



**HAL**  
open science

# Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores

Angel Prato

► **To cite this version:**

Angel Prato. Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour applications ultrasonores. Matériaux. Université de Limoges, 2019. Français. NNT : 2019LIMO0125 . tel-02873695

**HAL Id: tel-02873695**

**<https://theses.hal.science/tel-02873695v1>**

Submitted on 18 Jun 2020

**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 Limoges**

**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,  
Énergétique (SIMME)**

**Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER)**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par  
**Angel Prato**

Le 12 décembre 2019

**Elaboration de matériaux piézoélectriques sans plomb pour  
applications ultrasonores : application à la texturation de BaTiO<sub>3</sub>**

Thèse dirigée par Pascal Marchet

**JURY :**

Président du jury

M. Franck Levassort, Professeur, GREMAN Université de Tours

Rapporteurs

Mme. Isabelle Laffez, Professeure des Universités, GREMAN, Université de Tours

M. Christian Courtois, Professeur, LMCPA, Université Polytechnique Hauts de  
France

Examineurs

Mme. Ana Borta-Boyon, Ingénieur R&D, Thalès Research and Technology France,  
Palaiseau

M Pierre-Marie Geffroy, Chargé de Recherche, IRCER-CNRS Université de Limoges

M. Pascal Marchet, Maître de conférences HDR, IRCER Université de Limoges



A ti mama, espero vernos pronto.

*There are no facts, only interpretations*  
**Friedrich Nietzsche**

## Remerciements

---

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), dans le cadre du projet HECATE et réalisés à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), dirigé par Philippe Thomas. Je remercie l'institut d'avoir accueilli mon travail pendant ces 4 années de thèse.

Tout d'abord je veux remercier Monsieur Pascal Marchet, qui m'a donné l'opportunité de rejoindre ce projet lié aux matériaux piézoélectriques, pour lesquels mon intérêt avait commencé pendant ses cours de Master. Ces 4 années de thèse, qui ont connu des hauts et des bas, m'ont apporté un enrichissement professionnel et personnel.

Ensuite, je veux adresser mes remerciements à Madame Isabelle Laffez et Monsieur Christian Courtois pour avoir accepté de rapporter mes travaux. Les échanges pendant la soutenance ont été très enrichissants et intéressants.

De la même façon, j'exprime mes remerciements aux partenaires du projet HECATE, avec une attention spéciale pour Monsieur Franck Levassort, Madame Ana Borta-Boyon, qui ont eu la gentillesse de participer au jury de ma thèse comme examinateurs de mes travaux, et Madame Mai Pham Thi. Les réunions trimestrielles HECATE m'ont donné de l'expérience dans un projet pluridisciplinaire en ingénierie.

Mes remerciements vont également aux personnels du laboratoire IRCER qui ont facilité mon séjour, en particulier Pamela Bathias, Julie Cornette, Beatrice Derory, Eloise Hyvernaud, Jenny Jouin, Yann Launay, Pierre Carles, Nicolas Le Sausse, Jerome Lelievre, Sebastien Chenu, Richard Mayet et tant d'autres.

Ensuite, je veux remercier la République Française pour m'avoir donné l'opportunité de d'obtenir un Master à l'Université de Limoges, ce qui m'a permis de poursuivre en doctorat. Parmi les professeurs qui ont marqué mon parcours je pense plus particulièrement à Helene Ageorges, Eric Champion, Corinne Champeaux, Chantal Damia, Sylvie Foucaud, Alexandre Maitre, Olivier Masson, Lech Pawlowski, Fabrice Rossignol et finalement Pierre Marie Geffroy, qui m'a donné de nombreux conseils dans la partie coulage en bande et ingénierie céramique.

Quiero dar unas palabras en español a los profesores de la Universidad Simón Bolívar que me dieron la motivación para perseguir una carrera en materiales cerámicos. De esta institución tengo muchos nombres, pero quiero resaltar al profesor Thierry Poirier por haberme abierto las puertas a Limoges, y a Norberto Labrador, que me apoyo en los últimos años de redacción del manuscrito.

So, my staying in Limoges during almost 6 years pretty much defined my early adult life, I've met many wonderful people, some of them I'm happy I still can talk to them, to others I can't or I don't wish to, but so is life. Nevertheless, I have to say thanks to the wonderful friends I've made here, and I want you to know that you did more for me than I could have ever done for you. The list would be long but I wanna say special thanks to some of you. Of course, I'm talking about Alice, both Alices, French and

Venezuelan. To French Alice, thank you for supporting me, to the Venezuelan Alice, a ti ya te conocía chica :p. Sofia, fikas were a key in these years, so thank you very much. The Russian mafia Dmitry and Rodion, the path is only beginning comrades, the og af members Alberto, Pablo, Wisly, Romain and Reda, stay safe out there. Quiero también darle unas palabras a la gente Latina, que rumbas nunca faltaron.

Para finalizar, quiero darle las gracias a mi familia, que bastante me aguantaron estos años, y quien sabe cuántos más. Los quiero a todos, abuelos, tíos, primos, pero quiero dedicarle esto último a mi familia más cercana. María José, María Sofia, me alegra que se hayan convertido en hermosas mujeres y que persigan sus sueños. Prato, se qué bueno, nuestra relación es creo que mas de amigos que de padre a hijo, pero creo que esa es una de las características de crecer. Mother, gracias por estar allí todo el tiempo, hago lo mejor que puedo para que los tiempos mejoren.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :  
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »  
disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

---

Chapitre I.....	16
I.1. Introduction.....	16
I.2. Matériaux piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques .....	16
I.2.1. Piézoélectricité .....	16
I.2.2. Pyroélectricité.....	16
I.2.3. Ferroélectricité et Paraélectricité .....	17
I.3. Relations entre symétrie cristalline et propriétés.....	19
I.4. Traitement mathématique de la piézoélectricité .....	20
I.4.1. Equations d'état.....	20
I.4.2. Notation de Voigt.....	21
I.4.3. Simplifications .....	24
I.4.4. Coefficients de Couplage.....	25
I.4.4.1. Mode 31 et mode radial.....	25
I.4.4.2. Mode épaisseur .....	27
I.5. Applications des Matériaux Piézoélectriques.....	27
I.5.1. Applications de l'effet direct .....	28
I.5.2. Effet Inverse .....	28
I.5.3. Utilisation des deux effets combinés.....	29
I.6. Matériaux piézoélectriques sans plomb.....	31
I.6.1. La structure pérovskite .....	32
I.6.2. Le titanate de baryum BaTiO <sub>3</sub> .....	33
I.7. Optimisation des propriétés piézoélectriques.....	34
I.7.1. Modifications chimiques.....	34
I.7.1.1. Limite de Phase Morphotropique (MBP).....	34
I.7.1.2. Le dopage des matériaux ferroélectriques / piézoélectriques .....	36
I.7.2. Modifications par voie céramique: la texturation .....	37
I.7.2.1. Forgeage à Chaud .....	39
I.7.2.2. Orientation magnétique et/ou électrique.....	39
I.7.2.3. Texturation par croissance de germes (Templated Grain Growth, TGG) .....	40
I.8. Conclusion.....	41
Chapitre II. Procédés Expérimentaux .....	48
II.1. Introduction.....	48
II.2. Synthèse de poudres.....	48
II.3. Synthèse de germes.....	49
II.4. Préparation de la barbotine.....	51
II.5. Coulage en bande.....	52
II.6. Découpe et pressage à chaud.....	52
II.7. Frittage .....	53
II.8. Caractérisation.....	54
II.8.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	54
II.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
II.8.3. Densité .....	56
II.8.4. Granulométrie.....	56
II.8.5. Caractérisation électrique .....	56
II.9. Conclusion .....	57

Chapitre III. Synthèse de Poudres et Germes.....	60
III.1. Introduction.....	60
III.2. Synthèse de Poudres.....	60
III.2.1. Caractérisation des précurseurs.....	62
III.2.2. Résultats de la calcination.....	63
III.2.3. Etude de broyage.....	64
III.3. Synthèse des germes de BaTiO <sub>3</sub> .....	67
III.3.1. Première Réaction topotactique.....	68
III.3.1.1. Effet de la stœchiométrie en Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
III.3.1.2. Effet de la proportion sel : oxyde.....	71
III.3.1.3. Effet de la température.....	72
III.3.1.4. Conclusion.....	73
III.3.2. Deuxième réaction topotactique.....	74
III.3.3. Effet des germes sur la texturation du BTCoLi.....	75
III.4. Conclusion.....	76
Chapitre IV. Frittage des céramiques.....	79
IV.1. Introduction.....	79
IV.2. BaTiO <sub>3</sub> (BT).....	79
IV.2.1. DRX.....	81
IV.2.2. Images MEB.....	82
IV.2.3. Propriétés électriques.....	82
IV.2.4. Synthèse des résultats pour BaTiO <sub>3</sub> .....	84
IV.3. BaTiO <sub>3</sub> + 10% Germes BaTiO <sub>3</sub> (BTG).....	84
IV.3.1. DRX.....	85
IV.3.2. Microstructures et densités.....	88
IV.3.3. Propriétés électriques.....	91
IV.3.4. Conclusion.....	93
IV.4. BTCoLi (sans germes).....	96
IV.4.1. DRX.....	99
IV.4.2. Propriétés électriques.....	102
IV.4.3. Conclusion.....	105
IV.5. BTCoLi + 10% BIT (BTCoLi-10BIT).....	105
IV.5.1. DRX.....	106
IV.5.2. MEB.....	107
IV.5.3. Conclusion.....	108
IV.6. BTCoLi + 10% Germes (BTCoLiG).....	108
IV.6.1. Résultats préliminaires.....	109
IV.6.2. BTCoLi + 10% Germes (BTCoLiG) : étude du frittage.....	111
IV.6.3. DRX.....	111
IV.6.4. Images MEB et mesures de densité.....	113
IV.6.5. Propriétés électriques.....	116
IV.6.6. Conclusion.....	118
IV.7. Conclusion.....	119
Conclusion et perspectives.....	122
Annexes.....	126



## Introduction

---

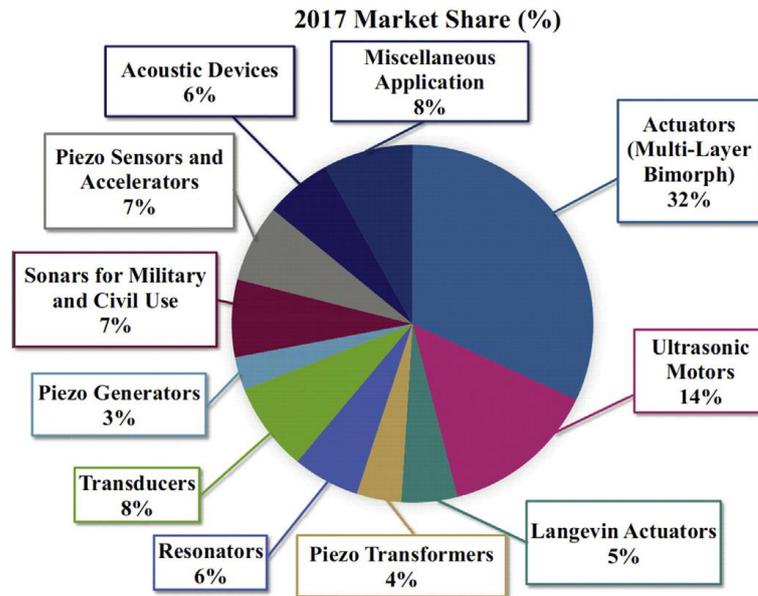
Les avancées technologiques sont extrêmement dépendantes des matériaux qu'elles utilisent et de leurs propriétés. A ce titre, l'exemple le plus marquant des dernières décennies est associé à la révolution digitale. En effet, celle-ci a été permise par l'invention, puis la production en masse, d'ordinateurs personnels. Cette avancée a eu lieu grâce aux développements des matériaux semi-conducteurs pour la fabrication de transistors, en particulier ceux à base de silicium.

De manière plus discrète, les matériaux piézoélectriques ont ouvert la porte à des applications pour lesquelles le couplage électromécanique est nécessaire. L'existence de matériaux piézoélectriques a ainsi permis la création du premier sonar utilisant le quartz par Paul Langevin en 1917 [1].

C'est cette application qui a donné de l'intérêt à la recherche sur les matériaux piézoélectriques et conduit à la découverte du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  (BT) et de ses propriétés diélectriques dans un premier temps, puis dans un second temps de ses propriétés ferroélectriques pour des monocristaux [2]. L'avancée suivante a été la découverte de l'opération de polarisation des matériaux ferroélectriques polycristallins. Dès lors, celle-ci a permis l'utilisation de matériaux céramiques, mécaniquement plus résistants et moins coûteux que les monocristaux. Dans la continuité directe de ces travaux, l'avancée la plus importante a été la découverte de la solution solide  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$  (PZT), ainsi que des propriétés électromécaniques élevées des PZT, ceci pour une composition voisine de  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ . Cette avancée rendait ainsi possible l'utilisation de ces céramiques comme matériaux de transducteurs [3]. En conséquence et depuis une cinquantaine d'années, les PZT sont devenus les matériaux piézoélectriques standards, en raison des excellentes valeurs de leurs coefficients piézoélectriques et coefficients de couplage, ainsi que de leur facilité d'élaboration avec des formulations variées.

A ce jour, les applications de matériaux piézoélectriques peuvent être classées en quatre catégories: les actionneurs, les capteurs, les transducteurs et les générateurs [4]. La répartition du marché des matériaux piézoélectriques est schématisée par la figure ci-dessous. Selon les estimations récentes, la demande en matériaux pour ces applications pourrait atteindre les 31 milliards de dollars d'ici 2022, avec un taux de croissance global annuel de 4,88% [5].

Cependant, le fait que les PZT soient de nos jours les matériaux standards pourrait avoir des conséquences nocives dans le futur, en raison principalement de la présence du plomb dans sa structure cristalline. Cet élément présente en effet une toxicité élevée pour l'être humain, qui peut conduire à des dégâts cérébraux, rénaux, immunologiques et il est par ailleurs reprotoxique [6-7]. Même à des doses considérées comme à faible risque, il est présumé comme pouvant avoir un effet sur la santé mentale [8]. Ces constatations sur la toxicité du plomb vont ainsi à l'encontre du développement de dispositifs d'imagerie médicale intracorporels.



Répartition du marché matériaux piézoélectriques en fonction des applications pour l'année 2017 [4]

Par ailleurs, le plomb présente aussi un risque pour l'environnement. L'utilisation et émission de plomb cause en effet une pollution des sols et des eaux, qui peut conduire à une accumulation du plomb dans les organismes, surtout ceux les plus hauts dans la chaîne alimentaire [7].

En conséquence de ces risques, l'utilisation du plomb a été restreinte par des directives, notamment celles mise en place par l'Union Européenne (Directives RoHS et WEEE) [9]–[12]. Celles-ci visent à réduire ou à éliminer l'utilisation du plomb et d'autres éléments chimiques nocifs dans les matériels électroniques. Il y a donc une demande importante pour la recherche de matériaux piézoélectriques sans plomb présentant des propriétés concurrentielles avec celles de PZT.

En France, cette activité de recherche s'est traduite par le projet HECATE (**H**igh **E**ffi**C**iciency piezoelectric **A**lternative materials: **T**owards **E**nvironmentally-friendly solutions, 2015-2018), déposé auprès de l'Agence Nationale de la Recherche (projet ANR 14-CE07-0028-01) et qui a financé cette thèse. Ce projet avait pour objectif l'intégration de matériaux piézoélectriques sans plomb comme transducteurs dans des dispositifs ultrasoniques d'imagerie médicale et sous-marine. Ce projet, porté par le laboratoire GREMAN, Université François Rabelais de Tours, regroupait les partenaires suivants :

- Université François-Rabelais de Tours (**UFRT-GREMAN**)
- Thales Research and & Technology (**TRT**)
- Université de Limoges (**UNILIM-IRCER**)
- Institut de la Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (**ICMCB**)
- Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (**IEMN**, Lille)

- Vermon SA (Tours)
- Crystal Innov (Institut Lumiere Matiere, Lyon)

Le projet incluait plusieurs aspects des matériaux piézoélectriques sans plomb, concernant d'une part des céramiques (TRT, IRCER), d'autre part des monocristaux (ICMCB, Crystal Innov), intégrables dans des transducteurs composites multi éléments (VERMON). Les tâches de simulation et de caractérisation étaient quant à elles réparties entre le GREMAN et l'IEMN. Dans ce consortium, la tâche de l'IRCER concernait plus particulièrement l'étude des possibilités d'amélioration des propriétés de céramiques piézoélectriques sans plomb par texturation. Les résultats de l'étude de la texturation des céramiques constituent l'objet du présent manuscrit.

