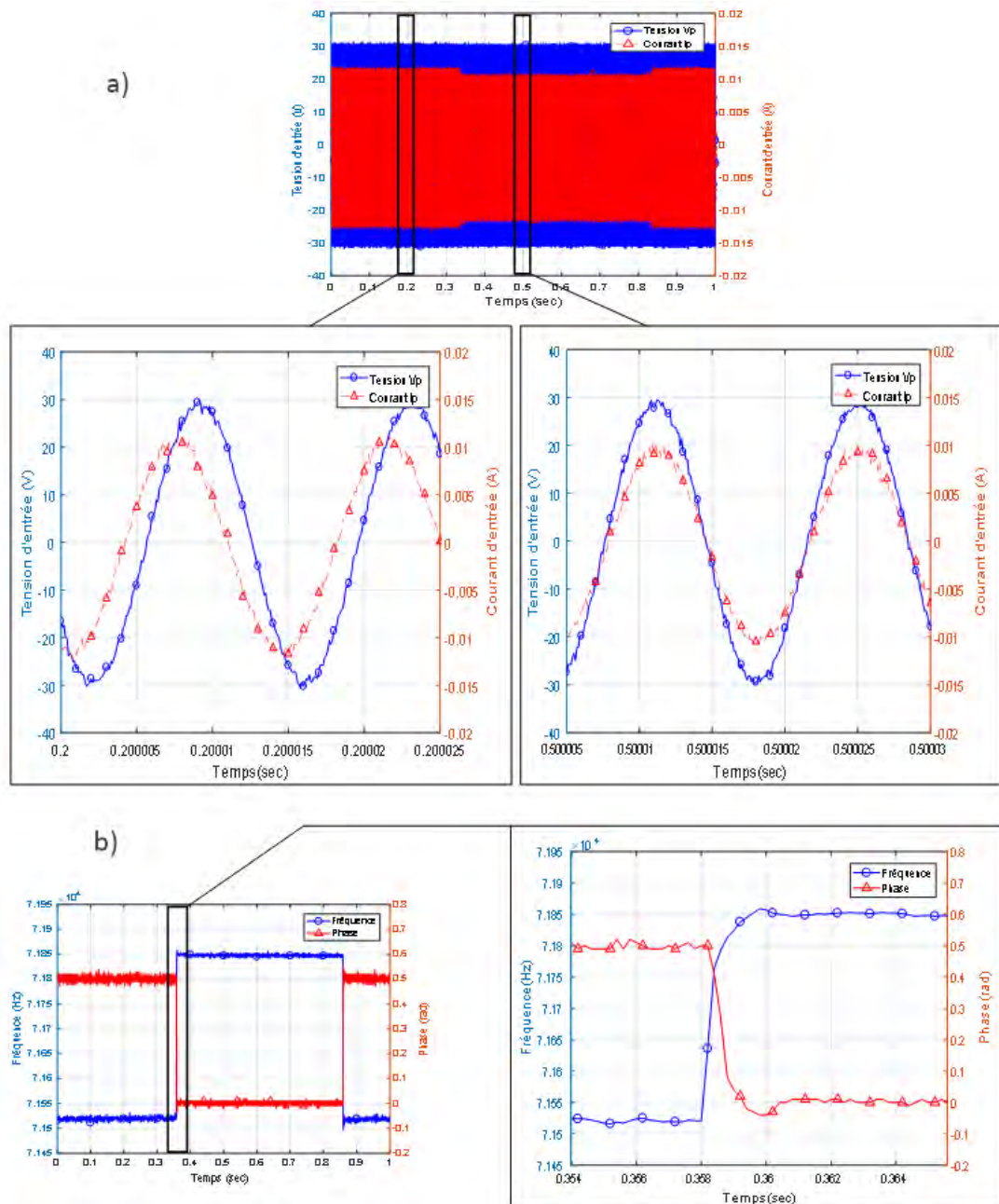


Figure 3.9. Observation de la réponse du système par relevés à l'oscilloscope (a) et par l'acquisition sur le FPGA (b)

Le choix d'un point de fonctionnement (choix de la valeur de consigne de phase) s'appuie préalablement sur l'acquisition de la réponse de phase en fonction de la fréquence d'alimentation. Le dispositif de pilotage permet d'effectuer ce balayage en fréquence, donnant ainsi accès au choix du point de fonctionnement en phase ainsi qu'à la décision des valeurs butées de la plage de fréquence du NCO.

L'évolution de la réponse de phase $\varphi \left(\frac{I_p}{V_p} \right)$ représentée sur la Figure 3.10 correspond au cas d'une configuration de décharge homogène en faible pression (~ 20 mbar) et faible tension d'alimentation (~ 10 V). Cette réponse en fréquence obtenue autour de la résonance affiche très clairement une allure non linéaire, induite à la fois par les non-linéarités du transformateur à vide (faiblement amorti) et par l'apparition de la décharge plasma, différente suivant la fréquence d'alimentation. Ce profil de phase sera différent pour chaque configuration (paramètres pression, distance, gaz, etc.) traduisant une conductance variable de la décharge et démontre le fort couplage existant entre le comportement électrique du transformateur et la nature de la décharge au secondaire.

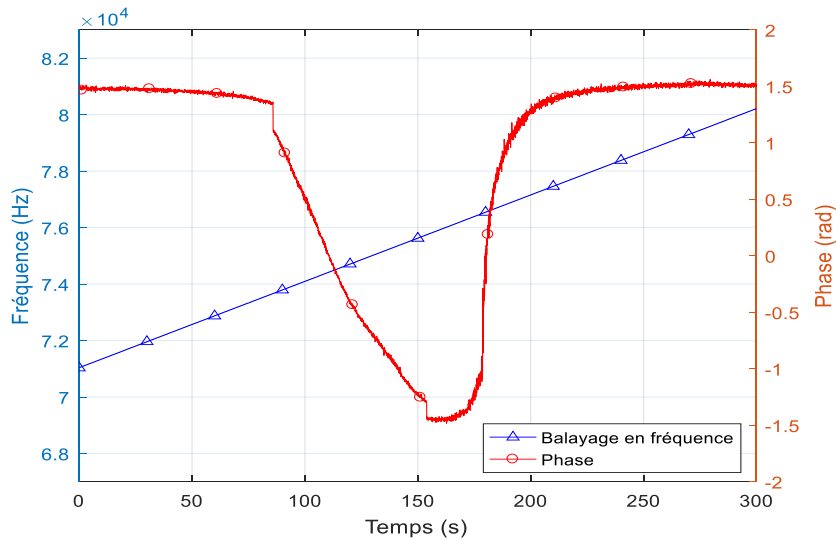


Figure 3.10. Réponse de phase du générateur en boucle ouverte en condition de décharge suivant un balayage en fréquence

Une fois le point de résonance électrique identifié donnant lieu au régime de décharge attendu, la phase est alors asservie, les butées de fréquence définies et l'évolution temporelle lente de la fréquence d'alimentation est relevée. Cette dernière constitue un indicateur représentatif de l'évolution du point de fonctionnement du générateur en décharge et sera exploitée lors de l'étude du comportement électrique dans la partie 3.3.6.2.

3.3 Effets de la décharge sur le générateur

Dans cette partie les propriétés physiques du générateur plasma et leurs évolutions sont présentées. Dans un premier temps, la comparaison des propriétés physiques avant et après décharges est abordée en s'appuyant sur les caractérisations électriques faibles signaux et les analyses du matériau (DRX, MEB, EPMA principalement). Ensuite, l'évolution du comportement du générateur est étudiée pendant son fonctionnement prolongé, au travers d'observations thermiques et électriques.

3.3.1 Validation du protocole expérimental

Dans le cadre de ces travaux, les transformateurs piézoélectriques utilisés sont des produits commerciaux. Leur structure cristalline et leur composition nous est donc méconnues, de même que leur qualité de répétabilité. Pour cette raison, il apparaît judicieux d'établir un état de référence fiable, à variabilité expérimentale identifiée. De ce fait, plusieurs essais sont entrepris pour l'ensemble des caractérisations, en affectant une paire d'échantillons pour chaque analyse. Pour donner un aperçu sur l'ensemble de l'étude le Tableau 3.3 énumère la liste des échantillons analysés et leurs objectifs correspondants.

Tableau 3.3. Liste des échantillons analysés

<i>Echantillon</i>	<i>Description</i>	<i>Objectif</i>	<i>Carac.</i>
<i>PZT1538</i>	Poli, électrode du secondaire extraite	État de référence	
<i>PZT1528</i> <i>PZT1531</i>	Non poli	Reproductibilité déch. continue, effet de l'électrodage	
<i>PZT1524</i> <i>PZT1530</i>	Non poli	Reproductibilité déch. discontinue, effet du polissage	Électriques, DRX, Raman, EPMA, MEB, AFM, XPS
<i>PZT1535</i>	Poli, électrode du secondaire extraite	Décharge continue	
<i>PZT1536</i>	Poli, électrode du secondaire extraite	Décharge discontinue	
<i>PZT1537</i>	Poli (électrode maintenues)	Vibration	
<i>PZT1541</i>	Poli, électrode du secondaire extraite	Décharge prolongée	

Face au mode de fonctionnement particulier des générateurs qui positionne la décharge directement à la surface du secondaire et au caractère invasif de certaines caractérisations employées, l'état de surface constitue un paramètre clé pour mieux appréhender les effets dus à la décharge. À ce titre, la partie qui suit présente les

premières observations, qui ont permis d'élaborer une procédure de préparation de surface avant les manipulations.

3.3.1.1 Préparation de la surface

Polissage

Comme nous l'avons mentionné lors du développement de la procédure expérimentale, le fait que le matériau soit un massif rugueux (rugosité efficace S_q estimée à $0.74 \mu\text{m}$) complique l'exploitation des résultats des analyses. De plus, la rugosité peut masquer les modifications qui se produisent en extrême surface. De ce fait un polissage de surface au papier abrasif SiC jusqu'au grade 4000 est envisagé. Ce qui suit vise à présenter les bénéfices de ce polissage sur la qualité des résultats d'analyse tout en vérifiant son impact éventuel sur les caractéristiques du matériau.

Influence sur la rugosité

Comme le montrent les images de topographie de la Figure 3.11, obtenues par microscopie AFM, un polissage au papier abrasif jusqu'au grade 4000 a permis une réduction par un facteur de 10 de la rugosité efficace S_q du matériau.

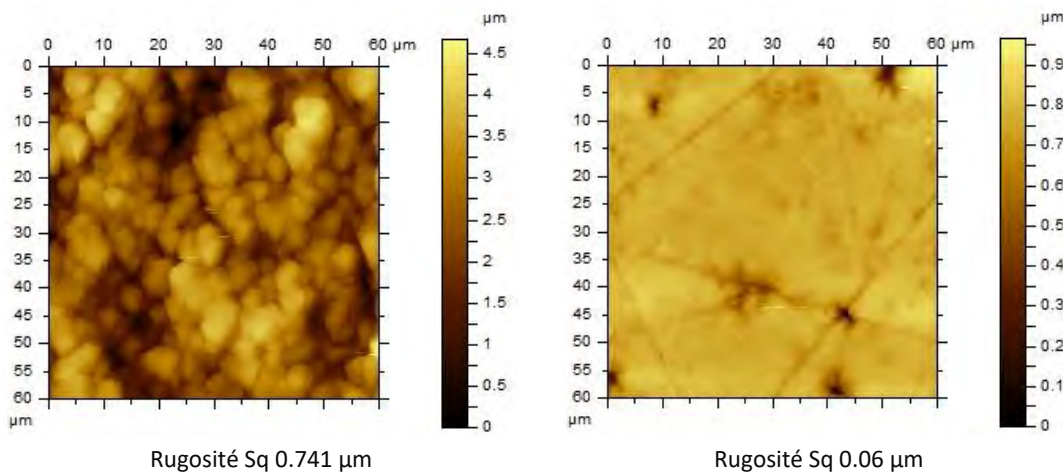


Figure 3.11. Topographie de la surface du secondaire avant (gauche) et après (droite) polissage

Influence sur la dispersion des données expérimentales

L'effet de la rugosité de surface est observable notamment sur la dispersion des données lors de la caractérisation de la composition chimique par microsonde EP-MA. Cette dispersion est principalement due à l'interaction entre les électrons incidents et la morphologie *accidentée* de la surface à l'état initial. Il en résulte que l'émission X renvoyée comporte un taux important de valeurs aberrantes, qui varie également avec la nature de l'élément [150]. La Figure 3.12 montre la concentration

massique des éléments chimiques de la composition $\text{Pb}(\text{Zr-Ti})\text{O}_3$ avant le polissage du matériau.

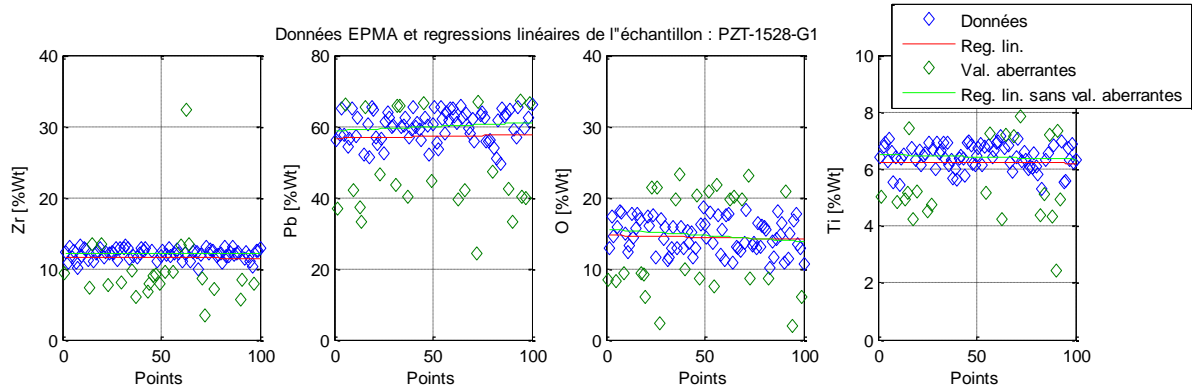


Figure 3.12. Composition chimique au point G1 au secondaire de l'échantillon PZT1528 avant traitement

Cette problématique étant souvent rencontrée lors des essais expérimentaux en sciences des matériaux, des analyses statistiques sont généralement employées pour le traitement des données. Une des méthodes courantes consiste à utiliser le test de Dixon. Cette approche permet de justifier l'élimination des valeurs aberrantes avec un risque d'erreurs préalablement choisi. Les données sont d'abord triées dans un ordre croissant (x_1, x_2, \dots, x_n) et la condition (3.5) du test identifie la (ou les) valeur aberrante aux extrémités de la distribution [151].

$$R_{obs_1} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} ; \text{ avec } x_1 \text{ la valeur suspectée pour } n > 10$$

$$R_{obs_n} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} ; \text{ avec } x_n \text{ la valeur suspectée pour } n > 10$$
(3.5)

La valeur observée R_{obs} est ensuite comparée à une valeur critique notée $r_{1-\alpha}$, qui dépend du seuil de risque choisi au préalable ($\alpha = 0.05$). Si $R_{obs} > r_{1-\alpha}$, la valeur suspectée est rejetée.

Une fois les valeurs aberrantes identifiées, l'écart type σ de la répartition est calculé selon (3.6) et des régressions linéaires (par interpolation polynômiale) sont effectuées sous Matlab, comme le montre la Figure 3.12.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$
(3.6)

Bien que cette méthode permette de caractériser chaque échantillon sans nécessité d'intervention sur l'état de surface, le polissage permet de réduire très significativement les valeurs aberrantes. Une rugosité plus faible limite la perte d'électrons incidents dans les cavités. Elle permet une meilleure réflexion des rayons caractéris-

tiques X par l'échantillon et évite donc l'absorption des rayons X émis, comme le montre la Figure 3.13. La distribution des valeurs expérimentales qui en résulte est donc resserrée mais reste centrée sur une moyenne comparable à celle obtenue sur un échantillon non poli.

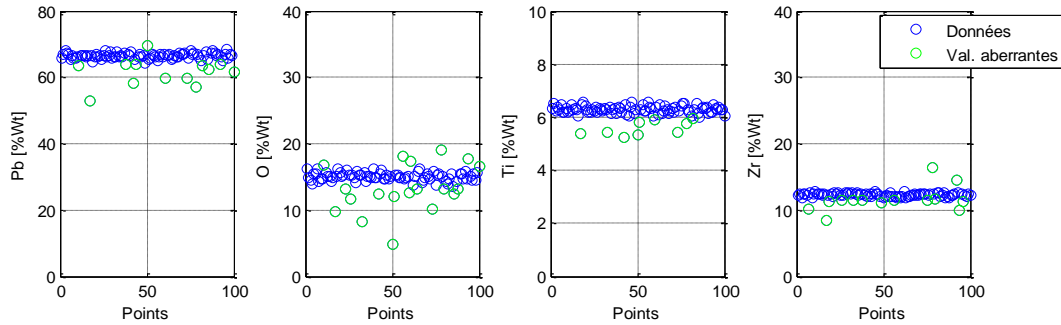


Figure 3.13. Composition chimique au point G1 (Figure 2.22) au secondaire de l'échantillon PZT1535 après polissage

Influence sur la structure cristalline

Une comparaison des diffractogrammes avant et après polissage sur la Figure 3.14 montre une modification de l'orientation de la structure cristalline pérovskite tétragonale, quelle que soit la configuration de mesure : la raie correspondant à la famille de plan (200) s'atténue au profit de la raie (002) après polissage. Cette inversion est exaltée en mode incidence rasante et confirme le fait qu'il s'agit d'une modification en surface du matériau induite par le polissage. L'intervalle en 2θ représenté sur la figure correspond au domaine angulaire d'intérêt pour la suite de l'étude, mais il a été vérifié que cette observation se retrouve pour les familles de plan de même orientation, notamment la (100) et (001).

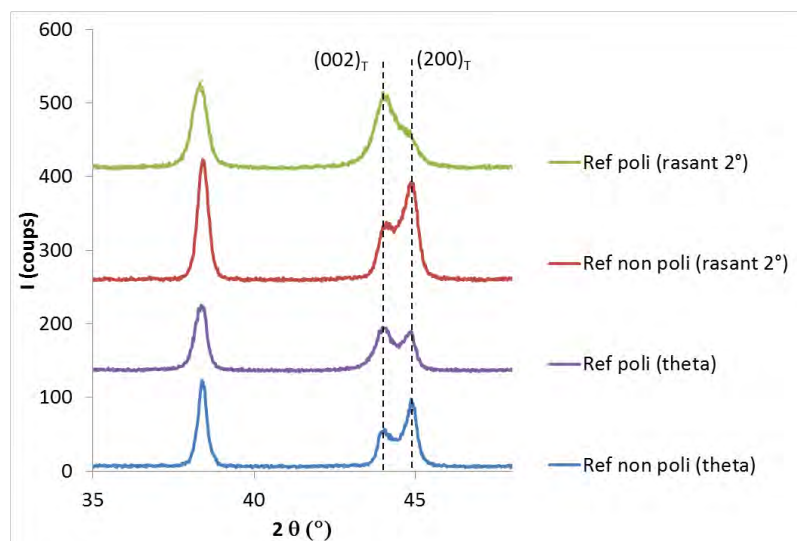


Figure 3.14. Comparaison des diffractogrammes entre un échantillon brut de référence (ref) non poli et poli, en configuration thêta-thêta et en incidence rasante 2°

Influence sur les propriétés électriques

Une évolution sensible des propriétés électriques a été observée lors de la caractérisation globale de l'échantillon. Elle se traduit par une augmentation de la fréquence de résonance par rapport à celle avant polissage, comme montré sur la Figure 3.15. Ceci est probablement dû à la suppression de l'électrode du secondaire, compte tenu de la très faible impédance de sortie du transformateur qui le rend très sensible aux variations des conditions au secondaire.

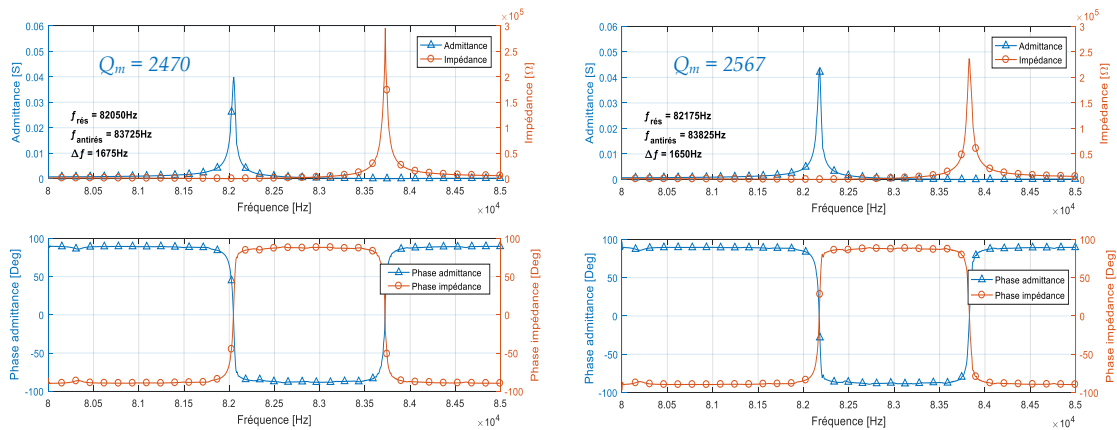


Figure 3.15. Propriétés électriques d'un échantillon avant (gauche) et après (droite) polissage

De plus, le polissage de la surface du secondaire a également affecté la distribution du potentiel électrique de surface par rapport à l'état initial, comme le montre la Figure 3.16. Une augmentation moyenne de 10% du potentiel est à noter.

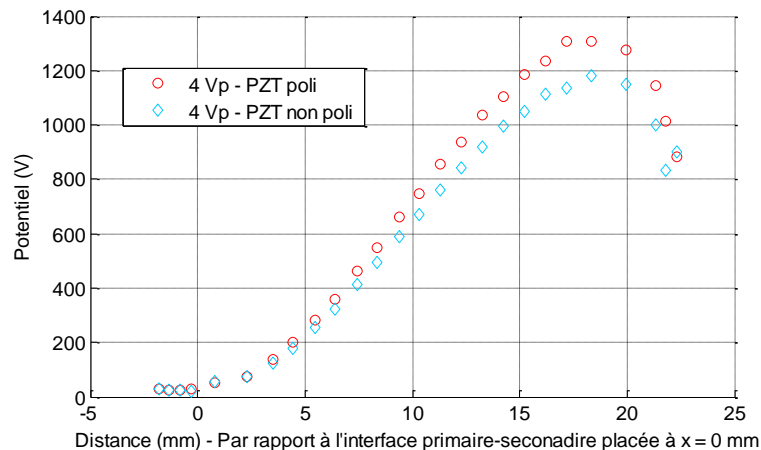


Figure 3.16. Évolution du potentiel à la surface avant et après polissage

Suppression de l'électrode en Argent

Dans cette partie, les modifications pouvant apparaître à la surface d'un échantillon en présence de l'électrode en argent, suite à la génération d'une décharge

plasma sont investiguées. Les premières caractérisations de la structure cristalline du matériau ont été effectuées sur les échantillons non polis. La Figure 3.17 montre les diffractogrammes obtenus en mode 2θ au point G2²⁷ de la surface avant et après un fonctionnement en décharge. Celle-ci a été générée de manière continue sur 24h. Le mode vibratoire et les conditions de décharge choisis impliquent une décharge visiblement intense à l'extrémité du secondaire comme l'illustre la Figure 2.22.

Une comparaison par rapport aux fiches JCPDS a permis d'observer une importante apparition de l'argent suite à la décharge en position G2 pourtant distante du siège de la décharge. Ceci se traduit par une apparition des raies caractéristiques de la structure cristalline cubique faces centrées de l'argent : (111), (200), (202) et (311).

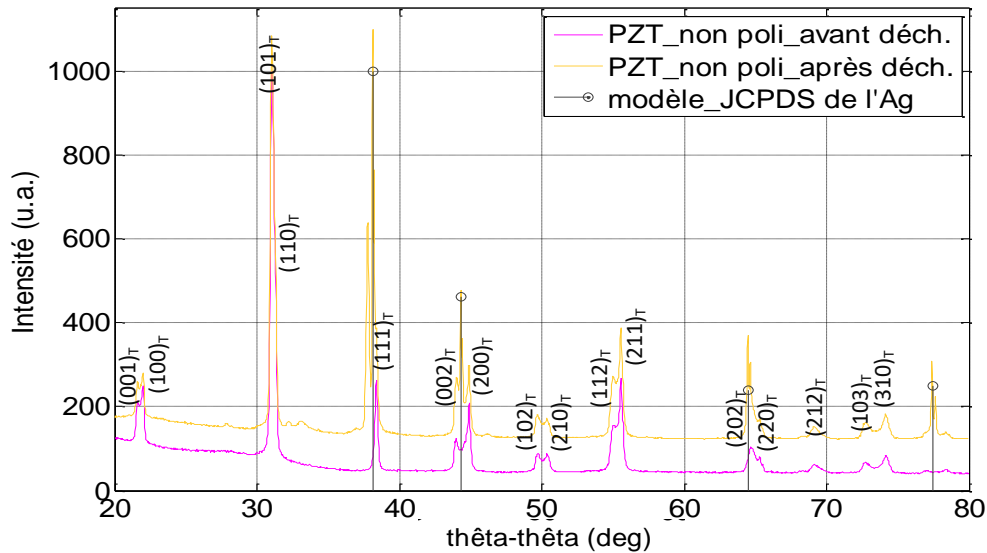


Figure 3.17. Apparition de l'argent dans la structure cristalline du matériau après décharge plasma sur un échantillon non poli

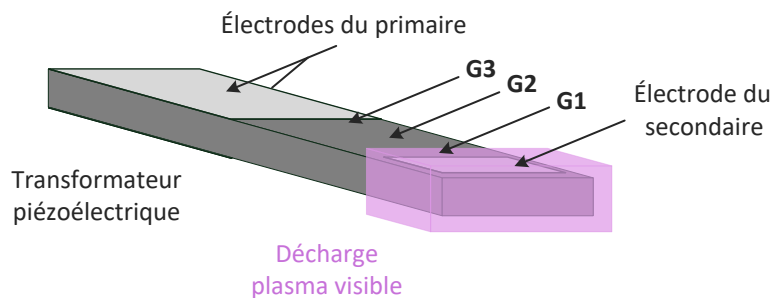


Figure 3.18. Position de la décharge visible et les différents points de caractérisation

²⁷ Le point G2 est localisé à la moitié du secondaire du transformateur illustré Figure 3.18.

Pour consolider ces observations, des imageries de la microstructure sont effectuées par MEB. La présence de l'argent au point G2 de la surface est confirmée sur la Figure 3.19, ainsi qu'en G1 et G3 mais en quantités plus faibles. Les spectres dispersifs de l'analyse EDX correspondant sont également représentés sur la même figure. La présence de l'Ag se traduit par des traces blanches sur l'image MEB et par l'apparition de la raie caractéristique de désexcitation de l'argent sur le spectre EDX.

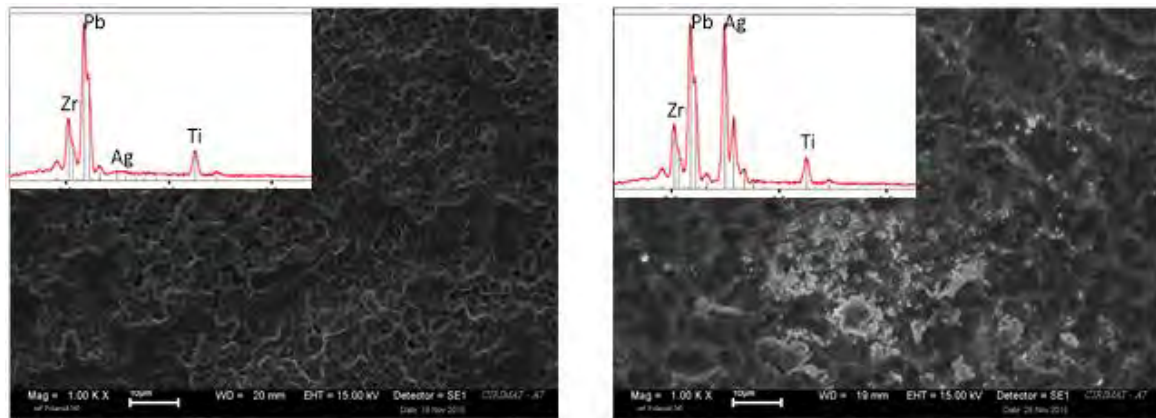


Figure 3.19. Présence de traces d'Ag après décharge plasma (droite) par rapport à l'état initial (gauche) observées par MEB

Suite à ces observations, la quantité d'argent déposée est quantifiée par microsonde EPMA. Une concentration relativement importante en argent est de nouveau confirmée, particulièrement au milieu du secondaire où elle atteint les 14~15% en masse. Les résultats issus de l'analyse EPMA après décharge sont représentés sur la Figure 3.20.

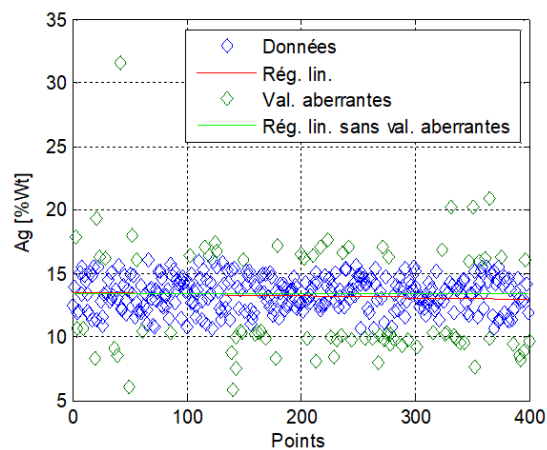


Figure 3.20. Présence de l'argent au point G2 soulignée par EPMA après décharge plasma

Il devient légitime à ce stade de dire que lors d'un fonctionnement en générateur plasma, la présence de l'électrode du secondaire peut être contraignante au

bon fonctionnement du dispositif. En effet, d'une part la pulvérisation de l'Ag peut être préjudiciable dans le cas de certaines applications (décontamination, traitement de surface) et d'autre part un dépôt excessif sur le secondaire conduisant à affecter la distribution du potentiel électrique de surface. La raison pour laquelle cette électrode est mise en cause et non celle du primaire vient du fait que toute trace d'argent devient beaucoup plus faible après polissage du secondaire.

Ainsi, l'ensemble des observations et préparatifs précédemment introduits nous conduisent à identifier un état de référence, lequel est considéré ensuite comme base de comparaison entre l'état initial des échantillons et leurs devenir après un temps de fonctionnement. Selon l'information à mettre en évidence, un polissage de surface sera ou non mis en œuvre. Cependant, en raison de la modification de surface induite, la comparaison avant et après mise sous contrainte (décharge plasma, vibration hors décharge ou traitement thermique) sera réalisée sur des échantillons qui auront subi la même préparation de surface en termes de polissage.

3.3.1.2 État de référence

Sur la base des observations précédentes, la majorité des échantillons destinés à subir les effets d'une décharge sont polis au secondaire. La caractérisation globale de l'état de référence permet de donner une information sur les propriétés électriques du dispositif. Le tracé de l'admittance vue du primaire (à secondaire ouvert) autour de la résonance dans le 2^{ème} mode vibratoire longitudinal λ est donné sur la Figure 3.21. Les fréquences de résonance $f_{rés}$ et d'antirésonance $f_{antirés}$ électriques sont identifiables respectivement par le maximum et le minimum de l'admittance (ou l'inverse pour l'impédance), ainsi que par une phase nulle ($\varphi = 0^\circ$).

Bien que la méthode d'identification comporte des hypothèses simplificatrices, la comparaison qualitative de cette caractéristique par rapport à la littérature semble satisfaisante. Les paramètres électriques du schéma équivalent issus de l'identification expérimentale sont comparés avec ceux fournis par le fabricant Steiner & Martins²⁸ sur le Tableau 3.4.

²⁸ La référence du fabricant de l'échantillon en question est SMSTF74P6S8. La méthode d'identification du fabricant reste inconnue.

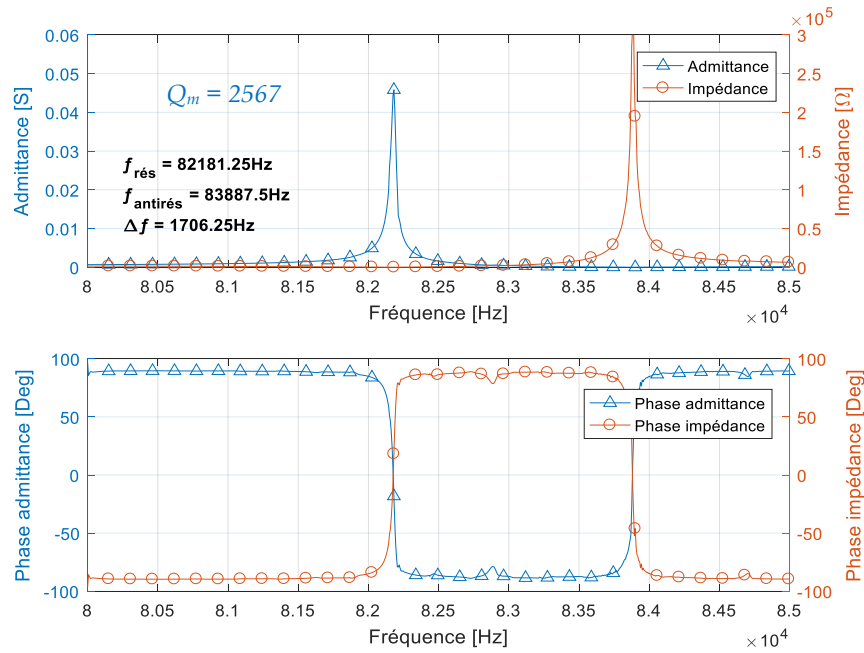
Figure 3.21. Admittance et impédance vues du primaire (Etat de référence avec $R_{ch} \rightarrow \infty$)

Tableau 3.4. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit obtenus par identification expérimentale

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur identifiée</i>	<i>Valeur fabricant</i>
R [Ω]	20	55
L [mH]	126	130
C [pF]	29	30
C_{d1} [pF]	728	727
Q_m	2567	1200
f_r [Hz]	82181.25	74000
$f_{antirés}$ [Hz]	83887.5	-

D'après le Tableau 3.4, les paramètres identifiés sont globalement conformes aux indications du fabricant. A souligner toutefois la différence sur la valeur de fréquence, qui pour le fabricant correspond à la fréquence optimale pour le point de fonctionnement nominale du transformateur tandis qu'il s'agit de la fréquence de résonance à vide dans notre cas. Néanmoins l'ordre de grandeur est cohérent.