Parmi plusieurs familles possibles, l'un des matériaux candidats à cette substitution est le titanate de baryum  $BaTiO_3$ . C'est celui que nous avons retenu pour le travail présenté dans ce manuscrit. En effet, ce matériau présente une structure cristalline simple et sa synthèse est relativement facile. Par ailleurs, il avait déjà fait l'objet d'une étude préalable dans le précédent projet ANR HYPERCAMPUS. En outre, ses propriétés peuvent être facilement modulées, par exemple par dopage. Enfin, le dopage des céramiques non texturées à base de  $BaTiO_3$  constituait par ailleurs la tâche de notre partenaire Thales Research & Technology, ce qui permettait des échanges et des comparaisons sur un même matériau. C'est la raison pour laquelle nous avons retenu  $BaTiO_3$  dopé ou non dopé comme matériau d'étude pour la texturation.

Les travaux de cette thèse sont donc orientés vers une modification des propriétés de  $BaTiO_3$ . Ils reposent sur un procédé destiné à modifier sa microstructure, le procédé « Templated Grain Growth » ou TGG. Par rapport à une élaboration sous forme de céramiques classiques, ce procédé permet d'obtenir des microstructures orientées et donc des propriétés différentes de celles d'une céramique « classique », dont l'orientation des grains est aléatoire. Dans ce manuscrit, nous présenterons donc les conséquences de cette mise en forme particulière sur les propriétés de  $BaTiO_3$ . Outre une introduction et une conclusion, ce manuscrit comportera quatre chapitres.

Le premier chapitre, dédié à l'état d'art, présentera plusieurs aspects. Nous présenterons en premier lieu des généralités sur la piézoélectricité, puis exposerons les principales applications de matériaux piézoélectriques. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera dédiée aux matériaux piézoélectriques sans plomb et aux différentes méthodes de modification et d'amélioration de leurs propriétés.

Ensuite, le deuxième chapitre sera dédié aux techniques expérimentales utilisées. Nous exposerons les techniques de synthèse, de mise en forme et finalement de caractérisation des céramiques.

Le Chapitre III concernera les résultats expérimentaux de la synthèse des poudres et des germes. Nous mettrons plus particulièrement l'accent sur la pureté, la morphologie et la granulométrie des poudres de  $BaTiO_3$ , non dopés et dopés au cobalt, utilisés pour la fabrication de céramiques. Nous présenterons également en détail la

technique de synthèse des germes de  $\text{BaTiO}_3$  utilisés par la suite dans le procédé TGG.

Le chapitre IV présentera les résultats obtenus pour les céramiques, texturées et non texturées. Nous explorerons les effets morphologiques du procédé TGG sur les propriétés piézoélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  non dopé et dopé au cobalt, ainsi que l'effet de l'ajout du lithium comme additif de frittage.

Enfin, nous terminerons par une conclusion, qui synthétisera les résultats obtenus et présentera des perspectives.

## Bibliographie

- [1] C. Chilowsky & P. Langevin, « Procédés et appareils pour la production de signaux sous-marins dirigés et pour la localisation à distance d'obstacles sous-marins », brevet FR FR502913 (29-05-1916), US16980417 (19-05-1917)
- [2] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G. A. Rossetti, Jr., J. Rodel, « BaTiO<sub>3</sub> -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives », *Applied Physics Reviews*, vol. 4, n° 4, p. 041305, déc. 2017.
- [3] B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo, « Morphotropic Piezoelectric Piezoelectric Ceramics », , U.S. patent US2849404 A (13 April 1956).
- [4] C.-H. Hong, H.P. Kim, B.Y. Choi, H.S Han, J.S. Son, C.W. Ahn, W. Jo., « Lead-free piezoceramics – Where to move on? », *Journal of Materiomics*, vol. 2, n° 1, p. 1-24, mars 2016.
- [5] « Piezoelectric Devices Market worth 31.33 Billion USD by 2022 with a growing CAGR of 4.88% ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/piezoelectric-devices.asp>. [Consulté le: 05-nov-2019].
- [6] M. A. Assi, M. N. M. Hezme, A. W. Haron, M. Y. Sabri, et M. A. Rajion, « The detrimental effects of lead on human and animal health », *Veterinary World*, vol. 9, n° 6, p. 660-671, juin 2016.
- [7] Environment Programme Chemicals Branch, DTIE, « Final review of scientific information on lead », United Nations, Décembre 2010.
- [8] M. F. Bouchard *et al.*, « Blood Lead Levels and Major Depressive Disorder, Panic Disorder, and Generalized Anxiety Disorder in US Young Adults », *ARCH GEN PSYCHIATRY*, vol. 66, n° 12, p. 7, 2009.
- [9] *DIRECTIVE 2002/95/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2002/95/CE. 2003, p. 19-23.
- [10] *DIRECTIVE 2002/96/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*, vol. 2002/96/CE. 2003, p. 24-38.
- [11] *DÉCISION DE LA COMMISSION du 21 octobre 2005 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique, l'annexe de la directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2005/747/CE. 2005, p. 18-19.

[12] *Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2011/65/UE. 2011, p. 88-110.

## Chapitre I.

---

### I.1. Introduction.

Ce premier chapitre est consacré à des généralités et à l'état de l'art. Dans un premier temps, nous définirons la piézoélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité et les relations reliant ces propriétés à la symétrie cristalline. Nous exposerons ensuite quelques notions mathématiques concernant la piézoélectricité, en particulier les relations qui nous permettront de définir les grandeurs à mesurer expérimentalement pour caractériser les matériaux. Nous exposerons également le cas des différents modes de déformation des céramiques.

Après une description rapide de quelques applications des matériaux piézoélectriques, nous rappellerons pourquoi les matériaux type  $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) sont actuellement utilisés dans la majorité des applications. Nous expliquerons les raisons sanitaires et environnementales qui nécessitent de substituer les PZT par des matériaux sans plomb. Nous rappellerons ensuite quels sont les matériaux candidats à cette substitution, en mettant l'accent sur  $\text{BaTiO}_3$ , le matériau utilisé pour cette thèse.

Dans un troisième temps, nous exposerons les possibilités d'amélioration des propriétés piézoélectriques des matériaux sans plomb et nous développerons les différentes voies permettant cette optimisation, en particulier la texturation de céramiques par croissance de germes (Templated Grain Growth TGG) qui a été retenue pour cette thèse.

Enfin, nous présenterons une synthèse des résultats déjà publiés concernant la texturation des matériaux piézoélectriques sans plomb, avant de terminer par une conclusion.

### I.2. Matériaux piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques

#### I.2.1. Piézoélectricité

D'une façon générale, la piézoélectricité peut être définie comme la capacité d'un matériau à produire une réponse électrique (se polariser) sous l'effet d'un stimulus mécanique, et vice-versa. Le préfixe «piezo» provient du grec «piezein», qui veut dire « comprimer ou presser ». Cette propriété a été étudiée pour la première fois par les frères Pierre et Jaques Curie en 1880 [1] en posant des masses sur un cristal de quartz et en mesurant (électromètre) une charge électrique proportionnelle à la force due à la masse appliquée. L'effet inverse, c'est-à-dire l'apparition d'une déformation du matériau sous l'effet d'un champ électrique, a été déduit par Lippman [2] en utilisant le principe de conservation de l'électricité et finalement démontré expérimentalement par les frères Curie.

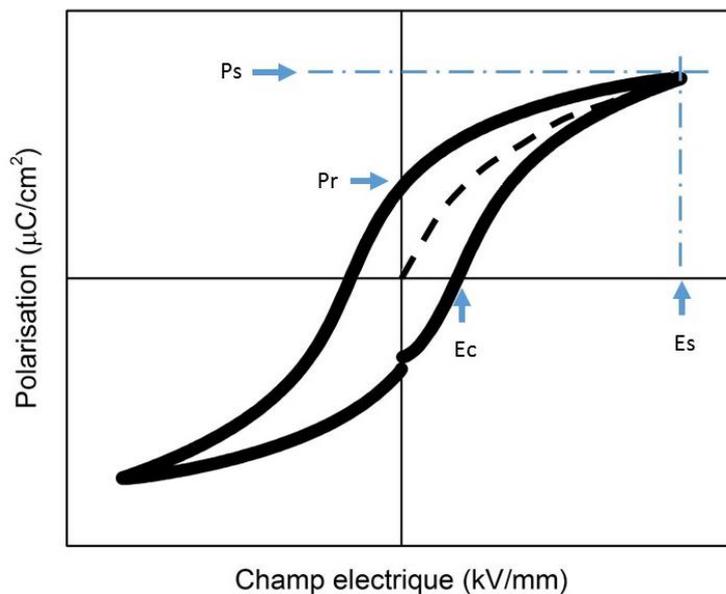
#### I.2.2. Pyroélectricité

Un matériau piézoélectrique ne présente de polarisation que sous l'action d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). Pour un matériau pyroélectrique, il existe une polarisation en l'absence de contrainte, on parle donc de

*polarisation spontanée, notée  $P_s$* . Un matériau pyroélectrique est donc défini comme un matériau piézoélectrique présentant une polarisation spontanée. Le préfixe «pyro » provient du grec « pyr », qui veut dire « feu ». Pour un pyroélectrique, la polarisation spontanée varie avec la température. Ces matériaux sont sensibles à la température et peuvent donc servir à la détection de ses variations. Dans ce travail, on négligera les possibles effets de la pyroélectricité puisque les mesures de propriétés seront effectuées à température constante.

### I.2.3. Ferroélectricité et Paraélectricité

Pour certains matériaux pyroélectriques, la polarisation spontanée peut être inversée sous l'action d'un champ électrique extérieur. La dénomination de ferroélectrique a été adoptée en raison de la similarité avec le ferromagnétisme, pour laquelle l'aimantation peut être inversée par l'action d'un champ magnétique extérieur. La ferroélectricité, comme le ferromagnétisme, est caractérisée par la présence d'un cycle hystérésis. Dans le cas de la ferroélectricité, celui-ci représente l'évolution de la polarisation  $P$  du matériau en fonction du champ électrique appliqué  $E$  (Fig. 1.1)



**Figure 1.1** Cycle d'hystérésis ferroélectrique.

La ligne pointillée décrit la réponse d'un matériau ferroélectrique, initialement non polarisé, à l'action d'un champ électrique. C'est la courbe de première polarisation. Par la suite, le matériau suit la courbe en gras (cycle d'hystérésis). Sur ce schéma, on repère trois valeurs caractéristiques d'un matériau ferroélectrique : (i) le matériau est saturé aux fortes valeurs de champ électrique et la valeur atteinte est appelée polarisation à saturation  $P_s$ , (ii) lorsque le champ externe s'annule, le matériau conserve une polarisation rémanente  $P_r$  et (iii) le champ minimal nécessaire pour inverser la polarisation est appelé champ coercitif  $E_c$ . Ce cycle est caractéristique de la présence d'un ordre polaire. Celui-ci n'est possible qu'en dessous d'une certaine température, appelée température de Curie  $T_C$ .

L'autre caractéristique des matériaux ferroélectriques est la présence d'une structuration en *domaines ferroélectriques*. Les interactions entre moments dipolaires locaux entraînent une structuration cohérente à l'échelle de plusieurs mailles (cas des matériaux cristallins) ou d'une zone d'une certaine étendue spatiale (cas des polymères). Pour un échantillon et après élaboration (en général au-dessus de  $T_c$ ), chaque domaine peut présenter deux états de polarisation. Les vecteurs polarisation de chacun de ces états sont orientés à  $180^\circ$  l'un de l'autre, d'où la présence de domaines ferroélectriques orientés à  $180^\circ$ .

Par ailleurs, lors du franchissement de la température de Curie au cours du refroidissement lié à l'élaboration (cas des céramiques), le matériau subit une transition de phase de *l'état paraélectrique* (état haute température – haute symétrie) vers *l'état ferroélectrique* (état basse température – basse symétrie). Les directions possibles pour le vecteur polarisation sont donc liées aux relations de symétrie cristalline entre les variétés haute température et basse température. Ces relations impliquent des angles définis entre les orientations des vecteurs polarisation de deux domaines adjacents, soit  $90^\circ$  dans le cas d'une transformation cubique  $\rightarrow$  tétragonal (cas de  $\text{BaTiO}_3$  par exemple). L'échantillon ainsi élaboré présentera alors simultanément des domaines ferroélectriques à  $180^\circ$  et à  $90^\circ$ . Il sera donc macroscopiquement dans un état non polaire.

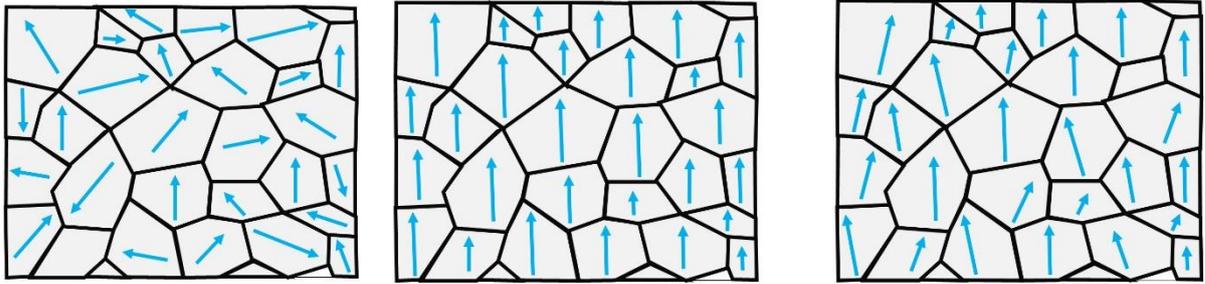
Le processus lors duquel un échantillon initialement non polarisé est soumis au champ électrique et suit la courbe de première polarisation s'appelle *processus de polarisation*. Lors de cette opération, les moments dipolaires du matériau, initialement orientés de manière aléatoire, sont réorientés par le champ électrique extérieur appliqué. Après retrait du champ, ce processus aboutit à une organisation en *domaines ferroélectriques orientés*. Dans chaque domaine, les moments dipolaires sont organisés de manière cohérente et orientés de manière parallèle entre eux.

Une céramique est par définition polycristalline. C'est l'opération de polarisation qui permet de réorienter les domaines ferroélectriques au sein de chacun des grains de la céramique et donc de la rendre polaire après retrait du champ de polarisation. La céramique conserve la trace du champ appliqué (fig. 1.2.) et se trouve alors dans l'état  $+P_r$  ou  $-P_r$  selon le champ appliqué.

Comme exposé précédemment, un matériau ferroélectrique chauffé depuis la température ambiante présente, à la température de Curie, une transition de phase d'un *état ferroélectrique* (basse température – basse symétrie) vers un *état paraélectrique* (haute température – haute symétrie). Dans l'état paraélectrique, la permittivité relative obéit à une loi de type Curie-Weiss [3] :

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{si } T > T_c \quad (1.1)$$

Où  $C$  est la constante de Curie-Weiss,  $T$  la température et  $T_0$  la température de Curie-Weiss. Pour  $\text{BaTiO}_3$ , le matériau concernant cette thèse, la température de Curie est de  $120^\circ\text{C}$ . Il est donc ferroélectrique à température ambiante.

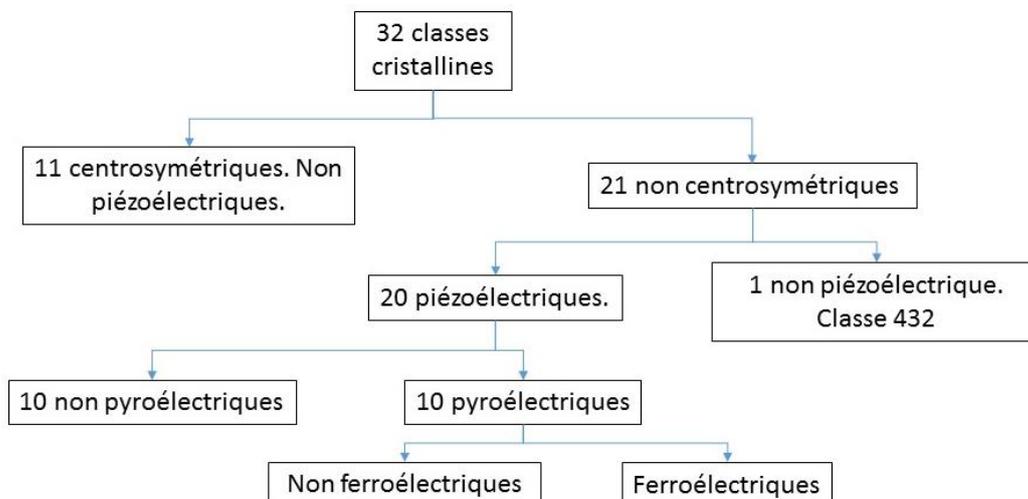


**Figure 1.2.** (Gauche) Céramique non polarisée. (Centre) Polarisation sous champ électrique continu et réarrangement des domaines. (Droite) Echantillon polarisé (présence d'une polarisation rémanente  $P_r$ ).