À noter par ailleurs la différence entre les résistances R , quantité représentative des pertes par frottement au sein du transformateur. Sa diminution est probablement due au processus de préparation.

Afin de mieux qualifier l'évolution (ou la dégradation) des performances du transformateur suite à ces différentes mises en situation, il est préférable de calculer le facteur de qualité mécanique Q_m . Ce terme est obtenu à partir des pulsations quadrantales ω_1 et ω_2 . Ces pulsations correspondent à un module de l'admittance égal à $\frac{|Y|_{max}}{\sqrt{2}}$ ou, de manière équivalente, à un argument de l'admittance $\arg(\underline{Y}) = \pm \frac{\pi}{4}$. Le facteur de qualité mécanique Q_m peut être ainsi exprimé par (3.7).

$$Q_m = \frac{\sqrt{\omega_1 \omega_2}}{\Delta\omega} \quad (3.7)$$

avec : la différence $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, qui s'apparente à la bande passante à $-3dB$.

La valeur de Q_m sera indiquée sur chaque diagramme de *Bode* obtenu pour les différentes configurations d'étude.

À l'aide du dispositif développé par Martin et al. [152], il est possible de mesurer l'évolution du potentiel électrique à la surface du transformateur dans des conditions de circuit ouvert. Le mode vibratoire choisi étant une longueur d'onde, ceci implique que la distribution théorique du potentiel est comparable à un demi-sinus sur le secondaire [73]. Pour identifier le potentiel dans l'état de référence, l'échantillon est alimenté à différents niveaux de tension primaire : 1Vrms, 1.5Vrms et 4Vrms, comme le montre la Figure 3.22. Étant donné que le dispositif est sollicité à vide, nous nous sommes limités à cette valeur pour éviter un claquage vers les électrodes de mesures positionnées à une distance de 5mm. Cette figure montre une augmentation attendue du potentiel avec l'élévation de la tension d'alimentation. La valeur minimale correspond au potentiel à l'interface primaire secondaire tandis que la valeur maximale est proche de l'extrémité du secondaire.

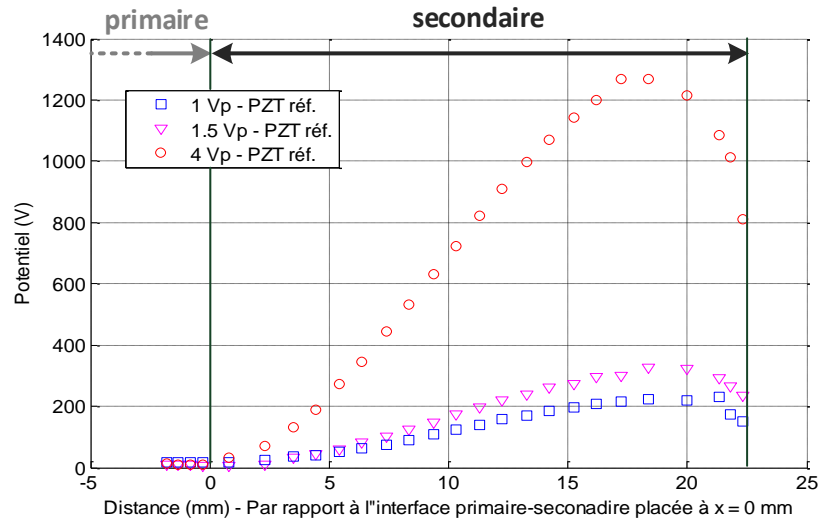


Figure 3.22. Evolution du potentiel de surface du transformateur piézoélectrique en fonction de la tension d'alimentation

La Figure 3.22 montre également que le potentiel électrique s'atténue au bout du secondaire. D'après Martin et al. [152], ceci peut être dû à la géométrie du transformateur et donc à l'effet de bord induit en extrémité. Etant donné que notre comparaison est qualitative entre l'état de référence et les cas de décharges et vibrations, ce point ne sera pas détaillé dans ce rapport. Pour plus de détails sur cet aspect, le lecteur pourra se référer aux investigations entreprises dans [64].

La caractérisation de la structure cristalline de l'état de référence est à présent abordée. Les diffractogrammes obtenus en mode symétrique 2θ et en incidence rasante $\theta \approx 2^\circ$ sont comparés à la fiche JCPDS d'un PZT de composition $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Tétraogonal et à celle d'un PZT de structure rhomboédrique sur la Figure 3.23. Les indices de Miller (hkl) de la famille de plans cristallographiques correspondant à chaque pic sont identifiés sur la même figure.

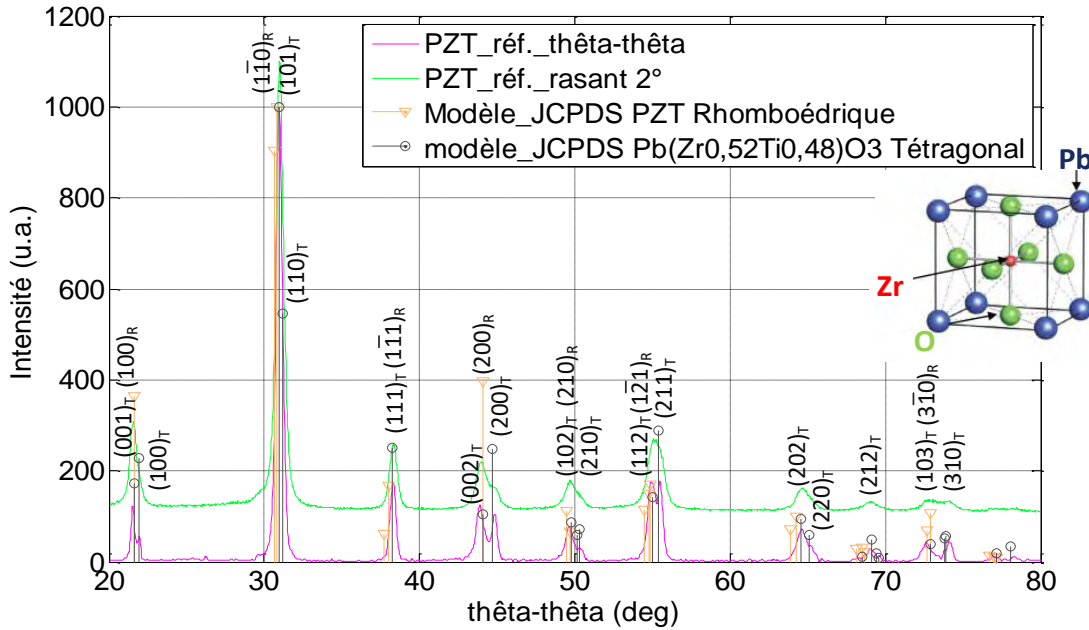


Figure 3.23. Identification de la phase cristalline (Etat de référence, échantillon poli)

Les diffractogrammes obtenus sont en accord avec la littérature [49], [153], [154]. Les pics caractéristiques de la structure pérovskite tétragonale sont observés sur la plage angulaire étudiée, que ce soit en mode thêta-thêta ou en incidence rasante. La phase identifiée semble donc être tétragonale avec $x = 0.52$. Ceci montre qu'a priori la composition des échantillons utilisés est proche de la frontière de phase morphotrope (MPB), possédant ainsi des propriétés électromécaniques satisfaisantes [154].

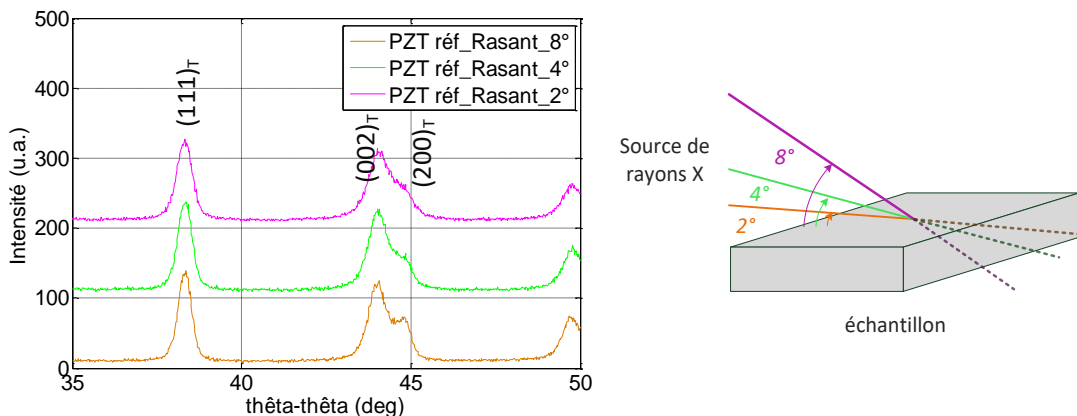


Figure 3.24. Différence des diffractogrammes en fonction de l'angle d'analyse rasant

La Figure 3.23 révèle également une évolution des intensités des pics, notamment (100) et (200), sur le diffractogramme effectué en mode rasant par rapport à celui en 2θ . En effet, une atténuation progressive de la raie (200) est observée au fur

et à mesure que l'on va du massif vers la surface. Pour illustrer cet effet, la Figure 3.24 représente les diffractogrammes obtenus autour de cette raie, pour plusieurs angles d'analyse en incidence rasante : 2° , 4° et 8° .

Cette évolution s'explique par le fait que le polissage a induit une modification de l'orientation de la structure cristalline en surface. Cette modification est d'autant mieux mise en évidence que l'angle d'incidence du rayonnement X est faible : plus l'angle est faible, plus le rayonnement parcourt un trajet important en surface (donc dans la zone affectée par le polissage). Le signal qui en résulte exalte donc la contribution de surface. Inversement en configuration θ - θ , le rayon pénètre le matériau de quelques micromètres : la contribution de la surface dans le signal diffracté est alors « mélangée » (voir noyée quand on s'intéresse à une épaisseur en surface de quelques dizaines de nanomètres) à celle du matériau massif. Ainsi la configuration en incidence rasante permet d'étudier avec plus de pertinence la structure cristalline en surface du matériau et son évolution éventuelle. C'est la raison pour laquelle ce mode sera privilégié dans notre étude.

Ensuite, afin d'étudier l'homogénéité de la structure, des cartographies Raman sont réalisées à partir de l'acquisition de spectres dans une surface de $60 \mu\text{m}^2$, à raison d'un spectre tous les 2 micromètres. L'analyse poussée des spectres Raman fait partie des perspectives de cette étude, le but ici étant d'évaluer les potentialités de la microscopie Raman pour mettre en évidence les évolutions de structures induites par une mise sous contrainte (décharge plasma, vibration hors décharge) du matériau. Les spectres obtenus sur un échantillon de référence non poli (Figure 3.25 (a)) sont en accord avec une structure pérovskite de géométrie tétragonale [126], [155] : leur déconvolution indique la présence de différents modes de vibration (E, A_1 longitudinaux et transverses optiques) inhérents à la géométrie de la maille. Cette indexation a été réalisée à partir du travail de Buixaderas et al. [130]. La cartographie consiste ensuite à représenter, par exemple, l'aire des pics relatifs à chacun de ces modes en chaque point de la surface scannée. La distribution des contributions E(TO3) et A_1 (TO3) est illustrée en Figure 3.25 (b) et (c). À l'état initial, nous noterons simplement une homogénéité de la structure assez reproductible le long de la surface de l'échantillon. À la suite de ce travail, il sera pertinent de cartographier le décalage en nombre d'onde de chacun de ces modes de vibration ainsi que l'élargissement des pics qu'il est possible de relier respectivement à une présence de contraintes et de désordre structural.

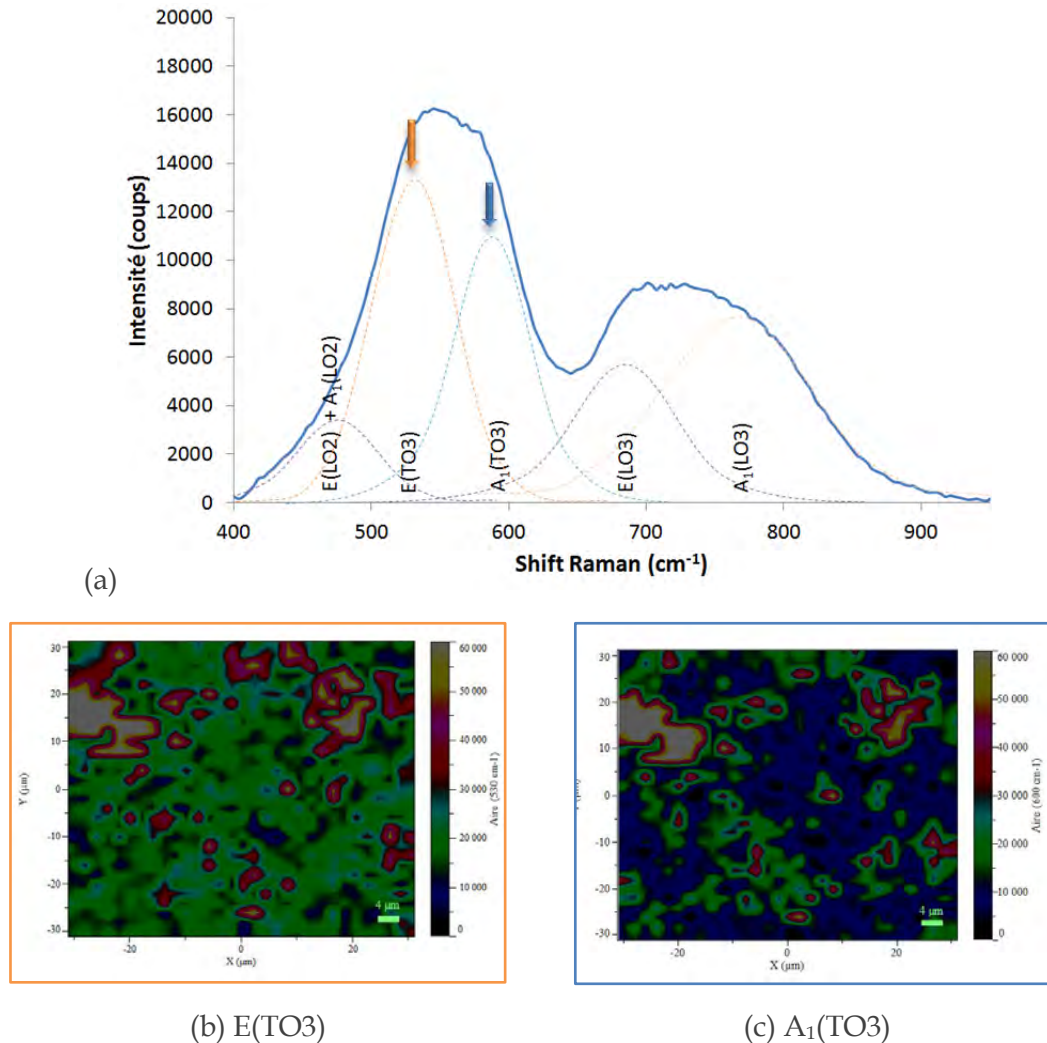


Figure 3.25. Analyse par spectroscopie / microscopie Raman sur un échantillon non poli en G1 : (a) spectre en un point de G1 sur la gamme 400-950 cm^{-1} , (b) et (c) cartographies sur une surface de G1 de $60 \mu\text{m}^2$ des composantes E(TO3) et A₁(TO3) respectivement

Pour étudier la morphologie du matériau, les images obtenues par MEB et AFM avant le polissage sont représentées sur la Figure 3.26. La surface montre une morphologie granulaire plutôt homogène. La taille moyenne des grains est estimée à environ $2.8 \mu\text{m}$ à partir de plusieurs mesures de diamètres sur les images MEB en vue plane. Bien que celle-ci dépende surtout de l'élaboration du matériau, Chung [156] montre que la taille moyenne des grains à la frontière MPB diminue considérablement jusqu'aux environs de $1.46 \mu\text{m}$. De nombreuses recherches ont indiqué que les propriétés mécaniques et électriques dépendent de la taille du grain [50], [157], [158]. Ceci étant, il semblerait que les effets les plus frappants de la taille des grains soient sur les propriétés mécaniques plutôt que électriques. Ichinose et al. [159] reportent que la résistance à la flexion et la dureté Vickers augmentent consi-

dérablement avec la diminution de la taille du grain et que le facteur de couplage k_p et la constante diélectrique ϵ_r sont optimales entre 2 et 3 μm .

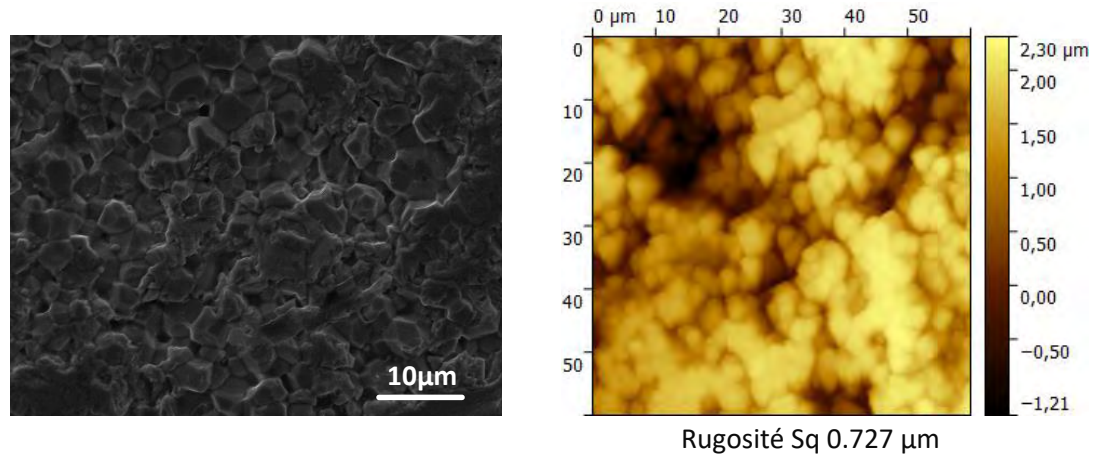


Figure 3.26. Topologie de l'état de référence non poli (à gauche : image MEB ; à droite : cartographie par AFM en mode topographie)

La Figure 3.27 illustre un exemple de la surface d'un échantillon poli. Le polissage a lissé l'aspect granulaire. En mode Piézoréponse, la cartographie ne révèle pas de contraste notable, laissant supposer une homogénéité de l'orientation des domaines ferroélectriques. Ce mode sera essentiellement mis en œuvre sur des échantillons polis, une rugosité trop importante masquant les évolutions de Vac (déjà compliquée à acquérir sur des surfaces polies) tant en amplitude qu'en phase.

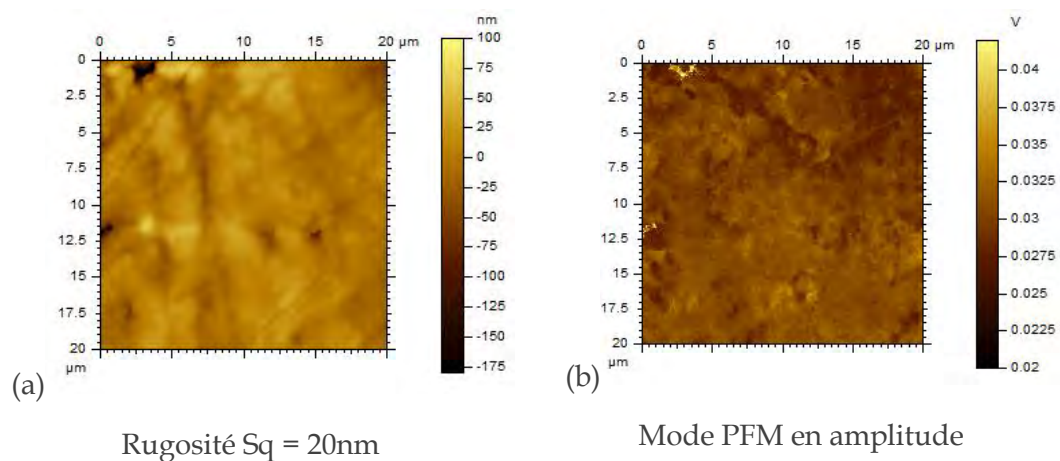


Figure 3.27. Cartographie de la surface d'un échantillon poli par AFM : (a) en mode topographie, (b) en mode PFM, suivi de l'amplitude de Vac.

Pour terminer l'identification de l'état de référence, la composition chimique est étudiée également par microsonde EPMA dans le matériau massif et en extrême surface par XPS.

Les résultats d'analyse EPMA sur échantillons polis sont donnés sur la Figure 3.28 sous forme d'histogrammes. Sur cette figure, les images correspondent respectivement aux positions G1, G2 et G3 de la surface. En premières observations, il apparait que la composition chimique est relativement homogène sur le matériau à l'état initial. Pour chaque élément, La concentration en pourcentage massique (%wt) est représentée ainsi que l'écart type correspondant.

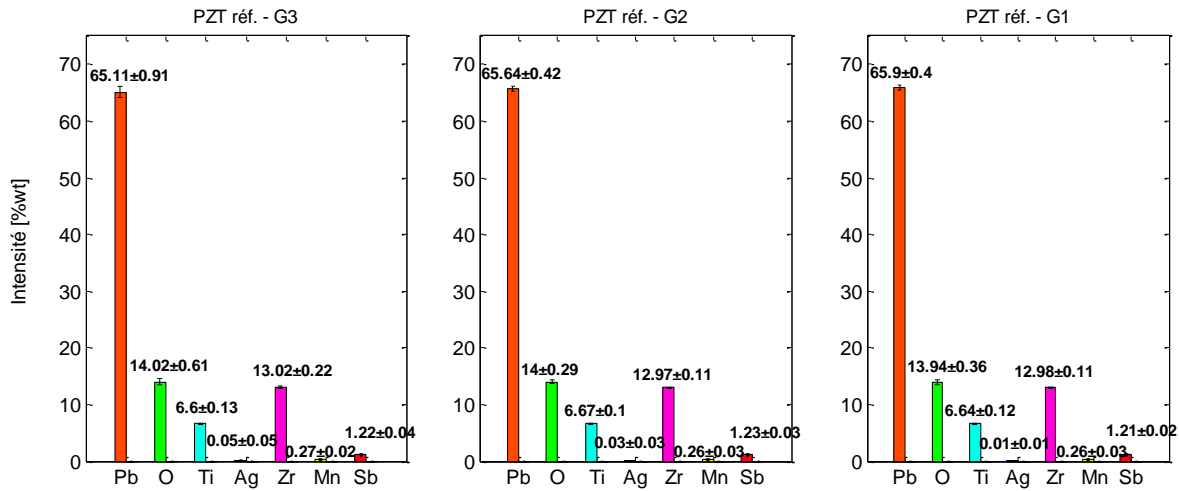


Figure 3.28. Composition chimique du matériau mesurée en G1, G2 et G3 (Etat de référence)

À partir de cette identification, nous procédons au calcul de la stœchiométrie. L'idée est de déterminer le facteur x à partir du rapport Zr/Ti selon (3.8) souvent utilisé comme comparatif dans la littérature, et d'écrire la composition chimique des échantillons sous la forme $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$.

$$\text{Zr}/\text{Ti} = \frac{x}{1-x} \quad (3.8)$$

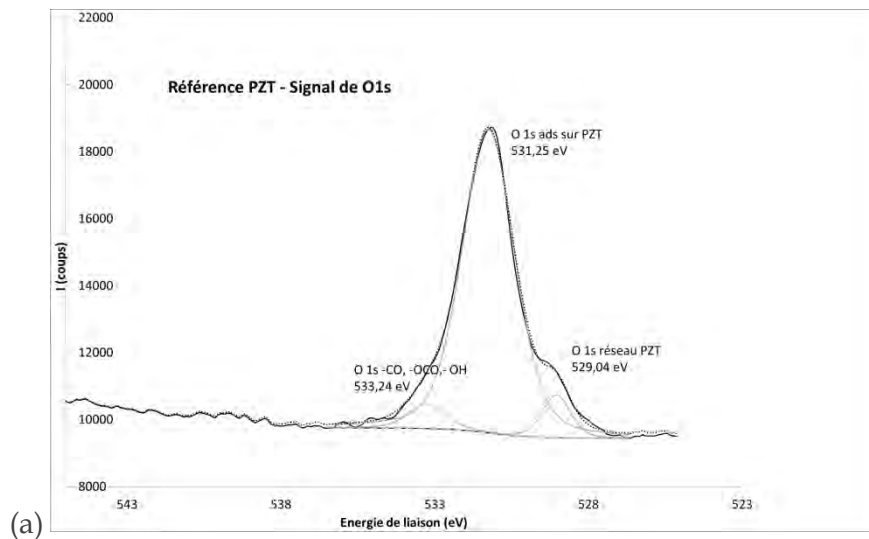
Tableau 3.5. Calcul de la stœchiométrie de l'échantillon référence au point G1 par EPMA

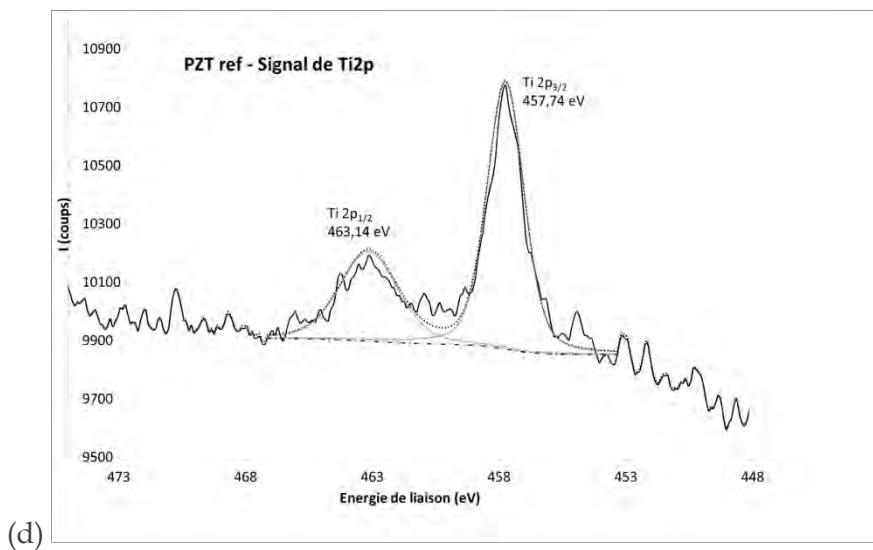
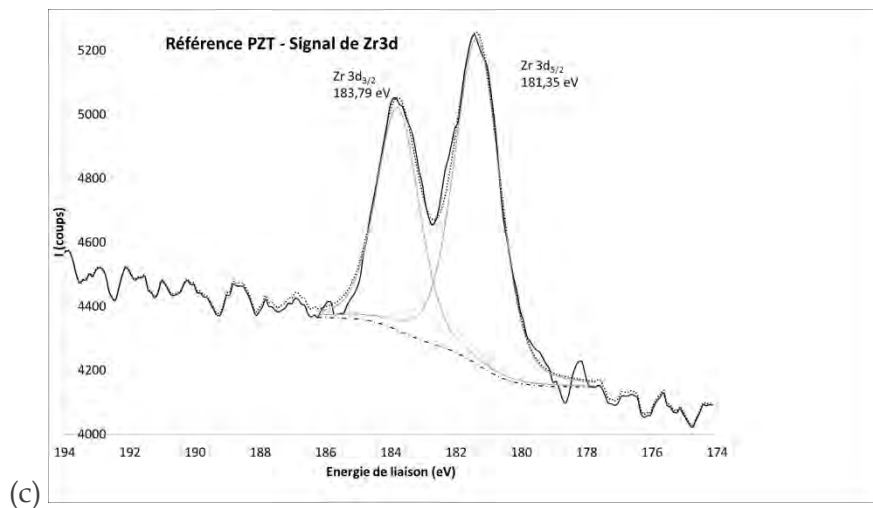
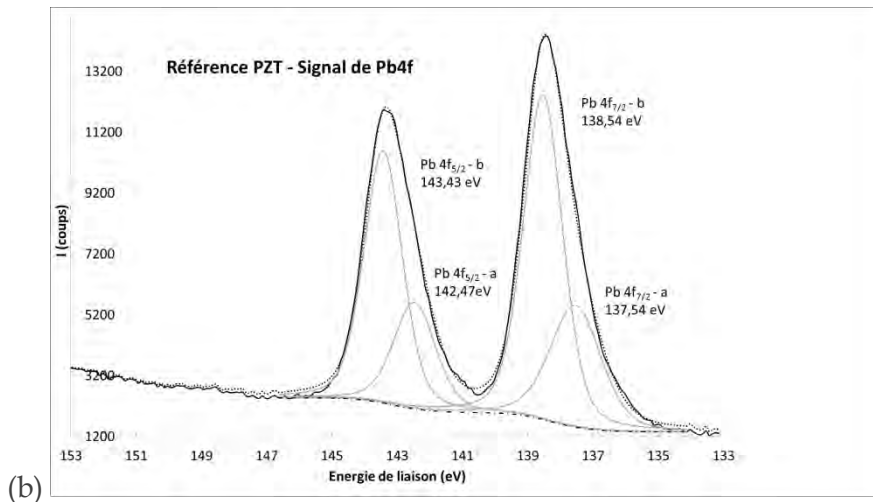
	<i>Pb</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>	<i>Sb</i>
% massique (%wt)	65.9	12.98	6.64	13.94	0.26	1.21
Masse molaire (g/mol)	207.2	91.2	47.9	16	54.6	121.7
<i>n</i> (moles) dans 100g	0.32	0.142	0.138	0.87	0.005	0.01
% atomique (%at)	0.22	0.10	0.09	0.59	0.0035	0.007
Stœchiométrie	1.10	0.49	0.48	3	0.017	0.034
Zr/Ti = 1.025		$x = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 0.51$			$1 - x = 0.49$	
Pb/(Zr+Ti)			1.14			

Ainsi, les intensités sont converties en pourcentage atomique, à partir desquels le rapport Zr/Ti est déterminé. Les résultats des calculs sont énumérés dans le Tableau 3.5.

L'analyse EPMA montre donc que la composition chimique du matériau est très similaire à celle de la fiche JCPDS qui a permis l'identification des phases de la structure cristalline, avec une légère sur-stœchiométrie en plomb provenant sans doute de la voie d'élaboration [160] et la présence d'éléments dopants : le manganèse et l'antimoine. Ainsi, pour les essais en décharge, la stœchiométrie sera comparée à la composition de référence : $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.49}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$.

L'extrême surface de l'échantillon de référence est analysée par Spectroscopie X de photoélectron (XPS). Afin d'améliorer la qualité de la mesure, l'analyse est réalisée sur un échantillon poli : il a été vérifié que les mêmes tendances sont observées sur un échantillon non poli, avec un rapport signal/bruit moins bon, résultant de l'influence de la rugosité. La fiabilité des résultats est assurée par la répétition de la mesure : systématiquement deux points de mesure sur deux échantillons de référence polis et un échantillon non poli. Par soucis de clarté, une seule analyse sur échantillon poli est présentée. Les spectres haute résolution relatifs à chacun des éléments (Figure 3.29), recalés en énergie par rapport au pic du carbone $1s$ de contamination à 284.6 eV, permettent une analyse quantitative en %atomique. Les éléments dopants, Sb et Mn, ne sont pas quantifiés pour l'état de référence car ils apparaissent dans les mêmes fenêtres d'énergie que la $1s$ de l'oxygène et la $4p$ du plomb respectivement, et que la contamination de surface rend la contribution de ces dopants indétectable.





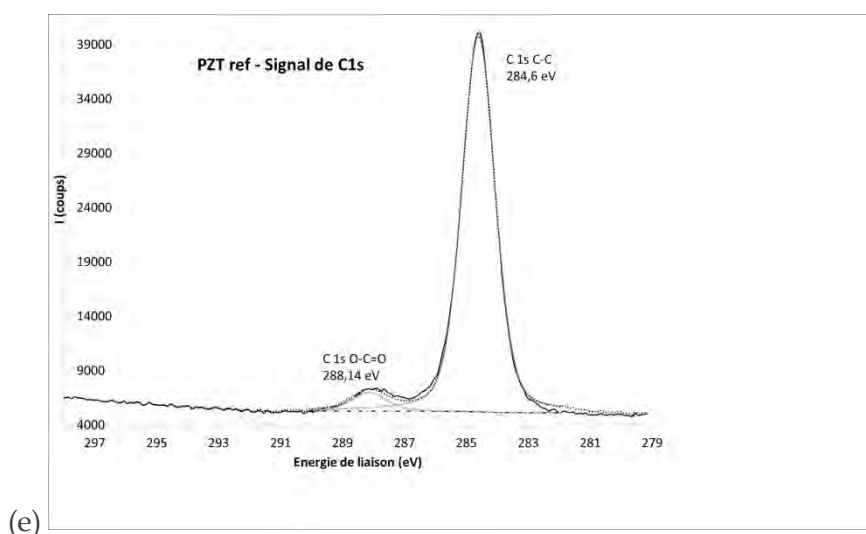


Figure 3.29. Spectres XPS haute résolution des éléments constitutifs d'un transformateur piézoélectrique de référence poli ((a)-oxygène, (b)-plomb, (c)-zirconium, (d)-titane, (e)-carbone)

Tableau 3.6. Paramètres de déconvolution des spectres XPS haute résolution et analyse quantitative (% at.) d'un transformateur de référence poli

Nom	Energie de liaison du pic (eV)	FWHM (eV)	Aire (coups.eV)	Aire normalisée	At. %	Facteur de Scofield
Pb4f7/2 a	137,54	1,86	8715,44	5,08	0,53	22,74
Pb4f7/2 b	138,54	1,43	18100,83	10,55	1,11	22,74
Pb4f5/2 a	142,47	1,54	6402,62	3,74	0,39	22,74
Pb4f5/2 b	143,43	1,39	13787,78	8,05	0,85	22,74
Zr3d5/2	181,35	1,66	1991,39	3,82	0,4	7,04
Zr3d3/2	183,79	1,56	1290,18	2,48	0,26	7,04
C1s C-C	284,6	1,26	51982,15	737,7	77,7	1
C1s O-C=O	288,14	1,35	2757,97	39,21	4,13	1
Ti2p3/2	457,74	1,72	1878,61	3,7	0,39	7,91
Ti2p1/2	463,14	2,7	983,95	1,94	0,2	7,91
O1s PZT	529,33	1,52	3234,71	17,96	0,96	2,93
O1s ads	531,05	1,4	13223,79	73,5	12,32	2,93
O1s O-C	531,93	1,62	2631,57	14,64	0,76	2,93
Zr/Ti				1,12		
Pb/(Zr+Ti)				2,30		

Les déconvolutions de chacun des signaux, réalisées avec un rapport Gaussien/Lorentzien de 70/30 et une ligne de base de type Shirley sont détaillées dans le Tableau 3.6. Elles sont en accord avec les références de la littérature [142]. Le dédoublement des pics dû au couplage spin-orbite est respectivement de 4.9 eV pour

l'orbitale 4f (5/2 - 7/2) du plomb, 2.4 eV pour la 3d (3/2 - 5/2) du zirconium et de 5.4 eV pour la 2p (1/2 - 3/2) du titane. Les rapports entre ces deux contributions du couplage sont également respectés : 1/2 pour le ratio $2p_{1/2}/2p_{3/2}$, 2/3 pour le ratio $3d_{3/2}/3d_{5/2}$ et 3/4 pour le ratio $4f_{5/2}/4f_{7/2}$.