### I.3. Relations entre symétrie cristalline et propriétés.

La piézoélectricité est une propriété qui implique l'absence de centre de symétrie dans la maille. Parmi les 32 classes cristallines (Fig. 1.3.), seules 21 sont non centrosymétriques et donc compatibles avec la piézoélectricité (la classe cubique 432, bien que non centrosymétrique est non piézoélectrique).

La pyroélectricité impose la présence d'une polarisation spontanée au sein de la maille, donc d'un vecteur polaire. Au niveau cristallin, cela impose la présence d'un axe unique selon lequel sera dirigé le vecteur polarisation. En conséquence, seules dix des classes piézoélectriques sont compatibles avec la pyroélectricité. Enfin, lorsque la maille autorise une inversion de la polarisation sous champ électrique, les matériaux seront ferroélectriques. Un matériau ferroélectrique est donc obligatoirement piézoélectrique, la réciproque n'étant pas vraie. Un matériau uniquement piézoélectrique (non pyroélectrique non ferroélectrique) ne peut donc être utilisé que sous forme de monocristal (cas du quartz). Par contre, un matériau polycristallin ferroélectrique peut, après polarisation, présenter la piézoélectricité. C'est la raison pour laquelle les applications piézoélectriques utilisant des céramiques font toujours appel à un matériau ferroélectrique.



**Figure 1.3.** Classes cristallographiques et propriétés piézoélectriques, pyroélectriques et ferroélectriques

## I.4. Traitement mathématique de la piézoélectricité

D'une façon générale, la piézoélectricité peut être définie comme la capacité d'un matériau à produire une réponse électrique à partir d'un stimulus mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct. Réciproquement, un stimulus électrique peut provoquer une réponse mécanique : c'est l'effet piézoélectrique inverse. La cause (contrainte mécanique ou champ électrique) et l'effet (polarisation ou déformation mécanique) sont reliés par des relations mathématiques.

### I.4.1. Equations d'état

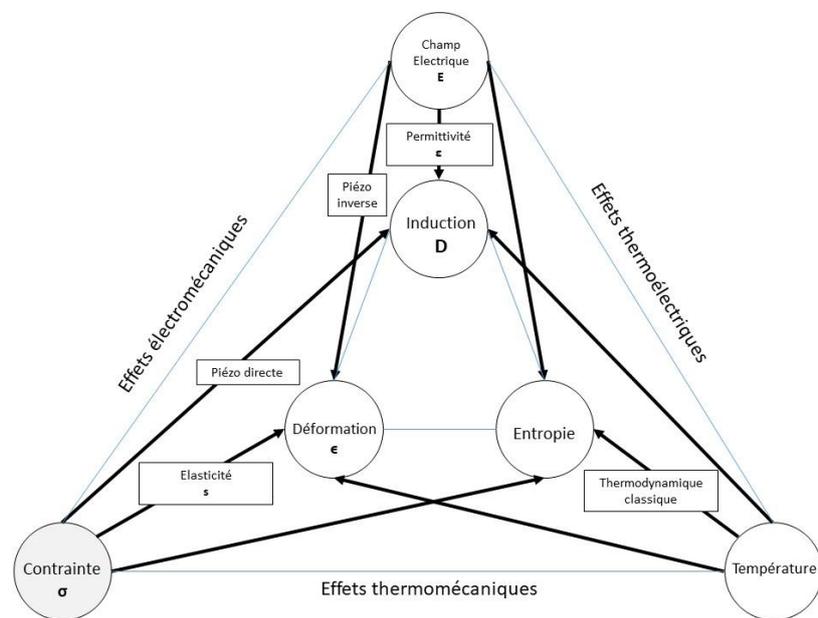
Dans tout matériau, on peut définir les propriétés en tenant en compte de la nature de tous les effets qui peuvent changer son état. Si on ne prend en compte que les effets mécaniques, électriques et thermiques, on peut les grouper selon le schéma de la figure 1.4 (Diagramme de Heckmann).

Sur cette figure, on peut reconnaître les expressions d'élasticité et de réponse diélectrique d'un matériau :

$$\epsilon = s \sigma \quad (1.2)$$

$$D = \epsilon E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (1.3)$$

Où  $\epsilon$  est la déformation relative,  $\sigma$  la contrainte mécanique ( $N/m^2$ ),  $s$  la souplesse du matériau ( $m^2/N$ ),  $D$  le déplacement diélectrique ( $C/m^2$ ),  $E$  le champ électrique ( $V/m$ ) et  $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$  la permittivité (diélectrique).



**Figure 1.4.** Carte des états et propriétés dans un matériau.

La piézoélectricité représente la relation entre les grandeurs mécaniques et électriques et dans ce manuscrit on négligera les effets de la température. On peut décrire la piézoélectricité sous forme mathématique avec les équations suivantes :

$$P = d \sigma \quad (1.4)$$

$$\epsilon = d E \quad (1.5)$$

Les équations (1.4) et (1.5) représentent respectivement les effets piézoélectriques direct et inverse, où  $P$  est la polarisation induite ( $C/m^2$ ),  $\sigma$  la contrainte mécanique appliquée,  $\epsilon$  la déformation mécanique et  $E$  le champ électrique ( $V/m$ ). Le coefficient piézoélectrique «  $d$  » relie la partie électrique et la partie mécanique. Il s'exprime de manière formelle en  $C/N$  pour l'effet direct et en  $m/V$  pour l'effet inverse, les unités pratiques étant le  $pC/N$  et le  $pm/V$ .

Il faut noter que ces expressions sont simplistes. En toute rigueur, la polarisation, le champ électrique, la contrainte et la déformation sont des grandeurs tensorielles. Les coefficients piézoélectriques sont donc des tenseurs.

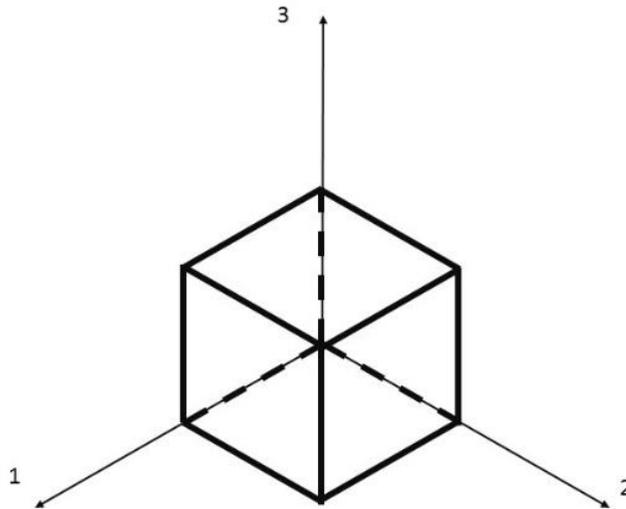
#### 1.4.2. Notation de Voigt.

Si l'on définit un élément piézoélectrique dans un espace décrit en notation cartésienne (figure 1.5), la polarisation est représentée comme un vecteur  $3 \times 1$  (tenseur d'ordre 1), et la contrainte comme un tenseur  $3 \times 3$  (tenseur d'ordre 2). Le coefficient  $d$  doit donc être de dimensions  $3 \times 3 \times 3$  à 27 composantes pour l'effet inverse (tenseur d'ordre 3). De manière similaire, la déformation est une matrice  $3 \times 3$  et le champ électrique un vecteur à 3 composantes. Pour l'effet inverse, le coefficient  $d$  doit donc être un tenseur de dimensions  $3 \times 3 \times 3$  avec 27 composantes. La contrainte et la déformation peuvent être définies de la manière suivante, en utilisant une notation cartésienne et avec des axes notés 1, 2 et 3 :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Où  $\sigma$  et  $\epsilon$  sont respectivement la contrainte et la déformation en notation tensorielle.  $\sigma_{ij}$  et  $\epsilon_{ij}$  sont les composantes de la contrainte et de la déformation, où l'indice «  $i$  » représente la direction de la force appliquée et «  $j$  » le normale à la face sur laquelle agit la contrainte.



**Figure 1.5.** Représentation cartésienne d'un élément piézoélectrique.

En mécanique statique, il peut être démontré que pour  $i \neq j$  [4] :

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \quad (1.8)$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji} \quad (1.9)$$

Les équations 1.6 et 1.7 deviennent donc:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

On passe donc de 9 composantes à 6 pour chaque tenseur. Il est donc possible de transformer ces tenseurs symétriques en vecteurs [5] : c'est la notation de Voigt:

$$11 \rightarrow 1 \quad 22 \rightarrow 2 \quad 33 \rightarrow 3 \quad 23 \rightarrow 4 \quad 13 \rightarrow 5 \quad 12 \rightarrow 6$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{12} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{13} & \epsilon_{23} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

Si pour chaque coefficient  $ij \rightarrow k$ , l'équivalence entre les contraintes et les déformations pour chaque notation deviennent alors les suivantes :

$$\sigma_{ij} = \sigma_k \quad (1.14)$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_k \text{ si } i = j \quad (1.15)$$

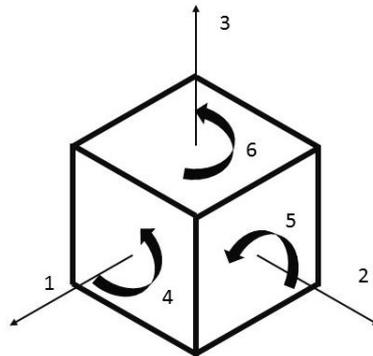
$$2\epsilon_{ij} = \epsilon_k \text{ si } i \neq j \quad (1.16)$$

Avec ces simplifications et en reprenant les équations 1.4 et 1.5, on peut définir le tenseur  $d$  comme une matrice de dimensions 3x6 (effet direct) et 6x3 (effet inverse) respectivement, la seconde matrice étant la transposée de la première. Finalement, on peut donc écrire les équations piézoélectriques sous la forme suivante :

$$P = d \sigma \rightarrow \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

$$\epsilon = d E \rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_{41} & d_{42} & d_{43} \\ d_{51} & d_{52} & d_{53} \\ d_{61} & d_{62} & d_{63} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

Les expressions 1.17 et 1.18 sont les équations de la piézoélectricité en notation de Voigt pour l'effet direct et inverse respectivement [6]. Les coefficients 1, 2 et 3 dénotent des contraintes et déformations axiales et 4, 5 et 6 les contraintes et déformations en cisaillement (Fig. 1.6). Comme noté précédemment, la matrice pour l'effet inverse est la transposée de celle pour l'effet direct.



**Figure 1.6.** Représentation cartésienne d'un élément piézoélectrique en notation de Voigt.

### I.4.3. Simplifications

Pour chaque classe cristalline, les éléments de symétrie introduisent des simplifications. Certains des coefficients  $d_{ij}$  s'annulent et d'autres sont mathématiquement reliés entre eux. Dans le cadre de cette thèse, le travail principal concerne des céramiques, qui représentent par ailleurs la majorité des applications piézoélectriques. Elles sont en effet relativement faciles à élaborer et à industrialiser comparativement aux monocristaux. Elles présentent également les valeurs de coefficients piézoélectriques les plus élevées (300-500 pC/N pour les PZT), les polymères n'atteignant dans le meilleur des cas qu'environ 10 pC/N.

Pour avoir une réponse piézoélectrique dans le cas d'une céramique polycristalline, il faut que celle-ci soit ferroélectrique et polarisée. Par convention, l'axe de polarisation est alors défini comme l'axe 3. Ce n'est alors pas la classe de symétrie du matériau qui détermine la matrice des coefficients piézoélectrique mais celle de la céramique polarisée. L'objet céramique ainsi élaboré présente une symétrie  $\infty m$ . Ces éléments de symétrie introduisent les relations suivantes pour les coefficients piézoélectriques  $d_{ij}$  [7] :

$$d_{11} = d_{22} = 0 \quad (1.19)$$

$$d_{21} = d_{12} = d_{13} = d_{23} = 0 \quad (1.20)$$

$$d_{14} = d_{34} = d_{25} = d_{35} = d_{16} = d_{26} = d_{36} = 0 \quad (1.21)$$

$$d_{32} = d_{31} \quad (1.22)$$

$$d_{24} = d_{15} \quad (1.23)$$

Pour l'équation décrivant l'effet piézoélectrique direct, on obtient donc pour une céramique ferroélectrique polarisée selon l'axe 3 :

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (1.24)$$

Soit une relation qui peut être condensée sous la forme  $P_i = d_{ij} \sigma_j$ , « i » étant la direction de la polarisation et « j » celle de la contrainte mécanique.

Pour l'effet inverse, on obtient de manière similaire :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{13} \\ 0 & 0 & d_{13} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{51} & 0 \\ d_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

qui peut également être condensée sous la forme  $\epsilon_j = d_{ij} E_i$ , « i » étant la direction du champ électrique et « j » celle de la déformation.

#### I.4.4. Coefficients de Couplage.

La piézoélectricité relie un stimulus mécanique et une réponse électrique et vice-versa. Un matériau piézoélectrique est donc un transformateur d'énergie. Comme pour toute transformation d'énergie, il est important de connaître le rendement de la transformation. Le standard utilisé pour quantifier ce rendement a été défini par l'Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) [8] : c'est le coefficient de couplage  $k$  :

$$k^2 = \frac{U_{inter}^2}{U_{elas} \cdot U_{elec}} \quad (1.26)$$

où  $U_{int}$ ,  $U_{elas}$  et  $U_{elec}$  sont respectivement les énergies d'interaction, élastique et électrique. Ce coefficient représente donc l'aptitude du matériau à convertir l'énergie mécanique en électrique et vice-versa. Cette expression mathématique définit le coefficient de couplage comme la moyenne quadratique entre les énergies électriques et élastiques [7]. Il peut être démontré, avec quelques simplifications, que :

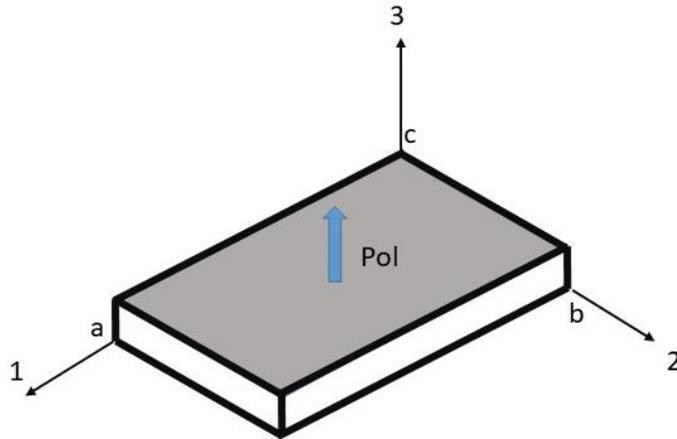
$$k = \frac{d}{\sqrt{\epsilon^\sigma s^E}} \quad (1.27)$$

Où  $d$  est le coefficient piézoélectrique (matrice 3X6),  $s^E$  la souplesse du matériau sous champ électrique nul (matrice 6X6) et  $\epsilon^\sigma$  la permittivité électrique sous contrainte nulle (tenseur 3x3). La composante à retenir de chaque grandeur (piézoélectrique, élastique et diélectrique) dans l'expression 1.27 dépend du mode de vibration suivant la forme du matériau piézoélectrique, de la direction de polarisation, de la position des électrodes et de la direction de vibration.

La norme IEEE a défini des géométries particulières d'échantillons, pour lesquelles les modes de vibration seront découplés et les coefficients de couplage mesurés.

##### I.4.4.1. Mode 31 et mode radial.

Dans ce mode, l'échantillon piézoélectrique est excité selon l'axe 3 et se déforme latéralement, soit selon l'axe 1 (ou 2). C'est le cas en particulier d'une plaquette (Fig. 1.7). Dans ce cas  $a > 5b$  et  $a \gg c$  ce qui permet le découplage de ce mode (mode 31) du mode épaisseur (mode 33).



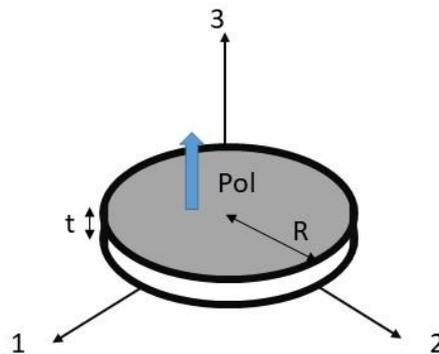
**Figure 1.7.** Plaque piézoélectrique excitée selon l'axe 3 (la surface grisée représente les électrodes et le vecteur « Pol » la direction de polarisation).

Il peut alors être démontré que le coefficient de couplage est [7] :

$$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \varepsilon_{33}^T}} \quad (1.28)$$

Dans lequel les exposants « E » et « T » signifient respectivement sous champ nul (en court-circuit) et sous contrainte nulle (mécaniquement libre).

Dans le cas d'un disque (Fig. 1.8), on peut de manière similaire définir un coefficient de couplage en mode radial (condition :  $R \gg 5 t$  pour découplage du mode radial et du mode épaisseur) :



**Figure 1.8.** Disque piézoélectrique : mode radial (déformation selon le diamètre) et mode épaisseur (la surface grisée représente les électrodes et le vecteur « Pol » la direction de polarisation).

Dans ce mode, le disque se déforme selon son plan (mode radial). De manière similaire, on peut donc obtenir [7] :

$$k_p = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^E \varepsilon_{33}^T}} \sqrt{\frac{2s_{11}}{s_{11} + s_{12}}} = k_{31} \sqrt{\frac{2}{1-\nu}} \quad (1.29)$$

Dans lequel les exposants « E » et « T » signifient respectivement sous champ nul (en court-circuit) et sous contrainte nulle (mécaniquement libre) et où  $\nu$  est le coefficient de Poisson du matériau. Les deux coefficients  $k_{31}$  et  $k_p$  définissent respectivement le coefficient de couplage pour un mode latéral ( $k_{31}$ ) ou un mode planaire ( $k_p$ ) d'une céramique ferroélectrique polarisée.

#### I.4.4.2. Mode épaisseur

Dans ce cas, on considère que les dimensions latérales sont très grandes comparés à l'épaisseur du matériau ( $R > 5 t$ ). Dans ce cas, le mode radial est découplé du mode épaisseur. Pour un disque (figure 1.8), le coefficient de couplage lié à la déformation selon l'axe 3 (mode épaisseur) peut être décrit comme :

$$k_t = \sqrt{\frac{e_{33}^2}{C_{33}^D \epsilon_{33}^S}} \quad (1.30)$$

Dans lequel les exposants « D » et « S » signifient respectivement en circuit ouvert et mécaniquement bloqué,  $C_{ij}$  les constantes élastiques du matériau et  $e_{ij}$  la constante piézoélectrique reliant contrainte et champ électrique ( $N.V^{-1}.m^{-1}$ ) ou déplacement diélectrique et déformation ( $C.m^2$ ).

Cette expression est également valable pour le mode épaisseur d'une plaquette comme celle de la figure 1.7 (condition :  $a > 10 c$ ).

Ces expressions des coefficients de couplage sont difficilement mesurables directement en terme expérimental. Comme nous le montrerons au chapitre 2, les coefficients de couplage seront calculés à partir d'une mesure de l'impédance électrique du matériau, au voisinage d'un mode de résonance. La détermination des coefficients de couplage se fera à l'aide d'une simulation des courbes d'impédance par un modèle dont les paramètres seront ajustés à la mesure expérimentale (modèle KLM). Cette méthode sera décrite au chapitre II.

### I.5. Applications des Matériaux Piézoélectriques.

La piézoélectricité, bien que découverte en 1880, n'a trouvé d'application que dans les années 1910. C'est la première guerre mondiale qui a amené en 1917 l'apparition du premier sonar inventé par Paul Langevin et utilisant un transducteur ultrasonore en quartz [9]. Par la suite, Walter Cady a développé en 1921 le premier oscillateur à base de quartz [10]. Cependant, les propriétés piézoélectriques du quartz sont limitées ( $d_{ij} \approx 2 \text{ pC/N}$ ). Le développement des matériaux piézoélectriques n'a donc commencé qu'à partir de la découverte de la ferroélectricité / piézoélectricité de  $BaTiO_3$  dans les années 1940 [11], ce matériau pouvant être utilisé sous forme de céramique ( $d_{ij} \approx 180 \text{ pC/N}$ ). Peu de temps après (années 1950), la découverte de forts coefficients piézoélectriques dans les PZT, soit une solution solide formée entre  $PbZrO_3$  et  $PbTiO_3$  et de composition globale  $PbZr_{(1-x)}Ti_xO_3$  ( $d_{ij} \approx 300-500 \text{ pC/N}$ ), a concentré les efforts

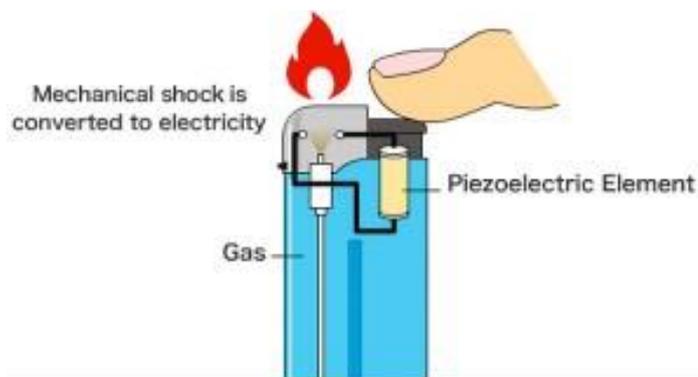
de recherche sur les PZT [12]. Depuis les années 1960, les PZT sont donc utilisés comme matériaux piézoélectriques standard dans la majorité des applications.

### I.5.1. Applications de l'effet direct

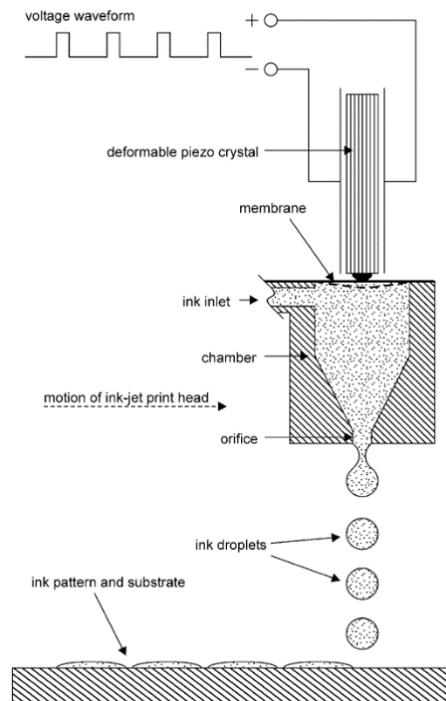
Cet effet utilise la capacité du matériau à transformer l'énergie mécanique en énergie électrique. Un matériau piézoélectrique est capable de produire un potentiel électrique suffisant pour créer un arc électrique, ce qui est intéressant pour déclencher la combustion d'un gaz ou d'un liquide. Un système basé sur l'effet piézoélectrique est avantageux en termes de taille comparativement aux autres systèmes utilisant une batterie ou un générateur magnétoélectrique. Ce système est utilisé par exemple pour les briquets (Fig. 1.9) [13] et les moteurs à combustion interne [14, 15]. En utilisant une masse en contact avec le matériau, il est également possible d'obtenir un accéléromètre ou une balance. En effet, la force due à la masse appliquée sur l'élément piézoélectrique (balance à quartz), ou à l'accélération appliquée à cette masse (accéléromètre), est directement proportionnelle à l'accélération selon la deuxième loi de Newton. Elle est alors mesurée à partir de la tension électrique générée par l'effet piézoélectrique direct [16].

### I.5.2. Effet Inverse

Cet effet utilise la capacité du matériau à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique. Un matériau piézoélectrique peut être utilisé comme un actionneur, qui est un dispositif responsable d'un mouvement dans une machine. Comparés aux autres actionneurs, basés sur un effet thermique (dilatation) ou sur la magnétostriction, ils présentent un déplacement moins important. Cependant, ils présentent des avantages en termes de précision et de vitesse de réponse [16]. Pour augmenter l'amplitude du déplacement, plusieurs couches ou plusieurs disques de matériau piézoélectrique sont utilisés. L'effet inverse est également utilisé pour d'autres dispositifs comme les moteurs ultrasonores [18] ou les têtes d'imprimantes à jet d'encre [19], comme montré dans la figure 1.10 :



**Figure 1.9.** Schéma du fonctionnement d'un briquet piézoélectrique [17].



**Figure 1.10.** Diagramme d'opération d'une tête piézoélectrique pour impression jet d'encre [20] .

Les gouttelettes microscopiques de l'encre sont éjectées à travers un orifice. L'impression est rendue possible car le piézoélectrique convertit l'impulsion électrique de commande en impulsion mécanique, qui se traduit par une pression sur l'encre contenue dans la chambre d'impression.

### I.5.3. Utilisation des deux effets combinés

Certaines applications nécessitent une combinaison des deux effets piézoélectriques directs et inverses, comme les filtres de fréquence [21], les lignes acoustiques à retard [22] et les transformateurs piézoélectriques [3]. Cependant, l'application principale utilisant les deux effets de manière combinée est celle des transducteurs ultrasonores. C'est ce type d'applications qui est visé par la présente étude.

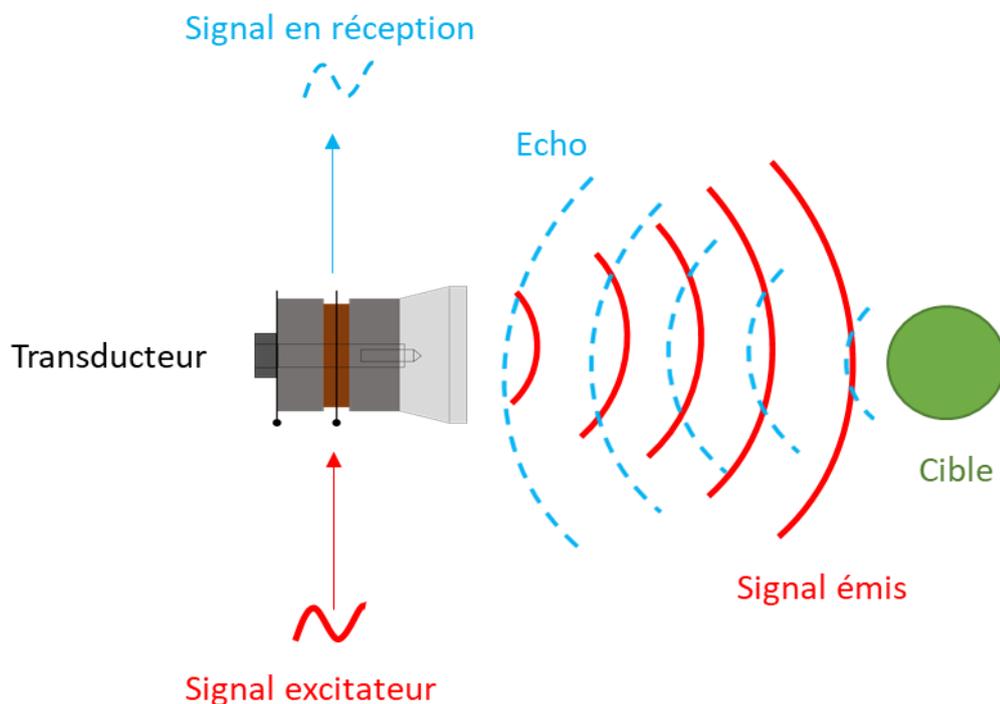
L'imagerie ultrasonore est basée sur le phénomène de réflexion / réfraction d'ondes ultrasonores à l'interface de plusieurs objets présentant une impédance acoustique différente. Quand les ondes mécaniques produites par un transducteur rencontrent une discontinuité d'impédance, une partie de l'énergie est retournée sous forme d'écho. Celui-ci est alors reçu par un transducteur qui produit un signal électrique (Fig. 1.11) [16]. Cette technologie est principalement utilisée pour le contrôle non destructif, les sonars et également l'échographie médicale, les ultrasons n'ayant pas d'effets nocifs dans les milieux biologiques [23].

Dans ces dispositifs, une tension impulsionnelle est appliquée à un transducteur piézoélectrique (Fig. 1.11). En raison de l'effet piézoélectrique, le matériau présente une réponse mécanique sous forme de vibration et émet donc une onde ultrasonore. La fréquence de l'onde sera alors la même que celle de la tension appliquée. La

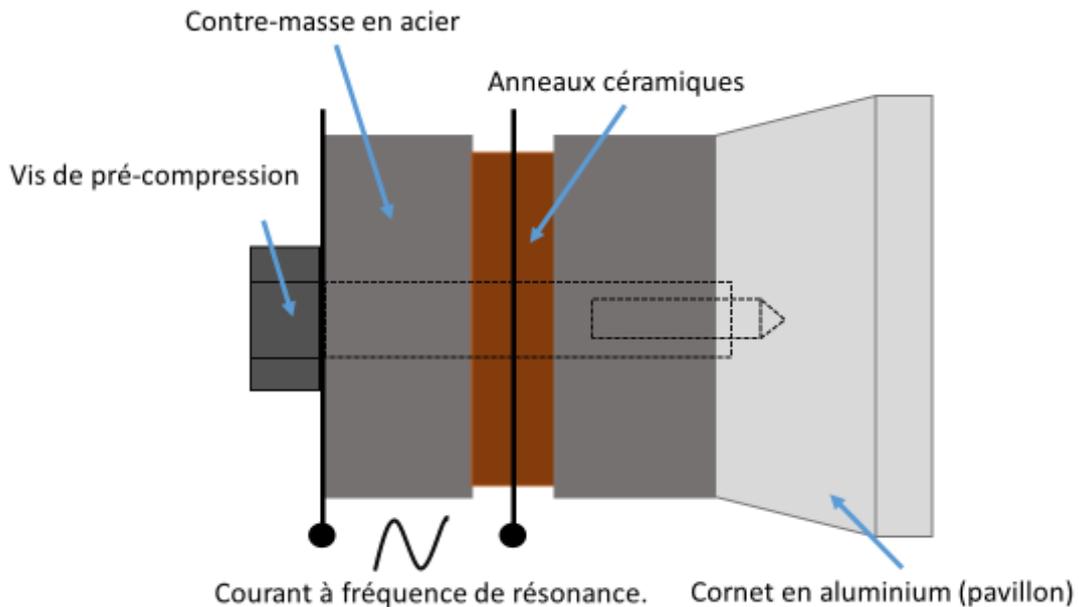
fréquence utilisée est généralement la fréquence de résonance de l'élément piézoélectrique, qui est fonction du matériau et de ses dimensions. L'onde ultrasonore réfléchi et reçue en retour est alors détectée par le dispositif, en utilisant l'effet piézoélectrique direct qui génère une tension électrique détectable.

Dans le cas d'un transducteur mono-élément, un disque piézoélectrique est disposé entre deux électrodes. L'élément arrière est constitué d'une contre masse métallique ou d'un polymère chargé en métal (« backing »). Cet élément arrière massif reste donc fixe par inertie, ce qui permettra que l'onde ultrasonore soit exclusivement dirigée vers l'avant du dispositif. Un élément adaptateur d'impédance acoustique est en général ajouté du côté avant, voire parfois une pièce métallique permettant de focaliser l'onde ultrasonore.

Dans le cas des transducteurs sonar, afin d'augmenter le déplacement et donc l'amplitude de l'onde ultrasonore, l'élément transducteur est en général constitué d'un empilement de disques céramiques maintenus par une tige métallique centrale (transducteur type Langevin). Comme la résistance mécanique à la compression est beaucoup plus grande que la résistance à la tension dans une céramique, normalement, l'empilement est mis sous précontrainte (20-30 GPa) [25]. Le schéma d'un tel transducteur est représenté figure 1.12.