L'analyse quantitative du Tableau 3.6 montre une forte contamination de la surface par des espèces carbonées puisque le pourcentage atomique du carbone s'élève à 80% : le signal de l'orbitale 1s du carbone correspond à des liaisons C-C et O-C=O, composition couramment observée pour cet élément [161].

Le signal de l'oxygène se décompose selon 3 contributions : une première, aux environs de 529 eV relative au réseau cristallin PZT, une autre qui correspond à l'oxygène chimiquement adsorbée à la surface de l'échantillon (notamment sous forme d'oxyde de plomb comme expliqué plus loin) et une dernière attribuée à la contamination organique de surface. Ces trois contributions sont en accord avec les observations de la littérature [161], [162] : cependant, dans le cas présent, en raisonnant sur l'analyse quantitative, la part de O 1s impliquée dans le réseau PZT est fortement sous-estimée. Il faudrait reprendre la déconvolution en conséquence car le pic à 531.25 eV est ici particulièrement large et pourrait donc englober une part de l'oxygène présent dans la contamination de surface (à hauteur de 8%at. puisque le carbone impliqué dans le groupement O-C=O représente 4%at.) ainsi qu'une part de la contribution de l'oxygène au sein du réseau PZT. Il est donc raisonnable d'attribuer environ 6%at. à l'oxygène impliqué à la fois dans le réseau PZT et l'adsorption de surface (notamment sous forme d'oxyde).

Le rapport Zr/Ti égal à 1.12 est cohérent avec l'analyse chimique dans le massif par EPMA. En revanche, la teneur en plomb est nettement plus importante puisque le rapport Pb/(Zr+Ti) atteint 2.30 contre 1.14 dans le massif. De plus, le plomb apparaît sous deux états chimiques : un état au degré d'oxydation +II (Pb4f-b à 143.43 et 138.54 eV) et un état métallique qui apparaît à des énergies de liaison plus basses (Pb4f-b à 142.47 et 137.54 eV).

La présence de ces deux degrés d'oxydation, déjà observée dans la littérature [163], [164], peut s'expliquer par le procédé d'élaboration de la céramique qui engendre une ségrégation du plomb (majoritairement à l'état métallique à cœur et sous forme oxyde en périphérie) aux joints de grain [160], [165]-[167]. Au contact de l'air, ce plomb se passive en oxyde dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm puisque le signal montre également la présence de plomb métallique. Le signal du plomb +II résulte donc du plomb dans le réseau PZT et du Pb passivé sous forme oxyde. En faisant l'hypothèse que d'une part le zirconium et le titane participent uniquement au réseau cristallin PZT et que d'autre part ce PZT respecte les rapports Pb/(Zr+Ti) et Pb/O déterminés dans le matériau massif par EPMA, il est possible de conclure que 1.4%at et 3.8% at. sont respectivement attribués au plomb et à

l'oxygène du réseau PZT. Le plomb qui se passive sous forme de PbO représente donc 0.6% at. En considérant les incertitudes liées à l'analyse quantitative XPS (entre 10% et 30%) et à la déconvolution (les pics du plomb métallique sont probablement un peu trop larges), cette composition de surface semble cohérente.

La contribution du plomb ségrégué aux joints de grains est exaltée en XPS dans la mesure où le ratio « joints de grains / matrice » est plus important sur une analyse surfacique que volumique, d'où la richesse en plomb observée en surface par XPS comparativement au matériau massif en EPMA. Pour conforter ces hypothèses, il faudrait réaliser des analyses supplémentaires en XPS résolues en angle de manière à pouvoir accentuer les composantes dues à l'adsorption en surface. Enfin, il serait intéressant d'effectuer une cartographie des différents éléments de l'extrême surface en électrons Auger pour illustrer la ségrégation du plomb aux joints de grain.

En résumé le matériau PZT de référence à l'état brut présente une morphologie granulaire de quelques micromètres de diamètre, induisant une rugosité micrométrique et une structure cristalline de type pérovskite à géométrie tétragonale. Sa composition chimique $Pb_{1.1}(Zr_{0.49},Ti_{0.48})O_3$ le positionne proche de la frontière morphotropique, laissant présager de bonnes propriétés électriques. La légère surstœchiométrie en plomb peut provenir de la ségrégation du plomb aux joints de grains lors de la phase d'élaboration.

Maintenant que l'état de référence est défini, les parties suivantes abordent les modifications observées suivant les différents modes de fonctionnement du générateur.

3.3.2 Décharge plasma continue

Le transformateur est le siège d'une décharge plasma continue de 24h dont les conditions expérimentales sont détaillées dans le chapitre 2. Visuellement, la céramique semble affectée dans la mesure où l'on observe un dépôt pulvérulent sur l'électrode du primaire ainsi que des irisations à l'extrémité du secondaire G1.

Pour d'abord vérifier les propriétés fonctionnelles du générateur après 24h de décharge continue, une comparaison du comportement électrique global avec l'état de référence est entreprise. L'évolution de l'admittance vue du primaire et de la phase avant et après décharge est observable sur la Figure 3.30. Au regard de cette figure, une atténuation de l'admittance à la résonance électrique est à noter. De plus, la fréquence de résonance électrique, qui correspond au premier passage par zéro de la phase a visiblement diminuée. Malgré la continuité de fonctionnement du dispositif à la fin de l'expérience, ces observations témoignent d'une potentielle dégradation de son fonctionnement, étant donné que l'admittance est proportionnelle au courant absorbé.

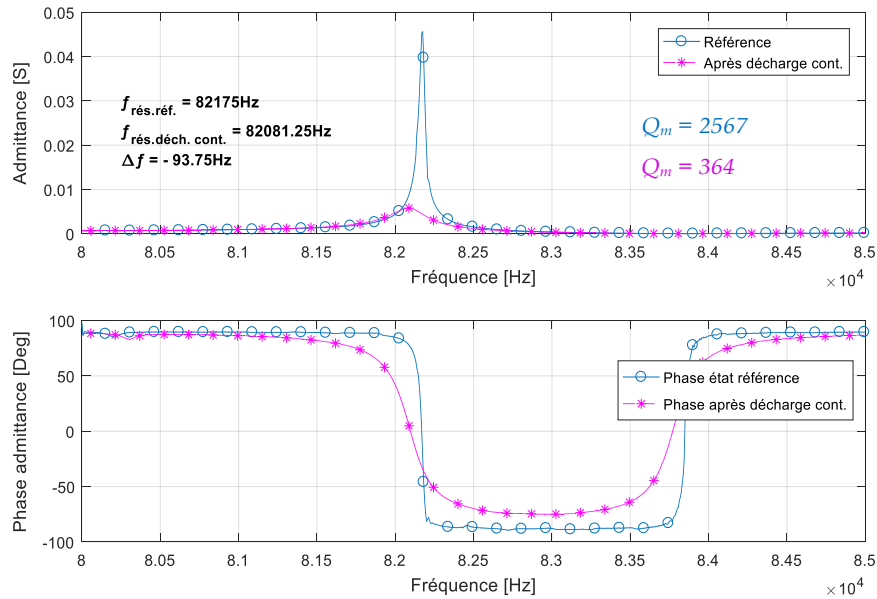


Figure 3.30. Evolution des propriétés électriques globales d'un générateur plasma poli entre l'état de référence et après décharge de 24 h

En théorie, un matériau ferroélectrique doit voir sa phase d'admittance atteindre -90° au minimum (régime inductif) et $+90^\circ$ au maximum (régime capacitif)²⁹, ceci pour un dispositif à pertes diélectriques et pertes mécaniques nulles. Or, lorsqu'un composé présente des pertes diélectriques et mécaniques, sa phase est proche de $\pm 90^\circ$ sans vraiment atteindre ces valeurs, ce qui est le cas pour l'état de référence. Comme le montre la figure, la phase du générateur après une décharge plasma continue n'atteint que -75° . Cette mesure indique que le générateur présente désormais de plus fortes pertes mécaniques et donc un plus faible facteur de qualité mécanique Q_m . En revanche, les pertes diélectriques restent plus au moins les mêmes du fait que la phase hors résonance atteint $+90^\circ$.

Afin de vérifier les propriétés affectées par cette évolution, nous comparons sur le Tableau 3.7 les paramètres électriques du schéma équivalent avant et après la décharge.

Cette comparaison montre que la résistance électrique R a augmentée d'environ un facteur de 10. Cela confirme que le facteur de qualité mécanique Q_m a diminué puisqu'il est inversement proportionnel à $R_m \propto R$ conformément à (3.9).

²⁹ Lorsque l'on représente la phase de l'impédance, les deux régimes se retrouvent inversés : $+90^\circ$ pour un régime inductif et -90° pour un régime capacitif.

Tableau 3.7. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après décharge plasma continue

<i>Paramètre</i>	<i>Référence</i>	<i>Après décharge cont.</i>
$R [\Omega]$	20	204
$L [mH]$	126	123
$C [pF]$	29	30
$C_{d1} [pF]$	728	732
Q_m	2567	364
$f_r [Hz]$	82175	82081.25

$$Q_m = \frac{1}{R_m} \sqrt{\frac{L_m}{C_m}} \quad (3.9)$$

En première approximation, la fréquence de résonance du transformateur peut s'exprimer suivant la relation :

$$\omega_r = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{11}^E}} \cong \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{33}^D}} \quad (3.10)$$

avec : L la longueur totale du transformateur (mm), ρ la densité massique (kg/m^3), s_{11}^E la compliance mécanique suivant l'axe orthogonal à la polarisation du matériau et s_{33}^D suivant l'axe de polarisation (m^2/N).

Puisque raisonnablement la longueur tout comme la densité ne peuvent varier, l'observation d'une diminution de la fréquence de résonance est probablement imputable à une augmentation de la compliance mécanique. Cette évolution peut être le résultat d'un relâchement des contraintes au sein du matériau par effet mécanique et/ou thermique.

Dans la continuité d'investigation des effets sur les propriétés fonctionnelles, la distribution du potentiel électrique au secondaire après décharge est comparée à l'état de référence sur la Figure 3.31. La figure montre une diminution logique du potentiel en surface, d'environ la moitié de la valeur initiale, pour un même niveau de tension d'alimentation. Ceci est en accord avec l'amortissement observé précédemment et montre que le gain en tension évolue de manière identique à celle de l'admittance d'entrée.

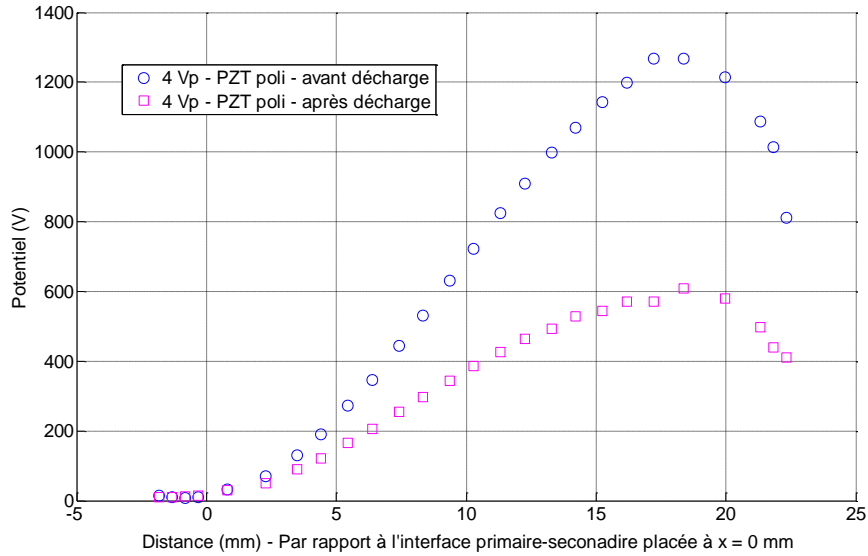


Figure 3.31. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma de 24h

L'étude de l'évolution des propriétés du matériau, débute par une identification de la structure cristalline après décharge. La Figure 3.32 compare le diffractogramme obtenu au point G1 après décharge à l'état de référence en incidence rasante. Une très légère diminution de la raie (200) peut être notée par rapport à la (002) : pour la quantifier, il faudrait effectuer un affinement de Rietveld et déconvoluer les deux contributions. Cette étape fait partie des perspectives de ce travail. Nous pouvons néanmoins conclure qu'a priori les effets d'une décharge continue de 24h sur la structure cristalline du matériau restent négligeables ou qu'ils affectent une épaisseur tellement faible qu'ils ne sont pas détectables.

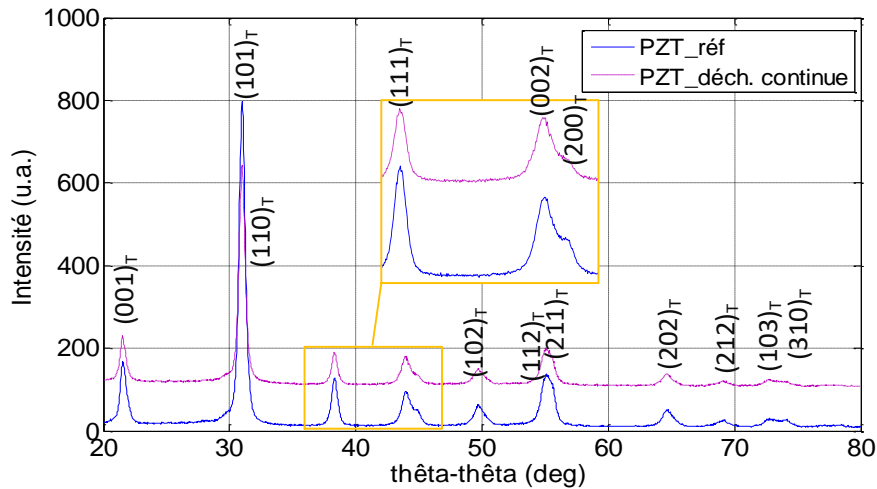


Figure 3.32. Structure du matériau après génération d'une décharge plasma continue de 24 h au point G1 en incidence rasante ($\theta = 2^\circ$)

En complément de ces observations, l'homogénéité de la structure est analysée par comparaison des cartographies RAMAN du mode E(TO3) avant et après décharge, Figure 3.33.

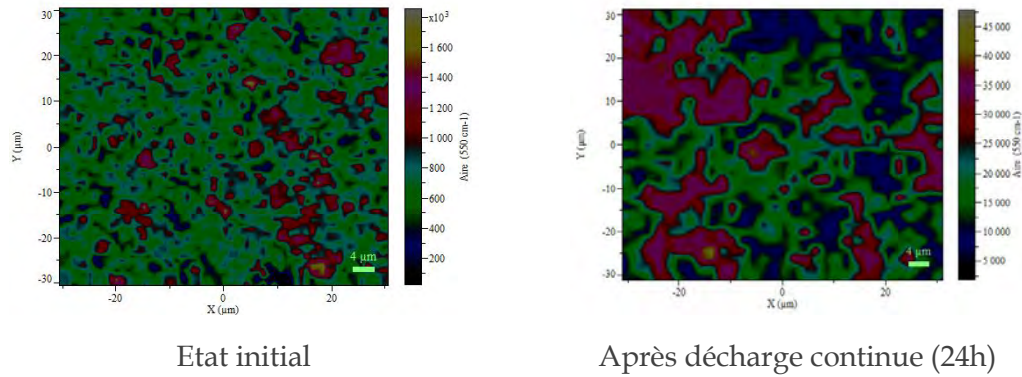
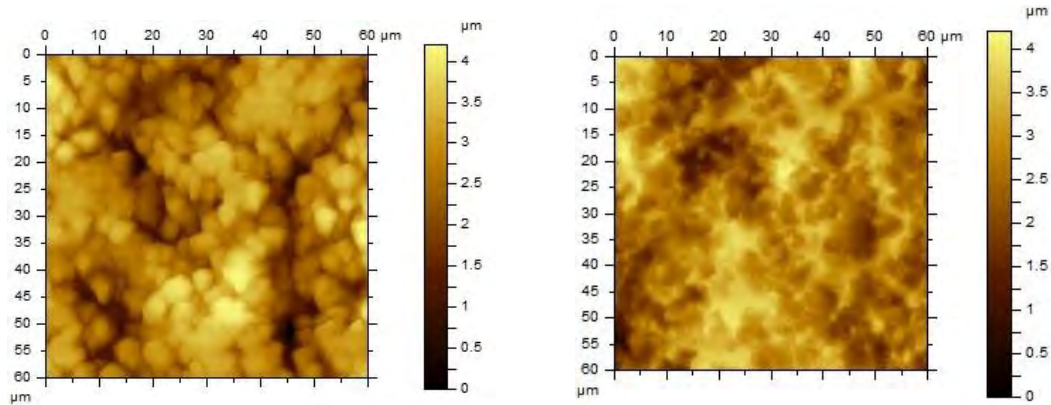


Figure 3.33. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après décharge continue (24h) sur un échantillon non poli sur une surface de $60\mu\text{m}^2$ en zone G1.

La décharge semble avoir induit des inhomogénéités au niveau de la distribution de l'aire du pic relatif au mode E(TO3) sur des zones d'une dizaine de micromètres. Cette inhomogénéité provient peut-être d'un décalage en nombre d'onde de ce mode (qui apparaîtrait comme une diminution de la raie puisque la fenêtre de scan en nombre d'onde ne serait plus centrée sur le maximum de la raie) sur certaines zones induite la présence de contraintes. Il faudra donc par la suite regarder si cette observation de confirme sur l'ensemble des modes et également cartographier le décalage en nombre d'onde et l'élargissement des raies.

L'analyse par AFM (Figure 3.34) montre une évolution de la morphologie en surface suite à la décharge plasma. Elle révèle la présence de zones lisses entre les zones granulaires, comme si la décharge plasma avait arraché quelques grains. La morphologie des grains semble également érodée. La taille des zones affectées (lisse et granulaire) est du même ordre de grandeur que celle des domaines observés en microscopie Raman. Pour conclure quant à la corrélation de ces observations, il serait pertinent de pouvoir repérer durablement la zone d'analyse pour y effectuer l'ensemble des caractérisations par microscopies Raman et force atomique (avant et après décharge) et superposer les cartographies. Il faudrait également cartographier les domaines ferroélectriques par AFM en mode piézoréponse sur des échantillons polis (pour éviter que la rugosité ne masque la réponse PFM) afin de conclure par rapport à la correspondance entre les zones affectées d'un point de vue morphologique et structurale et les domaines ferroélectriques. Cette mesure étant particulièrement compliquée sur un matériau massif en raison du trop faible rapport signal sur bruit, elle sera réalisée sur les échantillons sollicités par une décharge plasma de plus longue durée, pour laquelle l'influence sur la désorganisations des domaines

ferroélectriques (donc la réponse en PFM) est plus importante et donc mieux détectable.



Référence - Rugosité $S_q = 0.634 \mu\text{m}$ Après décharge - Rugosité $S_q = 0.570 \mu\text{m}$

Figure 3.34. Topologie de surface après décharge de 24h (droite) comparée à l'état de référence (gauche)

Par ailleurs, la composition chimique du matériau aux points G1, G2 et G3 après décharge est analysée. Les concentrations massiques des éléments chimiques sont représentées et comparées à l'état de référence sur la Figure 3.35. La composition chimique semble inchangée quelle que soit la zone analysée. Les faibles variations notées sur les concentrations sont comprises dans la marge d'erreur donnée par l'écart-type. Nous pouvons également observer une légère apparition de l'argent à la zone G1 malgré le polissage du secondaire et la suppression de l'électrode. Ceci peut avoir lieu si la décharge *reboucle* sur le primaire. En effet, à faibles pressions, l'effet de bord est faible et la décharge lumineuse est étalée sur une large surface du secondaire. Avec l'évolution du point de fonctionnement dans le temps, le régime de décharge peut varier et occasionner des décharges agissant avec l'électrodage du primaire.

Mis à part cette présence d'argent, la décharge n'affecte pas la composition sur une profondeur suffisante pour qu'elle soit visible en EPMA, il faudrait réaliser une analyse XPS pour approfondir ce résultat.

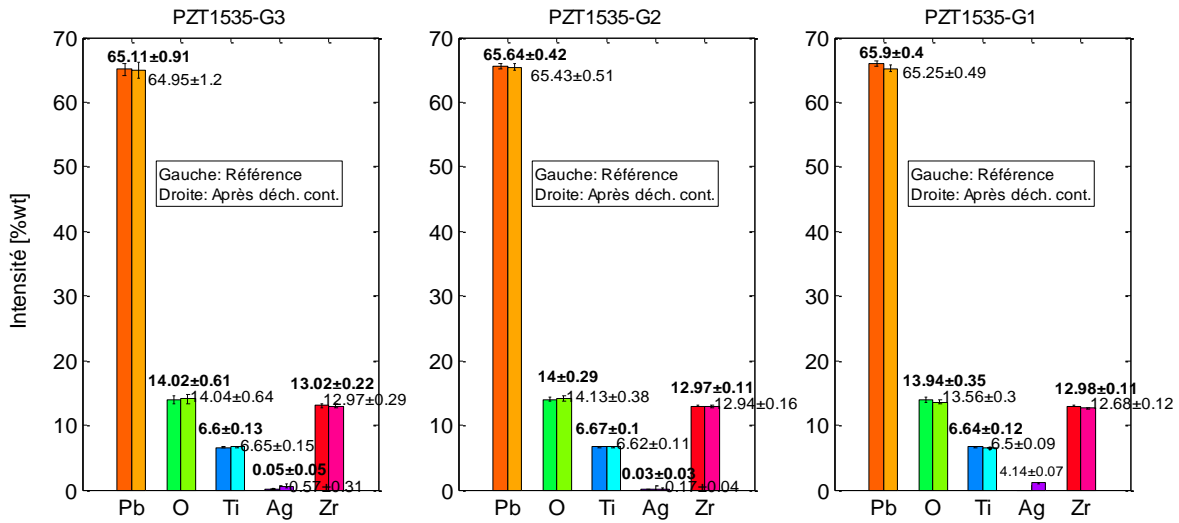


Figure 3.35. Comparaison de la composition chimique du matériau aux points G1, G2 et G3 après la génération d'une décharge plasma continue de 24h

3.3.3 Décharge plasma discontinue

Nous nous intéressons à présent aux effets d'un fonctionnement en décharge plasma discontinue. Rappelons que cet essai inclue des phases de *repos* du dispositif (de quelques secondes), permettant de limiter l'échauffement du transformateur. De même que pour la décharge continue, le transformateur présente des irisations à l'extrémité du secondaire et un dépôt pulvérulent noirâtre au secondaire.

D'un point de vue des propriétés électriques, l'évolution de l'admittance vue de l'entrée est représentée sur la Figure 3.36. Un amortissement accru de l'admittance à la résonance électrique est observable. Cette atténuation est accompagnée d'une diminution de la fréquence de résonance électrique à l'instar de l'essai en décharge continue. De même que pour le cas de décharge continue, une diminution de facteur de qualité Q_m est à signaler, comme le montre la comparaison des paramètres donnée sur le Tableau 3.8. Ceci étant, l'effet d'une décharge discontinue sur cette caractéristique apparaît bien plus faible que lors de la décharge continue. Cette remarque se traduit par de plus faibles amortissement et décalage de la fréquence de résonance que le cas précédent.

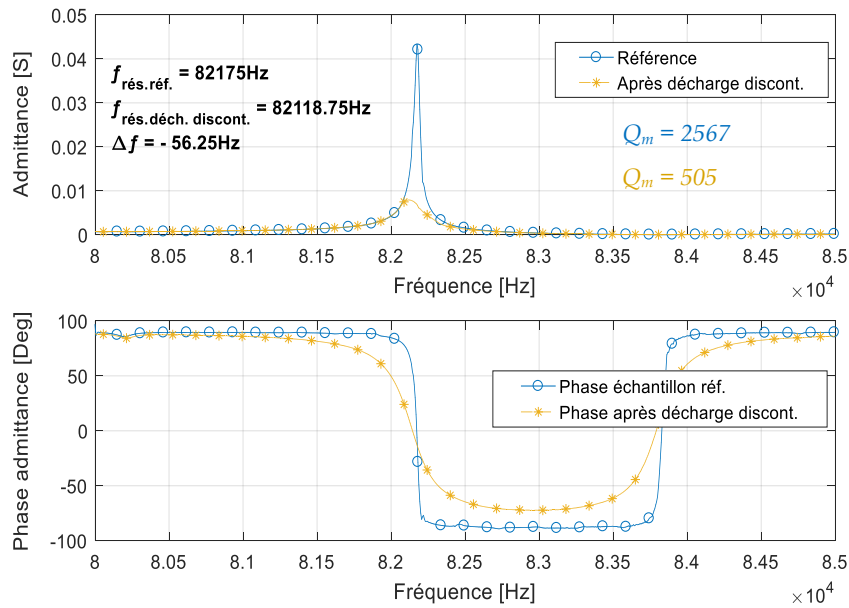


Figure 3.36. Evolution de l'admittance d'un générateur plasma avant et après décharge plasma discontinue de 64 h

Tableau 3.8. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après décharge plasma discontinue de 64 h

Paramètre	Référence	Après décharge discont.
R [Ω]	20	173
L [mH]	126	124
C [pF]	29	30
C_{d1} [pF]	728	736
Q_m	2567	505
f_r [Hz]	82175	82118.75

Ces conclusions sont aussi valides pour la distribution du potentiel électrique à la surface. D'après la Figure 3.37, la valeur maximale du potentiel atteinte est d'environ 100V supérieure à ce qui a été observé après une décharge continue pour une même tension d'alimentation.

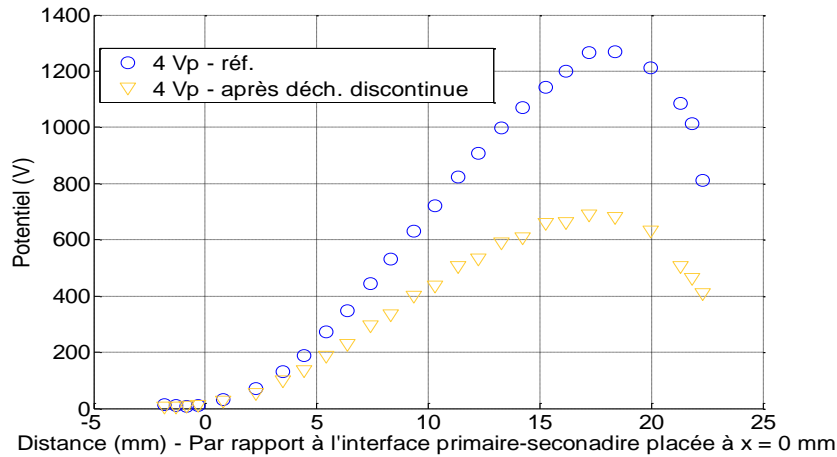


Figure 3.37. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma discontinue de 64h

Ces observations sur les propriétés électriques mènent à supposer que la différence d'échauffement durant les deux expériences³⁰ peut avoir une influence significative sur la dégradation des performances.

Ensuite, une analyse de la structure est effectuée par comparaison des diffractogrammes avant et après décharge. Il apparaît sur la Figure 3.38 que la décharge discontinue est sans effet détectable sur la structure. Le diffractogramme obtenu semble être identique à celui de l'échantillon de référence.

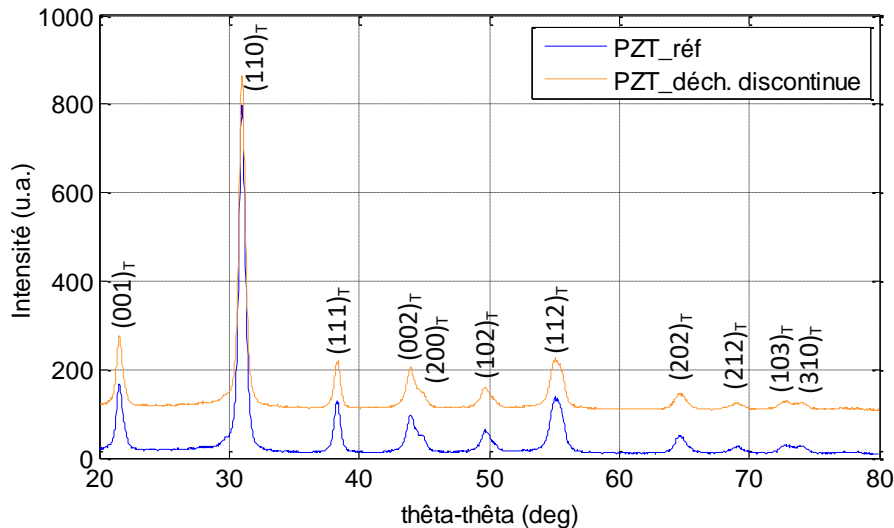


Figure 3.38. Structure du matériau après génération d'une décharge plasma discontinue sur 64 h en incidence rasante ($\theta = 2^\circ$)

³⁰ Pour rappel, la décharge discontinue comprend des phases d'extinction de la décharge courant l'expérience en vue du refroidissement du générateur, contrairement à la décharge continue.

Les analyses par microscopies Raman et AFM révèlent des tendances similaires à celles observées suite à la décharge continue de 24h. Les cartographies de surfaces présentent, après la décharge plasma, une apparition d'inhomogénéités de distribution du mode E(TO3) en Raman (Figure 3.39) et de topographie en AFM (Figure 3.40), sur des domaines de tailles comparables.

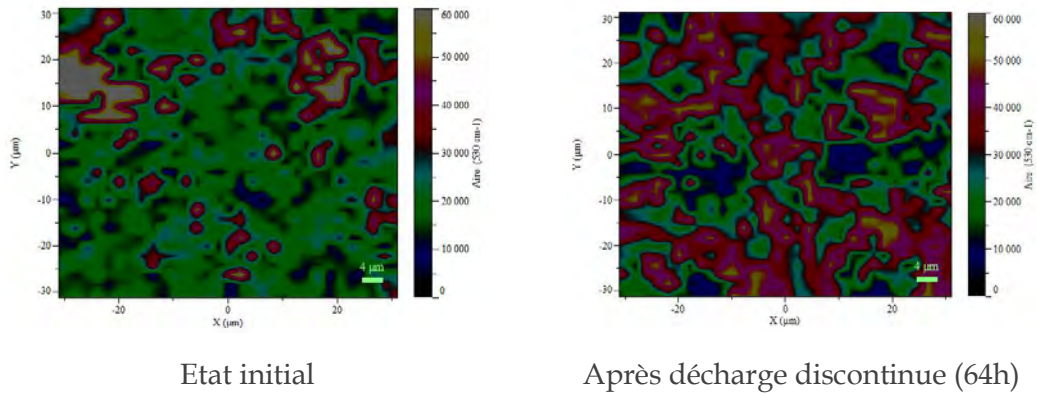
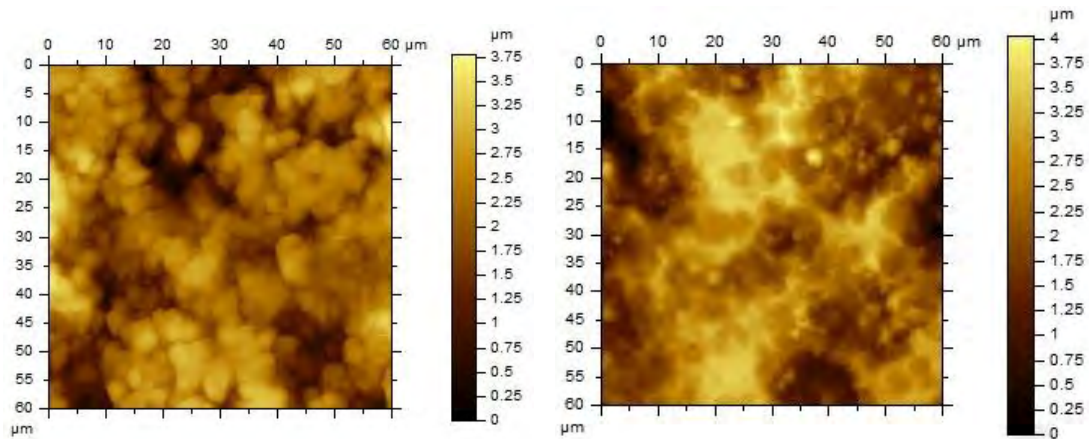


Figure 3.39. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après décharge discontinue (64h) sur un échantillon non poli sur une surface de $60\mu\text{m}^2$ en zone G1.



Référence - Rugosité $S_q = 0.593 \mu\text{m}$

Après décharge - Rugosité $S_q = 0.696 \mu\text{m}$

Figure 3.40. Topologie de surface après décharge discontinue de 64h (droite) comparée à l'état de référence (gauche)

En ce qui concerne la composition chimique, les variations des concentrations des éléments est toujours dans l'intervalle de l'écart-type, comme montré sur la Figure 3.41. Nous pouvons également noter l'absence de l'argent sur toute la surface du secondaire.

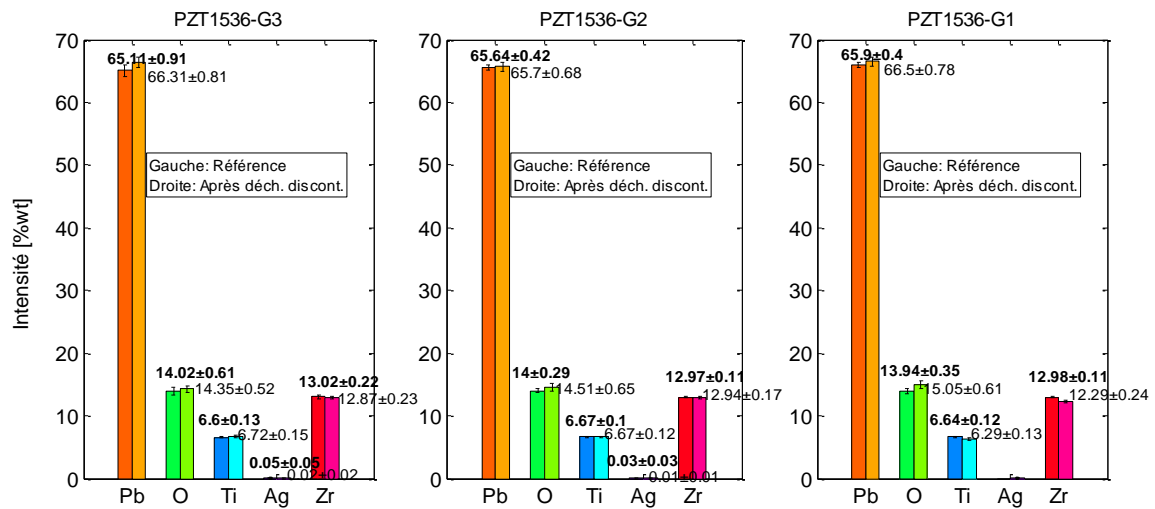


Figure 3.41. Comparaison de la composition chimique du matériau aux trois points de la surface suite à une génération de décharge plasma discontinue de 64h

3.3.4 Fonctionnement hors décharge

En l'absence de décharge plasma, la composition chimique et la morphologie du matériau n'étant pas susceptibles d'être affectées, seules les propriétés électriques et structurales sont analysées après le fonctionnement hors décharge du transformateur, durant 24h, avec une résistance électrique de 160 kΩ. Pour rappel, cette valeur est choisie pour obtenir un comportement électromécanique du transformateur identique au comportement en décharge continue, validée à l'aide d'une mesure vibratoire. L'échantillon en question est poli au secondaire³¹ sans suppression de l'électrode pour permettre sa connexion à la résistance de charge. Une observation visuelle du transformateur après sollicitation en vibration indique l'absence d'irisation ou de dépôt pulvérulent (observés après les décharges plasma).

La caractérisation électrique globale du dispositif est faite par rapport à un état de référence spécifique à ce mode de fonctionnement. L'évolution de l'admittance primaire est représentée sur la Figure 3.42. La figure montre une diminution d'environ 50% de la valeur maximale de l'admittance, accompagnée d'une diminution de la fréquence de résonance électrique. Ceci étant, au regard de l'évolution de la phase, les pertes mécaniques semblent être plus faibles que pour les cas de décharge.

³¹ Seulement la partie matériau du secondaire est polie. L'électrode à l'extrémité est quant à elle conservée.

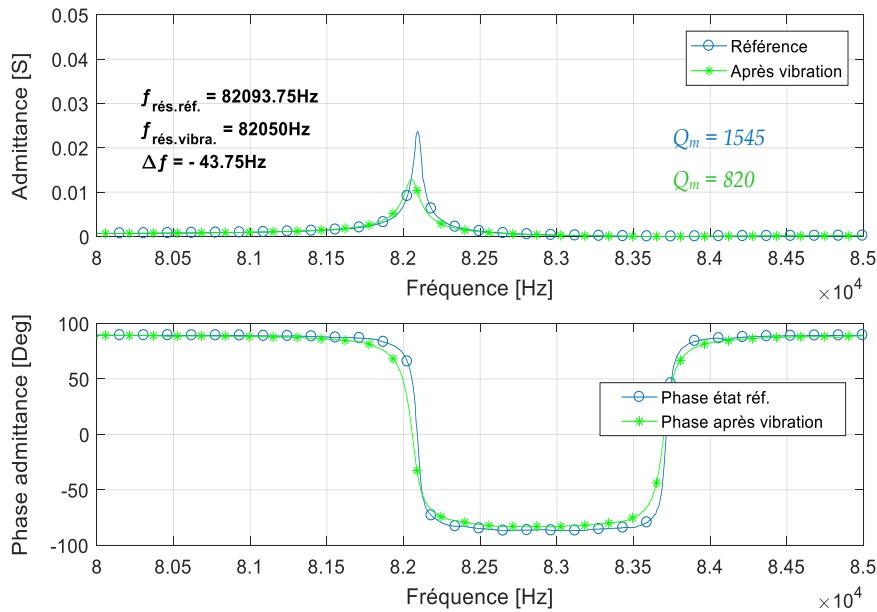


Figure 3.42. Evolution de l'admittance et la phase du transformateur piézoélectrique après un fonctionnement en vibration avec $R_{ch} = 160 \text{ k}\Omega$ pendant 24 h

Une comparaison des valeurs numériques des paramètres du schéma équivalent est donnée sur le Tableau 3.9. Nous retrouvons une augmentation de la résistance R , d'environ 70% de la valeur initiale de ce cas, ce qui implique une diminution de Q_m et confirme l'augmentation des pertes mécaniques.

Tableau 3.9. Paramètres électriques du schéma équivalent réduit avant et après un fonctionnement en vibration

Paramètre	Référence	Après vibration
R [Ω]	43	78
L [mH]	126	125
C [pF]	28	30
C_{d1} [pF]	726	746
Q_m	1545	820
f_r [Hz]	82093.75	82050

Concernant la structure cristalline, les mêmes effets que la décharge continue semblent se reproduire après l'essai en vibration hors décharge. D'après la Figure 3.43, une légère atténuation du pic (210) est observée. D'autre part, les intensités des autres pics restent plutôt constantes par rapport au cas de décharge.

La cartographie Raman, Figure 3.44, révèle l'apparition d'une légère inhomogénéité de la distribution du mode E(TO3). Cette inhomogénéité est susceptible d'être due à la présence de contraintes au sein du matériau résultant de sa sollicitation en vibration. Par la suite, il faudra approfondir cette analyse sur les autres modes de vibrations et en s'intéressant particulièrement au décalage en nombre d'onde.

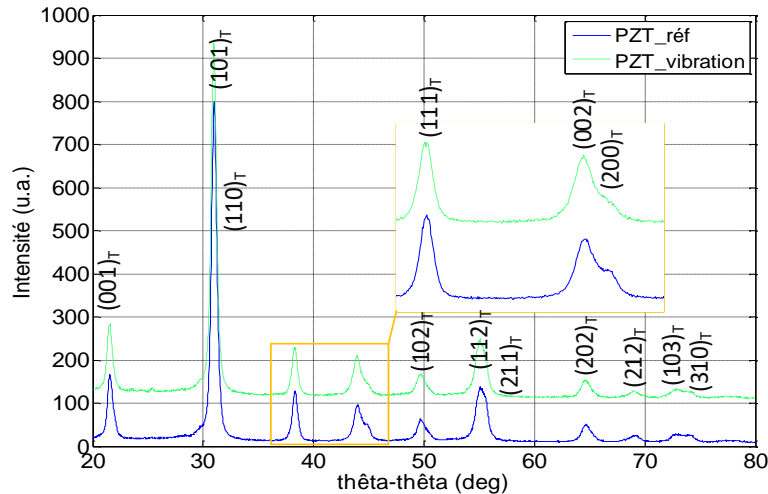


Figure 3.43. Diffractogrammes d'un échantillon poli après un fonctionnement en vibration de 24 h avec une charge résistive R_{ch} de $160 \text{ k}\Omega$

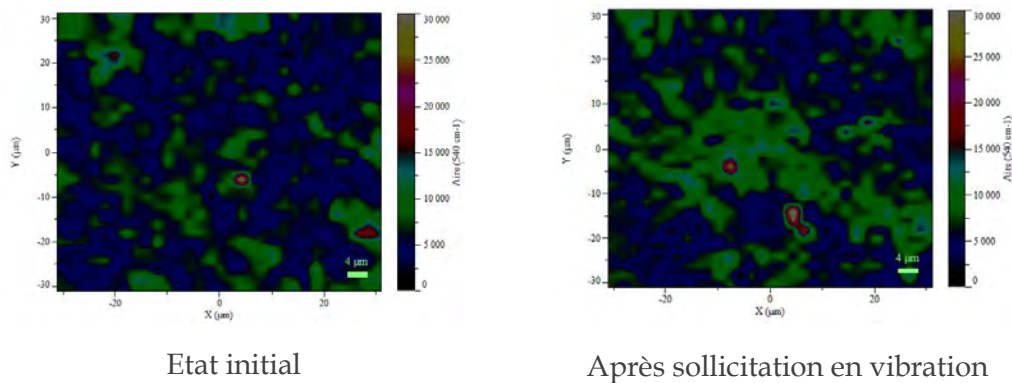


Figure 3.44. Cartographie RAMAN du mode E(TO3) avant et après sollicitation en vibration sur un échantillon poli sur une surface de $60 \mu\text{m}^2$.

3.3.5 Effets du vieillissement : décharge continue prolongée

À présent, nous nous intéressons aux effets du vieillissement dû à un fonctionnement en décharge prolongée. Les caractérisations ont ainsi été réalisées à la suite de plusieurs décharges à durées différentes, à savoir : 1h, 4h, 24h et 150h. Les diagrammes d'admittance vue du primaire sont représentés sur la Figure 3.45. Au regard de cette figure, les effets de la décharge à court terme sont très faibles. Une

diminution du point de fonctionnement à la résonance par rapport à l'état initial de 10% est notée après 5 heures de décharge. Tandis que l'évolution de la phase reste négligeable. Au-delà de 24 heures, un amortissement important du générateur est observé. À la fin de l'expérience, le dispositif témoigne d'une très forte dégradation. Il en résulte que le point d'asservissement à phase nulle n'est plus atteignable en fin d'expérience.

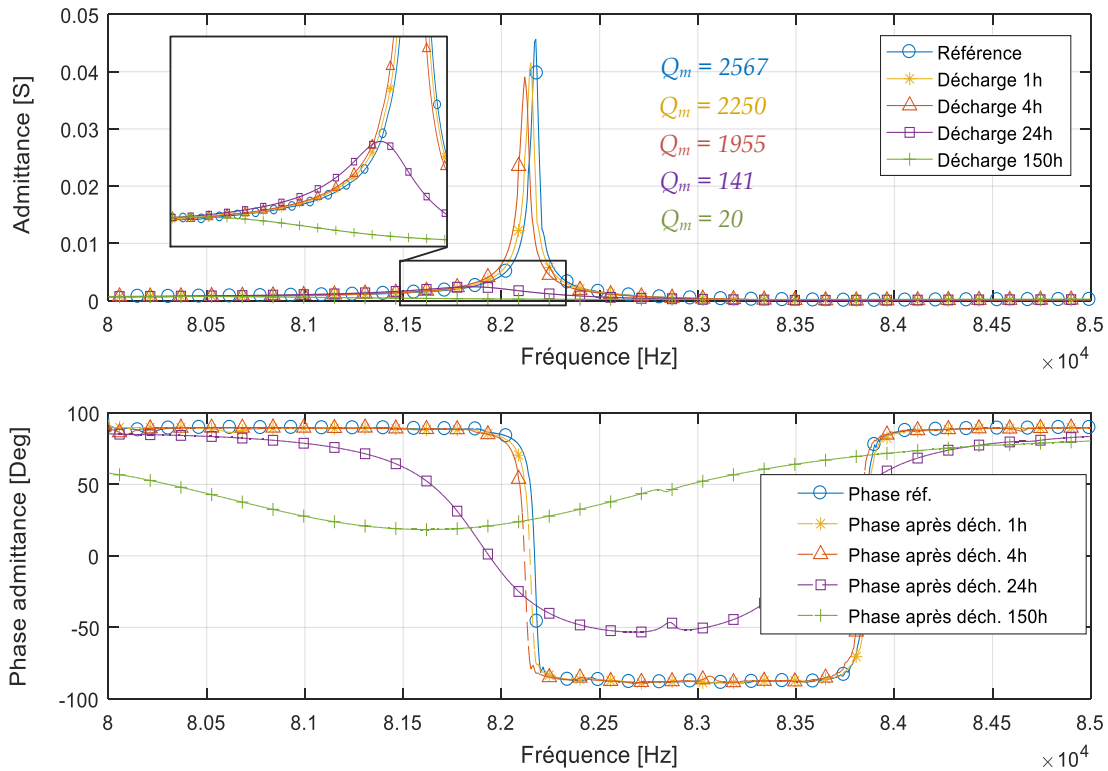


Figure 3.45. Diagramme d'admittance du générateur plasma à partir de son état initial et le long d'une série de décharges de 1h, 4h, 24h et 150h

Tableau 3.10. Effet du vieillissement par décharge prolongée sur les paramètres électriques du générateur

Paramètre	Référence	Décharge 1h	Décharge 4h	Décharge 24h	Décharge 150h
R [Ω]	20	21	22	426	1838
L [mH]	126	129	119	121	121
C [pF]	29	29	31	31	32
C_{d1} [pF]	728	736	750	737	747
Q_m	2567	2250	1955	141	20
f_r [Hz]	82175	82150	82120	81850	-

Le Tableau 3.10 indique les paramètres électriques du schéma équivalent après chaque décharge. Une augmentation attendue des pertes mécaniques, traduites par une diminution du facteur de qualité mécanique Q_m , est à noter. Celle-ci est accompagnée d'une importante diminution de la fréquence de résonance.

La distribution du potentiel en surface suite à la décharge prolongée est donnée sur la Figure 3.46. Compte tenu de la dégradation des performances engendrées par la succession décharges, la tension maximale relevée à la surface du secondaire est atténuée jusqu'à 580V.

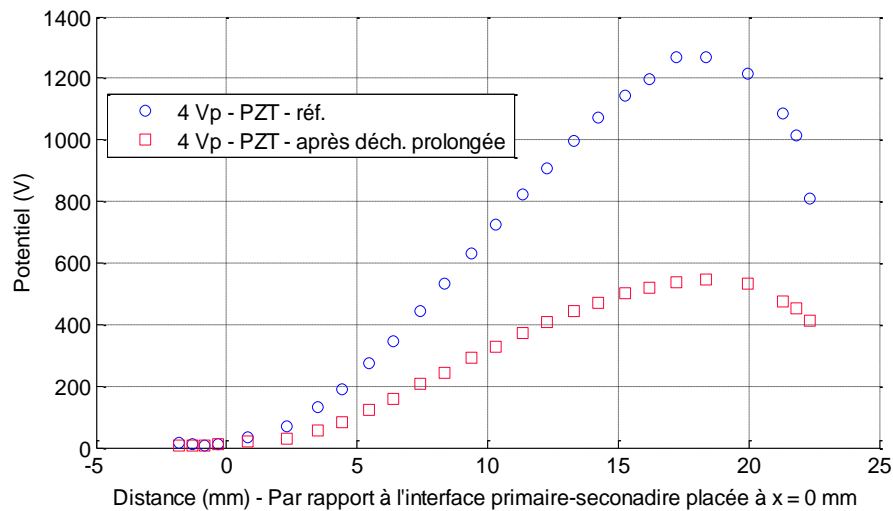


Figure 3.46. Evolution du potentiel à la surface du générateur avant et après décharge plasma prolongée de 150h

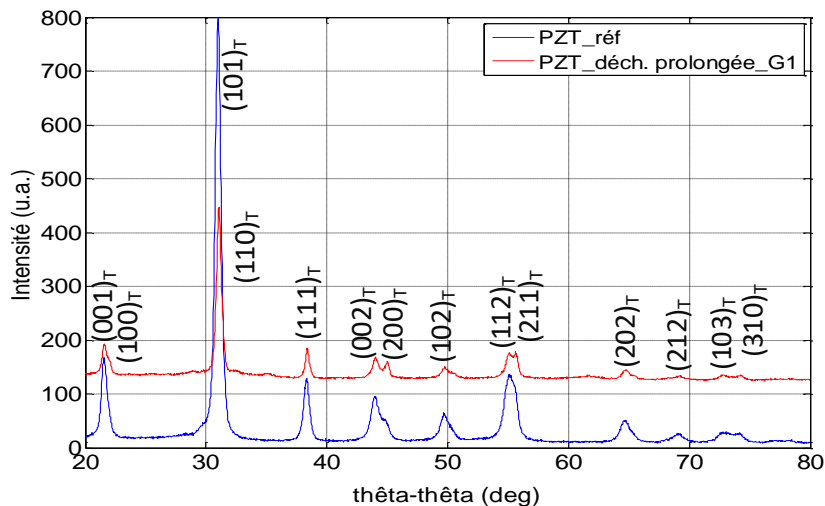


Figure 3.47. Diffractogrammes RX dans la zone G1 en configuration rasante 2° , avant et après décharge continue de 150 h sur un échantillon poli.

L'analyse de la structure à l'issue d'une décharge de 150h est donnée par la Figure 3.47. Les diffractogrammes représentés sur la figure sont tous les deux effec-

tués en mode rasant au point G1, à l'extrémité du secondaire sur un échantillon poli. La décharge longue durée affecte la structure cristalline de manière significative dans la mesure où la raie $(200)_T$ devient plus intense. De même, un épaulement représentatif de la raie $(100)_T$ (qui correspond à une famille de plans de même orientation que la (200)) apparaît, ainsi que la raie $(211)_T$. En fait, le diffractogramme après la décharge de 150h correspond à celui du matériau de référence avant polissage. Cette observation semble corroborer le fait que la décharge plasma pulvérise la surface matériau : tout se passe comme si l'épaisseur du matériau affecté par le polissage avait disparu.

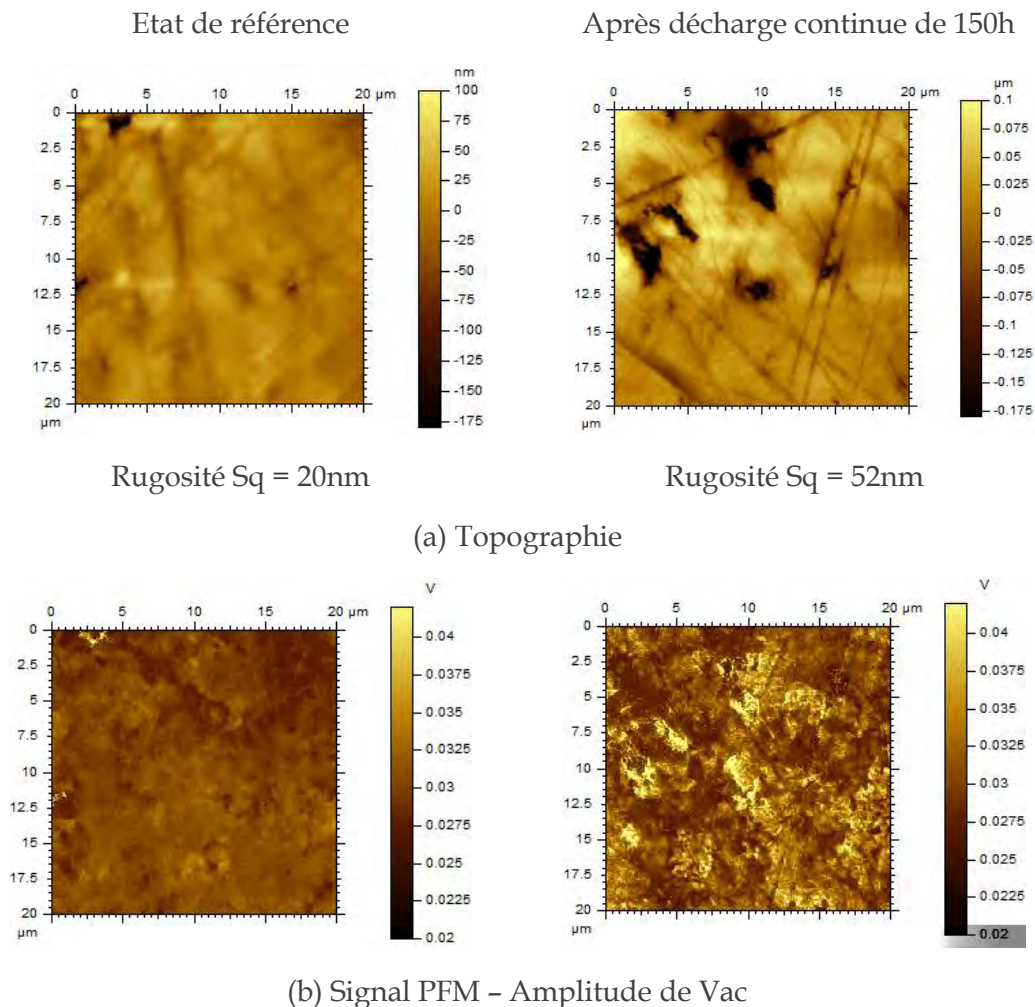


Figure 3.48. Cartographie, sur un échantillon poli, de la topographie (a) et des domaines ferroélectriques par un suivi de l'amplitude de Vac (b) par microscopie AFM en mode piézoréponse, avant et après une décharge plasma continue de 150h.

L'analyse de la morphologie de surface par AFM (Figure 3.48 (a)) semble mettre en évidence une augmentation de la rugosité après décharge plasma (qui serait cohérent avec une pulvérisation du matériau, probablement due à une érosion).

Néanmoins cette mesure, pour être statistiquement significative mérite d'être répétée en plusieurs endroits, et sur des zones plus grandes car les cratères responsables de l'augmentation de la rugosité pourraient également provenir de l'étape préliminaire de polissage. La cartographie de l'amplitude Vac en mode PFM (Figure 3.48 (b)) montre l'apparition de zones contrastées après décharge qui correspondent aux domaines ferroélectriques. La décharge plasma de 150h a donc engendré une désorganisation des domaines ferroélectriques.

La composition chimique dans le matériau massif analysée par EPMA (Figure 3.49) semble également être affectée. Tout d'abord, la dispersion expérimentale des mesures augmente : elle double voire triple, ce qui à nouveau semble cohérent avec une augmentation de la rugosité suite à une pulvérisation du matériau par le plasma. De plus, à l'extrémité du secondaire (siège de la décharge visible), le matériau s'est enrichi en plomb : le rapport $Pb/(Zr+Ti)$ passe de 1,14 avant décharge à 1,5 après un plasma de 150h (Tableau 3.11). Cette modification de la stœchiométrie peut s'expliquer là encore par la pulvérisation du matériau par le plasma : les grains PZT représentant une portion volumique plus grande que les joints de grains en oxyde de plomb sont d'avantages susceptibles d'être pulvérisés. Il en résulte une augmentation du rapport « joints de grain / grains PZT » et donc du rapport $Pb/(Zr+Ti)$. Cette influence est d'autant plus détectable, observable que l'érosion plasma est longue et intense.

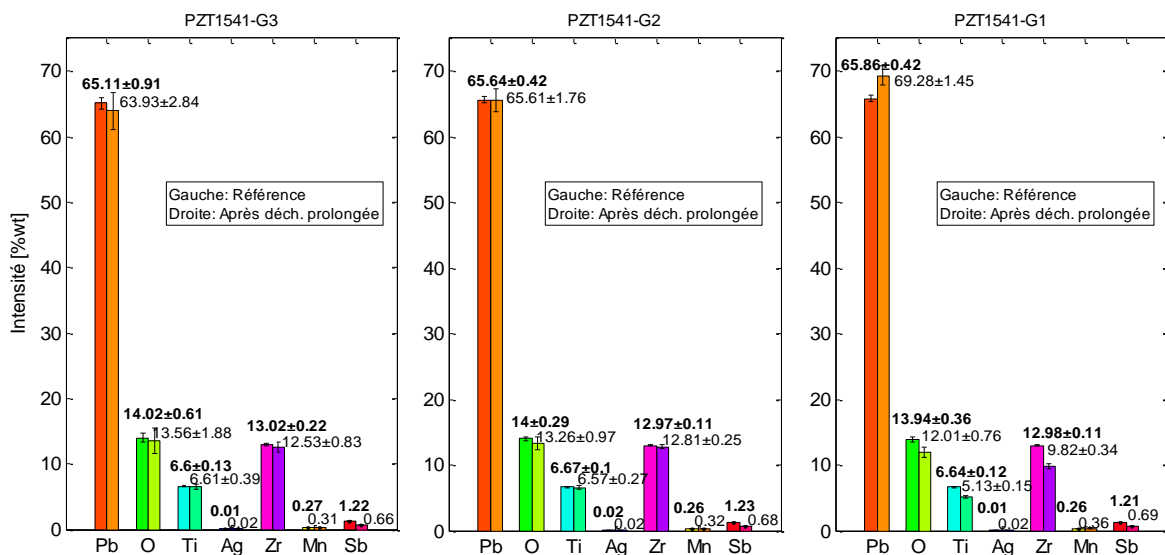


Figure 3.49. Comparaison de la composition chimique du matériau après décharge plasma de 150 h

Tableau 3.11. Stœchiométrie du matériau au point G1 après décharge prolongée de 150 h

	<i>Pb</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>	<i>Sb</i>
% massique (%wt)	69.28	9.82	5.13	12.01	0.36	0.59
Masse molaire (g/mol)	207.2	91.2	47.9	16	54.6	121.7
<i>n</i> (mol) dans 100g	0.33	0.11	0.11	0.75	0.006	0.005
% atomique (%at)	0.25	0.08	0.08	0.57	0.005	0.004
Stœchiométrie	1.34	0.43	0.43	3	0.026	0.02
Zr/Ti = 1.00	<i>x</i> = 0.50		1 - <i>x</i> = 0.50			
Pb/(Zr+Ti)	1.5					

Les analyses XPS de la composition chimique en extrême surface sont présentées dans le Tableau 3.12 et confirment l'hypothèse d'érosion plasma du matériau. Tout d'abord, la surface présente nettement moins de contamination organique que l'état de référence : le pourcentage atomique de carbone diminue en effet de 77,7 à 24,7 %. Le rapport signal sur bruit s'en trouve amélioré et permet la détection de l'antimoine dans la fenêtre énergétique de l'oxygène, Figure 3.50.

Tableau 3.12. Composition élémentaire (% at.) en extrême surface issue de l'analyse quantitative des spectres XPS haute résolution avant et après décharge longue durée

Nom	%at. avant décharge	%at. après décharge longue durée
<i>Pb4f7/2 a</i>	0,53	2,2
<i>Pb4f7/2 b</i>	1,11	7,47
<i>Pb4f5/2 a</i>	0,39	1,73
<i>Pb4f5/2 b</i>	0,85	5,58
<i>Zr3d5/2</i>	0,4	2,03
<i>Zr3d3/2</i>	0,26	1,28
<i>C1s C-C</i>	77,7	24,7
<i>C1s C-O</i>	-	6,17
<i>C1s O-C=O</i>	4,13	4,02
<i>Ti2p3/2</i>	0,39	1,85
<i>Ti2p1/2</i>	0,2	0,93
<i>O1s PZT</i>	0,96	20,53
<i>O1s ads</i>	12,32	5,59
<i>O1s O-C</i>	0,76	15,71
<i>Sb3d</i>	-	0,23
Zr/Ti	1,12	1,19
Pb/(Zr+Ti)	2,30	2,79

D'autre part, le rapport $Pb/(Zr+Ti)$ augmente de 2,3 avant décharge à 2,79 après 150h de plasma. Les grains PZT sont érodés par le plasma préférentiellement à l'oxyde de plomb car ils sont statistiquement plus présents. La différence de valeurs des rapports $Pb/(Zr+Ti)$ obtenus en surface et dans le massif vient du fait que l'analyse XPS exalte la contribution des joints de grains : dans la zone analysée avec cette technique, proche de la 2D, les joints de grains représentent une plus grande fraction volumique que dans le matériau massif.

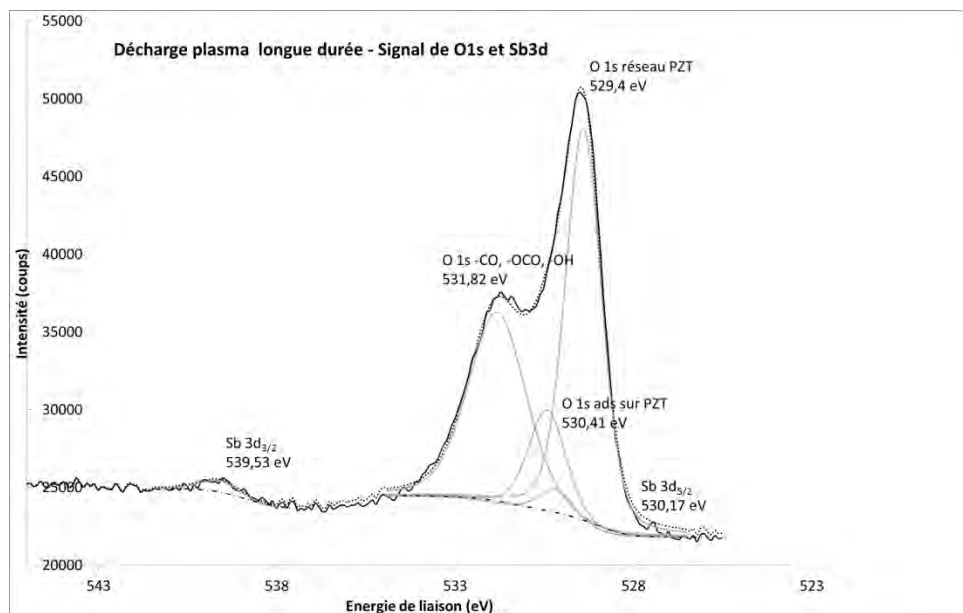


Figure 3.50. Spectre XPS en haute résolution de l'oxygène sur un échantillon poli, après 150h de décharge plasma

3.3.6 Effets dynamiques de la décharge

Cette partie aborde l'observation du comportement du transformateur en cours de décharge. Pour cela, des mesures vibratoires et électriques sont entreprises afin de vérifier l'impact de cette charge particulièrement non-linéaire qu'est le plasma.

3.3.6.1 Comportement vibratoire

Pour étudier les répercussions de la décharge plasma sur le comportement électromécanique du transformateur, un premier exemple est d'abord présenté. Il s'agit de faire fonctionner le générateur à une faible pression (correspondant à une faible puissance) pour retrouver un régime de décharge assez stable et périodique. À cet effet, le dispositif est alimenté à une tension de 40 V et à une pression d'air asservie à 30 mbar. Les relevés du courant primaire et du courant de contre-électrode sont ainsi couplés à la mesure de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ (extrémité primaire) sur la Figure 3.51.

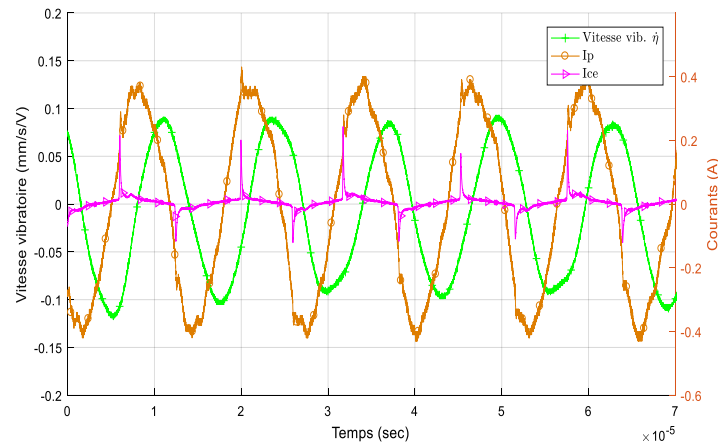


Figure 3.51. Comportement vibratoire du transformateur dans le cas d'une décharge plasma de faible puissance

Cette figure montre que malgré l'apparition de déformations harmoniques sur le courant primaire dues à la décharge, celle-ci semble être sans effets majeurs sur la vitesse vibratoire. Cet exemple constitue donc un cas pratique pour l'étude des couplages existant entre le transformateur et le plasma, c'est pour cette raison que des conditions similaires ont été adoptées pour l'étude de la puissance transmissible à la décharge.

Cependant, ceci n'est pas le cas lorsqu'il s'agit d'une décharge de plus forte puissance. Un tel régime peut être obtenu soit pour des tensions d'alimentation plus élevées, soit pour des pressions plus élevées, pour un TP opérant à la résonance. L'objectif de cette partie est donc d'illustrer ces effets en se mettant aux conditions décrites dans le §2.3.2.1, destinées à faire apparaître un couplage fort entre la décharge et le transformateur. Dans un premier temps, les relevés du courant primaire ainsi que le courant de contre-électrode sont représentés avec la tension secondaire sur la Figure 3.52.