**Figure 1.11.** Fonctionnement schématique d'un sonar [24]



**Figure 1.12.** Schéma d'un transducteur Langevin double élément [16].

Actuellement, ces dispositifs utilisent quasi exclusivement les PZT, en raison de leur facilité d'élaboration sous forme céramique, des valeurs élevées de ses coefficients piézoélectriques associées à de forts coefficients de couplage piézoélectriques et de faibles pertes diélectriques [26].

### I.6. Matériaux piézoélectriques sans plomb.

Pour des raisons environnementales et sanitaires, l'Union Européenne a émis des directives restreignant l'usage dans les dispositifs électriques et électronique d'un certain nombre de substances dangereuses comme le chrome hexavalent, le cadmium, le mercure et le plomb (Directive RoHS et WEEE) [27–30]. L'usage du plomb reste actuellement toléré dans les dispositifs piézoélectriques (PZT), jusqu'à la mise en évidence de possibilités de remplacement par des composés n'en contenant pas. Par ailleurs, l'usage des substances chimiques dans l'U.E. est régi par l'Agence Chimique Européenne (European Chemical Agency ECHA) au travers des règlements REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction on Chemical). Depuis décembre 2012, les PZT sont en cours d'évaluation au titre des substances extrêmement préoccupantes (SVHC Substances of Very High Concern) en raison de leur classification comme potentiellement toxiques pour la reproduction. L'ensemble de ces considérations a donc entraîné un effort de recherche important dans le domaine des matériaux piézoélectriques sans plomb depuis les années 2000. Actuellement, quatre familles de matériaux type pérovskite sont considérées comme des candidats potentiels à la substitution des PZT [31, 32] :

- Les niobates d'alcalins tels que  $(K,Na)NbO_3$ ,
- Le titanate de baryum  $BaTiO_3$  (BT) et les solutions dérivées de  $BaTiO_3$  telles que  $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$  (BCTZ).

- Les titanates de bismuth et d'alcalin ( $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT),  $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  (KBT) et les solutions solides dérivées telles que NBT-BT ou KBT-BT,
- Le ferrite de bismuth  $\text{BiFeO}_3$  (BF) et ses dérivés et solutions solides avec le titanate de baryum (BT-BF).

### I.6.1. La structure pérovskite

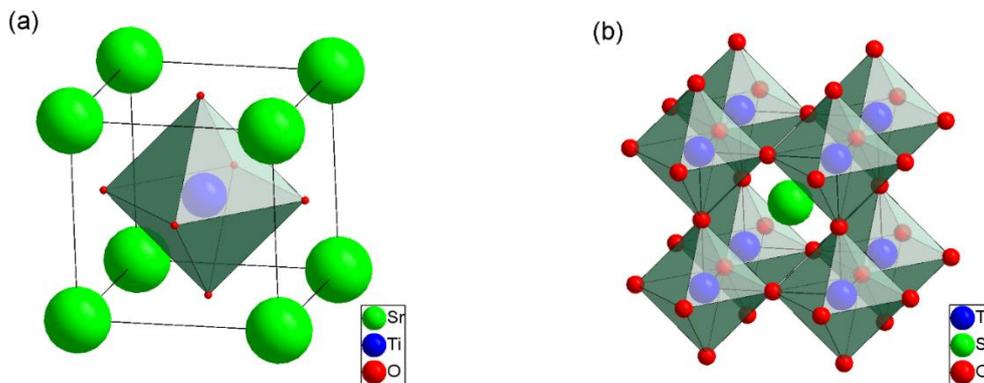
Les matériaux précités sont tous des composés présentant une structure pérovskite. Le premier matériau découvert présentant cette structure est le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ . Décrit par Gustav Rose en 1836, il a été appelé ainsi en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski.

La famille des pérovskites regroupe les matériaux de type  $\text{ABX}_3$ . X étant généralement l'oxygène, la structure est donc le plus souvent de type  $\text{ABO}_3$ . Le site A est occupé par un cation de rayon élevé, comme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ... Le site B est généralement occupé par un cation de plus petite taille et de charge plus importante, comme  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ... La structure est décrite comme un empilement d'octaèdres oxygénés  $\text{BO}_6$  joints par leurs sommets, les cations A occupant la cavité entre huit octaèdres, appelée cavité cuboctaédrique (Fig. 1. 13) [33, 34].

La structure idéale, ou structure prototype, est cubique et de groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (cas de  $\text{SrTiO}_3$ ). Dans la majorité des cas, les rayons ioniques des cations A et B entraînent une déformation par rapport à la structure prototype. Seuls certains types de déformation sont associés à la ferroélectricité. L'écart à l'idéalité de la pérovskite peut être prédit au moyen du facteur de Goldschmidt :

$$t = \frac{R_a + R_x}{\sqrt{2}(R_b + R_x)} \quad (1.31)$$

Où  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_x$  sont les rayons ioniques de A, B et X respectivement. En pratique, les structures avec un facteur de Goldschmidt compris entre 0,95 et 1 sont déformées par rotations d'octaèdres et sont non ferroélectriques. Dans le cas d'un facteur supérieur à 1 la déformation se fait sans rotation d'octaèdres et les composés correspondant sont ferroélectriques [36–38].



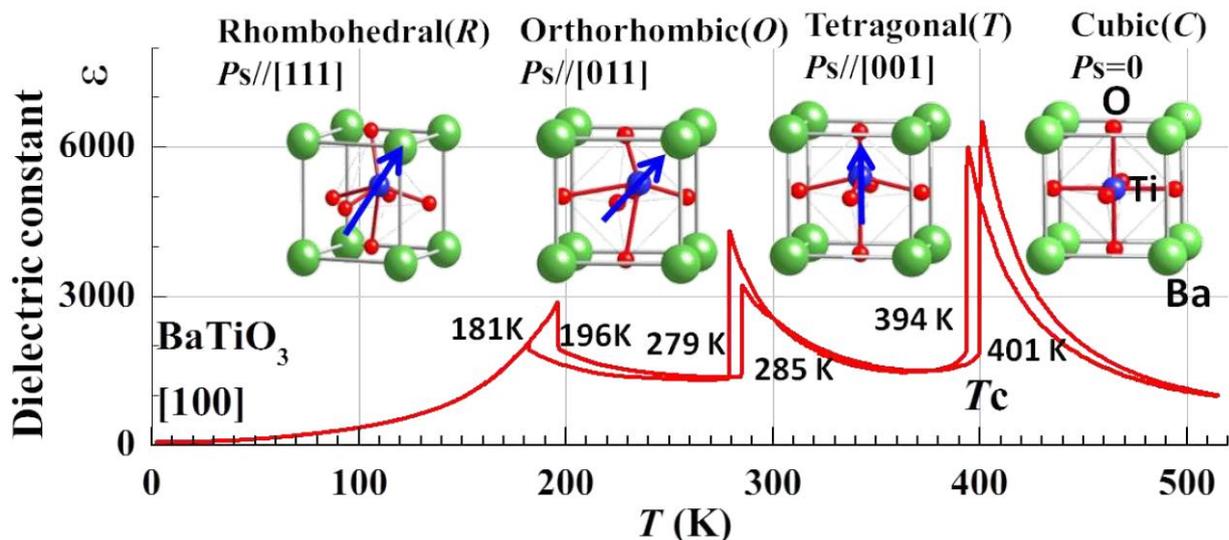
**Figure 1.13.** Structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  avec origine sur le cation A (a) et avec origine sur le cation B (b) [35]

### I.6.2. Le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>

Le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub> (BT) est l'un des matériaux ferroélectriques les plus étudiés, en raison de sa structure relativement simple, qui facilite les calculs théoriques sur ses propriétés. Par ailleurs, sa synthèse est simple, il présente une bonne stabilité chimique et mécanique et peut également être facilement dopé [39]. En outre, il est relativement facile à densifier par frittage conventionnel. En effet, de par sa composition, il ne présente pas les problèmes de stabilité en température dus à la volatilité des alcalins et du bismuth que l'on peut rencontrer dans le cas de NBT, KBT ou KNN [40, 41]. Dans le cadre de cette thèse, le frittage conventionnel sera donc utilisé pour tous les matériaux préparés.

Comme la majorité de matériaux ferroélectriques, le titanate de baryum fait partie de la famille des pérovskites. La maille élémentaire présente une symétrie qui dépend de la température et se traduit par une déformation par rapport à la phase cubique prototype (paraélectrique), qui est présente au-dessus de la température de Curie ( $T_c=120-130^\circ\text{C}$ ). A la température de Curie, BT adopte une structure tétragonale, de moment dipolaire dirigé selon [001] (référence maille prototype cubique) et stable jusqu'à  $10^\circ\text{C}$ . En dessous de  $10^\circ\text{C}$  apparaît une variété orthorhombique, de moment dipolaire dirigé selon la direction [110]. Enfin, à  $\approx -100^\circ\text{C}$  la structure devient rhomboédrique (moment dipolaire dirigé selon [111]) [39]. Ces transitions de phases sont schématisées figure 1.14.

La majorité des propriétés de BT sont dues aux déformations de l'octaèdre TiO<sub>6</sub>. Le déplacement de l'ion Ti<sup>4+</sup> dans l'octaèdre implique une polarisation spontanée du matériau, donc la ferroélectricité et la piézoélectricité [43, 44]. Dans le cadre de ce travail, nous étudierons les propriétés du titanate de baryum à température ambiante, donc pour une structure tétragonale polarisée spontanément selon [001].



**Figure 1.14.** Variation de de la permittivité (courbe rouge) et structure de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température [42]. La flèche bleue représente la direction de polarisation de la maille, associée au déplacement de l'ion Ti<sup>4+</sup> dans l'octaèdre TiO<sub>6</sub>.

## I.7. Optimisation des propriétés piézoélectriques.

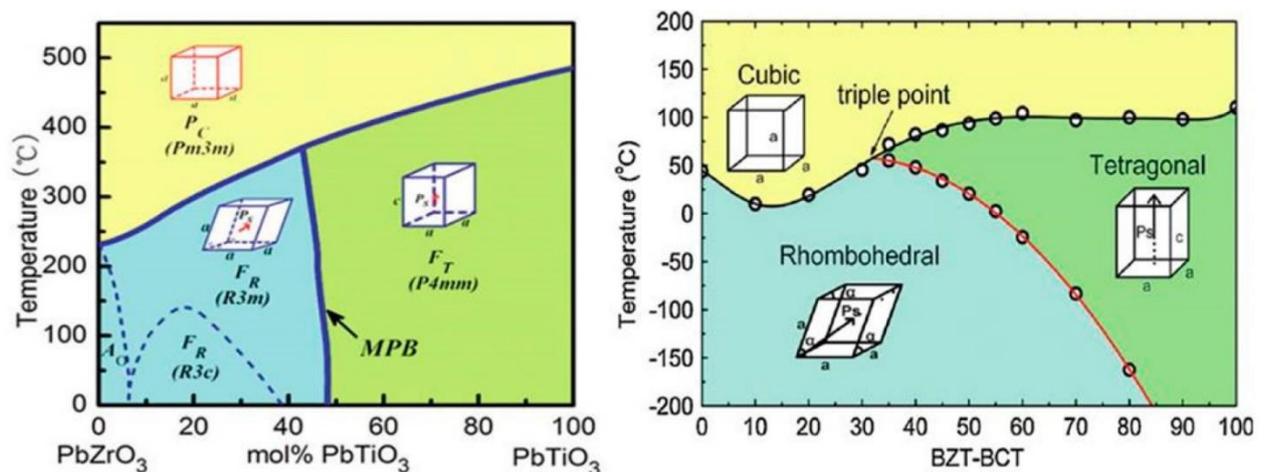
Comme nous l'avons exposé précédemment, la nécessité de remplacer les PZT a entraîné un important effort de recherche depuis les années 2000. Plusieurs voies ont été explorées, d'une part en vue de trouver des matériaux candidats à la substitution des PZT, d'autre part en termes d'optimisation de leurs propriétés. Dans les paragraphes suivants, nous allons rappeler les différentes voies explorées, en mettant l'accent sur l'intérêt de chacune d'elles.

### I.7.1. Modifications chimiques.

Dans cette partie, les voies utilisant une modification chimique des matériaux seront présentées. Ces voies ont pour objectif d'augmenter la tendance des matériaux à former des domaines ferroélectriques et à augmenter ou diminuer la mobilité de ces domaines.

#### I.7.1.1. Limite de Phase Morphotropique (MBP)

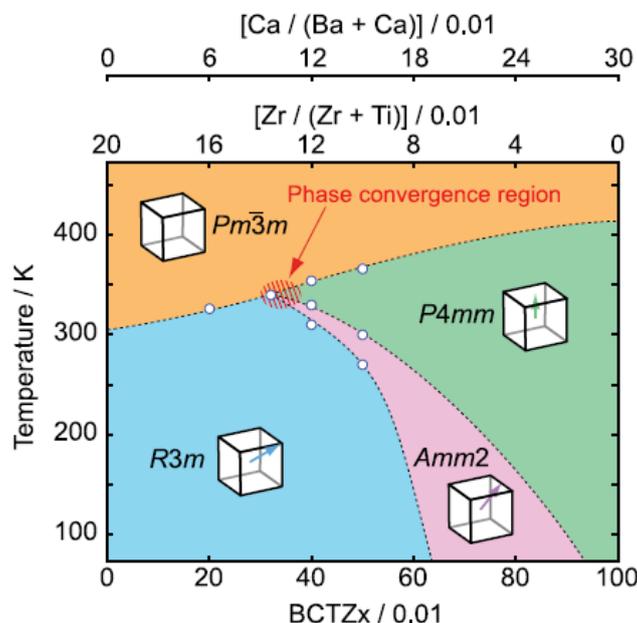
La mobilité des domaines piézoélectriques dépend pour partie du réseau cristallin (effet intrinsèque). Un des moyens d'induire cette mobilité est de choisir une composition située à la limite de deux symétries cristallines. Cet effet a été mis en évidence pour la première fois dans la solution solide constitutive des PZT,  $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , pour laquelle il existe deux zones de composition associées respectivement à une symétrie tétragonale et rhomboédrique. Dans la zone frontière, il existe de fortes instabilités polaires dans le réseau en raison de la coexistence de différentes symétries, ce qui permet de polariser facilement les céramiques par un champ électrique externe et donc d'obtenir des propriétés piézoélectriques élevées [45]. Cette zone est représentée comme une ligne dans le diagramme de phases (Fig. 1.15) et a été appelée zone de transformation morphotropique (Morphotropic Phase Boundary ou MPB) par les auteurs ayant établi ce diagramme.



**Figure 1.15.** Diagramme de phase pour les systèmes  $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  (PZT) (gauche) [12, 46] et  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  (BZT)- $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BCT) (droite) [47]

Dans le cas des PZT, cette zone du diagramme binaire correspond à la frontière entre les symétries rhomboédrique et tétragonale, pour une composition voisine de  $x = 0,5$  et pour laquelle ces deux symétries sont présentes en quantités égales. Cette frontière est quasi verticale jusqu'à  $375^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle la symétrie devient cubique donc centrosymétrique et non ferroélectrique. Dans le cas des PZT, c'est pour cette composition que les propriétés piézoélectriques sont les plus élevées. La zone de transformation morphotropique a longtemps été considérée comme une zone biphasée de largeur très étroite. Depuis, une phase morphotropique de symétrie monoclinique a été mise en évidence dans la zone centrale du diagramme [48]. Une zone de transformation morphotropique a également été mise en évidence dans d'autres diagrammes binaires tels que NBT-BT ou le diagramme ternaire NBT-KBT-BT, avec un effet similaire en termes de propriétés.

Un effet analogue de frontière entre différentes symétries, avec des propriétés piézoélectriques exacerbées, a été récemment mis en évidence dans le système  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaZrO}_3$  ou  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  (BCTZ). Une valeur de  $d_{33}$  égale à  $620 \text{ pC/N}$  a été obtenue, avec cependant une température de Curie limitée à  $80^{\circ}\text{C}$  environ. Ces propriétés ont d'abord été attribuées à la proximité de la MPB avec un point triple (fig. 1.15) [47]. Ce système apparait toutefois plus complexe que celui initialement envisagé, puisqu'une phase de symétrie orthorhombique a été mise en évidence depuis, entre les symétries rhomboédriques et tétraogonales (zone de composition conduisant à des propriétés piézoélectriques exacerbées) [49]. Ce diagramme modifié est représenté figure 1.16.