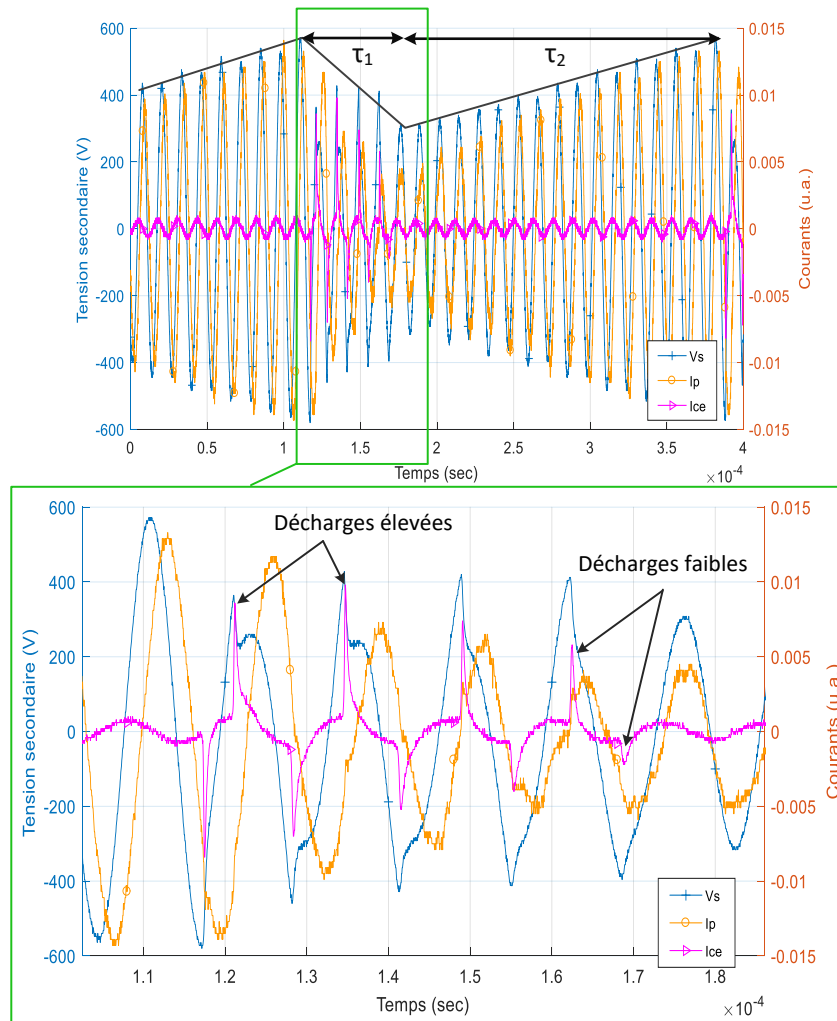


Figure 3.52. Effet d'une décharge plasma de forte puissance sur la tension secondaire

Dès l'apparition de la première décharge plasma au secondaire du générateur, une diminution de la tension V_s est observée, après avoir atteint le niveau de V_{claq} propre à la configuration opératoire choisie (produit pression \times distance). Visiblement, ceci n'est pas sans effet sur le transformateur puisque la décharge s'atténue de plus en plus sur les périodes suivantes. Cet effet est probablement imputable à la réponse dynamique du transformateur, provoqué par une décharge trop intense et la succession de décharges. Cette atténuation dynamique progressive est également visible à travers une diminution du courant primaire absorbé. Cette diminution est caractérisée par un temps de réponse noté τ_1 , évalué à $60 \mu s$ dans cette configuration. Après cette période d'atténuation, la décharge n'est plus initiée du fait que la tension appliquée au gaz n'atteint plus V_{claq} . La tension de claquage n'étant plus atteinte, un rétablissement progressif de la tension V_s est observé, suivant un temps de réponse τ_2 estimé à $200 \mu s$. Ce comportement est également observable sur l'évolution du courant primaire. Il est à noter que ce phénomène ($\tau_1 + \tau_2$) est assez

régulier et périodique et que les amplitudes de V_s et I_p sont similaires pour chaque période. En outre, une attention est portée sur le fait que durant cette phase de rétablissement de V_s , la tension nécessaire à l'amorçage d'une nouvelle décharge est supérieure au seuil V_{claq} précédent, observé durant la phase τ_1 . Ceci est expliqué par le fait que le niveau de tension nécessaire à l'entretien d'une décharge déjà allumée (lors d'une succession de décharges par exemple) est plus faible que celui nécessaire à un premier amorçage. En effet, il est plus facile d'allumer une nouvelle décharge dans un milieu gazeux déjà partiellement chargé qu'après plusieurs périodes d'absence du plasma. Ainsi, ces temps de réponse représentent bien une empreinte de la présence ou l'absence d'une décharge électrique³² au niveau du dispositif. Cela dit, la constante de temps lors d'une transition de la décharge est inférieure à la microseconde, il apparaît donc légitime de conclure que ces deux temps de réponse (τ_1 et τ_2) correspondent à la dynamique du transformateur lorsqu'il est en interaction avec le plasma.

Pour consolider cette observation, une mesure de la vitesse vibratoire est entreprise pour un générateur piézoélectrique opérant dans des conditions de décharge similaires au cas précédent. Cependant, du fait de l'absence de la mesure de la tension au secondaire, le transformateur se trouve moins amorti puisque la résistance de la sonde (100 M Ω) n'intervient plus. Cela implique une légère augmentation de la fréquence de fonctionnement (de 77.5 kHz à 80.5 kHz) et donc un régime de décharge différent du cas précédent, si l'on souhaite faire fonctionner le dispositif près de la résonance mécanique. Les relevés expérimentaux du courant primaire, du courant de contre-électrode ainsi que la vitesse vibratoire sont donnés sur la Figure 3.53.

Au regard de cette figure, plusieurs remarques peuvent être avancées. Tout d'abord, un comportement du courant primaire similaire au cas précédent est retrouvé. Son évolution est caractérisée par une diminution progressive avec un temps de réponse $\tau_1 = 45 \mu s$, suite à une succession de décharges, puis un rétablissement progressif suivant un temps de réponse $\tau_2 = 30 \mu s$, en l'absence de celle-ci. Ensuite, même si la vitesse vibratoire du transformateur présente une forme périodique au cours de chaque cycle allumage-extinction, elle présente des variations d'amplitude différentes de celles du courant primaire. En effet, après une première apparition de la décharge plasma, le courant primaire diminue tandis que la vitesse vibratoire présente un maximum à la période suivante, comme montré sur la même figure.

³² Ici, l'expression *décharge électrique* sous-entend une impédance équivalente représentative d'une ou plusieurs décharges plasma successives.

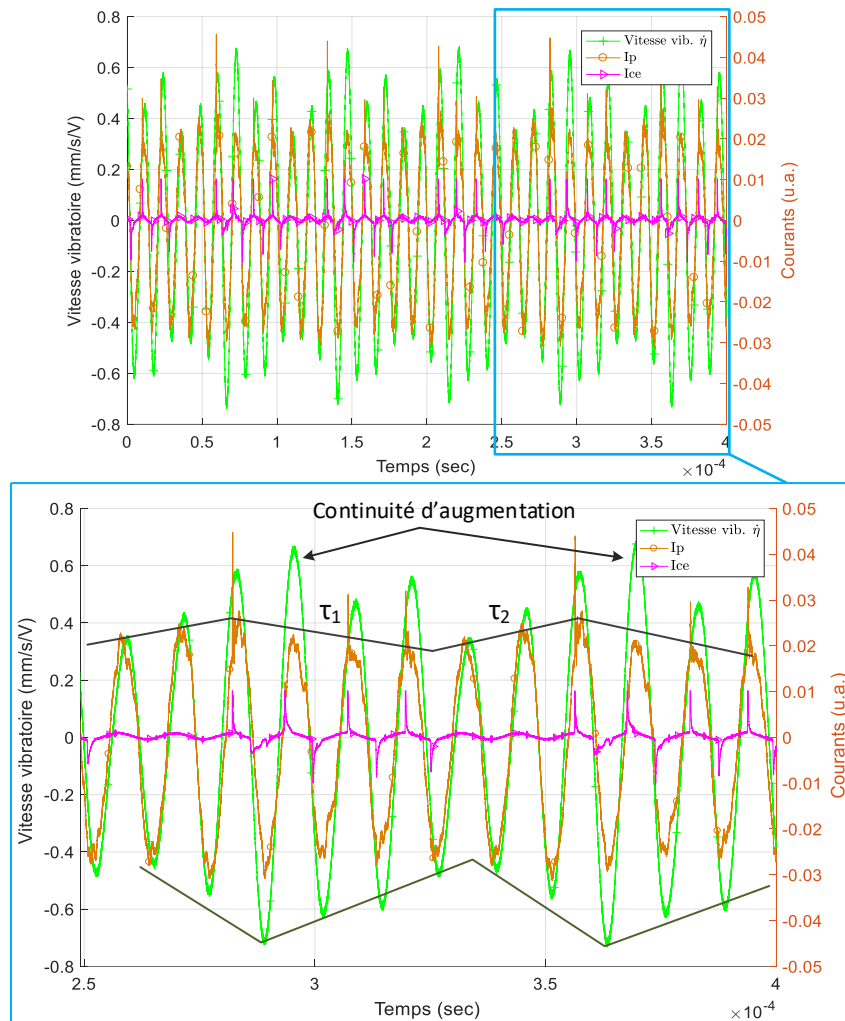


Figure 3.53. Effet d'une décharge plasma de forte puissance sur la vitesse vibratoire

L'évolution de la modulante de la vitesse vibratoire prend l'apparence d'une réponse du second ordre faiblement amorti. Cette forme de réponse dynamique est observable si le transformateur opère hors de sa fréquence de résonance. Ainsi, il revient à dire que dans le cas d'une décharge de forte puissance, le comportement électromécanique du transformateur est nettement affecté par la présence du plasma à son secondaire.

Pour analyser davantage cette variation et identifier les limites du modèle de décharge précédemment introduit, une simulation de ce comportement est entreprise sous PLECS. Les mêmes paramètres utilisés dans 3.2.1 sont alors attribués à la cellule de décharge (C_g et $V_{déch}$). Le schéma électrique du transformateur est quant à lui remplacé par le schéma représentatif du comportement électromécanique décrit dans 2.3.2.1, donnant accès à la branche motionnelle et ainsi à l'image de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$. En outre, une tension d'alimentation de 60 V avec une fréquence proche de la résonance mécanique est appliquée au transformateur en boucle ou-

verte. Pour souligner l'effet de transition dû au premier amorçage de la décharge, le transformateur opère d'abord en condition de circuit-ouvert sur une durée de 10 ms, puis le modèle de décharge est connecté. L'évolution simulée de la vitesse vibratoire et du courant de décharge est représentée sur la Figure 3.54.

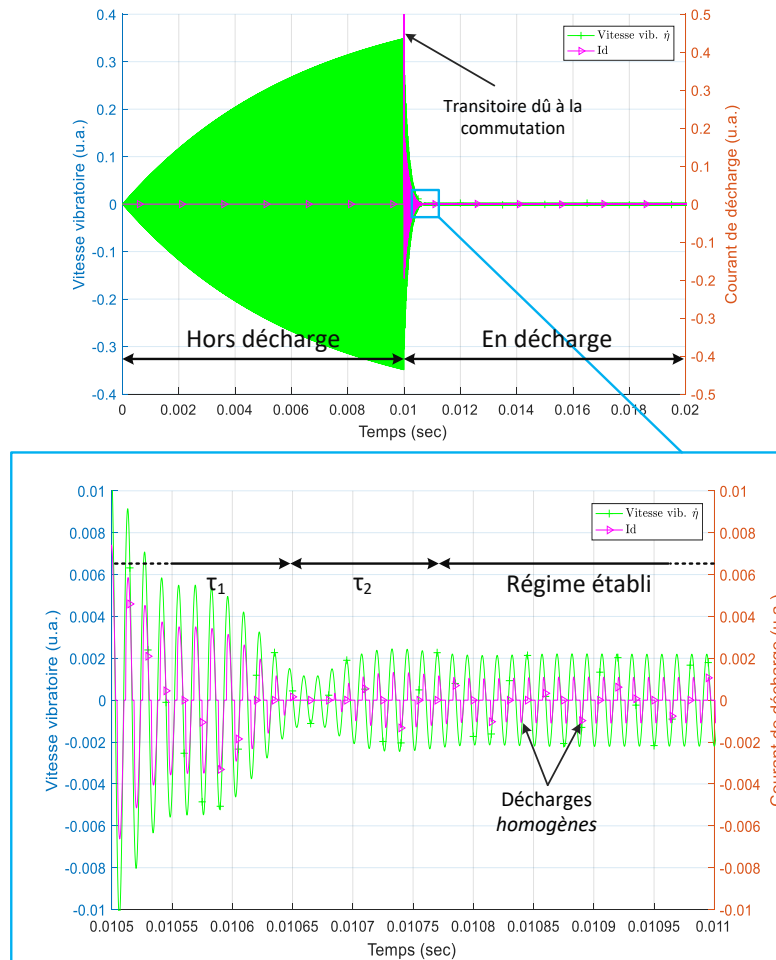


Figure 3.54. Évolution de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ simulée en décharge

Avant la connexion de la cellule de décharge, le générateur est sollicité à sa fréquence de résonance électrique. Une augmentation progressive de la vitesse vibratoire, qui dépend de la dynamique du transformateur, est alors observée. Suite à l'apparition de la décharge à $t = 0.01$ sec, le transformateur devient fortement amorti, ce qui conduit à une diminution brusque de la vitesse vibratoire avec un temps de réponse $\tau_1 = 650 \mu\text{s}$ et une variation liée à la pseudo période d'un système du second ordre. Jusqu'à présent, le comportement du transformateur est similaire à celui observé expérimentalement, à l'amorçage d'une décharge. Néanmoins, le temps de réponse obtenu en simulation est sensiblement supérieur à celui déduit en expérience. Ensuite, après un temps de réponse $\tau_2 = 120 \mu\text{s}$, le transformateur atteint un régime établi en décharge, contrairement aux observations expérimentales

de la Figure 3.53. Ceci montre que le modèle de la cellule se comporte comme une seule impédance équivalente de valeur constante, contrairement à ce qui est observé en pratique qui témoigne d'une évolution progressive de l'impédance de la décharge. Le modèle proposé n'est donc pas valide lorsqu'il s'agit d'une décharge de forte puissance. Pour rendre compte de ce comportement, un couplage plus précis entre source et charge doit être envisagée.

Ce couplage est traduit suivant un diagramme d'état qui associe l'impédance de sortie à une condition de franchissement par V_s de la tension de claquage. Les conditions opératoires décrites dans 2.3.2.1 sont alors entreprises. Le transformateur alterne ainsi entre un fonctionnement en circuit-ouvert et un fonctionnement en charge, en fonction du niveau de la tension secondaire V_s . Les évolutions de la vitesse vibratoire et du courant de sortie sont représentées dans la Figure 3.55.

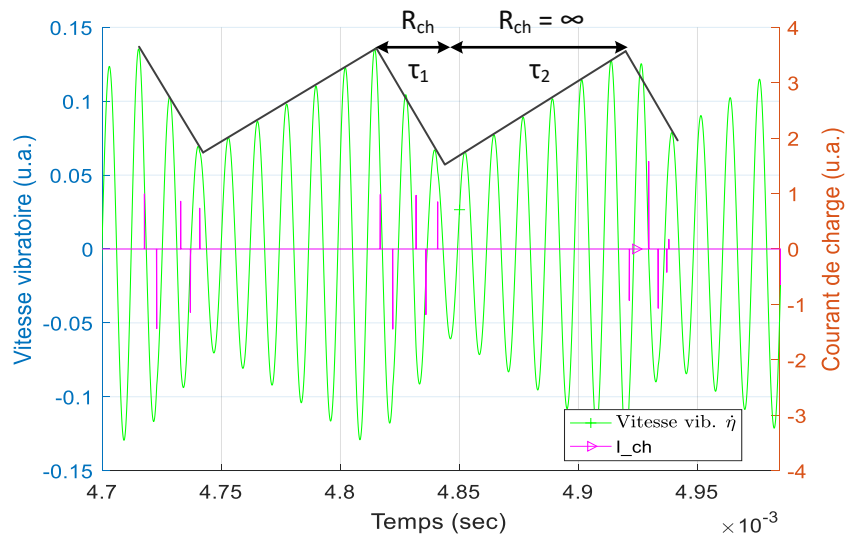


Figure 3.55. Évolution de la vitesse vibratoire $\dot{\eta}$ simulée avec la présence d'une charge résistive au secondaire

Au début, le transformateur est sollicité à sa fréquence de résonance électrique ce qui implique une augmentation de la vitesse vibratoire (selon un temps de réponse $\tau_2 = 75 \mu s$) et donc une augmentation de la tension de sortie V_s . Lorsque celle-ci dépasse le seuil V_{claq} , la charge électrique est connectée, ce qui a pour conséquence d'amorcer la chute de la tension secondaire ainsi que la vitesse vibratoire, suivant un temps de réponse $\tau_1 = 30 \mu s$ qui dépend de la valeur de charge. Lorsque la tension V_s diminue en deçà de $V_{déch}$, la charge électrique est de nouveau déconnectée, provoquant un rétablissement progressif de la vitesse vibratoire, accompagné d'une augmentation de la tension secondaire.

Ce comportement est très similaire aux observations expérimentales de la Figure 3.53. Puisque le courant de décharge dépend de la tension appliquée au gaz,

celui-ci aura tendance à diminuer lorsque la tension chute, jusqu'à son annulation (disparition de la décharge) une fois que V_S n'atteint plus le seuil $V_{déch}$ (comportement similaire à celui de I_{ch} sur la figure). En l'absence de la décharge, la tension secondaire se rétablit progressivement jusqu'à l'amorçage d'une nouvelle décharge lorsqu'elle atteint de nouveau V_{claq} .

Il est ainsi possible de conclure que la dynamique du générateur dépend fortement de la décharge au secondaire, notamment en forte puissance. En effet, en fonction des conditions de décharge, le seuil V_{claq} (qui conditionne l'allumage de la décharge) est différent, ce qui impacte directement la réponse du transformateur. Ceci est visible par le faible τ_2 observé en décharge dû à une nouvelle apparition du plasma, contrairement au modèle reposant sur une charge résistive constante où la tension secondaire atteint le régime établi suivant un temps de réponse τ_2 plus important.

3.3.6.2 Comportement électrique

Pour étudier le comportement électrique du générateur en décharge, le dispositif d'asservissement est utilisé. Lorsque la phase est asservie autour d'un point de fonctionnement donné, l'évolution lente de la fréquence est considérée comme une image de l'évolution de la décharge, ou du transformateur (vieillesse) ou des conditions opératoires (température).

La Figure 3.56 donne l'évolution de la fréquence d'alimentation d'un même transformateur piézoélectrique en décharges plasma, asservi à la phase de résonance électrique ($\varphi \left(\frac{I_p}{V_p} \right) = 0$) et à des pressions d'air contrôlées à : 150 mbar, 250 mbar, 500 mbar et 750 mbar. Cette figure montre qu'à l'état initial, chaque décharge plasma (obtenue à une pression donnée), correspond à une valeur de fréquence opérationnelle particulière. Plus la pression diminue, plus la fréquence électrique à t_0 est faible. Cette observation atteste que globalement, la décharge plasma peut se traduire comme une charge électrique équivalente apportée au secondaire du transformateur et dont la valeur varie en fonction des conditions opératoires. En effet, la nature et la puissance d'une décharge plasma sont fortement dépendantes de la pression.

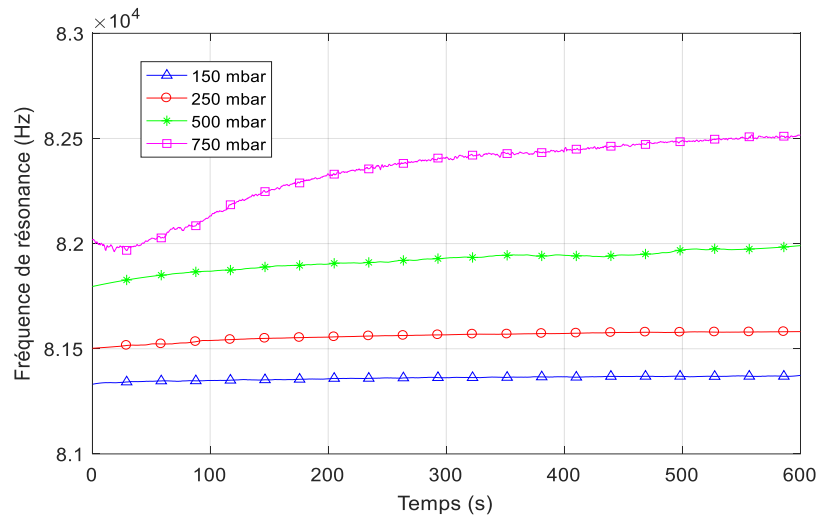


Figure 3.56. Évolution temporelle de la fréquence de résonance dans différentes conditions de décharge

En plus de débiter à des valeurs différentes, cette figure montre également que pour chacun des essais, la plage de variation de la fréquence (Δf) est différente. Ceci étant, compte tenu de la faible durée de ces essais (10 minutes), cette évolution est probablement imputable à l'échauffement du transformateur qui dépend de la décharge générée. Cette observation sera donc investiguée davantage lors de l'étude de la température. En outre, pour des décharges de plus forte puissance ou décharges couronnes (à savoir 750 mbar sur cette figure), l'interprétation du comportement du générateur devient plus complexe, du fait d'une évolution non-monotone du point de fréquence.

Dans un second temps, l'effet du vieillissement du générateur en décharge est étudié d'un point de vue fonctionnel. Avant de présenter les résultats d'essai de cette étude, dont la procédure expérimentale est décrite dans 2.3.2.2, il est important de souligner le comportement en phase particulier à faibles pressions. Lors d'un balayage en fréquence en boucle ouverte, la réponse de phase relevée, tracée sur la Figure 3.57 (pour les conditions de pression : 60 mbar, tension d'alimentation : 40 V), témoigne d'un amortissement relativement important du dispositif opérant dans ces conditions.

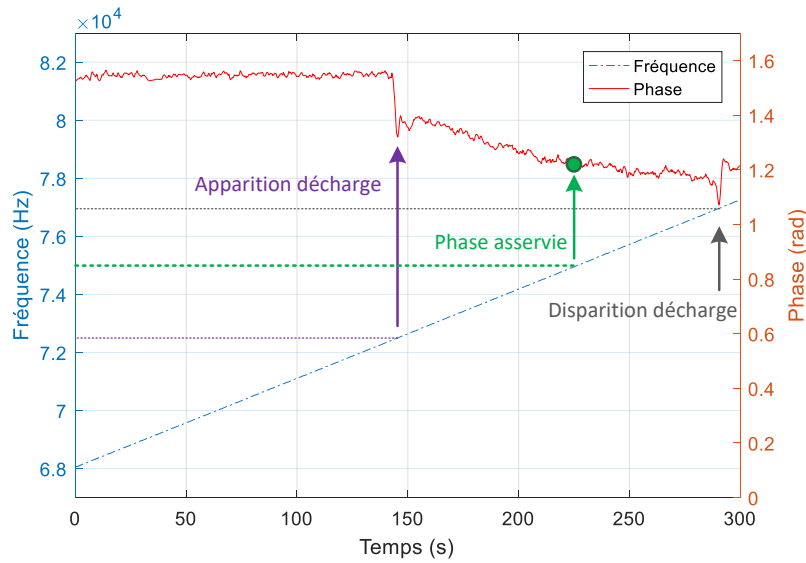


Figure 3.57. Réponse de phase du générateur alimenté à 40 V en boucle ouverte en condition de décharge à 60 mbar suivant un balayage en fréquence

Il en résulte que le point de fonctionnement à phase nulle $\varphi\left(\frac{I_p}{V_p}\right) = 0$ n'est plus atteignable en décharge. Ce comportement est observé pour des transformateurs piézoélectriques monocouches opérant en décharge dans une plage de pression allant de 5 mbar jusqu'à 150 mbar, pour une tension d'alimentation supérieure à 15V. Dans ces cas d'étude, il a été remarqué que le point de fonctionnement optimal, déduit de l'observation du courant maximal de contre-électrode, correspond à la valeur de phase minimale³³. De ce fait, pour les essais effectués dans ces conditions de décharge, la valeur de phase $\varphi\left(\frac{I_p}{V_p}\right) = 1.25 \text{ rad}$ est choisie comme valeur de la phase de référence.

Ainsi, pour une décharge générée à 60 mbar et une tension d'alimentation de 40 V, l'évolution de la fréquence en fonction de la durée de décharge est donnée sur la Figure 3.58. Durant les premières minutes de fonctionnement, un premier régime transitoire est observé, probablement lié aux effets thermiques dans le générateur, durant lequel la fréquence de fonctionnement augmente. Un rapide calcul élémentaire permet de vérifier la constante de temps thermique suivant la relation suivante :

$$\tau_{ther} = \frac{\rho c V}{h A} \quad (3.11)$$

³³ La valeur de phase asservie est choisie légèrement supérieure à la valeur minimale pour des raisons de stabilité de l'asservissement.

Avec : ρ ($kg.m^{-3}$), c ($J.km^{-1}.K^{-1}$), V (m^{-3}), h ($W.m^{-2}.K^{-1}$) et A (m^{-2}) respectivement la densité volumique, la chaleur spécifique massique, le volume, le coefficient d'échange conducto-convectif, la surface d'échange convectif.

D'après les valeurs récoltées dans la littérature $c = 420 J.km^{-1}.K^{-1}$ et $h = 5 W.m^{-2}.K^{-1}$ et les dimensions données dans le tableau 2.2, la constante de temps de conduction thermique est d'environ $\tau_{ther} \approx 700 s$. L'ordre de grandeur est comparable avec les observations de la Figure 3.58.

Cependant, on constate que la dynamique est différente pour les différents essais. Or, il s'agit du même transformateur pour chaque campagne, utilisé successivement pour 1h, 4h, 24h et finalement 150h. Cette dynamique semble être différente en fonction de l'historique d'utilisation du transformateur en décharge. En effet, plus le générateur est utilisé, plus la constante de temps lors du régime transitoire augmente et donc sa dynamique est plus lente. On remarque également que la fréquence de départ est différente pour chaque essai. La figure montre aussi qu'une fois le régime permanent atteint (stabilisation des contraintes thermiques), une diminution progressive de la fréquence en fonction du temps de décharge est observée, notamment lors de l'essai de 150h de décharge continue. Cette évolution lente semble symptomatique d'un vieillissement du transformateur piézoélectrique dû à la génération prolongée d'un plasma au secondaire, conforté par les observations au chapitre 3.3.5.

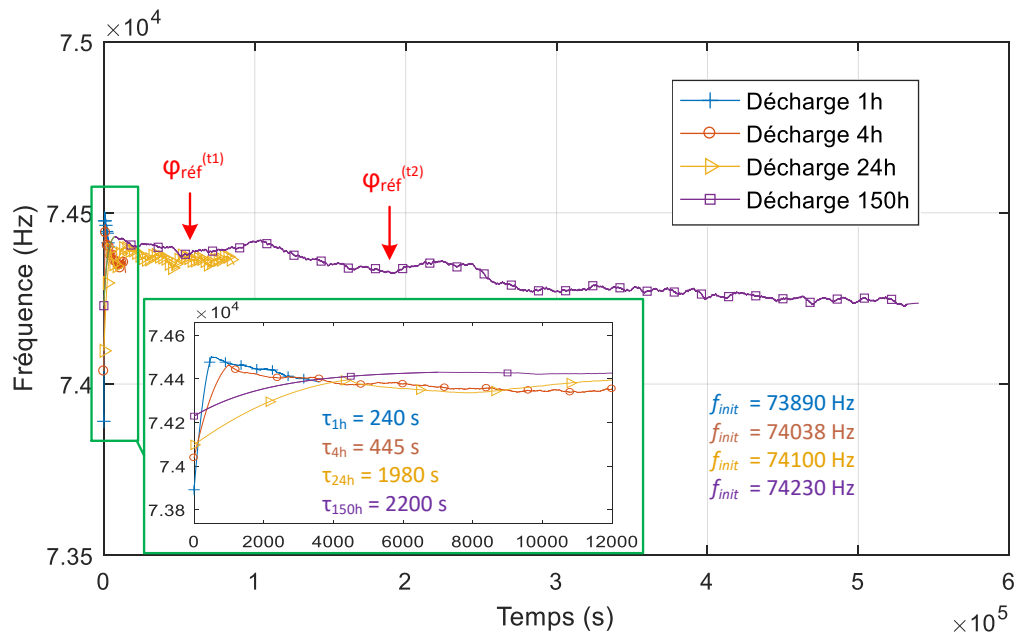


Figure 3.58. Évolution de la fréquence en fonction du temps de décharge dans les mêmes conditions opératoires (60 mbar et 40 V)

En effet, conformément aux caractérisations électriques globales présentées dans 3.3.5, effectuées à l'issue de chacun de ces essais, les propriétés électriques globales

du générateur témoignent d'une dégradation progressive se traduisant par une diminution du facteur de qualité mécanique. Ceci a été également observé au cours de l'expérience prolongée de 150h. La phase de référence initialement définie ne pouvant plus être maintenue après une durée d'environ 14h, la valeur de consigne de phase a été changée ($\varphi_{\text{réf}}^{(1)}$ et $\varphi_{\text{réf}}^{(2)}$) pour assurer la continuité de fonctionnement du générateur en décharge. Pour finir, l'amplitude du courant de contre-électrode mesurée à la fin de l'essai prolongé est significativement inférieure au courant mesuré en début de séquence, témoignant également de l'affaiblissement du procédé de génération.

Pour conclure, le comportement électrique du transformateur peut être observé suivant l'évolution de la fréquence de fonctionnement dans le temps, si toutefois les conditions opératoires sont maintenues constantes. Lors des premières minutes qui suivent l'allumage, la variation de fréquence est probablement liée aux effets thermiques du générateur en fonction de la décharge générée à son secondaire (définie par la pression, nature du gaz, etc.). Une fois le régime établi atteint, elle représente une image du couplage entre la décharge et l'évolution des propriétés électriques globales du générateur.

Dans la partie suivante, l'étude thermique est plus particulièrement abordée, permettant notamment d'approfondir les observations à l'allumage du générateur.

3.4 Effets thermiques de la décharge

À présent nous nous intéressons aux effets thermiques dus aux frottements internes et aux pertes diélectriques sur le comportement électrique du générateur. Ensuite, les résultats de l'étude en température du matériau d'un point de vue microscopique (structure cristalline et morphologie) sont présentés.

3.4.1 Effet d'auto-échauffement

Selon les conditions de charge (décharge) au secondaire du transformateur piézoélectrique, le champ de déplacement est différent, si bien que l'élévation de la température due aux frottements internes est différente. De ce fait, l'effet de l'auto-échauffement a été investigué dans plusieurs configurations de fonctionnement du dispositif, en abordant distinctement un simple circuit ouvert, connecté à une charge résistive (fonctionnement en transformateur piézoélectrique) ou encore au fonctionnement en générateur plasma pour plusieurs pressions et plusieurs durées.

3.4.1.1 Fonctionnement en transformateur piézoélectrique

Afin de comparer les résultats avec la littérature [75], [99], [101], [147], [148], une première référence en utilisant le TP multicouches est entreprise. À titre de rappel, le dispositif est alimenté avec une tension d'entrée de 1,5 V autour de son premier

mode vibratoire longitudinal. L'intérêt est porté d'abord sur son fonctionnement avec une charge résistive de 15 k Ω (choix arbitraire d'une charge de faible impédance) connectée au secondaire, puis en condition de circuit ouvert. La phase est asservie à zéro pour assurer un fonctionnement à la fréquence de résonance électrique (proche de la fréquence de résonance mécanique). Ainsi, l'évolution de la fréquence de résonance est superposée à l'évolution de la température moyenne sur la surface supérieure du transformateur sur la Figure 3.59, durant 10 minutes et ce pour les deux cas de charge : 15 k Ω (axe des ordonnées gauche) et circuit ouvert (axe des ordonnées à droite).

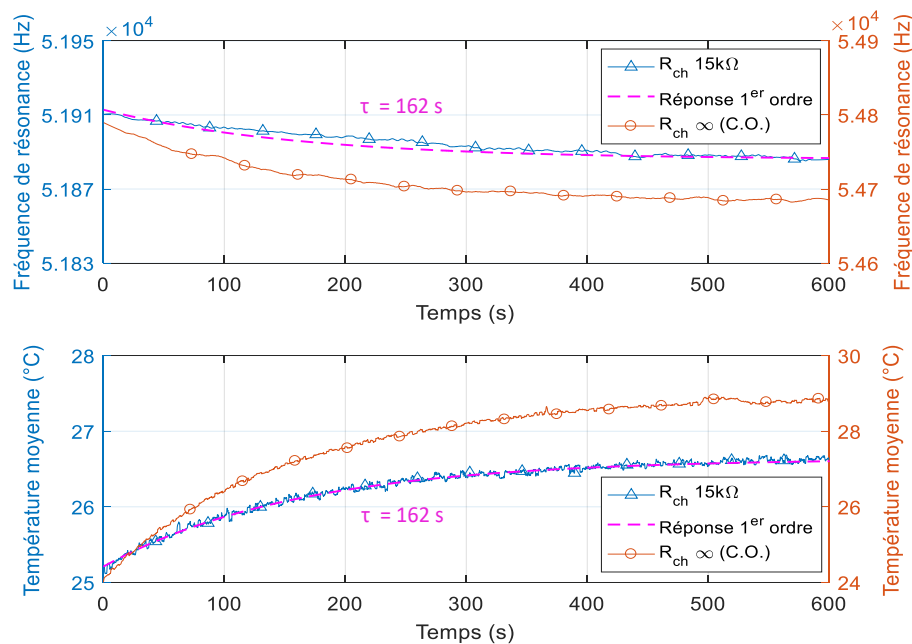


Figure 3.59. Évolution de la fréquence de résonance (haut) et de la température moyenne à la surface du TP multicouches (bas) opérant sur une charge résistive de 15 k Ω et en circuit ouvert

Une corrélation évidente est observable entre l'évolution dynamique de l'augmentation de la température et la fréquence de fonctionnement, à savoir, les deux courbes évoluent selon une réponse dynamique d'un circuit de premier ordre avec une constante de temps de 162 secondes, lorsque le TP fonctionne avec une charge résistive de 15 k Ω . En effet, déjà reporté dans [101], [148], lorsque le transformateur chauffe, le paramètre R représentatif des pertes mécaniques augmente, ce qui implique une diminution du facteur de qualité mécanique et donc de la fréquence de résonance aussi. Sous l'effet de l'échauffement, les propriétés électromécaniques varient et se traduisent par la variation de fréquence.

Les mêmes essais sont réalisés avec le TP monocouche, alimenté avec une tension d'entrée de 20 V autour de son deuxième mode longitudinal de vibration, opérant sur une charge résistive de 15 k Ω puis dans le cas d'un circuit ouvert. La Figure

3.60 illustre la variation de la fréquence de fonctionnement du système asservi et l'évolution de la température moyenne à la surface du dispositif au cours du temps.

Contrairement aux résultats précédents, la fréquence opérationnelle augmente cette fois-ci avec la température moyenne. Cette observation va à l'encontre des conclusions formulées dans la plupart des études menées sur le sujet.

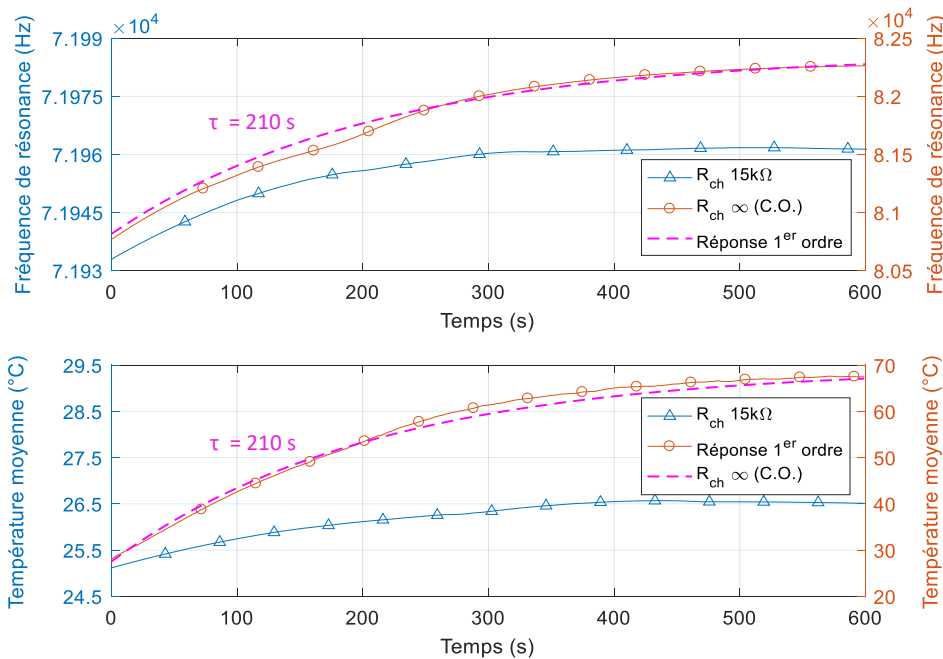


Figure 3.60. Evolution de la fréquence de résonance (haut) et de la température moyenne (bas) à la surface du TP monocouche opérant sur une charge résistive de 15 kΩ et en circuit ouvert

Un bon accord de la réponse temporelle est observé sur les deux courbes, équivalent à la réponse d'un 1^{er} ordre avec une constante de temps de 210 secondes, lorsque le TP fonctionne en circuit ouvert. Ce phénomène peut s'expliquer par une évolution différente des propriétés de chaque transformateur lorsque la température augmente. En effet, lors des caractérisations électriques globales des deux transformateurs, il a été remarqué que la différence entre les paramètres électriques du schéma équivalent était notable, surtout que le mode vibratoire utilisé pour chacun des dispositifs est différent. Les recherches menées par [100], [168], [169] attestent que les coefficients diélectriques, piézoélectriques et élastiques des céramiques PZT évoluent avec l'élévation de la température. À cela s'ajoute le fait que l'hypothèse que les pertes diélectriques sont négligées par rapport aux pertes mécaniques, lorsque la température change, ne soit plus valide.

Il a également été vérifié à travers les expériences précédentes, qu'en fonction de la charge au secondaire, la génération de chaleur dans le TP est différente. Cependant, contrairement à ce que l'on pourrait penser, la température augmente rapi-

dement et atteint des valeurs plus élevées lorsque le transformateur fonctionne en circuit ouvert, comparé au fonctionnement sur une charge résistive. Ce comportement peut être interprété du point de vue comportement vibratoire du transformateur. En effet, lors d'un fonctionnement en circuit ouvert, les déformations mécaniques au sein du dispositif sont plus importantes, ce qui conduit à la génération de plus de pertes par frottements internes et une augmentation importante de la température. Au contraire, dans le cas d'une charge au secondaire, les déformations mécaniques sont plus faibles du fait de l'amortissement du transformateur en présence de celle-ci, ce qui conduit à la génération de moins de pertes par frottement. Cette conclusion peut s'avérer importante dans des cas d'étude, comme celui traité dans cette thèse, où le plasma peut être considéré comme une charge de forte impédance et qui varie énormément en fonction des conditions opératoires.

3.4.1.2 Fonctionnement en générateur plasma

À présent, le TP monocouche est utilisé pour générer une décharge plasma à différentes conditions de pression d'air. A noter que ces premiers essais sont effectués en l'absence de la contre électrode en cuivre. Sur la Figure 3.61 sont représentées des images acquises avec la caméra infrarouge après 10 minutes de fonctionnement en décharge lumineuse (à une pression de 150 mbar) et à pression atmosphérique (décharge couronne). La figure montre également un profil de la température maximale mesurée le long du transformateur piézoélectrique pour les deux cas.

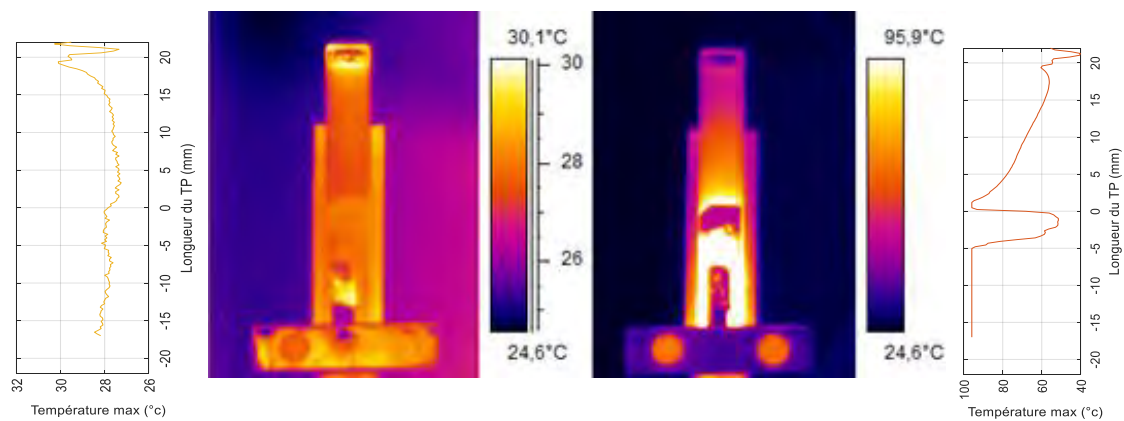


Figure 3.61. Evolution de la température à la surface du générateur plasma monocouche opérant à la pression de 150 mbar (image de gauche) et à pression atmosphérique (image de droite)

Le premier fait observable au cours de ces investigations concerne la localisation des points chauds à la surface du générateur plasma. En effet, il a été constaté que suivant le niveau de pression, donc le type de la décharge, les points chauds apparaissent à des positions différentes de la surface. De ce fait, à la pression de 150 mbar, la température est plus élevée à l'extrémité du secondaire, à l'endroit où la

décharge luminescente est générée. À l'inverse, à pression atmosphérique, en présence de décharges couronnes intermittentes produites aux extrémités du secondaire, l'élévation de température est plus importante au primaire avec une température proche de 100°C. L'état de charge électrique est très différent dans ces deux cas ici étudié, et le courant primaire absorbé est bien plus élevé dans le cas à pression atmosphérique. Ainsi l'échauffement excessif au primaire est certainement dû à la résistance de contact entre l'électrode du transformateur et le point de contact (points de soudure) comme reporté dans [170].

Par ailleurs, l'évolution de la température moyenne à la surface du générateur opérant à des pressions d'air semblables aux essais de la partie 3.3.6.2 (150 mbar, 250 mbar, 500 mbar et 750 mbar) sont comparés à l'évolution de la fréquence opérationnelle du dispositif asservi. Les relevés sont reportés sur la Figure 3.62.

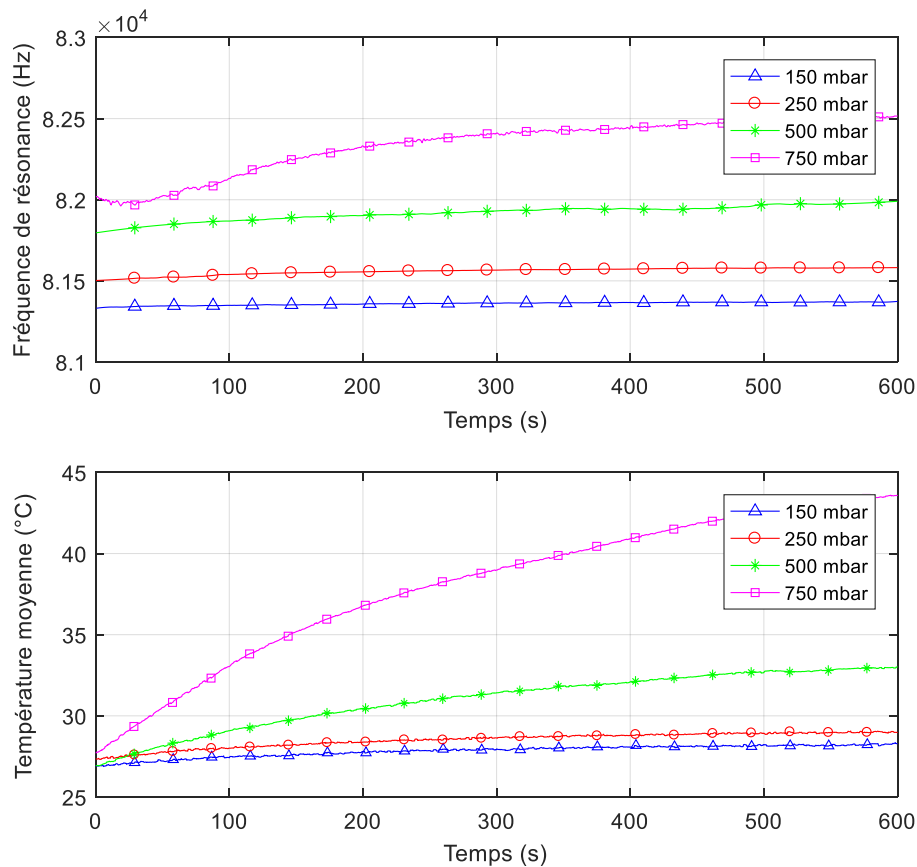


Figure 3.62. Évolution de la fréquence de fonctionnement (haut) et de la température moyenne à la surface du générateur plasma (bas) fonctionnant dans différentes conditions de pression pour une tension d'alimentation de 40 V

La température moyenne à la surface du dispositif évolue visiblement différemment lorsque la pression change. Conformément à cette figure, plus la pression augmente, plus la température croît. Cela est dû à la différence du comportement électrique des décharges (différents régimes, différentes puissances), qui affecte

significativement l'onde vibratoire du transformateur, et par conséquent la source des pertes par frottement. En outre, le courant absorbé est différent pour chaque cas ce qui modifie également l'importance des pertes au contact électrique du primaire.

Compte tenu de ces observations et des conclusions tirées de l'étude du comportement vibratoire (§ 3.3.6.1), il est possible de conclure qu'en fonction des conditions de décharge, notamment la pression, la variation de l'impédance du plasma peut être assimilée à la variation d'une charge électrique. En effet, les résultats présentés dessus montrent que le comportement du transformateur opérant avec une charge électrique de faible impédance est similaire à celui observé lors de la génération d'un plasma à une faible pression (150 mbar). La Figure 3.63 montre la similarité de la dynamique du transformateur piézoélectrique opérant avec une charge résistive de 15 k Ω et une décharge plasma de 150 mbar.

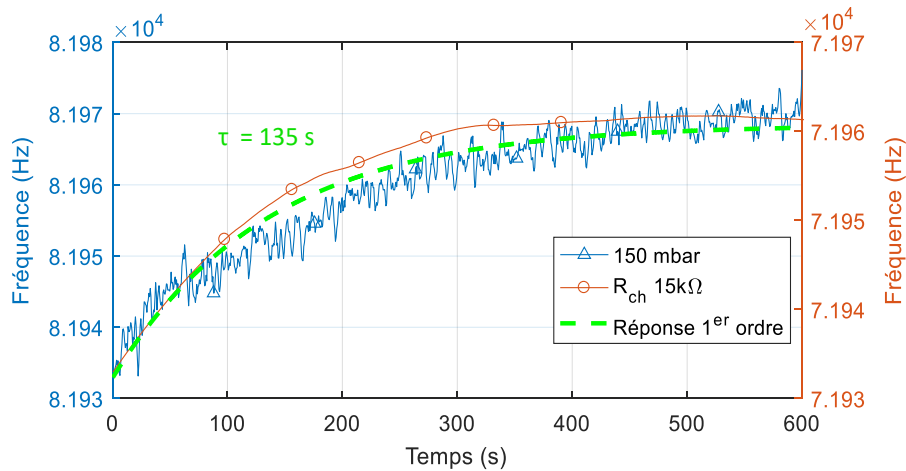


Figure 3.63. Évolution de la fréquence de fonctionnement dans le cas d'une charge résistive de 15k Ω et une décharge plasma générée à 150 mbar

Pour ces deux cas, le générateur semble être fortement amorti, ce qui signifie des déformations mécaniques plus faibles et donc des pertes par frottement plus faibles. D'autre part, lorsque la pression augmente, la fréquence de résonance est plus importante, l'amortissement du transformateur plus faible, ce qui conduit à des pertes par frottement internes plus importantes (température plus élevée). Ce comportement étant comparable à celui du transformateur opérant en circuit-ouvert, mène à dire que l'impédance équivalente du plasma est plus importante lorsque la décharge est générée à des pressions proche de l'atmosphérique.

En outre, il est important de souligner la particularité observée dans le cas des décharges couronne (proches de la pression atmosphérique). Comme mentionné dans 3.3.6.2, pour des décharges de forte énergie, mais intermittentes, la fréquence de résonance peut évoluer de façon non-monotone. Sur la courbe obtenue à 750 mbar, la fréquence de résonance commence par diminuer avant de suivre la même

allure (même constante de temps) que la courbe d'évolution de la température, qui quant à elle augmente uniformément. Cela témoigne de la présence d'autres facteurs contribuant au couplage entre la décharge et le générateur, qui pourraient être indirectement liés à l'effet d'auto-échauffement et affectent le comportement du transformateur.

Par ailleurs, une mesure de la température moyenne du générateur opérant en décharge prolongée a été effectuée. La Figure 3.64 montre la relation entre l'évolution de la température due à l'auto-échauffement du transformateur générant une décharge plasma à 60 mbar durant 150 h et l'évolution de la fréquence de fonctionnement.

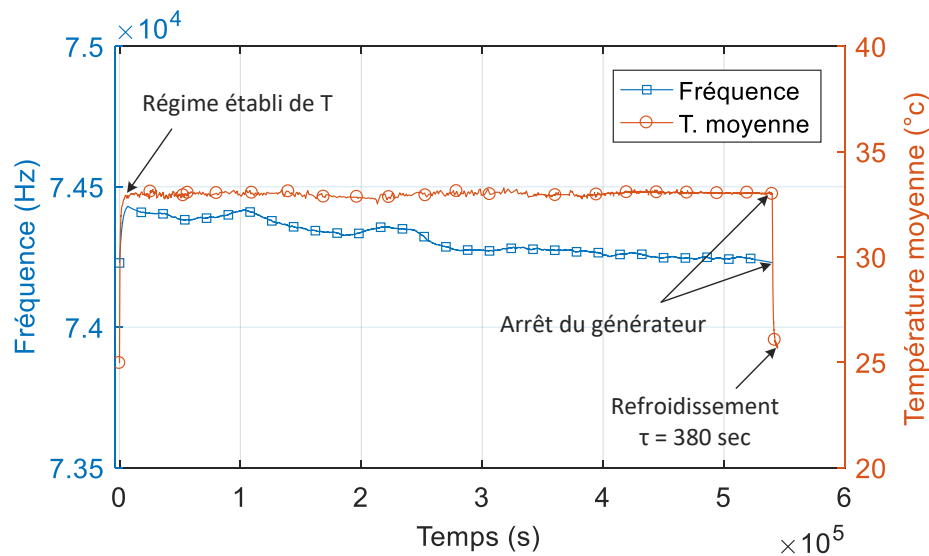


Figure 3.64. Évolution de la fréquence et de la température moyenne à la surface du générateur plasma opérant à une pression d'air de 60 mbar durant 150 h

Comme prévu, lors du régime transitoire, l'augmentation de la fréquence est directement liée à l'augmentation de la température du dispositif. Une fois le régime établi atteint (après environ 45 minutes de fonctionnement), le transformateur atteint une température de fonctionnement relativement stable³⁴. La fréquence de fonctionnement reste dans un premier temps constante (quelques heures) avant de commencer à chuter. Cette évolution étant indépendante de l'effet de la température, la dynamique du transformateur est ainsi probablement imputable de l'effet du vieillissement du dispositif en décharge, notamment dû aux effets abordés précédemment, lors des caractérisations (dégradation de l'état de surface, évolution de la structure cristalline et des paramètres électriques, etc.).

³⁴ L'erreur absolue au niveau de la température maximale mesurée est de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.4.2 Étude en température

Il a été mentionné précédemment qu'en plus des propriétés électriques, les transitions de phase et les changements de paramètres de maille jouent également un rôle important dans la caractérisation du transformateur piézoélectrique. Dans cette partie, l'influence d'un traitement thermique sous air (à 500°C pour l'étude en DRX, à 600°C pour les autres analyses) sur la structure et la composition du matériau sont présentés dans le but d'améliorer notre connaissance sur sa constitution et sa réactivité.

Le suivi *in situ* de l'évolution de la structure cristalline pendant la montée en température, Figure 3.65, permet de visualiser la transition de la structure pérovskite de géométrie tétragonale vers la géométrie cubique. Cette transition de phase se produit à la température de Curie (évaluée ici aux alentours de 350°C) et est totalement réversible puisque le dernier diffractogramme enregistré à la température ambiante indique une structure pérovskite de géométrie tétragonale. Cette valeur est en accord avec la littérature [154]. L'analyse en configuration rasante 2°, Figure 3.66, ne montre pas d'évolution par rapport à l'échantillon de référence : l'influence du polissage sur la direction (200) en surface est toujours visible.

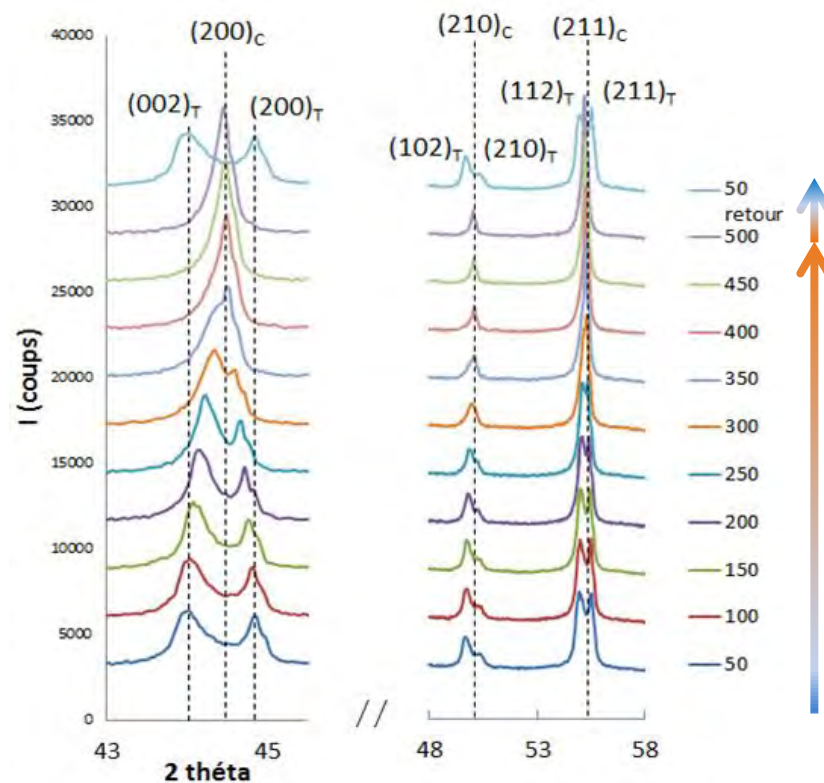


Figure 3.65. Diffractogrammes *in situ* en mode thêta-thêta lors d'un traitement thermique de l'ambiante à 500°C, sur un échantillon poli

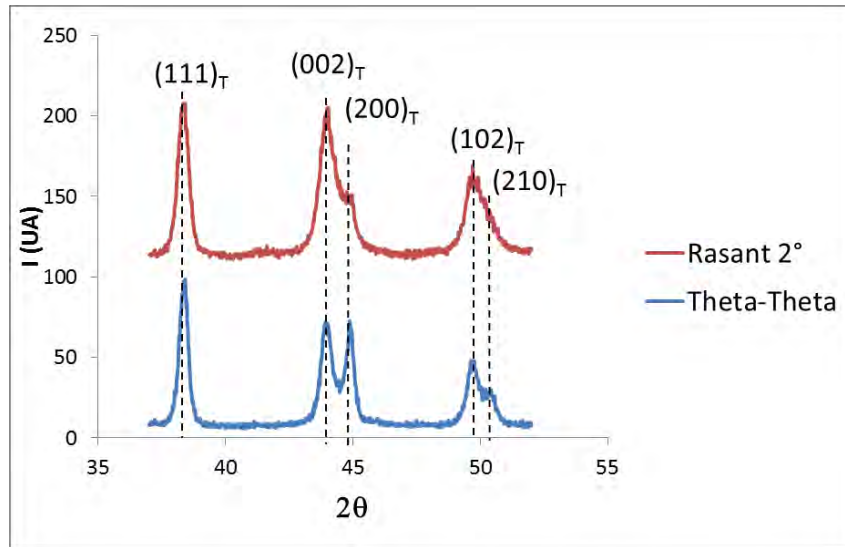


Figure 3.66. Diffractogramme en mode rasant 2° de l'échantillon poli ayant subi le traitement thermique à 500°C

Un suivi de l'évolution des domaines ferroélectriques en fonction du traitement thermique est également effectué, Figure 3.67. La mesure se fait à température ambiante, donc sur un matériau de structure pérovskite tétragonale. Après un traitement thermique de 24h sous air à 100°C, la cartographie de l'amplitude en mode PFM montre une réponse peu intense et faiblement contrastée. Le signal en phase exalte les contrastes observés en amplitude. Quand le traitement thermique devient plus sévère (300°C, 600°C), le matériau présente une cartographie beaucoup plus contrastée de l'amplitude, sur des valeurs plus élevées. Ces contrastes correspondent aux domaines ferroélectriques qui sont désorientés. La visualisation de ces domaines est encore plus visible sur le tracé de la phase.

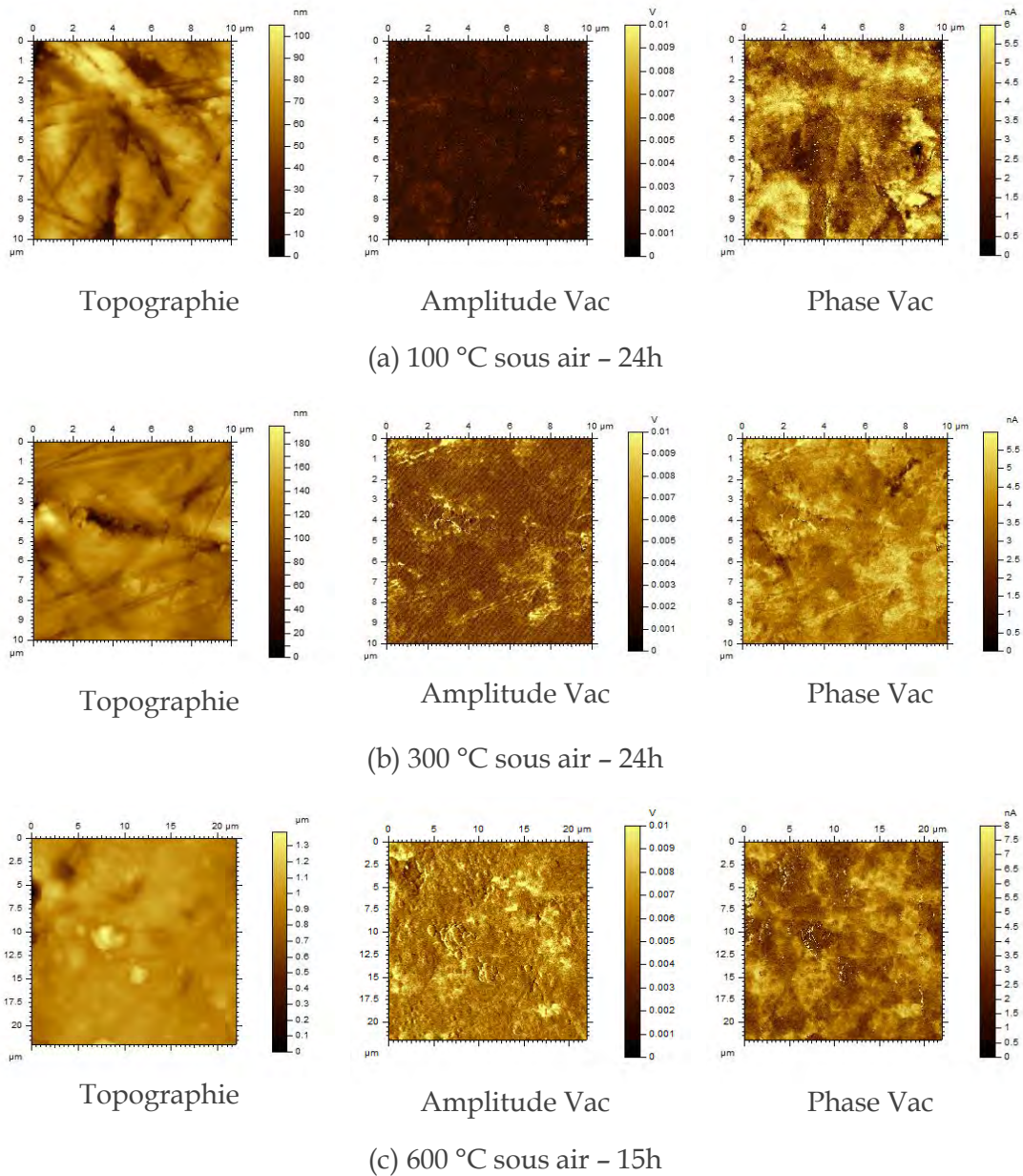


Figure 3.67. Analyses AFM/PFM d'un échantillon PZT poli en fonction du traitement thermique : cartographies de la topographie, de l'amplitude et de la phase de Vac

L'analyse par EPMA (Figure 3.68, Tableau 3.13) de la composition chimique dans le matériau massif après le traitement thermique à 600°C durant 15h sous air indique qu'aucune modification significative ne s'est produite puisque le pourcentage massique est sensiblement le même avant et après traitement : la variation est inférieure à la dispersion expérimentale.

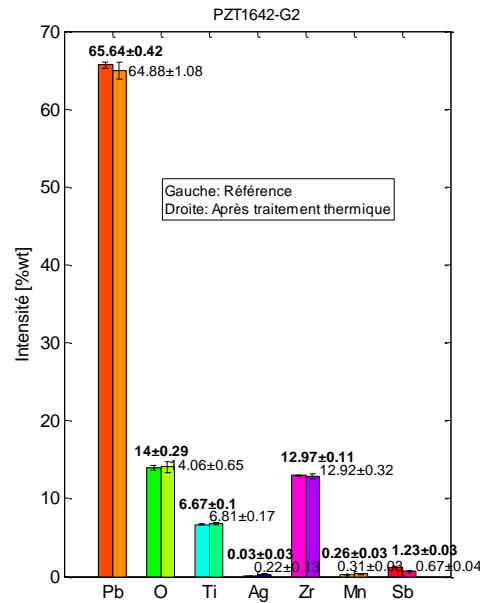


Figure 3.68. Composition chimique du matériau PZT après traitement thermique à 600°C comparée à celle de l'état de référence

Tableau 3.13. Calcul de la stœchiométrie de l'échantillon après traitement thermique à 600°C d'après les analyses EPMA

	<i>Pb</i>	<i>Zr</i>	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>Mn</i>	<i>Sb</i>
% massique (%wt)	64.9	12.92	6.8	14.0	0.231	0,67
Masse molaire (g/mol)	207.2	91.2	47.9	16	54.6	121.7
<i>n</i> (moles) dans 100g	0.31	0.142	0.142	0.88	0.004	0.006
% atomique (%at)	0.21	0.10	0.10	0.59	0.0027	0.0040
Stœchiométrie	1.07	0.49	0.49	3	0.014	0.021
Zr/Ti = 1	$x = \text{Zr}/(\text{Zr}+\text{Ti}) = 0.5$			$1 - x = 0.5$		
Pb/(Zr+Ti)	1.10					

En revanche, l'analyse en extrême surface par XPS, Tableau 3.14, montre une forte diminution du rapport Pb/(Zr+Ti) qui passe de 2.3 à l'état de référence à 1.05 après traitement. Cet appauvrissement en plomb s'explique par la volatilité à 600°C de l'oxyde de plomb ségrégué aux joints de grains [160], [163]. Le traitement thermique permet également de désorber et dégrader la pollution organique puisque comme après la décharge plasma, le pourcentage atomique de carbone est aux alentours de 20%.

Tableau 3.14. Composition élémentaire (% at.) en extrême surface issue de l'analyse quantitative des spectres XPS haute résolution avant et après traitement thermique 600°C.

Nom	%at. avant traitement thermique	%at. après traitement thermique 500°C
Pb4f7/2 a	0,53	1,42
Pb4f7/2 b	1,11	7,11
Pb4f5/2 a	0,39	1,12
Pb4f5/2 b	0,85	5,36
Zr3d5/2	0,4	5,44
Zr3d3/2	0,26	3,31
C1s C-C	77,7	21,16
C1s O-C=O	4,13	3,95
Ti2p3/2	0,39	3,75
Ti2p1/2	0,2	1,85
O1s PZT	0,96	25,61
O1s ads	12,32	5,57
O1s O-C	0,76	14,15
Sb3d	-	0,24
Zr/Ti	1,12	1,57
Pb/(Zr+Ti)	2,30	1,05

3.5 Conclusion

À travers ce troisième chapitre, une présentation des résultats et analyses liées au fonctionnement du transformateur piézoélectrique en générateur plasma est donnée. La première partie destinée à l'évaluation de la puissance de décharge a permis de proposer et valider un modèle électrique filaire qui simule le fonctionnement du transformateur piézoélectrique avec la décharge, à partir d'une identification expérimentale des paramètres électriques. Le tracé de la courbe caractéristique de la décharge à partir des relevés expérimentaux de la tension secondaire V_s et du courant de décharge I_d a permis d'identifier le régime de décharge correspondant à la configuration choisie, à savoir une décharge lumineuse subnormale. Les résultats de simulation obtenus avec le modèle simplifié d'une décharge homogène ont montré ainsi qu'il n'est possible de reproduire le comportement expérimental et évaluer les grandeurs qualitatives de la décharge qu'en régime établi. Ce modèle a été ensuite repris dans une configuration avec suppression de l'électrode secondaire et a permis une estimation théorique de la puissance de décharge et du rendement du générateur. La comparaison de ces deux configurations a montré que la suppression de l'électrode secondaire améliore sensiblement le rendement et permet d'augmenter la puissance de décharge. Il est également à noter que la suppression de celle-ci s'avère sans effet notable sur le bon fonctionnement du disposi-

tif. En effet, en l'absence de l'électrode secondaire, le générateur présente une surface diélectrique à nu, offrant une très forte permittivité ce qui augmente les densités volumiques de charges lors de la prochaine alternance et ainsi conduit à une décharge plus intense.

Cette partie a également permis de valider l'approche de commande numérique du générateur en décharge, qui repose sur l'utilisation d'une boucle d'asservissement de phase. Il a été montré à travers ce dispositif que dans le cas de génération de plasma à de faibles pressions (typiquement inférieures à 150 mbar), le transformateur présente un comportement fortement amorti qui implique que le passage par zéro de la phase électrique ne soit plus atteignable. La solution empirique proposée (qui reste à investiguer et à approfondir) consiste alors à définir la valeur minimale de la phase électrique comme point de fonctionnement optimal. Cet outil a également permis de tracer l'évolution de la phase en fonctionnement en temps réel, ce qui permet d'une part de définir la valeur de la phase de référence à asservir et d'autre part de renseigner sur la plage de fonctionnement en décharge, notamment les fréquences d'allumage et extinction du plasma.

Dans une deuxième partie, les résultats des analyses et caractérisations destinés à mettre en évidence les effets de la décharge plasma sur les propriétés physico-chimiques et fonctionnelles du générateur en et hors décharge sont présentés. Dans un premier temps, une validation du protocole de caractérisation expérimentale a été introduite. Tout d'abord, il a permis d'établir un état de référence des caractéristiques électriques et physico-chimiques du dispositif. La morphologie granulaire du matériau PZT de référence est qualifiée, de même que sa structure cristalline de type pérovskite à géométrie tétragonale. Sa composition chimique $\text{Pb}_{1.1}(\text{Zr}_{0.49}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ le positionne proche de la frontière morphotropique (MPB), laissant présager de bonnes propriétés électriques. La légère sur-stœchiométrie en plomb ($\text{Pb}_{1.1}$) observée peut provenir de la ségrégation du plomb aux joints de grains lors de la phase d'élaboration. La caractérisation a également permis de révéler les modifications de la structure du matériau et de son état de surface suite à la génération du plasma qui sont principalement dues à la pulvérisation de l'argent qui compose l'électrode secondaire.

Par la suite, les résultats de cette étude ont montré que, dans le cas de génération d'une décharge continue (sur une durée de 24h), les propriétés électriques du transformateur semblent être fortement impactées, caractérisées notamment par une diminution du facteur de qualité mécanique Q_m et du potentiel électrique généré à la surface, par rapport à l'état de référence. Cela étant dit, il semblerait que la génération d'une décharge plasma sur une durée relativement modérée (24h en continue ou 64h en discontinue) reste sans effet majeur sur la structure cristalline ou la composition chimique du matériau. Cependant, l'analyse de la morphologie

en surface a montré que le plasma est susceptible d'arracher quelques grains et d'éroder la surface du matériau exposée. Le fonctionnement du transformateur en vibration hors décharge se montre quant à lui moins préjudiciable au vieillissement. Néanmoins, ce cas a permis de mettre en évidence l'apparition d'une légère inhomogénéité de la structure (visible également en décharge) notamment sur la distribution du mode de vibration E(TO3). Cette inhomogénéité est susceptible d'être due à la présence de contraintes au sein du matériau résultant de sa sollicitation en vibration. Cette analyse étant préliminaire, il sera nécessaire d'approfondir à d'autres modes de vibrations, en s'intéressant particulièrement au décalage en nombre d'ondes des spectres Raman. L'étude du vieillissement du générateur en décharge prolongée a enfin montré une très forte dégradation des propriétés électriques du dispositif après 150h de fonctionnement. Une conséquence importante était une diminution drastique du facteur de qualité mécanique Q_m et une modification de la courbe de phase du transformateur qui montre que le point de résonance électrique ($\varphi_{I_p/V_p} = 0$) ne soit plus atteignable. Cette sollicitation prolongée a engendré une désorganisation des domaines ferroélectriques et une modification de la composition chimique en surface, notamment à l'endroit localisée de la décharge, traduite par un enrichissement en plomb (augmentation du rapport $Pb/(Zr+Ti)$), résultant de la pulvérisation de grains PZT.