**Figure 1.16.** Diagramme de phase modifié pour le système  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  (BZT) -  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BCT) [49]

Quoi qu'il en soit, l'une des voies d'amélioration des propriétés piézoélectriques est donc la constitution de solutions solides, conduisant à une zone de composition pour laquelle existent de fortes instabilités polaires dans le réseau. Celles-ci sont liées

à la coexistence de différentes symétries, ou à une symétrie monoclinique permettant la rotation de la polarisation. Ceci permet en effet de polariser facilement les céramiques par un champ électrique externe et donc d'obtenir des propriétés piézoélectriques élevées.

### **1.7.1.2. Le dopage des matériaux ferroélectriques / piézoélectriques**

Outre la recherche d'une composition optimisée (effet intrinsèque), un réseau cristallin peut être dopé avec des ions dits donneurs (valence supérieure à celle du site substitué), accepteurs (valence inférieure à celle du site substitué) ou isovalents [50]. Il s'agit alors d'un effet extrinsèque. Les effets du dopage ont été abondamment étudiés dans les PZT, la composition  $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $x$  voisin de 0,5) n'étant jamais utilisée pure dans les matériaux commerciaux. Ces substitutions ou co-substitutions à faible taux modifient considérablement les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques.

Dans le cas de PZT, les dopants sont en général classés en trois catégories [50, 51]. Pour les dopants isovalents, le cation du site A ou du site B est substitué par un ion de même valence et de taille voisine de celle de l'ion remplacé. Ce type de dopage augmente le caractère ionique des liaisons, abaisse le point de Curie et augmente la permittivité.

Les dopants accepteurs possèdent une valence inférieure à celle du site A ou B occupé. Ces dopants augmentent le champ coercitif, le facteur de qualité mécanique, la conductivité et diminuent la permittivité, les pertes diélectriques et les coefficients de couplage. Ces dopants sont dits dopants durs. Dans le cas des PZT, les ions correspondants agissent principalement par génération de lacunes d'oxygène, qui diminuent la mobilité des domaines et entraînent donc un « durcissement » des propriétés ( $E_c$  augmente).

Les dopants donneurs sont des ions présentant une valence supérieure à celle du site A ou B occupé. Ces dopants sont dits doux car ils conduisent généralement à une diminution du champ coercitif. Les dopants donneurs conduisent à une augmentation des coefficients de couplage, de la permittivité et des pertes diélectriques. Ils entraînent généralement une diminution du champ coercitif, de la conductivité, de la température de Curie et du facteur de qualité mécanique. Dans le cas des PZT, les dopants accepteurs agissent en générant des lacunes cationiques.

Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , la chimie des défauts a été abondamment étudiée en termes d'effets sur la conductivité, en particulier afin d'obtenir des céramiques présentant un coefficient de température positif (CTP). Le dopage donne lieu dans ce cas à un effet particulier associé aux joints de grains [53, 54].

Il existe cependant peu d'études concernant les effets du dopage sur les propriétés piézoélectriques de  $\text{BaTiO}_3$ , la majorité des travaux publiés concernant l'effet CTP ou les modifications des propriétés diélectriques en vue de l'élaboration de condensateurs multicouches. Ces dernières années ont cependant réveillé l'intérêt des études du dopage de  $\text{BaTiO}_3$  pour les raisons environnementales et sanitaires

exposées en 1.6 [54–56]. Dans le cas des travaux de cette thèse, nous avons retenu le dopage de BaTiO<sub>3</sub> par le cobalt, introduit sous forme de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pour lequel il a été démontré une amélioration du coefficient piézoélectrique, au détriment d'une diminution de la permittivité et d'une augmentation des pertes diélectriques et d'un vieillissement des propriétés ferroélectriques [57, 58].

### 1.7.2. Modifications par voie céramique: la texturation

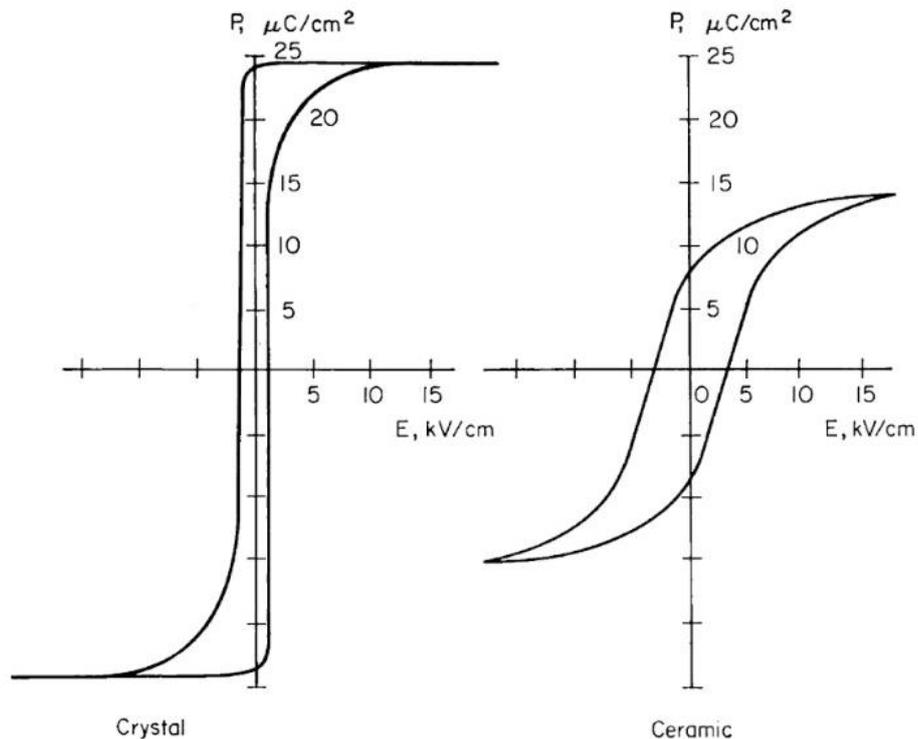
Une céramique est par définition polycristalline : les grains constitutifs présentent une orientation aléatoire de leurs réseaux cristallins. Ses propriétés ferroélectriques et piézoélectriques sont par nature très différentes de celles du monocristal, comme le montre la figure 1.17 qui représente les cycles d'hystérésis ferroélectrique du monocristal de BaTiO<sub>3</sub> orienté (100) et de la céramique correspondante. La polarisation de la variété tétragonale de BaTiO<sub>3</sub> étant dirigée selon une direction [100] (repère maille prototype cubique), la direction de « polarisation facile » est donc dirigée selon cet axe : le champ coercitif est faible et la polarisation sature aisément. Dans le cas de la céramique, le champ électrique appliqué présente une orientation quelconque par rapport à la maille cristalline. La réorientation des domaines requiert donc un champ électrique plus élevé. Par ailleurs, seuls les grains présentant une orientation favorable conserveront une polarisation dans la direction du champ.

Propriété	Monocristal	Céramique
$d_{15}$ (pC/N)	392	270
$d_{31}$ (pC/N)	-34,5	-79
$d_{33}$ (pC/N)	85,6	191
$k_{15}$ (%)	57	46,6
$k_{31}$ (%)	31,5	20,8
$k_{33}$ (%)	56	49,4
$\epsilon_{11}/\epsilon_0$	2920	1436
$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	168	1680

**Tableau 1.1.** Comparaison des constantes piézoélectriques de BaTiO<sub>3</sub> sous forme céramique et monocristalline [60].

La polarisation rémanente est donc plus faible que pour le monocristal. Comme exposé plus haut (cf. 1.6.2), les propriétés piézoélectriques des céramiques sont également très différentes de celles des monocristaux ( $k_p$ ,  $k_t$ ,  $d_{ij}$ ). On peut noter en particulier que la valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  d'une céramique est environ le double de celle du monocristal (191 pC/N contre 85,6 pC/N pour le monocristal). Cependant, la tendance est inverse pour les coefficients de couplage :  $k_{33} = 56\%$  pour la céramique contre  $49\%$  pour le monocristal,  $k_{31} = 31,5\%$  pour la céramique contre

20,8% pour le monocristal. Les propriétés piézoélectriques d'une céramique, par nature polycristalline, sont donc totalement différentes de celles d'un monocristal. Ces différences sont essentiellement liées à l'orientation aléatoire des grains dans la céramique et donc à celles des domaines ferroélectriques. De ces constatations émerge donc l'idée qu'une orientation non aléatoire des grains d'une céramique pourrait conduire à une modification de ses propriétés. D'où la question posée : est-il matériellement possible d'obtenir une céramique avec des grains orientés, privilégiant certaines directions cristallines du monocristal (céramique texturée)

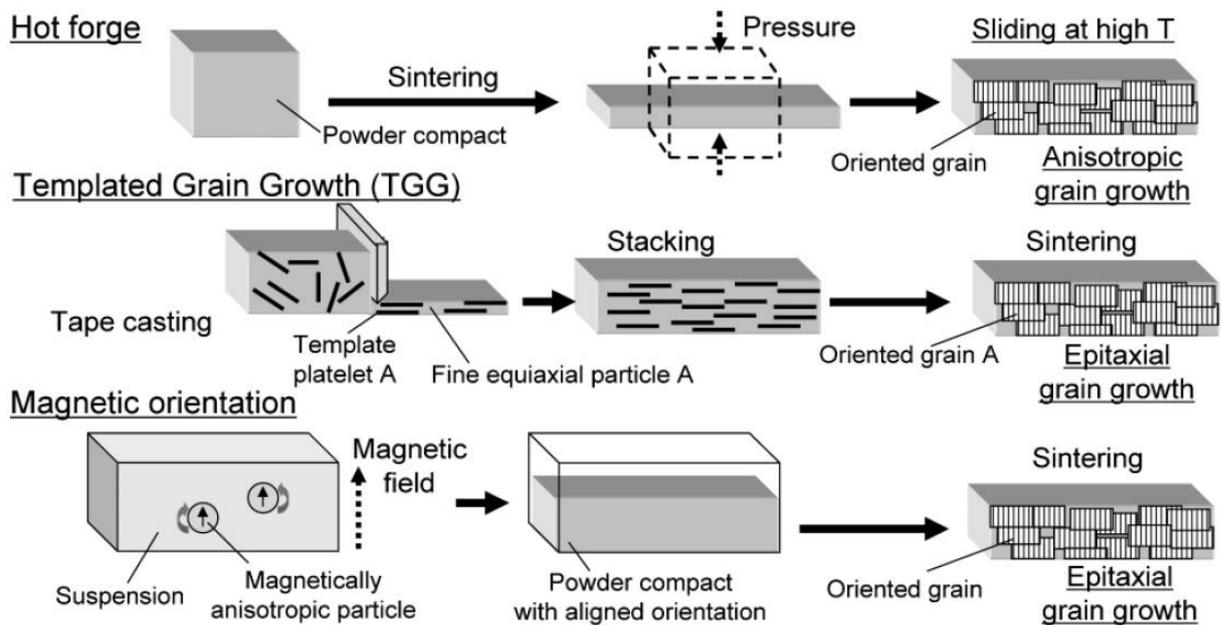


**Figure 1.17.** Cycles d'hystérésis pour un monocristal de  $BaTiO_3$  orienté (100) (gauche) et pour une céramique de haute qualité (droite) tracés avec la même échelle [48].

Une des voies d'amélioration des propriétés électromécaniques d'une céramique est la texturation. Il s'agit d'un procédé qui consiste à orienter les grains du matériau dans une direction préférentielle. La texturation permet également d'orienter les domaines ferroélectriques et donc de favoriser certaines directions de polarisation. Cette technique permet d'améliorer les propriétés électromécaniques pour les matériaux piézoélectriques, sans plomb et avec plomb. L'idée est d'avoir des domaines orientés, comme dans un monocristal, donc d'obtenir un matériau hybride entre la céramique (milieu polycristallin) et un monocristal, mais élaboré par une voie céramique moins complexe que pour les monocristaux.

En effet, les techniques de croissance cristalline ont un coût élevé et présentent des difficultés de contrôle de la stœchiométrie. C'est la raison pour laquelle l'idée de texturation a été introduite dans les années 2000 par G.L. Messing et al. Les calculs

montrent une augmentation des performances en comparaison à une céramique non texturée [61]. Ces travaux ont été confortés par les résultats publiés par Y. Saito et al. montrant une très nette amélioration des propriétés piézoélectriques de céramiques texturées de type  $(\text{Li,Na,K})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$  ( $d_{33} = 416 \text{ pC/N}$ ) par rapport aux mêmes céramiques non texturées ( $d_{33} = 300 \text{ pC/N}$ ) [31]. Différentes techniques de texturation ont été développées et sont représentées schématiquement figure 1.18.



**Figure 1.18.** Diagrammes schématiques des différents procédés de texturation [62].

### I.7.2.1. Forgeage à Chaud

Ce procédé consiste simplement à appliquer, lors du frittage de la céramique, une contrainte mécanique de compression, la poudre de départ contenant des grains anisotropes. Contrairement au frittage sous charge, la céramique en cours de frittage n'est pas contrainte latéralement par une matrice. Ceci permet donc le fluage sous l'effet de la contrainte. Celui-ci induit donc une orientation mécanique des grains de forme anisotrope et leur croissance suivant une direction préférentielle. Le pressage et extrusion à chaud sont basés sur le même principe. Ce procédé implique une certaine valeur de plasticité pour la céramique à haute température. Il a été montré que cette technique améliore la performance de certaines céramiques thermoélectriques [63]. Cependant, cette technique peut donner une orientation non uniforme dans le volume du matériau, en raison de la distribution des contraintes mécaniques lors du frittage [63–65].

### I.7.2.2. Orientation magnétique et/ou électrique.

Cette technique consiste à orienter les particules d'une barbotine par un champ magnétique et/ou un champ électrique, puis à le fritter. Ceci conduit à une

croissance cristalline qui est fonction de la direction du champ appliqué. Cependant, la texturation magnétique requiert un matériau dont les grains seront sensibles au champ magnétique. Elle s'applique donc à un matériau ferromagnétique, ou bien à un matériau diamagnétique présentant une anisotropie structurale conduisant à des grains anisotropes. Cette technique n'est donc pas adaptée au cas de  $\text{BaTiO}_3$ . BT n'est en effet pas ferromagnétique et sa maille cristalline présente une anisotropie faible ( $c/a = 1,01$ ). La technique du dépôt par électrophorèse (ElectroPhoretic Deposition method ou EPD) a cependant été utilisée pour texturer des matériaux piézoélectriques, avec une éventuelle combinaison champ magnétique / champ électrique [67]. Cette technique s'avère cependant particulièrement complexe à mettre en œuvre.

### **I.7.2.3. Texturation par croissance de germes (Templated Grain Growth, TGG)**

La méthode de texturation par croissance de germes a été initialement développée dans les années 1980 pour l'élaboration de monocristaux de ferrites [68], puis de grenats yttrium fer [69]. Elle a ensuite été utilisée pour l'élaboration de monocristaux d'alumine [70], de  $\text{BaTiO}_3$  [71] et de PMN-PT [72]. La méthode consiste à orienter des particules anisotropes (appelées germes ou « templates ») contenues dans une barbotine du matériau à texturer. L'orientation des germes est obtenue grâce aux forces de cisaillement présentes à la sortie du sabot de coulage. La bande obtenue présentera donc un mélange de germes orientés et d'une matrice contenant la poudre à texturer, ainsi qu'un liant et un plastifiant. La bande crue ainsi obtenue est ensuite frittée à une température déterminée, qui permettra une croissance granulaire orientée, en utilisant les germes comme base de croissance. Ce procédé sera développé plus en détails dans le chapitre II. C'est cette méthode de texturation qui a été retenue pour le présent travail de thèse et ceci pour deux raisons : (i) parmi les techniques de texturation, c'est celle qui s'est avérée la plus efficace et l'une des plus simples à mettre en œuvre et (ii) la technique du coulage en bande est disponible au laboratoire et maîtrisée depuis de nombreuses années en termes de mise en œuvre des suspensions.

Selon la littérature, cette technique de texturation a permis d'obtenir une amélioration du  $d_{33}$  dans les systèmes présentés dans le tableau 1.2.

Il est donc intéressant d'étudier l'effet du procédé TGG dans un système peu ou pas dopé, soit le cas du présent manuscrit, où le matériau en question sera  $\text{BaTiO}_3$  non dopé et dopé au cobalt.

Matériau	$d_{33}$ TGG (pC/N)	$d_{33}$ C (pC/N)
$K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04}Nb_{0,86}Ta_{0,1}Sb_{0,04}O_3$ [31]	416	300
$Ba_{0,92}Ca_{0,08}TiO_3$ [73]	191	155
$Ba(Zr_{0,1}Ti_{0,9})O_3$ [74]	234	143
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ [75]	299	128
$Sr_2Na_{0,9}K_{0,1}Nb_5O_{15}$ [76]	82	43

**Tableau 1.2.** Comparaison du  $d_{33}$  (effet direct) pour des céramiques mises en forme par la méthode TGG et par une méthode conventionnelle.

### I.8. Conclusion.

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé ce qu'était la ferroélectricité, la pyroélectricité et la ferroélectricité, puis défini les grandeurs à mesurer pour caractériser des matériaux piézoélectriques. Nous avons rappelé ensuite quelques caractéristiques des matériaux qui présentent cette propriété, et les limitations qu'ils peuvent présenter. Après le rappel de quelques applications de la piézoélectricité, nous avons montré que les PZT étaient les matériaux actuellement les plus utilisés pour celles-ci.

Les PZT contenant du plomb, nous avons expliqué la nécessité de les remplacer par des matériaux piézoélectriques sans plomb et justifié le choix de  $BaTiO_3$  pour le présent travail de thèse parmi les candidats potentiels à la substitution des PZT. Enfin, nous avons rappelé quelques techniques utilisées pour améliorer les propriétés piézoélectriques des céramiques et explicité les raisons du choix de la méthode de croissance par germes TGG utilisée dans cette thèse.

## Bibliographie.

- [1] J. Curie et M. Curie, « Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées », « Sur l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées » *Comptes Rendus Académie Sci.*, vol. 91, p. 294-295, & p. 383-387, 1880.
- [2] M. G. Lippman, « Principe de la conservation de l'électricité », *Ann. Chim. Phys.*, vol. XXIV, p. 164-169, 1881.
- [3] K. Uchino, *Ferroelectric devices*. New York and Basel: Marcel Dekker Inc., 2000.
- [4] W. P. Mason, *Piezo-electric crystals and their applications to ultrasonics*, 5°. Princeton, New Jersey: Bell Laboratories Inc., 1950.
- [5] T. Ikeda, *Fundamentals of Piezoelectricity*. Oxford University Press, 1996.
- [6] W. Voigt, *Lehrbuch der Krystallophysik*. Leipzig und Berlin: Druck und Verlag von B.G. Teubner, 1910.
- [7] M. Brissaud, *Matériaux Piezoélectriques: Caractérisation, modélisation et vibration*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007.
- [8] « IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants-The Electromechanical Coupling Factor, 1958 », *Proc. IRE*, vol. 46, n° 4, p. 764-778, avr. 1958.
- [9] C. Chilowsky & P. Langevin, « Procédés et appareils pour la production de signaux sous-marins dirigés et pour la localisation à distance d'obstacles sous-marins », brevet FR FR502913 (29-05-1916), US US16980417 (19-05-1917)
- [10] W. D. Cady, « The Piezo-Electric Resonator », *Proc. IRE*, vol. 10, n° 2, p. 83-114, 1946.
- [11] A. Von Hippel, F. G. Breckenridge, F. G. Chesley, et L. Tisza, « High Dielectric Constant Materials », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 38, n° 11, p. 1097-1109, 1946.
- [12] B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo, « Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 25, n° 6, p. 809-810, juin 1954.
- [13] W. Wersing, « 2. Applications of Piezoelectric Materials: An Introductory Review », in *Piezoelectric Materials in devices*, Lausanne, Switzerland: N. Setter Ed., 2002, p. 29-66.
- [14] J. van Reenann Pretorius et M. C. van Schoor, « Piezoelectric ignition and sensing device », 6138654, 31-sept-2000.
- [15] J. R. Harkness, « Piezoelectric igniters for internal combustion engines. », 2717916, 13-sept-1955.
- [16] N. Setter, *Piezoelectric Materials in Devices*. Switzerland: N. Setter Ed., 2002.

- [17] D. Sabot, « How does a Piezo Electric Ignitor work », *Cheaphumidors.com*, 09-mars-2013. .
- [18] K. Uchino, « Piezoelectric ultrasonic motors: overview », *Smart Mater. Struct.*, vol. 7, n° 3, p. 273-285, juin 1998.
- [19] J. Heinzl et C. H. Hertz, « Ink-Jet Printing », in *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 65, P. W. Hawkes, Éd. Academic Press, 1985, p. 91-171.
- [20] N. E. Sanjana et S. B. Fuller, « A fast flexible ink-jet printing method for patterning dissociated neurons in culture », *J. Neurosci. Methods*, vol. 136, n° 2, p. 151-163, juill. 2004.
- [21] R. G. Kinsman, *Crystal filters: design, manufacture, and application*. New York: Wiley, 1987.
- [22] F. S. Hickernell, « Piezoelectric Semiconductor Acoustic Delay Lines », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 17, n° 11, p. 957-963, nov. 1969.
- [23] W. E. Bulst et C. Ruppel, « Developments to Watch in Surface Acoustic Wave Technology », *Siemens Review R&D Special Spring*, p. 2-6, 1994.
- [24] « Principles of the use of the sonar system for fish biomass estimates ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.fao.org/docrep/003/x6602e/x6602e02.htm>. [Consulté le: 30-oct-2018].
- [25] A. P. Hulst, « On a Family of High-Power Transducers », in *Ultrasonics International*, 1973, p. 284-294.
- [26] M. Lethiecq, F. Levassort, G. Feuillard, et L.-P. Tran-Huu-Hue, « 11. Piezoelectric Materials for Ultrasonic Medical Diagnostics », in *Piezoelectric in Materials in Devices*, Lausanne, Switzerland: N. Setter Ed., 2002, p. 211-230.
- [27] *DIRECTIVE 2002/95/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2002/95/CE. 2003, p. 19-23.
- [28] *DIRECTIVE 2002/96/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*, vol. 2002/96/CE. 2003, p. 24-38.
- [29] *Directive 2011/65/UE du Parlement européen et du Conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2011/65/UE. 2011, p. 88-110.
- [30] *DÉCISION DE LA COMMISSION du 21 octobre 2005 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique, l'annexe de la directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances*

*dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*, vol. 2005/747/CE. 2005, p. 18-19.

- [31] Y. Saito *et al.*, « Lead-free piezoceramics », *Nature*, vol. 432, n° 7013, p. 84-87, nov. 2004.
- [32] J. Rödel et J.-F. Li, « Lead-free piezoceramics: Status and perspectives », *MRS Bull.*, vol. 43, n° 8, p. 576-580, août 2018.
- [33] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, vol. 1, 8, 8 vol. Oslo: Skrifter Norske Videnskaps-Akad, 1926.
- [34] J. Lélièvre, « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type  $(A,A')(B)O_3$  et  $(A,A')(BB')O_3$  », Université de Limoges, Limoges, 2017.
- [35] R. Bechmann, « Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Polarized Barium Titanate Ceramics and Some Applications of the Piezoelectric Equations », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, n° 3, p. 347-350, mai 1956.
- [36] E. A. Wood, « Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other  $ABO_3$  compounds », *Acta Crystallogr.*, vol. 4, n° 4, p. 353-362, juill. 1951.
- [37] M. L. Keith et R. Roy, « Structural relations among double oxides of trivalent elements. », *Am. Mineral.*, vol. 39, n° 1, p. 1-23, 1954.
- [38] R. S. Roth, « Classification of perovskite and other  $ABO_3$ -type compounds », *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 58, n° 2, p. 75, févr. 1957.
- [39] B. Jannot, « II - Introduction et propriétés de  $BaTiO_3$  », in *BaTiO<sub>3</sub>: Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. I, 2 vol., Paris: Editions Septima, 1994.
- [40] P. K. Panda et B. Sahoo, « PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review », *Ferroelectrics*, vol. 474, n° 1, p. 128-143, janv. 2015.
- [41] Z. Cen *et al.*, « Design on improving piezoelectric strain and temperature stability of KNN-based ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, oct. 2018.
- [42] D. Fu et M. Itoh, « Role of Ca off-Centering in Tuning Ferroelectric Phase Transitions in  $Ba(Zr,Ti)O_3$  System », in *Ferroelectric Materials - Synthesis and Characterization*, A. Peláiz-Barranco, Éd. InTech, 2015.
- [43] A. von Hippel, « Ferroelectricity, Domain Structure, and Phase Transitions of Barium Titanate », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 22, n° 3, p. 221-237, juill. 1950.
- [44] W. Cochran, « Crystal stability and the theory of ferroelectricity », *Adv. Phys.*, vol. 9, n° 36, p. 387-423, oct. 1960.
- [45] J. Gao *et al.*, « Recent Progress on  $BaTiO_3$ -Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications », *Actuators*, vol. 6, n° 3, p. 24, juill. 2017.

- [46] B. Jaffe, R. S. Roth, et S. Marzullo, « Properties of piezoelectric ceramics in the solid-solution series lead titanate-lead zirconate-lead oxide: Tin oxide and lead titanate-lead hafnate », *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 55, n° 5, p. 239, nov. 1955.
- [47] W. Liu et X. Ren, « Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, n° 25, p. 257602, déc. 2009.
- [48] B. Jaffe, W. R. Cook, et H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Cleveland, Ohio: Academic Press Limited, 1971.
- [49] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione, et J. Kreisel, « Revised structural phase diagram of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$  », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 9, p. 092903, mars 2013.
- [50] Y. H. Song, J. H. Hwang, et Y. H. Han, « Effects of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on Temperature Stability of Acceptor-Doped  $\text{BaTiO}_3$  », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 3R, p. 1310, mars 2005.
- [51] D. Berlincourt, « Piezoelectric ceramic compositional development », *J AcoustSoc Am*, vol. 91, n° 5, p. 7, 1992.
- [52] E. Boucher, « Elaboration et caractérisation de céramiques PZT Bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique », INSA Lyon, Lyon, 2002.
- [53] P. Abelard et J.-F. Baumard, « Chimie des défauts ponctuels dans le titanate de baryum », in *BaTiO3: Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. I, 2 vol., Paris: Editions Septima, 1994.
- [54] J. Nowotny et M. Rekas, « Defect chemistry of  $\text{BaTiO}_3$  », *Solid State Ion.*, vol. 49, p. 135-154, déc. 1991.
- [55] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, et A. S. Bhalla, « Piezoelectric and strain properties of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 92, n° 3, p. 1489-1493, août 2002.
- [56] S. Ye, J. Fuh, et L. Lu, « Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free  $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  piezoelectric ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 541, p. 396-402, nov. 2012.
- [57] D. Wu, B. Fang, Q. Du, et J. Ding, « Preparation and Properties of La and K Co-Doped  $\text{BaTiO}_3$  Lead-Free Piezoelectric Ceramics », *Ferroelectrics*, vol. 432, n° 1, p. 81-91, janv. 2012.
- [58] G. M. Osoro, D. Bregiroux, M. P. Thi, et F. Levassort, « Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in  $\text{BaTiO}_3$  », *Mater. Lett.*, vol. 166, p. 259-262, mars 2016.
- [59] R. Ul, F. Levassort, M. Lematre, L.-P. Tran-Huu-Hue, et M. Pham-Thi, « Internal Electric Field in Co-Doped  $\text{BaTiO}_3$  With  $\text{Co}^{2+/3+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Li}^+$ , and  $\text{F}^-$ : Impact on Functional Properties and Charge Compensation With Niobium and Fluorine Ions », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, vol. 66, n° 1, p. 154-162, janv. 2019.

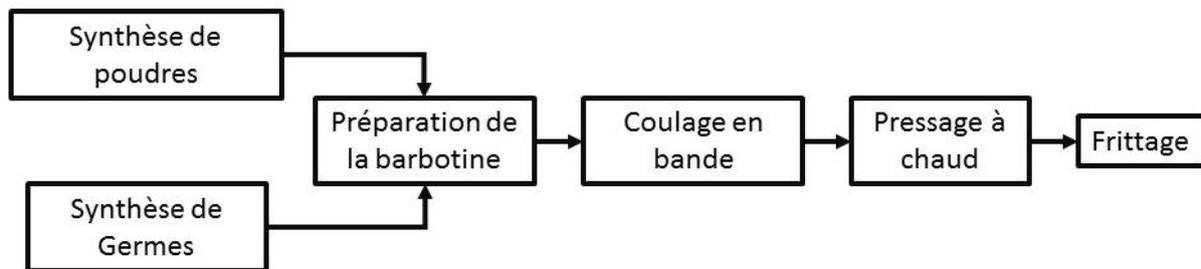
- [60] D. Berlincourt et H. Jaffe, « Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate », *Phys. Rev.*, vol. 111, n° 1, p. 143-148, juill. 1958.
- [61] G. L. Messing *et al.*, « Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics », *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 29, n° 2, p. 45-96, avr. 2004.
- [62] T. Tani, « Texture Engineering of Electronic Ceramics by the Reactive-Templated Grain Growth Method », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 114, n° 1329, p. 363-370, 2006.
- [63] J. J. Shen, Z. Z. Yin, S. H. Yang, C. Yu, T. J. Zhu, et X. B. Zhao, « Improved Thermoelectric Performance of p-Type Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys Prepared by Hot Forging », *J. Electron. Mater.*, vol. 40, n° 5, p. 1095-1099, mai 2011.
- [64] T. Takenaka et K. Sakata, « Grain Orientation and Electrical Properties of Hot-Forged Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ceramics », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 19, n° 1, p. 31, janv. 1980.
- [65] I. Yashima, R. Tsukuda, T. Sato, et Y. Tochio, « Particle-Size Effects on Bending Strength and Thermoelectric Properties of p-Type Bi-Te Materials Prepared by Hot Press Method », *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 105, n° 1227, p. 1018-1021, nov. 1997.
- [66] J. Seo, K. Park, D. Lee, et C. Lee, « Microstructure and Thermoelectric Properties of P-Type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>Te<sub>0.5</sub> Compounds Fabricated by Hot Pressing and Hot Extrusion », *Scr. Mater.*, vol. 38, n° 3, p. 477-484, janv. 1998.
- [67] S. Wada *et al.*, « Preparation of Barium Titanate Grain-Oriented Ceramics by Electrophoresis Deposition Method under High Magnetic Field Using Single-Domain Nanoparticles », *Key Eng. Mater.*, vol. 582, p. 27-31, sept. 2013.
- [68] S. Matsuzawa et S. Mase, « Method for producing a single crystal of ferrite », Brevet USA 4339301A (1982)
- [69] M. Imaeda et S. Matsuzawa, « Growth of Yttrium Iron Garnet Single Crystal by Solid-Solid Reaction », Proceedings of the 1st Japanese International SAMPE Symposium, 1989, p. 419-424.
- [70] M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht, et G. L. Messing, « Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered  $\alpha$ -Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, n° 5, p. 1181-1188, janv. 2005.
- [71] T. Yamamoto et T. Sakuma, « Preparation of BaTiO<sub>3</sub> Single Crystals by Sintering », présenté à 2nd Japanese International SAMPE Symposium, Japan, 1991.
- [72] T. Li *et al.*, « Single Crystals of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-35 mol% PbTiO<sub>3</sub> from Polycrystalline Precursors », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 1, p. 244-248, janv. 2005.
- [73] A. B. Haugen, M. I. Morozov, M. Johnsson, T. Grande, et M.-A. Einarsrud, « Effect of crystallographic orientation in textured Ba<sub>0.92</sub>Ca<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub> piezoelectric ceramics », *J. Appl. Phys.*, vol. 116, n° 13, p. 134102, oct. 2014.

- [74] W. Bai, J. Hao, B. Shen, F. Fu, et J. Zhai, « Processing optimization and piezoelectric properties of textured Ba(Zr,Ti)O<sub>3</sub> ceramics », *J. Alloys Compd.*, vol. 536, p. 189-197, sept. 2012.
- [75] W. Zhao, J. Ya, Y. Xin, L. E, D. Zhao, et H. Zhou, « Fabrication of Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-Textured Ceramics Templated by Plate-Like Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> Particles », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, n° 7, p. 1607-1609, juill. 2009.
- [76] L. Wei, X. Han, Z. Li, et Z. Yang, « Fabrication of textured Sr<sub>2</sub>Na<sub>0.9</sub>K<sub>0.1</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> ceramics: Anisotropy in structures and electrical properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 14, p. 3773-3780, nov. 2012.