Cette partie a été ensuite complétée par une étude des comportements vibratoire et électrique du générateur en décharge. Elle renseigne sur la dynamique que suit le générateur piézoélectrique suite à l'allumage et l'extinction successifs de la décharge. Elle a permis également de mettre en évidence la relation intime entre les déformations mécaniques du transformateur et le potentiel électrique produit lorsque la décharge évolue. Le comportement électrique du générateur opérant dans différentes conditions de décharge a pu être observé suivant l'évolution de la fréquence de fonctionnement dans le temps. En effet, celle-ci traduit le couplage entre la décharge et les propriétés électriques globales du transformateur. Son évolution a montré que pendant le régime transitoire (premières minutes après l'allumage), le point de fonctionnement évolue rapidement, probablement sous l'effet de l'échauffement par frottement interne. Une fois le régime établi atteint, l'évolution de la fréquence est alors considérée imputable à l'évolution de la décharge et au vieillissement du TP.

À cet effet, la troisième partie du chapitre a porté sur l'investigation des effets thermiques du transformateur opérant à vide, ou débitant sur une charge résistive soit encore en décharge. Contrairement aux attentes, les valeurs de température les plus importantes furent atteintes lors d'un fonctionnement à vide, l'échauffement dû à la décharge étant mineur. En effet, dans le cas à vide, les déformations mécaniques sont importantes et les pertes sont ainsi principalement dues aux frotte-

ments internes. Lors d'un fonctionnement avec une charge résistive ou en décharge, le transformateur présente un comportement plutôt amorti et l'effet d'auto-échauffement est alors plus faible. Par ailleurs, il a été déduit que selon les conditions de décharge, le plasma peut s'apparenter à une charge résistive d'impédance dynamique variable, ce qui fait que le point de fonctionnement et les pertes (donc élévation de la température) évoluent différemment.

Pour finir, une exposition du matériau à une source de température externe a permis d'étudier l'évolution de la structure cristalline et des domaines ferroélectriques en fonction de la température. Une première analyse de la structure a montré que la transition de phase tétragonale à cubique à la température de Curie évaluée à 350 °C est tout à fait réversible une fois le matériau refroidi. De plus, une exposition du matériau à une température relativement faible (100°C) s'avère sans effet sur l'orientation des domaines ferroélectriques. Cependant, à des valeurs plus élevées (300°C ~ 600°C), celle-ci conduira vraisemblablement à la désorientation des domaines. Ces résultats méritent ainsi d'être consolidés par une analyse des domaines ferroélectriques par PFM dans un futur travail.

Finalement, l'exposition du matériau à des températures élevées (typiquement 600°C) semble être sans effet sur la composition chimique du matériau dans le massif. Cependant, l'analyse en extrême surface a révélé qu'une exposition à 600°C est susceptible d'engendrer un appauvrissement en plomb (diminution du rapport $Pb/(Zr+Ti)$), expliqué par la volatilité de l'oxyde de plomb ségrégué aux joints de grains.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont porté sur l'étude des matériaux piézoélectriques pour la génération des décharges plasmas, principalement à vocation dans le domaine biomédical. Le principe étudié repose sur l'exploitation du potentiel électrique généré à la surface du matériau grâce aux déformations mécaniques du transformateur piézoélectrique afin d'ioniser le gaz environnant le dispositif. Bien que ce sujet ait fait l'objet de plusieurs recherches, quelques problématiques liées au bon fonctionnement subsistent toujours. Cette étude s'est ainsi focalisée sur trois axes jugés d'importance majeure que sont l'évaluation de la puissance de décharge, l'impact de la décharge sur le matériau et sur le comportement électromécanique du générateur et l'impact des effets thermiques sur le point de fonctionnement et sur le matériau.

Pour introduire cette étude, le premier chapitre a permis de souligner les bénéfices indéniables qu'apporte aujourd'hui le plasma froid dans le domaine biomédical, notamment pour la stérilisation et désinfection des instruments médicaux. Cet état de l'art succinct a permis de souligner le besoin de nouvelles sources de génération de plasma compactes, énergétiquement économiques et facilement réalisables. Le travail s'est ainsi orienté vers la solution piézoélectrique, plus particulièrement à l'utilisation du transformateur piézoélectrique. Le haut potentiel électrique obtenu à l'extrémité du secondaire peut, soit servir à alimenter à travers des fils un dispositif DBD déporté, soit, comme dans le cadre de cette thèse, être directement utilisé pour ioniser le gaz environnant et générer une décharge plasma à la surface du matériau dépourvu de son électrode. Bien que ce procédé de génération présente différents avantages en termes de simplicité, de rendement et une limitation intrinsèque au passage à l'arc, plusieurs interrogations subsistent pour ce mode de fonctionnement. Pour cette raison, la dernière partie de ce premier chapitre a consisté à introduire le besoin d'évaluation de la puissance de décharge, de la nécessité du pilotage du dispositif, des éventuels effets du plasma sur le matériau ou encore l'impact des effets thermiques, tout en se positionnant par rapport aux peu de travaux actuellement publiés sur le sujet.

Ensuite, le deuxième chapitre a eu pour objectif de présenter toutes les méthodes, modèles et outils d'analyses utilisés durant cette thèse. Dans un premier temps, l'étude s'est portée sur le développement d'un modèle électrique filaire du générateur en décharge. L'approche a consisté en l'association du schéma électrique

équivalent du transformateur piézoélectrique autour de la résonance avec le modèle d'une décharge DBD homogène en faible pression. Une première identification expérimentale des paramètres électriques du modèle fut entreprise, permettant d'obtenir les grandeurs électriques caractéristiques du régime de décharge et d'évaluer la puissance et le rendement. La configuration d'étude correspondait à une décharge luminescente subnormale. Ce modèle a ensuite été adapté à une configuration sans électrode secondaire. Les résultats obtenus ont attestés d'une sensible amélioration du rendement et de la puissance de décharge. L'augmentation de la densité volumique de charge, traduite par l'évolution de l'amplitude du courant de décharge lors des alternances positives et négatives (côté matériau et côté électrode en cuivre).

Un dispositif de commande numérique a été réalisé pour assurer la continuité de fonctionnement du générateur face aux variations lentes de la charge et des conditions opératoires. L'asservissement repose sur une boucle de verrouillage de phase avec un simple régulateur PI reconfigurable, implémenté sur FPGA et commandé par une interface graphique (GUI). L'outil permet l'acquisition de la fréquence de fonctionnement fournissant un indicateur précieux pour l'observation des phénomènes lents. L'application de cette méthode pour caractériser le générateur au cours de son fonctionnement a révélé l'évolution du point de fonctionnement (donc des propriétés électriques) dans le cas de génération des décharges sur une longue durée.

En outre, la deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la description d'une procédure expérimentale dédiée à l'analyse des propriétés multi-échelles (du sub-micrométrique au millimétrique) du matériau par l'usage de différents outils de caractérisation complémentaires et dans le but de comprendre l'influence de la décharge plasma sur le matériau. À cet effet, quatre modes de fonctionnement ont été définis : en décharge continue sur une durée de 24 h, en décharge discontinue sur une durée de 64 h (avec 24 h de décharge), en vibration hors décharge et décharge continue prolongée sur 150 h. Une comparaison des caractéristiques physicochimiques et des propriétés fonctionnelles fut ainsi effectuée avant et après chaque essai permettant de mettre en évidence les éventuelles évolutions. Elle repose sur l'évaluation des paramètres électriques du schéma équivalent ainsi que sur la mesure du potentiel de surface, couplées aux analyses de structure, de composition chimique (dans le massif et en extrême surface) et de la morphologie du matériau. Cela a nécessité une mise en évidence des spécificités de mise en œuvre, des capacités et des limites de ces outils en vue de l'étude. Bien que l'exploitation de ces moyens ait apporté quelques premières réponses sur les effets du plasma sur le matériau, certains outils comme la cartographie Raman ou l'XPS méritent d'être approfondis (résolution en angle pour l'XPS) et employés suite à différents modes de décharges pour accroître la compréhension des effets de la décharge. Il faudra

également repérer plus précisément les zones à analyser pour mieux corrélérer les cartographies Raman et AFM voire PFM. Il est aussi important de noter la difficulté d'exploitation des analyses PFM, liée au fait que le matériau soit massif.

Cette partie a été complétée par l'étude du couplage spécifique existant entre le transformateur et le plasma. Elle consiste dans un premier temps à établir une relation entre les relevés expérimentaux de la tension de sortie V_S et la vitesse vibratoire η lors des phases d'allumages et extinctions de la décharge. Ces résultats ont été ensuite comparés à ceux obtenus par le modèle de comportement et ont finalement permis de le compléter afin de prendre en considération les variations dynamiques des régimes de décharges non-homogènes (obtenues à pression plus élevée).

La dernière partie de ce chapitre fut finalement dévolue à l'approche expérimentale permettant d'identifier les répercussions des effets d'auto-échauffement sur le fonctionnement du générateur. L'étude fut conduite suivant trois régimes de fonctionnement : avec une charge résistive de faible impédance, en circuit ouvert et en décharge plasma à différentes pressions de l'air, dans le but de distinguer l'effet de l'auto-échauffement dû aux vibrations et au plasma. Elle s'est focalisée sur l'évolution du point de fonctionnement dans le temps, offerte par un suivi de la fréquence. Cette partie a été ensuite consacrée à l'évolution des propriétés du matériau sous l'effet de la température. Elle vise à solliciter le matériau ferroélectrique par une source thermique externe à différentes températures puis à le caractériser au moyen du DRX, AFM, EPMA et XPS. Elle permet ainsi de vérifier les niveaux de température de transition de phase, la désorganisation des domaines ferroélectriques sous l'effet de la température et la modification de la composition.

Enfin, le troisième chapitre a eu pour objectif de présenter l'ensemble des résultats et analyses en les comparant principalement avec la littérature. Le modèle développé de l'ensemble transformateur décharge a permis d'obtenir une estimation de la puissance de décharge. La caractéristique simulée est relativement similaire à celle obtenue par les relevés expérimentaux lors du régime établi. Néanmoins, du fait du régime de décharge identifié (décharge subnormale), le modèle simplifié ne retranscrit pas précisément les variations dynamiques, lors de la phase d'allumage. Il serait ainsi intéressant dans le futur de remplacer la cellule de décharge, représentée ici par un simple Diac, par une conductance représentative de la dynamique du plasma, notamment pour des décharges au régime non-homogène.

Par la suite, le dispositif de commande développé a permis d'assurer un fonctionnement continu à la résonance électrique lorsque le déphasage nul entre la tension et le courant primaires reste atteignable. En effet, il a été montré que lorsque le transformateur piézoélectrique (opérant sur charge électrique résistive) ou le générateur plasma (cas de faibles pressions <100 mbar) présentent un comportement

fortement amorti, le fonctionnement au point de résonance électrique qui correspond à une phase nulle n'est plus possible. Bien qu'une hypothèse empirique qui consiste à asservir le minimum de phase dans ces cas de fonctionnement a été avancée, cette proposition nécessite d'être davantage investiguée et validée. Des méthodes d'asservissement plus évoluées pourraient satisfaire au maintien des performances et de sûreté du dispositif pour une large variation des conditions de décharges.

Les méthodes d'analyses physicochimiques introduites dans la deuxième partie de ce chapitre ont permis d'établir un état de référence en vue des comparaisons après traitement. Parmi les différents essais subis par le générateur, les effets du plasma sont les plus visibles lors des décharges prolongées. Les grains de PZT sont pulvérisés préférentiellement au PbO ségrégué, attesté par l'observation d'un enrichissement en plomb en surface (XPS) et dans le massif (EPMA) : le rapport joints de grain/PZT augmente après décharge. Toutefois, il serait pertinent par la suite de confirmer cette hypothèse, notamment par une analyse de la phase plasma. La profondeur érodée dépend sans doute de la durée de la décharge et de son intensité. Néanmoins, même pour les décharges continues et discontinues de durées plus courtes, une évolution sensible de la morphologie a été observée par AFM (présence de zones lisses qui peuvent être confondus par les joints de grains), ainsi qu'une présence de zones non-homogènes sur les cartographies Raman. Sur cet aspect, il serait intéressant en guise de perspective d'observer la ségrégation aux joints de grain en cartographie d'électron Auger et de vérifier en XPS s'il y a effectivement enrichissement en Pb. Une analyse corrélée de l'ensemble de ces cartographies suivant différentes décharges permettra de visualiser l'inhomogénéité des domaines ferroélectriques et leur évolution en fonction du temps.

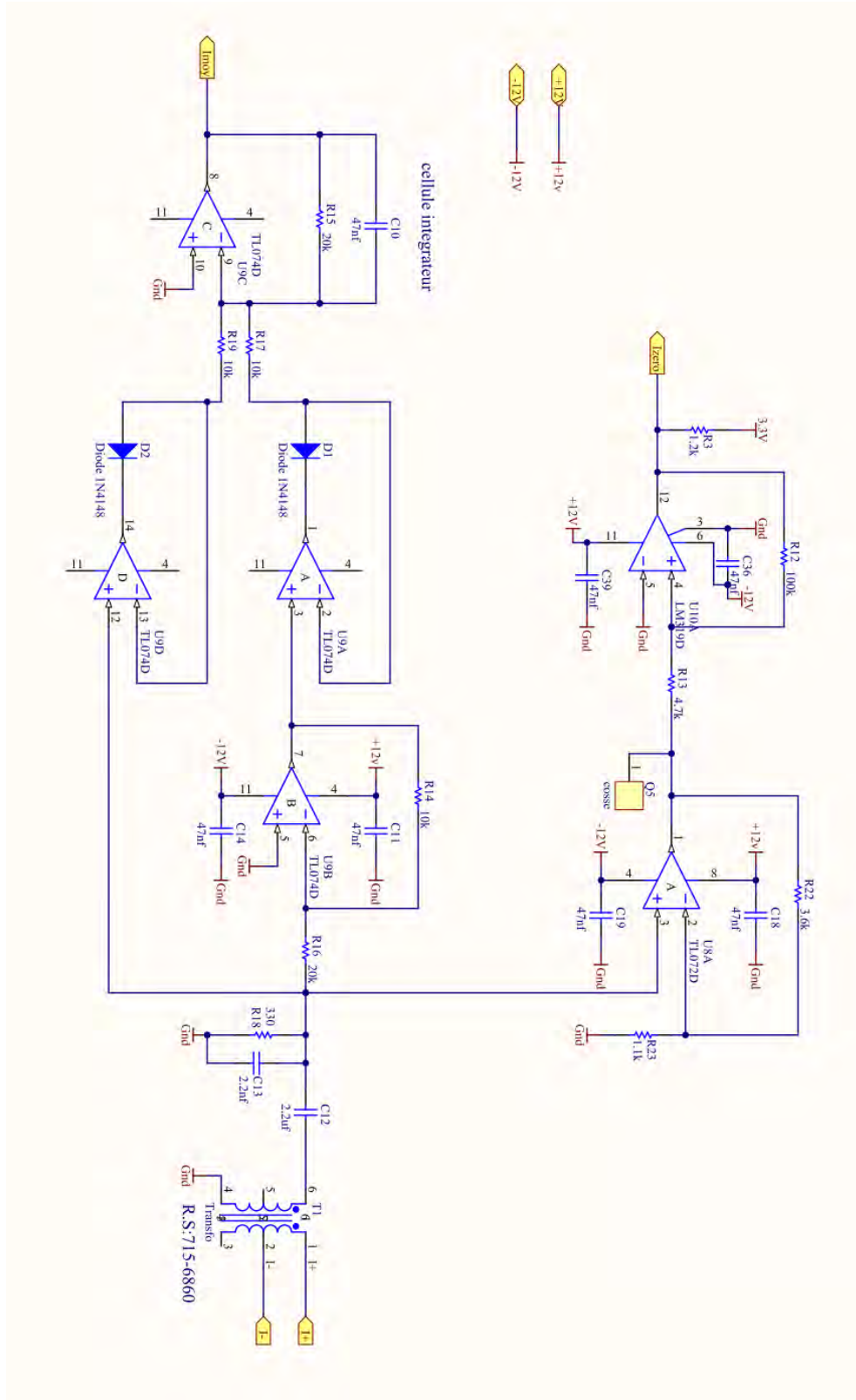
De ce fait, il est tout à fait possible de corrélérer la pulvérisation du matériau avec la dégradation des propriétés piézoélectriques. En effet, une très forte et/ou longue exposition au plasma (donc une grande profondeur pulvérisée) conduit à l'altération prématurée des propriétés piézoélectriques, comme le témoigne l'essai de décharge prolongée sur 150 h. En vue d'une application, cette pulvérisation constitue une problématique majeure, notamment la pulvérisation. Pour pallier ce problème, il est possible d'envisager un revêtement protecteur, voire une adaptation des conditions de fonctionnement et de génération (durée, puissance, gaz, etc.) en fonction de l'application visée. Il semblerait également judicieux de remplacer l'argent Ag qui constitue les électrodes par un élément moins sujet à la pulvérisation au plasma afin de mieux préserver l'état de la surface et l'intégrité du dispositif.

Enfin, ce dernier chapitre est clôturé par une analyse thermique. Les résultats obtenus ont montré que les effets de l'auto-échauffement, principalement dû aux

frottements internes, peuvent être observés à partir de la dérive du point de fonctionnement (dérive de la fréquence), particulièrement importante lors des premières minutes de fonctionnement. Il a été montré que cette évolution peut être plus ou moins importante, dépendamment de l'impédance de charge, autrement dit de la puissance de la décharge. En effet, dans le cas d'un transformateur opérant à la résonance et en circuit ouvert, les déformations mécaniques sont maximales ce qui implique des pertes par frottements importantes, et il est donc atteint rapidement des températures préjudiciables (notamment au niveau des contacts au primaire) qui conduisent à une dérive importante de la fréquence de fonctionnement. À l'inverse, dans le cas d'un fonctionnement avec une charge résistive, ou même en décharge plasma, le dispositif se trouve amorti (en fonction des conditions de génération) et présente des températures plus faibles, concentrées au secondaire, à l'endroit visible de la décharge.

Pour finir, en complément des perspectives discutées plus haut dans cette conclusion, ajoutons qu'il est indispensable de poursuivre l'étude du point de vue physico-chimique du plasma. Le potentiel ionisant et radiatif (UV-Vis) du plasma généré par ce dispositif doit être abordé, avec notamment une qualification des espèces chimiques produites et leur efficacité dans un but applicatif précis, tel que la stérilisation ou le traitement de surface.

Annexe A – Schéma du CAN



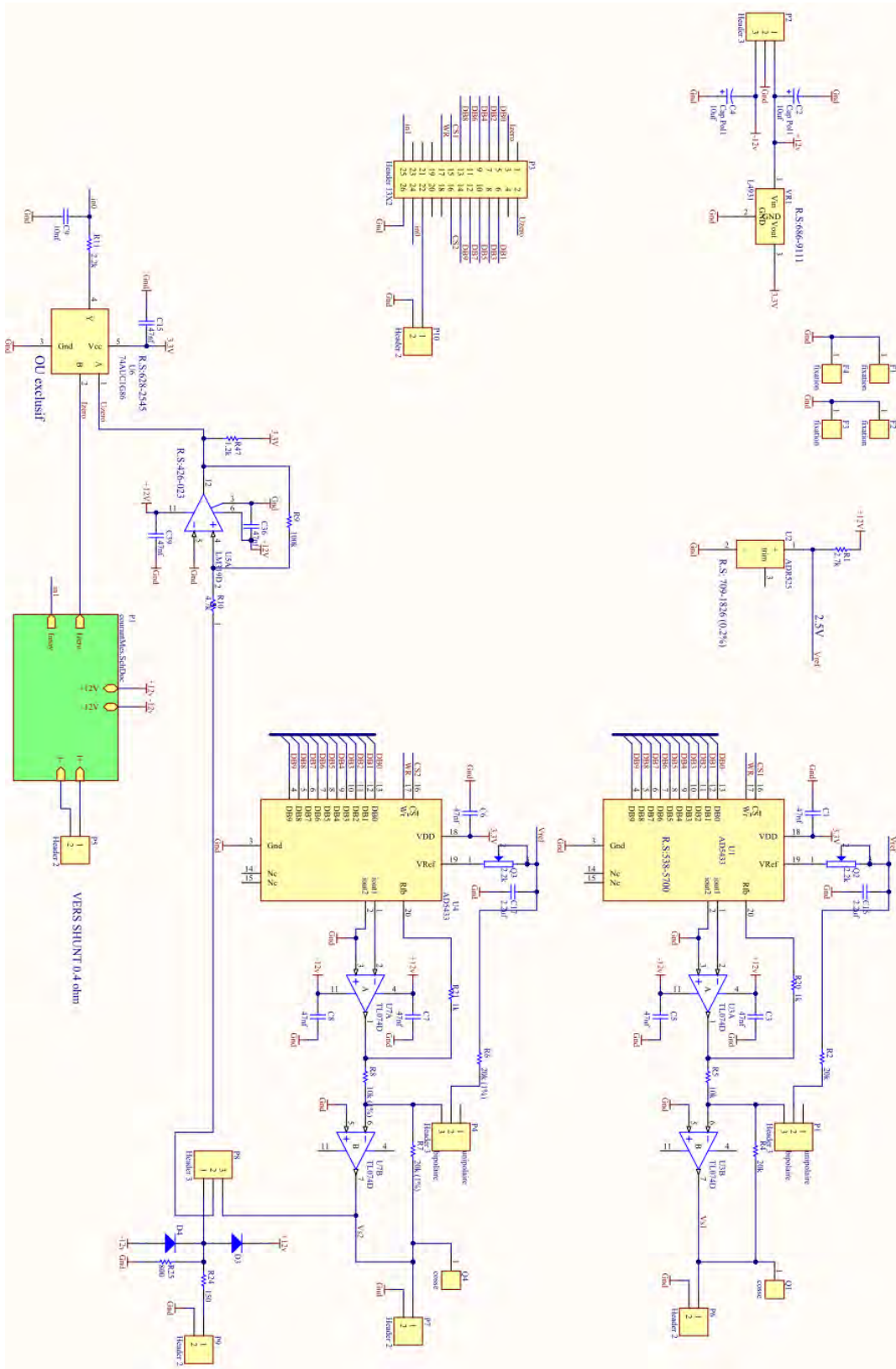


Figure A. 1. Circuit de la carte du convertisseur analogique-numérique développé (CAN)

Annexe B – Schéma de l'alimentation

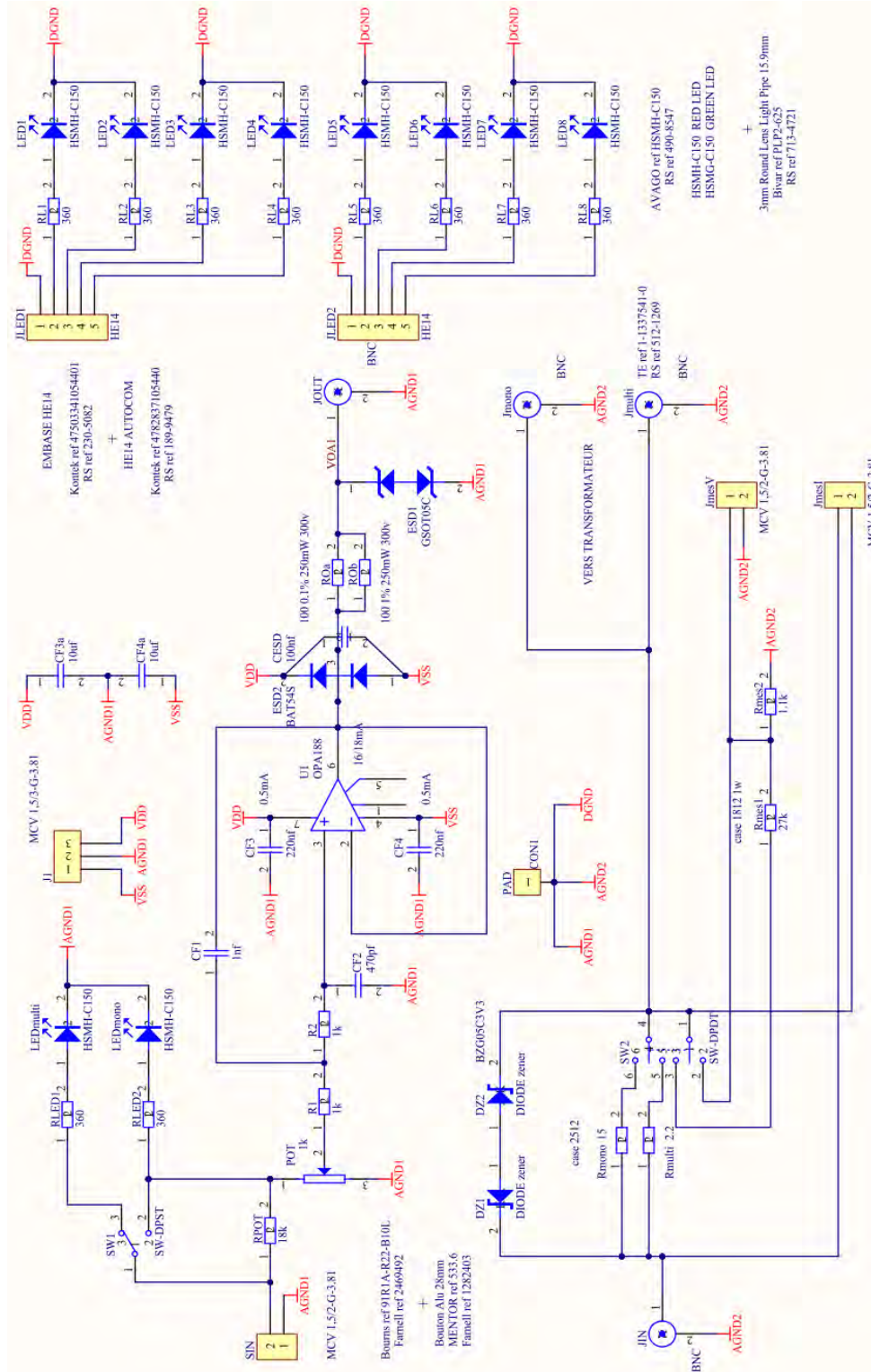


Figure B. 1. Schéma du circuit de l'alimentation développée (commande et filtrage)

Annexe C – Interface de commande

L'interface permettant le pilotage de la commande a été divisée en trois parties, Figure C. 1. Une première section permet le paramétrage du FPGA en général. La définition de la phase de consigne, des butées de fréquence, ainsi que les paramètres du correcteur s'effectuent sur Matlab puis sont acheminés dans des bus d'adresses au processeur via un serveur Jtag.

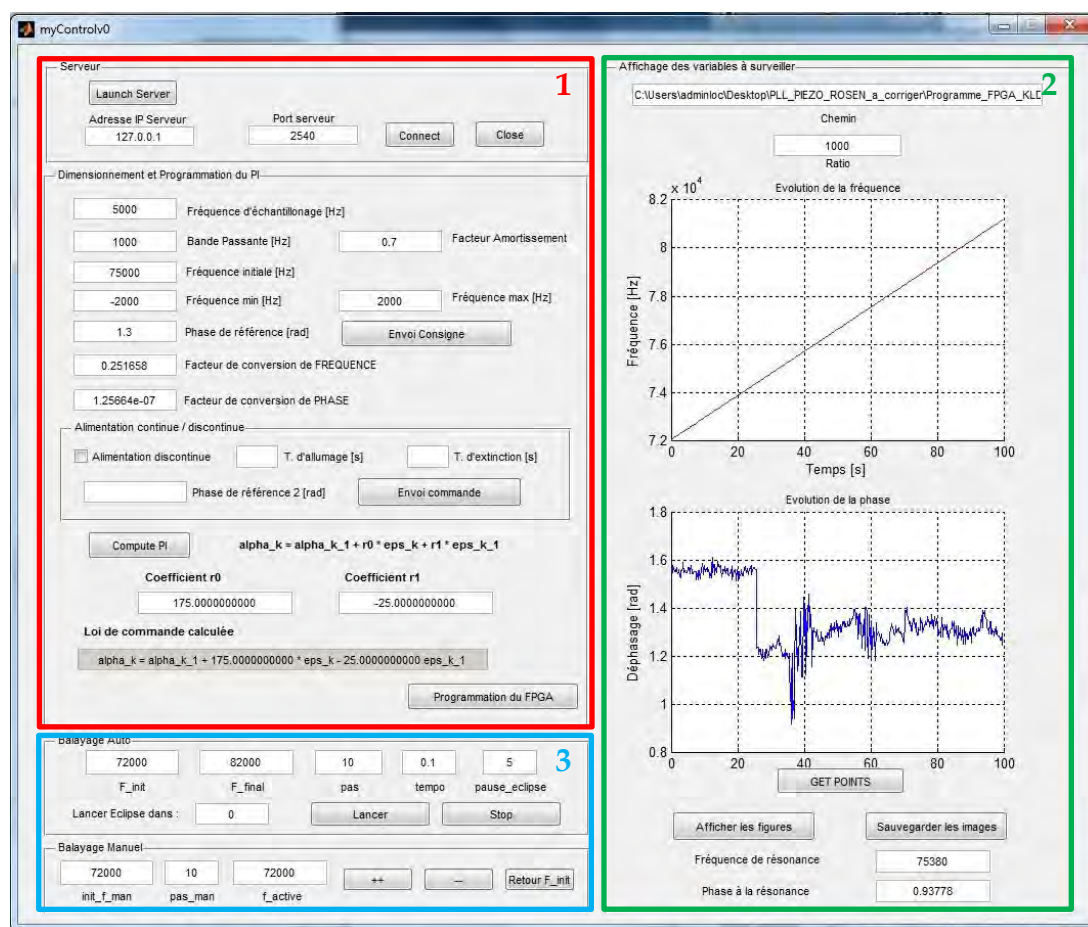


Figure C. 1. Interface graphique sous Matlab permettant la commande de l'ensemble du système

Pour le relevé de la fréquence et de la phase mesurée, nous utilisons des ports de sorties PIO qui seront traités dans Eclipse. Un code développé en C permet la lecture et l'enregistrement de ces données sur un fichier texte. L'acquisition de ces données est cadencée à la même fréquence du correcteur PI (horloge de 5 kHz). Le fichier généré sera importé puis affiché (section 2) sous la forme de courbes d'évolution de la fréquence et de la phase en fonction du temps, ainsi qu'un affichage de la valeur de la fréquence de résonance et sa phase correspondante.

La troisième section, analogue à un analyseur de signaux, permet l'identification de la courbe de phase du générateur en temps réel pour un point de fonctionnement donné. Une fois le générateur alimenté, nous effectuons un balayage de fréquence dans une plage donnée. Le relevé de la phase est effectué dans Eclipse puis affiché dans la section 2 de l'interface. Il sert à définir la valeur de phase à asservir et la plage de fréquence du VCO.

Par ailleurs, dans le cadre de l'étude du vieillissement des échantillons lors de la génération des décharges, une fonction d'alimentation discontinue du générateur est rendue possible. Elle permet de faire fonctionner les générateurs en décharge suivant des cycles de repos (point de fonctionnement hors décharge). Pour ce faire, nous définissons des périodes d'allumage T_{on} et d'extinction T_{off} de la décharge en faisant varier sur la phase de référence. Cette approche est utilisée lors des caractérisations de vieillissement du matériau pour déterminer si cet effet est plutôt accentué par la durée du fonctionnement global (T_{on} et T_{off} alternés sur longue durée) ou par l'effet de la décharge elle-même (un cycle T_{on} unique de courte durée). Cette partie est expliquée davantage dans le §2.3.1.2.

Bibliographie

- [1] T. von Woedtke, S. Reuter, K. Masur, et K.-D. Weltmann, « Plasmas for medicine », *Phys. Rep.*, vol. 530, n° 4, p. 291-320, sept. 2013.
- [2] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, et L. Yahia, « Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms », *Int. J. Pharm.*, vol. 226, n° 1, p. 1-21, sept. 2001.
- [3] S. Lerouge, M. R. Wertheimer, et L. Yahia, « Plasma Sterilization: A Review of Parameters, Mechanisms, and Limitations », *Plasmas Polym.*, vol. 6, n° 3, p. 175-188, sept. 2001.
- [4] I. A. Soloshenko *et al.*, « Sterilization of medical products in low-pressure glow discharges », *Plasma Phys. Rep.*, vol. 26, n° 9, p. 792-800, sept. 2000.
- [5] M. Laroussi, « Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 24, n° 3, p. 1188-1191, juin 1996.
- [6] S. A. Ermolaeva *et al.*, « Non-thermal argon plasma is bactericidal for the intracellular bacterial pathogen *Chlamydia trachomatis* », *J. Med. Microbiol.*, vol. 61, n° 6, p. 793-799, 2012.
- [7] T. G. Klämpfl *et al.*, « Cold Atmospheric Air Plasma Sterilization against Spores and Other Microorganisms of Clinical Interest », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 78, n° 15, p. 5077-5082, janv. 2012.
- [8] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, et P. Leprince, « Atmospheric pressure plasmas: A review », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 61, n° 1, p. 2-30, janv. 2006.
- [9] W. Siemens, « Ozone production in an atmospheric-pressure dielectric barrier discharge », *Poggendorfs Annale Phys. Chem.*, vol. 102, n° 66, 1857.
- [10] E. García-Alcantara *et al.*, « Accelerated Mice Skin Acute Wound Healing In Vivo by Combined Treatment of Argon and Helium Plasma Needle », *Arch. Med. Res.*, vol. 44, n° 3, p. 169-177, avr. 2013.
- [11] M. H. Chiang, J. Y. Wu, Y. H. Li, J. S. Wu, S. H. Chen, et C. L. Chang, « Inactivation of *E. coli* and *B. subtilis* by a parallel-plate dielectric barrier discharge jet », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, n° 21, p. 3729-3737, août 2010.
- [12] D. Ziuzina, S. Patil, P. J. Cullen, K. M. Keener, et P. Bourke, « Atmospheric cold plasma inactivation of *Escherichia coli* in liquid media inside a sealed package », *J. Appl. Microbiol.*, vol. 114, n° 3, p. 778-787, mars 2013.
- [13] B. Eliasson, M. Hirth, et U. Kogelschatz, « Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 20, n° 11, p. 1421, 1987.

- [14] V. F. Tarasenko, « Excilamps as efficient UV-VUV light sources », *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, n° 3, p. 465-469, 2009.
- [15] T. Oppenlander et E. Sosnin, « Mercury free (VUV) and UV excil lamps: lamps of the future », *IUVA News*, Germany, p. 16-20, 2005.
- [16] B. Eliasson et U. Kogelschatz, « Nonequilibrium volume plasma chemical processing », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, n° 6, p. 1063-1077, déc. 1991.
- [17] U. Kogelschatz, « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, n° 1, p. 1-46, mars 2003.
- [18] A. Chirokov, A. Gutsol, et A. Fridman, « Atmospheric pressure plasma of dielectric barrier discharges », *Pure Appl. Chem.*, vol. 77, n° 2, p. 487-495, 2009.
- [19] G. Fridman *et al.*, « Blood Coagulation and Living Tissue Sterilization by Floating-Electrode Dielectric Barrier Discharge in Air », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 26, n° 4, p. 425-442, août 2006.
- [20] G. Fridman *et al.*, « Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge Plasma in Air Promoting Apoptotic Behavior in Melanoma Skin Cancer Cell Lines », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 27, n° 2, p. 163-176, avr. 2007.
- [21] M. Cooper, G. Fridman, A. Fridman, et S. g. Joshi, « Biological responses of *Bacillus stratosphericus* to Floating Electrode-Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment », *J. Appl. Microbiol.*, vol. 109, n° 6, p. 2039-2048, déc. 2010.
- [22] D. B. Kim, J. K. Rhee, S. Y. Moon, et W. Choe, « Study of geometrical and operational parameters controlling the low frequency microjet atmospheric pressure plasma characteristics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 6, p. 061502, août 2006.
- [23] M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finantu-Dinu, D. Korzec, et J. Engemann, « High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, n° 2, p. 310-311, avr. 2005.
- [24] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, et R. F. Hicks, « The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 26, n° 6, p. 1685-1694, déc. 1998.
- [25] H. W. Herrmann, I. Henins, J. Park, et G. S. Selwyn, « Decontamination of chemical and biological warfare (CBW) agents using an atmospheric pressure plasma jet (APPJ) », *Phys. Plasmas*, vol. 6, n° 5, p. 2284-2289, avr. 1999.
- [26] Y. f. Hong, J. g. Kang, H. y. Lee, H. s. Uhm, E. Moon, et Y. h. Park, « Sterilization effect of atmospheric plasma on *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* endospores », *Lett. Appl. Microbiol.*, vol. 48, n° 1, p. 33-37, janv. 2009.
- [27] H. Koinuma *et al.*, « Development and application of a microbeam plasma generator », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, n° 7, p. 816-817, févr. 1992.
- [28] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels, et G. M. W. Kroesen, « Plasma needle: a non-destructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of

- (bio)materials », *Plasma Sources Science And Technology*, vol. 11, p. 383-388, août 2002.
- [29] I. E. Kieft, E. P. v d Laan, et E. Stoffels, « Electrical and optical characterization of the plasma needle », *New J. Phys.*, vol. 6, n° 1, p. 149, 2004.
- [30] C. Schaudinn *et al.*, « Evaluation of a nonthermal plasma needle to eliminate *ex vivo* biofilms in root canals of extracted human teeth », *Int. Endod. J.*, vol. 46, n° 10, p. 930-937, oct. 2013.
- [31] R. E. J. Sladek, T. A. Baede, et E. Stoffels, « Plasma-Needle Treatment of Substrates With Respect to Wettability and Growth of *Escherichia coli* and *Streptococcus mutans* », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 34, n° 4, p. 1325-1330, août 2006.
- [32] B. van den LJM, R. Sladek, M. Steinbuch, et E. Stoffels, « Plasma treatment of *S. mutans* biofilms cultured in a simulated dental cavity model », *Brain Res. - BRAIN RES*, janv. 2005.
- [33] M. Laroussi, C. Tendero, X. Lu, S. Alla, et W. L. Hynes, « Inactivation of Bacteria by the Plasma Pencil », *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, n° 6-7, p. 470-473, août 2006.
- [34] M. Laroussi et X. Lu, « Room-temperature atmospheric pressure plasma plume for biomedical applications », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 11, p. 113902, sept. 2005.
- [35] L. Chauvet, L. Thérèse, B. Caillier, et P. Guillot, « Characterization of an asymmetric DBD plasma jet source at atmospheric pressure », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 29, n° 11, p. 2050-2057, oct. 2014.
- [36] Y. E. Krasik *et al.*, « Ferroelectric plasma sources and their applications », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 31, n° 1, p. 49-59, févr. 2003.
- [37] U. Kogelschatz, « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, n° 1, p. 1-46, mars 2003.
- [38] J. Yang, *An Introduction to the Theory of Piezoelectricity*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [39] K. Uchino, *Ferroelectric Devices 2nd Edition*. CRC Press, 2009.
- [40] M. Kamlah, « Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics – modeling of electromechanical hysteresis phenomena », *Contin. Mech. Thermodyn.*, vol. 13, n° 4, p. 219-268, août 2001.
- [41] L. A. Bursill et P. J. Lin, « Electron microscopic studies of ferroelectric crystals », *Ferroelectrics*, vol. 70, n° 1, p. 191-203, déc. 1986.
- [42] A. Brugère, « Cinétique de formation et stabilité des domaines ferroélectriques créés par un Microscope à Force Atomique : Etude de films minces monocristallins de LiTaO₃ en vue d'applications mémoires », 2011.
- [43] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. OUP Oxford, 1977.

- [44] K. Bhattacharya et G. Ravichandran, « Ferroelectric perovskites for electromechanical actuation », *Acta Mater.*, vol. 51, n° 19, p. 5941-5960, nov. 2003.
- [45] J.-F. Trelcat, C. Courtois, M. Rguiti, A. Leriche, P.-H. Duvigneaud, et T. Segato, « Morphotropic phase boundary in the BNT-BT-BKT system », *Ceram. Int.*, vol. 38, n° 4, p. 2823-2827, mai 2012.
- [46] Bousquet Marie, « Croissance, caractérisations et étude des propriétés physiques de films minces du matériau ferroélectrique $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ », Université de Limoges, Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, 2010.
- [47] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic press Inc. London LTD and New York. London: Elsevier, 2012.
- [48] K. Kakegawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, et S. Shirasaki, « A compositional fluctuation and properties of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ », *Solid State Commun.*, vol. 24, n° 11, p. 769-772, déc. 1977.
- [49] B. Noheda *et al.*, « Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: The structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 13, p. 8687-8695, avr. 2000.
- [50] B. Jaffe, W. R. Cook Jr, et H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London and New York, 1971.
- [51] D. Berlincourt, « Piezoelectric ceramic compositional development », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 91, n° 5, p. 3034-3040, mai 1992.
- [52] H. Du, S. Qu, J. Che, Z. Liu, X. Wei, et Z. Pei, « The effect of composition on microstructure and properties of PNW-PMS-PZT ceramics for high-power piezoelectric transformer », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 393, n° 1, p. 36-41, févr. 2005.
- [53] M. Takahashi, « Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 9, n° 10, p. 1236, oct. 1970.
- [54] S. Park et C.-T. Sun, « Fracture Criteria for Piezoelectric Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, n° 6, p. 1475-1480, juin 1995.
- [55] E. V. Barabanova, O. V. Malyskina, A. I. Ivanova, E. M. Posadova, K. M. Zaborovskiy, et A. V. Daineko, « Effect of porosity on the electrical properties of PZT ceramics », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 49, n° 1, p. 012026, 2013.
- [56] T. B. Weston, A. H. Webster, et V. M. McNAMARA, « Lead Zirconate-Lead Titanate Piezoelectric Ceramics with Iron Oxide Additions », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, n° 5, p. 253-257, mai 1969.
- [57] K. Okazaki, « Developments in fabrication of piezoelectric ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 41, n° 1, p. 77-96, mai 1982.
- [58] A. Chaipanich, « Dielectric and piezoelectric properties of PZT-cement composites », *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7, n° 5, p. 537-539, juill. 2007.

- [59] S. K. Mishra et D. Pandey, « Effect of particle size on the ferroelectric behaviour of tetragonal and rhombohedral $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics and powders », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, n° 48, p. 9287, 1995.
- [60] F. Yan, P. Bao, H. L. W. Chan, C.-L. Choy, et Y. Wang, « The grain size effect of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ thin films », *Thin Solid Films*, vol. 406, n° 1, p. 282-285, mars 2002.
- [61] J. Yoo, C. Lee, Y. Jeong, K. Chung, D. Lee, et D. Paik, « Microstructural and piezoelectric properties of low temperature sintering PMN-PZT ceramics with the amount of Li_2CO_3 addition », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 90, n° 2, p. 386-390, avr. 2005.
- [62] C.-L. Huang, B.-H. Chen, et L. Wu, « Variability of impurity doping in the modified $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ceramics of type ABO_3 », *Solid State Commun.*, vol. 130, n° 1, p. 19-23, avr. 2004.
- [63] S. Kim, G. S. Lee, T. R. ShROUT, et S. Venkataramani, « Fabrication of fine-grain piezoelectric ceramics using reactive calcination », *J. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 16, p. 4411-4415, janv. 1991.
- [64] T. Martin, « Contribution à l'étude des générateurs piézoélectriques pour la génération des décharges plasmas », Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015.
- [65] B. Rosenblum, P. Bräunlich, et J. P. Carrico, « Thermally stimulated field emission from pyroelectric LiNbO_3 », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, n° 1, p. 17-19, juill. 1974.
- [66] G. I. Rosenman et E. I. Boikova, « Exoelectron emission in the pyroeffect regime in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ », *Phys. Status Solidi A*, vol. 58, n° 2, p. 379-384, avr. 1980.
- [67] H. Riege, « Electron emission from ferroelectrics - a review », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 340, n° 1, p. 80-89, févr. 1994.
- [68] G. Rosenman, D. Shur, Y. E. Krasik, et A. Dunaevsky, « Electron emission from ferroelectrics », *J. Appl. Phys.*, vol. 88, n° 11, p. 6109-6161, nov. 2000.
- [69] H. Gundel, H. Riege, E. J. N. Wilson, J. Handerek, et K. Zioutas, « Fast polarization changes in ferroelectrics and their application in accelerators », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.*, vol. 280, n° 1, p. 1-6, août 1989.
- [70] L. Schachter, J. D. Ivers, J. A. Nation, et G. S. Kerslick, « Analysis of a diode with a ferroelectric cathode », *J. Appl. Phys.*, vol. 73, n° 12, p. 8097-8110, juin 1993.
- [71] D. L. Sullivan, M. A. Kemp, et S. D. Kovaleski, « Characterization of a Ferroelectric Atmospheric Pressure Plasma Source », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 35, n° 5, p. 1480-1485, oct. 2007.
- [72] B. Hutsel, S. Kovaleski, R. Almedia, et J. W. Kwon, « Plasma formation and microdischarges on piezoelectric transformers », p. 1-1, juin 2010.

- [73] C. Nadal, « Contribution à la conception et la modélisation des transformateurs piézoélectriques dédiés à la génération de plasma », Toulouse, INPT, 2011.
- [74] C. Rosen, « Analysis And Design Of Ceramic Transformers And Filter Elements », *Electr. Eng. Comput. Sci. - Diss.*, janv. 1956.
- [75] C. H. Lin, Y. Lu, H. J. Chiu, et C. L. Ou, « Eliminating the Temperature Effect of Piezoelectric Transformer in Backlight Electronic Ballast by Applying the Digital Phase-Locked-Loop Technique », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 54, n° 2, p. 1024-1031, avr. 2007.
- [76] G. Spiazzi, S. Buso, et P. Tomasin, « Cold cathode fluorescent lamp power supply based on piezoelectric transformers », in *2004 IEEE 35th Annual Power Electronics Specialists Conference (IEEE Cat. No.04CH37551)*, 2004, vol. 1, p. 406-412 Vol.1.
- [77] J. M. Alonso, C. Ordiz, M. A. D. Costa, J. Ribas, et J. Cardesin, « High Voltage Power Supply for Ozone Generation Based on Piezoelectric Transformer », in *2007 IEEE Industry Applications Annual Meeting*, 2007, p. 1901-1908.
- [78] H. Itoh, K. Teranishi, et S. Suzuki, « Observation of light emissions around a piezoelectric transformer in various gases », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, n° 1, p. 124-125, févr. 2002.
- [79] H. Itoh, K. Teranishi, et S. Suzuki, « Glow discharge around piezoelectric transformer operated under higher-order vibration modes », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, n° 2, p. 352-353, avr. 2005.
- [80] K. Teranishi, S. Suzuki, et H. Itoh, « A Novel Generation Method of Dielectric Barrier Discharge and Ozone Production Using a Piezoelectric Transformer », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 43, n° 9B, p. 6733-6739, sept. 2004.
- [81] H. Itoh, S. Suzuki, K. Teranishi, et N. Shimomura, « Self-organization in a piezoelectric transformer-based excimer lamp », *Electron. Commun. Jpn.*, vol. 95, n° 10, p. 44-53, oct. 2012.
- [82] K. Teranishi, N. Shimomura, S. Suzuki, et H. Itoh, « Development of dielectric barrier discharge-type ozone generator constructed with piezoelectric transformers: effect of dielectric electrode materials on ozone generation », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, n° 4, p. 045011, 2009.
- [83] M. Teschke et J. Engemann, *Low voltage APP-generation by piezo ceramics: A new (r) evolutionary enabling technology*. 2007.
- [84] « CeraPlas™ piezo plasma generator: Cold plasma from a single component Piezobrush PZ2 - TDK Europe - EPCOS », oct-2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://en.tdk.eu>.
- [85] M. C. Bouzidi, « Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) homogène dans l'azote à pression atmosphérique : Effet mémoire et Optimisation du transfert de Puissance », Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013.

- [86] X. Bonnin, « Alimentation électrique des dispositifs de décharge à barrière diélectrique », INP de Toulouse, 2014.
- [87] R. Diez Medina, « Alimentation de puissance d'une lampe exciplexe à décharge à barrière diélectrique, en vue du contrôle du rayonnement », 2008.
- [88] H. Itoh, K. Teranishi, et S. Suzuki, « Discharge plasmas generated by piezoelectric transformers and their applications », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, n° 2, p. S51, 2006.
- [89] K. Teranishi et H. Itoh, « Absolute Measurement of Surface Potential and Discharge Power Distributions for Piezoelectric Transformer-Based Plasma Reactor », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 9S, p. 7083, sept. 2005.
- [90] K. Teranishi, N. Shimomura, et H. Itoh, « Measurement of surface potential and discharge power for PT-based plasma reactor: effect of electrode edges on surface potential profile », 30th ICPIG, 2011, Belfast, UK.
- [91] A. L. Benwell, *A High Voltage Piezoelectric Transformer for Active Interrogation*. University of Missouri--Columbia, 2009.
- [92] M. Day et B. S. Lee, « Understanding piezoelectric transformers in CCFL backlight applications », *Analog Appl. J. Tex. Instrum. Inc.*, p. 18-23, 2002.
- [93] A. Saleem, M. Salah, N. Ahmad, et V. Silberschmidt, « Control of ultrasonic transducers for machining applications », in *2013 9th International Symposium on Mechatronics and its Applications (ISMA)*, 2013, p. 1-5.
- [94] S.-J. Choi, K.-C. Lee, et B. H. Cho, « Design of fluorescent lamp ballast with PFC using a power piezoelectric transformer », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 52, n° 6, p. 1573-1581, déc. 2005.
- [95] S. Ghenna, F. Giraud, C. Giraud-Audine, M. Amberg, et B. Lemaire-Semail, « Modelling and control of a travelling wave in a finite beam, using multimodal approach and vector control method », in *2015 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium the European Frequency and Time Forum*, 2015, p. 509-514.
- [96] E. Minazara, D. Vasic, et F. Costa, « Comparing piezoelectric transformer working with PLL and with nonlinear load approaches in DC-DC converter », in *2007 European Conference on Power Electronics and Applications*, 2007, p. 1-10.
- [97] S. Hayashi, « On the tracking of resonance and antiresonance of a piezoelectric resonator. II. Accurate models of the phase locked loop », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 39, n° 6, p. 787-790, nov. 1992.
- [98] E. Defaÿ, *Diélectriques ferroélectriques intégrés sur silicium*. Angleterre: Lavoisier, 2011.
- [99] K. Uchino et S. Hirose, « Loss mechanisms in piezoelectrics: how to measure different losses separately », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 48, n° 1, p. 307-321, janv. 2001.
- [100] V. Loyau, Y. P. Liu, et F. Costa, « Analyses of the Heat Dissipated by Losses in a Piezoelectric Transformer », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 56, n° 8, p. 1745-1752, août 2009.

- [101] X. c Chu, J. f Wu, Z. h Xu, et L. t Li, « Experiment research on multilayer piezoelectric transformer », in *2008 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, 2008, p. 524-527.
- [102] S. Zhang, R. Xia, L. Lebrun, D. Anderson, et T. R. Shrout, « Piezoelectric materials for high power, high temperature applications », *Mater. Lett.*, vol. 59, n° 27, p. 3471-3475, nov. 2005.
- [103] U. Kogelschatz, « Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 30, n° 4, p. 1400-1408, août 2002.
- [104] H. Y. Fan, « The Transition from Glow Discharge to Arc », *Phys. Rev.*, vol. 55, n° 8, p. 769-775, avr. 1939.
- [105] H. Itoh, K. Teranishi, Y. Hashimoto, D. Inada, N. Shimomura, et S. Suzuki, « Self-Organized Patterns of Dielectric-Barrier Discharge Generated by Piezoelectric Transformer », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, n° 4, p. 1348-1349, août 2008.
- [106] K. Teranishi, S. Suzuki, et H. Itoh, « Dielectric barrier discharge generated by piezoelectric transformer in atmospheric pressure », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, n° 2, p. 296-297, avr. 2005.
- [107] K. Teranishi, D. Inada, N. Shimomura, S. Suzuki, et H. Itoh, « VUV Spectroscopic Measurement for Dielectric Barrier Discharge Excited by Piezoelectric Transformer in He #x2013;Xe Mixture », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 36, n° 4, p. 1340-1341, août 2008.
- [108] A.-M. POINTU, J. PERRIN, et J. JOLLY, « Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques », vol. D2830 V1, févr. 1998.
- [109] N. Naudé, J.-P. Cambronne, N. Gherardi, et F. Massines, « Electrical model and analysis of the transition from an atmospheric pressure Townsend discharge to a filamentary discharge », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 4, p. 530, 2005.
- [110] W. S. Boyle et P. Kisliuk, « Departure from Paschen's Law of Breakdown in Gases », *Phys. Rev.*, vol. 97, n° 2, p. 255-259, janv. 1955.
- [111] L. F. Berzak, S. E. Dorfman, S. P. Smith, « Paschen's Law in Air and Noble Gases », avr. 2006.
- [112] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering Volume 1: Principles*. CRC Press., 1995.
- [113] S. J. Huang, T. S. Lee, et P. Y. Lin, « Application of Piezoelectric-Transformer-Based Resonant Circuits for AC LED Lighting-Driven Systems With Frequency-Tracking Techniques », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 61, n° 12, p. 6700-6709, déc. 2014.
- [114] M. A. Ahmad, A. M. Elshurafa, K. N. Salama, et H. N. Alshareef, « Determination of maximum power transfer conditions of bimorph piezoelectric energy harvesters », *J. Appl. Phys.*, vol. 111, n° 10, p. 102812, mai 2012.

- [115] S. Ben-Yaakov et S. Lineykin, « Frequency tracking to maximum power of piezoelectric transformer HV converters under load variations », in *Power Electronics Specialists Conference, 2002. pesc 02. 2002 IEEE 33rd Annual, 2002*, vol. 2, p. 657-662.
- [116] E. Dallago et A. Danioni, « Resonance frequency tracking control for piezoelectric transformer DC-DC converter », *Electron. Lett.*, vol. 37, n° 22, p. 1317-1318, oct. 2001.
- [117] A. Benwell, S. Kovaleski, et M. Kemp, « A resonantly driven piezoelectric transformer for high voltage generation », in *2008 IEEE International Power Modulators and High-Voltage Conference, 2008*, p. 113-116.
- [118] B. Mortimer, T. du Bruyn, J. Davies, et J. Tapson, « High power resonant tracking amplifier using admittance locking », *Ultrasonics*, vol. 39, n° 4, p. 257-261, juin 2001.
- [119] S. Ben-Yaakov et S. Lineykin, « Maximum power tracking of piezoelectric transformer HV converters under load variations », *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 21, n° 1, p. 73-78, janv. 2006.
- [120] S. Nakashima, T. Ninomiya, H. Ogasawara, et H. Kakehashi, « Piezoelectric-transformer inverter with maximum-efficiency tracking and dimming control », in *Seventeenth Annual IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition, 2002. APEC 2002, 2002*, vol. 2, p. 918-923 vol.2.
- [121] W. P. Mason, « An Electromechanical Representation of a Piezoelectric Crystal Used as a Transducer », *Proc. Inst. Radio Eng.*, vol. 23, n° 10, p. 1252-1263, oct. 1935.
- [122] D. Vasic, « Apports des matériaux piézoélectriques pour l'intégration hybride et monolithique des transformateurs », Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan, ENS Cachan, 2003.
- [123] J. Moreau, P. Boher, et P. Garnier, « Caractérisation et modèle structural de la solution solide $(1-x)\text{PbO} - x\text{TiO}_2$ ($x \leq 0.08$) », *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, n° 10, p. 1241-1249, oct. 1989.
- [124] A. C. Dent, L. J. Nelson, C. R. Bowen, R. Stevens, M. Cain, et M. Stewart, « Characterization and properties of fine scale PZT fibres », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 12, p. 2387-2391, janv. 2005.
- [125] G. Esteves, C. M. Fancher, S. Röhrig, G. A. Maier, J. L. Jones, et M. Deluca, « Electric-field-induced structural changes in multi-layer piezoelectric actuators during electrical and mechanical loading », *Acta Mater.*, avr. 2017.
- [126] E. Buixaderas, C. Kadlec, P. Vaněk, S. Drnovšek, H. Uršič, et B. Malič, « Far infrared and Raman response in tetragonal PZT ceramic films », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 54, n° 6, p. 219-224, nov. 2015.
- [127] M. Deluca, T. Sakashita, C. Galassi, et G. Pezzotti, « Investigation of local orientation and stress analysis of PZT-based materials using micro-probe polarized Raman spectroscopy », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, n° 12, p. 2337-2344, 2006.

- [128] A. Boutarfaia, C. Boudaren, A. Mousser, et S. E. Bouaoud, « Study of phase transition line of PZT ceramics by X-ray diffraction », *Ceram. Int.*, vol. 21, n° 6, p. 391-394, janv. 1995.
- [129] M. Deluca, R. Bermejo, H. Grünbichler, V. Presser, R. Danzer, et K. G. Nickel, « Raman spectroscopy for the investigation of indentation-induced domain texturing in lead zirconate titanate piezoceramics », *Scr. Mater.*, vol. 63, n° 3, p. 343-346, août 2010.
- [130] E. Buixaderas, M. Berta, L. Kozielski, et I. Gregora, « Raman spectroscopy of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ graded ceramics around the morphotropic phase boundary », *Phase Transit.*, vol. 84, n° 5-6, p. 528-541, mai 2011.
- [131] A. BENAYAD, « Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application », INSA de Lyon, 2005.
- [132] A. HAJJAJI, « Caractérisation multi-échelle et lois de comportement dans les matériaux ferroélectriques », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2007.
- [133] M. Chligui, « Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds », Université d'Orléans, 2010.
- [134] W. Cao et C. A. Randall, « Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, n° 10, p. 1499-1505, oct. 1996.
- [135] M. Huffman, J. P. Goral, M. M. Al-Jassim, A. R. Mason, et K. M. Jones, « Compositional and microstructural characterization of thin film lead zirconate titanate ferroelectrics », *Thin Solid Films*, vol. 193, p. 1017-1022, déc. 1990.
- [136] Z.-J. Wang, K. Kikuchi, et R. Maeda, « Effect of Pb Content in Target on Electrical Properties of Laser Ablation Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 9S, p. 5413, sept. 2000.
- [137] X. Zhu, J. Xu, et Z. Meng, « Interdiffusion reaction in the PZT/PNN functionally gradient piezoelectric ceramic materials », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 4, p. 1023-1030, févr. 1998.
- [138] S. Kalpat et K. Uchino, « Highly oriented lead zirconium titanate thin films: Growth, control of texture, and its effect on dielectric properties », *J. Appl. Phys.*, vol. 90, n° 6, p. 2703-2710, août 2001.
- [139] O. Sugiyama, K. Murakami, et S. Kaneko, « XPS analysis of surface layer of sol-gel-derived PZT thin films », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 6, p. 1157-1160, janv. 2004.
- [140] N. Ozer et T. Sands, « Preparation and Optical Characterization of Sol-Gel Deposited $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.55})\text{O}_3$ Films », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 19, n° 1-3, p. 157-162, déc. 2000.
- [141] H. W. Song et K. No, « Characterization of the Property Degradation of PZT Thin Films with Thickness », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 58, n° 4, p. 809 ~ 816, avr. 2011.

- [142] « NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5 », 15-sept-2012. [En ligne]. Disponible sur: <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- [143] U. Kogelschatz, « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, n° 1, p. 1-46, mars 2003.
- [144] U. Kogelschatz, B. Eliasson, et W. Egli, « Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications », *J. Phys. IV*, vol. 07, n° C4, p. C4-47-C4-66, oct. 1997.
- [145] H. Itoh, K. Teranishi, et S. Suzuki, « Discharge plasmas generated by piezoelectric transformers and their applications », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 15, n° 2, p. S51, 2006.
- [146] T. Martin, F. Pigache, C. Nadal, et T. Callegari, « Experimental analysis of piezoelectric plasma discharge generator », in *2012 IEEE International Ultrasonics Symposium*, 2012, p. 1-5.
- [147] H. N. Shekhani et K. Uchino, « Characterization of Mechanical Loss in Piezoelectric Materials Using Temperature and Vibration Measurements », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 9, p. 2810-2814, sept. 2014.
- [148] T. Andersen, M. A. E. Andersen, O. C. Thomsen, M. P. Foster, et D. A. Stone, « Nonlinear effects in piezoelectric transformers explained by thermal-electric model based on a hypothesis of self-heating », in *IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society*, 2012, p. 596-601.
- [149] E. Sarraute, D. Vasic, et F. Costa, « Transformateurs piézoélectriques », *Tech. Ing.*, vol. D3015, p. 24, févr. 2005.
- [150] P. Gravereau, « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres », lecture, Sciences Chimiques, 2011.
- [151] R. B. Dean et W. J. Dixon, « Simplified Statistics for Small Numbers of Observations », *Anal. Chem.*, vol. 23, n° 4, p. 636-638, avr. 1951.
- [152] T. Martin, F. Pigache, et S. Martin, « Measurement of the electric potential distribution on piezoelectric ceramic surface », in *2013 IEEE 11th International Workshop of Electronics, Control, Measurement, Signals and their application to Mechatronics*, 2013, p. 1-5.
- [153] Ragini, R. Ranjan, S. K. Mishra, et D. Pandey, « Room temperature structure of $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3)$ around the morphotropic phase boundary region: A Rietveld study », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 6, p. 3266-3274, août 2002.
- [154] C.-C. Tsai, S.-Y. Chu, J.-S. Jiang, C.-S. Hong, et Y.-F. Chiu, « The phase structure, electrical properties, and correlated characterizations of (Mn, Sb) co-tuned PZMnNS-PZT ceramics with relaxation behavior near the morphotropic phase boundary », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 8, p. 11713-11725, sept. 2014.
- [155] E. Buixaderas *et al.*, « Lattice dynamics and dielectric response of undoped, soft and hard $\text{PbZr}_{0.42}\text{Ti}_{0.58}\text{O}_3$ », *Phase Transit.*, vol. 83, n° 10-11, p. 917-930, oct. 2010.
- [156] C.-C. Chung, « Microstructural Evolution in Lead Zirconate Titanate (PZT) Piezoelectric Ceramics », North Carolina State University, janv-2014.

- [157] C. A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, et T. R. Shrout, « Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 3, p. 677-688, mars 1998.
- [158] H. T. Martirena et J. C. Burfoot, « Grain-size and pressure effects on the dielectric and piezoelectric properties of hot-pressed PZT-5 », *Ferroelectrics*, vol. 7, n° 1, p. 151-152, janv. 1974.
- [159] N. Ichinose et M. Kimura, « Preparation and Properties of Lead Zirconate-Titanate Piezoelectric Ceramics Using Ultrafine Particles », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 9S, p. 2220, sept. 1991.
- [160] A. J. Bell, « Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 7, p. 1307-1317, janv. 2008.
- [161] Y. Fujisaki, K. Torii, M. Hiratani, et K. Kushida-Abdelghafar, « Analysis and control of surface degenerated layers grown on thin Pb(Zr, Ti)O₃ films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 108, n° 3, p. 365-369, mars 1997.
- [162] B. Qu, Y. Wang, W. Zhong, K. Wang, et Z. Wang, « Surface analysis of PbTiO₃ films prepared by the sol-gel method », *J. Appl. Phys.*, vol. 71, n° 7, p. 3467-3470, avr. 1992.
- [163] M. M. Zhu, Z. H. Du, et J. Ma, « Defect enhanced optic and electro-optic properties of lead zirconate titanate thin films », *AIP Adv.*, vol. 1, n° 4, p. 042144, nov. 2011.
- [164] N. Wakiya, K. Kuroyanagi, Y. Xuan, K. Shinozaki, et N. Mizutani, « An XPS study of the nucleation and growth behavior of an epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃/MgO(100) thin film prepared by MOCVD », *Thin Solid Films*, vol. 372, n° 1, p. 156-162, sept. 2000.
- [165] L. Medvecký, M. Kmecová, et K. Saksli, « Study of PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ solid solution formation by interaction of perovskite phases », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 4, p. 2031-2037, janv. 2007.
- [166] H. Kameda *et al.*, « Crystallization of lead zirconate titanate without passing through pyrochlore by new solution process », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 8, p. 1667-1680, juill. 2012.
- [167] B. E. Watts, F. Leccabue, G. Bocelli, G. Padeletti, S. Kaciulis, et L. Pandolfi, « Lead enrichment at the surface of lead zirconate titanate thin films », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 12, p. 2495-2498, janv. 2005.
- [168] Q. M. Zhang, H. Wang, N. Kim, et L. E. Cross, « Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature dependence on lead zirconate-titanate ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 75, n° 1, p. 454-459, janv. 1994.
- [169] R. Herbiet, U. Robels, H. Dederichs, et G. Arlt, « Domain wall and volume contributions to material properties of PZT ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 98, n° 1, p. 107-121, oct. 1989.

- [170] J. Hu, S.-F. Ho, E.-L. Ong, et J. Du, « An experimental investigation of the temperature field in small piezoelectric vibrators », *Ultrasonics*, vol. 41, n° 9, p. 731-735, mars 2004.

Liste des publications

1. **Kahalerras M. K., Tendero C., Pigache F., Samelor D.**, « Piezoelectric transformers for cold plasma discharge generation: investigation on the physico-chemical evolution of ceramics », *International Conference on Electronic Materials, IUMRS-ICEM 2016, Singapore*
2. **Mohamed Khaled KAHALERRAS**, « Caractérisation des matériaux piézoélectriques destinés à la génération des décharges plasma », *National PhD School, GEET'DAY 2016, Toulouse, France*
3. **Mohamed Khaled Kahalerras, François Pigache, Jérémie Regnier, Franck Mosser**, « Analyses of temperature influence in piezoelectric transformers dedicated to plasma generation », *IEEE-ECMSM 2015, Liberec, Czech Republic*
4. **Mohamed Khaled KAHALERRAS**, « Étude des transformateurs piézoélectriques dédiés à la génération des décharges plasma », *JCGE 2015 conférence, Cherbourg, France*
5. **Mohamed Khaled Kahalerras, Claire Tendero, François Pigache, Diane Samelor, Thomas Martin, Jean-François Rouchon**, « Caractérisation multi-échelle des céramiques ferroélectriques pour la génération de micro-décharges plasmas froids : Relation structure – propriétés », *Matériaux 2014, Montpellier, France*

Caractérisations des matériaux piézoélectriques dédiés à la génération des décharges plasma pour applications biomédicales

Résumé

L'objet de ce travail porte sur l'étude et la caractérisation des transformateurs piézoélectriques de type Rosen destinés à la génération des décharges plasma pour des applications biomédicales. L'étage d'alimentation de ce générateur ainsi que son pilotage est entrepris. Une modélisation du générateur plasma dans des configurations proches des décharges à barrières diélectriques est effectuée, permettant l'estimation de la puissance de décharge par simulation à partir d'une identification expérimentale des paramètres du modèle. Compte tenu du mode de fonctionnement du générateur qui positionne le matériau piézoélectrique comme source et siège de la décharge, nous cherchons à établir une corrélation entre la structure du matériau et ses propriétés électriques globales en s'appuyant sur une méthodologie de caractérisation multi-échelle, avant et après décharge plasma. Une étude en température est entreprise pour mettre en évidence les effets d'auto-échauffement du générateur dans ce mode de fonctionnement.

Mots clés : Transformateur piézoélectrique – Matériau ferroélectrique PZT – Plasma froid – Puissance de décharge – Caractérisation multi-échelle

Characterization of piezoelectric materials dedicated to plasma discharge generation for biomedical applications.

Abstract

The aim of this work is to study and characterize piezoelectric transformers dedicated to plasma discharge generation for biomedical applications. The power supply stage of this generator and its control is undertaken. A model of the plasma generator in configurations close to the dielectric barrier discharges is proposed, allowing estimation of the discharge power by simulation, from an experimental identification of the model parameters. Considering the configuration of the generation process, which positions the piezoelectric material as the source and the spot of the plasma discharge, we want to establish a correlation between the material structure and its global electrical properties based on a multi-scale characterization methodology, before and after plasma discharge generation. A temperature study is performed to demonstrate the effects of self-heating of the generator in this operating mode.

Keywords: Piezoelectric transformer – PZT ferroelectric material – Non-equilibrium plasma – Discharge power – Multiscale characterization