## Chapitre II. Procédés Expérimentaux

### II.1. Introduction.

Ce chapitre, a pour objectif de décrire les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse. L'obtention de céramiques par la méthode TGG nécessite plusieurs étapes, schématisées sur la figure 2.1. Pour obtenir une texturation, la céramique crue doit contenir avant frittage des germes orientés dans une direction préférentielle. Ces germes, qui doivent présenter une morphologie anisotrope, nécessitent une synthèse différente de celle de la poudre composant la matrice. Ensuite, ces germes doivent être orientés, en utilisant le coulage en bande et le pressage à chaud. Pour que les particules céramiques soient adaptées au coulage en bande, une barbotine adaptée doit être élaborée. Tous ces aspects seront traités dans ce chapitre.



**Figure 2.1.** Schéma du procédé TGG.

Tout d'abord, nous présenterons succinctement le procédé d'obtention des poudres céramiques qui composent la matrice, puis celui des germes qui donneront la texturation au produit final. Nous exposerons ensuite la préparation de la barbotine adaptée au coulage en bande, contenant la poudre à texturer (matrice) et les germes. Celle-ci sera ensuite coulée, puis séchée. Enfin, les pièces crues seront frittées avec un cycle adapté au matériau, cycle que nous exposerons également dans ce chapitre.

Enfin, nous présenterons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des poudres, des germes et des céramiques, dont les résultats seront discutés aux chapitres III et IV.

### II.2. Synthèse de poudres.

BaTiO<sub>3</sub> (BT) a été synthétisé par voie solide classique, en utilisant BaCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> comme précurseurs. Comme décrit dans le chapitre I, BT peut être dopé pour modifier ses propriétés piézoélectriques. Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons étudié l'effet du cobalt, qui est ajouté via le précurseur Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La description détaillée du procédé de synthèse des poudres sera exposée plus en détail dans le Chapitre 3, où les paramètres expérimentaux seront plus utiles à la discussion des résultats obtenus.

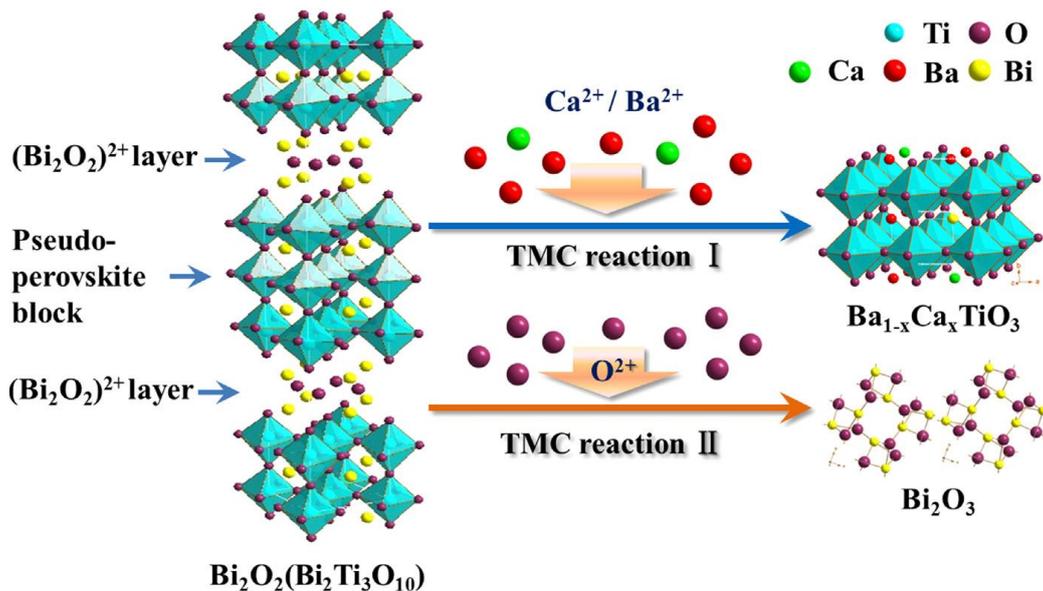
### II.3. Synthèse de germes.

Comme nous l'avons précédemment exposé, le procédé TGG nécessite des germes anisotropes, ce qui permet leur orientation lors du coulage en bande. Plusieurs types de germes peuvent être utilisés pour la texturation de  $\text{BaTiO}_3$ , comme  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ... [1–3]. Les premiers essais de texturation réalisés au laboratoire utilisaient des germes de  $\text{NaNbO}_3$ . Ils ont permis d'obtenir un taux de texturation de l'ordre de 95%. Cependant, du fait de la réaction entre  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{NaNbO}_3$ , les céramiques obtenues étaient de symétrie cubique, donc paraélectriques et non piézoélectriques [4]. Nous avons donc choisi par la suite d'utiliser des germes de  $\text{BaTiO}_3$ , n'entraînant pas de réaction entre germes et matrice.

$\text{BaTiO}_3$  est de symétrie tétragonale à 25°C, mais présente une anisotropie cristalline faible ( $c/a \approx 1,01$ ). En conséquence, sa synthèse directe conduit à des cristaux de morphologie cubique, ce qui implique donc une synthèse des germes par une voie indirecte. La synthèse de cristaux de pérovskites anisotropes a été obtenue avec succès au cours des dernières années par la méthode de transformation topotactique (Topotactic conversion), ou conversion topochimique de microcristaux (TMC, Topochemical Microcrystal Conversion) [5]. En effet, une transformation topotactique implique des relations simples entre les axes cristallographiques des structures initiales et finales. Elle permet donc de préserver la morphologie des cristaux de départ. L'idée basique de ce procédé est donc d'obtenir les cristaux souhaités à partir d'un composé croissant facilement sous une forme anisotrope. Ceci est le cas de structures cristallines présentant une forte anisotropie structurale, comme les structures de type Ruddlesen-Popper, Dion-Jacobson ou Aurivillius.

Ces derniers composés sont les plus utilisés pour les matériaux à base de  $\text{BaTiO}_3$ , car leur croissance s'effectue sous forme de plaquettes. En effet, les phases d'Aurivillius sont constituées d'un empilement régulier de couche pseudo-pérovskites  $(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$  (avec  $n$  = nombre de couches de type pérovskite), séparées par des feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  [6]. Elles ont une formule générale  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$ . L'exemple le plus connu de ce type de phases est  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Les axes « a » et « b » de la phase d'Aurivillius sont alignés selon une direction  $[110]_p$  de la pérovskite. Les paramètres de maille « a » et « b » sont donc voisins de la diagonale d'une face de la maille pérovskite :  $a \approx b \approx (a_p) \sqrt{2} \approx 5,4$  (Å). Le paramètre « c » est directement lié au nombre « n » de couches pérovskites. Il est approximativement égal à la somme des épaisseurs des couches pérovskites et des feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  :  $c \approx 2(n+1) \times 4,13$  (Å) [7]. Les structures cristallines des phases d'Aurivillius sont donc fortement anisotropes, avec  $c \gg a$ , d'où une croissance sous forme de plaquettes. L'axe « c » de la phase d'Aurivillius est alors dirigé selon la normale à la surface des plaquettes.

Le procédé d'obtention des germes par transformation topotactique est schématisé dans la figure suivante, pour le cas de la transformation de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  [5].



**Figure 2.2.** Illustration de la conversion de la phase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  en  $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  par transformation topotactique [5].

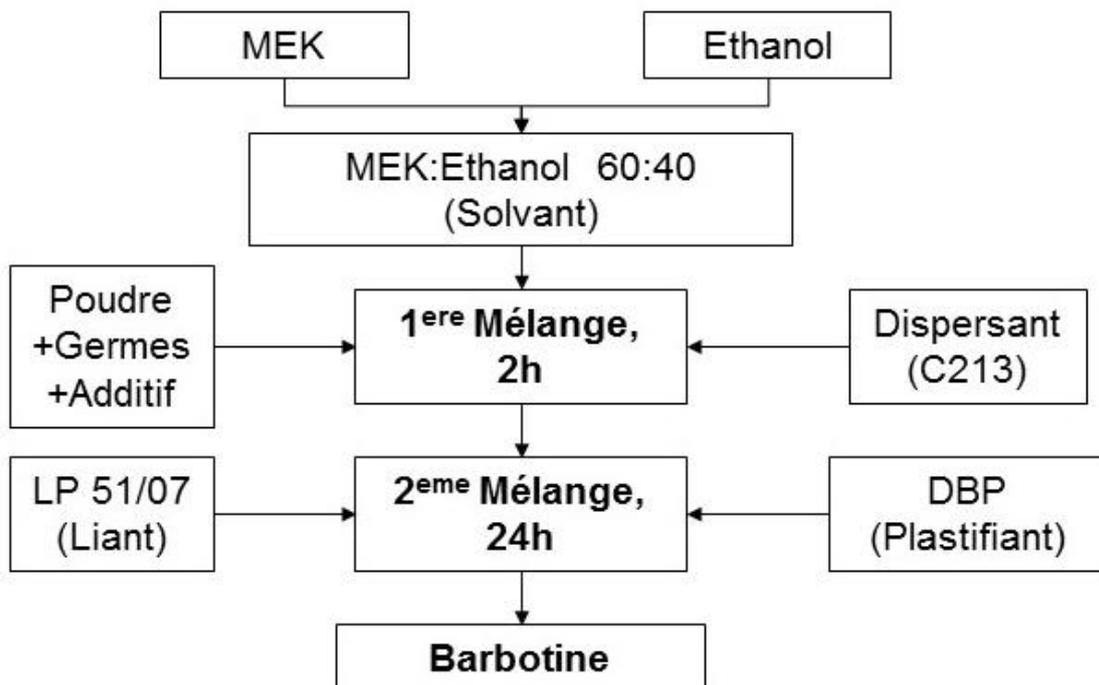
Dans cette réaction, les ions  $\text{Bi}^{\text{III}}$  contenus dans les cavités cuboctaédriques des couches pérovskite de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sont substitués par les ions  $\text{Ba}^{\text{II}}$  et  $\text{Ca}^{\text{II}}$  au cours d'une réaction topotactique. Les feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$  sont quant à eux transformés en oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , qui sera ensuite solubilisé par lavage acide. Cette transformation préserve les blocs pérovskites et conserve donc la morphologie en plaquette des cristaux initiaux de phase d'Aurivillius.

Ces réactions ont généralement lieu en milieu sels fondus, ce qui permet la dissolution des oxydes précurseurs, ainsi qu'une diffusion plus importante que pour une réaction en phase solide. Les sels fondus servent alors de solvant et permettent d'obtenir des structures que la cinétique en voie solide ne permettrait pas ou rendrait difficile à réaliser [8].

Comme énoncé précédemment et pour étudier l'effet seul de la texturation, sans avoir à prendre en compte des réactions parasites matrice/germes, nous avons choisi d'utiliser des germes de même composition que la matrice. Dans ce manuscrit, nous utiliserons donc des plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$ . L'axe de croissance préférentielle des cristaux de  $\text{BaTiO}_3$  peut changer en fonction du précurseur utilisé. Par exemple les précurseurs  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  donnent des plaquettes orientées respectivement (111) [9] et (001) [10]. Il faut noter que la synthèse de  $\text{BaTiO}_3$  à partir de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  fait appel à une synthèse intermédiaire de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Elle est donc particulièrement longue et compliquée. C'est pourquoi nous avons retenu la synthèse directe de germes de  $\text{BaTiO}_3$  à partir de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , qui conduit à des plaquettes orientées (001) [11]. Elle entraîne également une synthèse plus simple (une étape de moins en comparaison aux autres précurseurs), ce qui peut donner des germes plus « propres ». Les détails concernant cette synthèse seront traités au chapitre 3, en parallèle à la discussion des résultats.

## II.4. Préparation de la barbotine.

Une barbotine de coulage en bande comprend généralement la poudre céramique, un solvant, un dispersant, un plastifiant et un liant. Tout d'abord, le dispersant assure une stabilité de la suspension et s'oppose à l'agglomération des particules céramiques. Le plastifiant confère une plasticité à la bande en cru, lui permettant d'être manipulée après séchage. Enfin, le liant assure la cohésion de la bande en cru après coulage et séchage, pour stockage et manipulation. Le protocole de préparation de la barbotine est représenté figure 2.3.



**Figure 2.3.** Protocole de préparation de la barbotine.

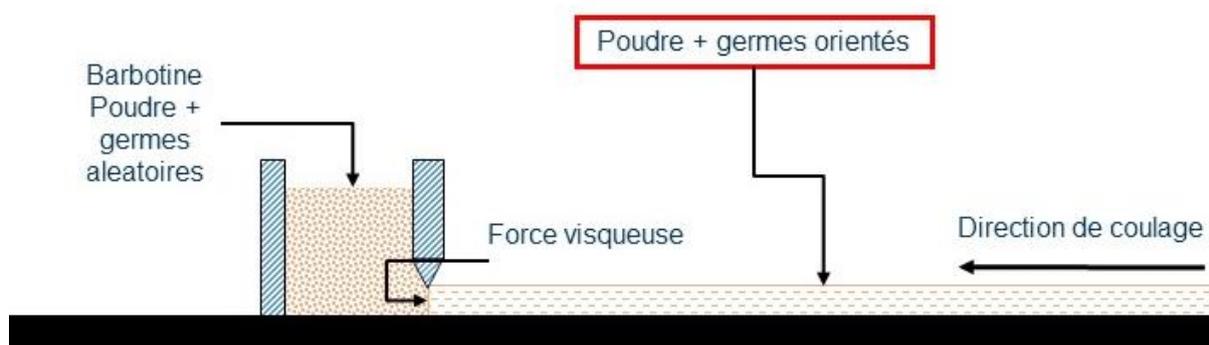
Les choix du solvant, du dispersant, du plastifiant et du liant reposent sur une étude préalable effectuée au laboratoire [12]. Le solvant utilisé est préparé en mélangeant de l'éthanol absolu (Merck 64-17-6) et de la méthyl-éthyl cétone (MEK Méthyl Ethyl Kétone, Prolabo 78-93-5) en proportion volumique Ethanol : MEK 60 :40, dans une jarre (en agate) à l'aide d'un broyeur planétaire à 150 tr/min.

Les particules solides introduites dans la suspension correspondent à un mélange de la poudre, des germes et éventuellement un additif de frittage. La quantité de germes utilisée est de 10% massique par rapport à la masse poudre + germes, afin d'obtenir un bon compromis entre densité et texturation du produit final [13]. Pour les céramiques utilisant un ajout de frittage, 1% molaire de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar 99% 036225) est ajouté comme additif de frittage. Dans ce travail, la fraction volumique de particules céramiques est 28% par rapport au volume de la suspension, et 2% massique de liant par rapport à la masse totale de particules céramiques dans la suspension.

Un premier mélange des particules céramiques, du solvant et du dispersant (C213) est effectué pendant 2h pour assurer la bonne dispersion des poudres. Un deuxième mélange est ensuite réalisé, en ajoutant préalablement au mélange précédent le liant (Degalan LP 51/07) et le dispersant (Phtalate de di-n-butyle, Sigma Aldrich 99% 84-74-2). La suspension est ensuite maintenue en agitation pendant 24h, en raison d'une part de la difficulté à dissoudre le liant et d'autre part de la nécessité de dégazer la barbotine avant coulage pour éviter la présence de bulles. Celle-ci comprend 45% en volume d'organiques (liant + dispersant + plastifiant) par rapport au volume de particules céramiques et un rapport volumique liant / plastifiant de 0,8.

## II.5. Coulage en bande.

La barbotine, contenant la poudre et les germes, est versée dans un sabot de coulage mobile en translation. La barbotine est ensuite coulée à travers une ouverture ajustable, avec une vitesse de déplacement du sabot de coulage de 1,25 cm/s. La largeur de l'ouverture est limitée par une lame racloir (ou « doctor blade »). La hauteur d'ouverture retenue est de 200 $\mu$ m. Le coulage est fait sur une plaque de verre recouverte d'une feuille de polymère. Les forces de cisaillement induites entre racloir et substrat lors du mouvement de translation du sabot de coulage favorisent l'orientation des germes dans la bande coulée. La hauteur d'ouverture et la vitesse de coulage ont été ajustées de manière à obtenir des bandes avec des germes orientés dans le sens de coulage. Après coulage, la bande est ensuite laissée à sécher pendant 2 h à l'air à 20°C. Après séchage, la bande est ensuite soit stockée, soit découpée pour caractérisation ou mise en forme avant frittage. L'opération de coulage en bande est schématisée figure 2.4.



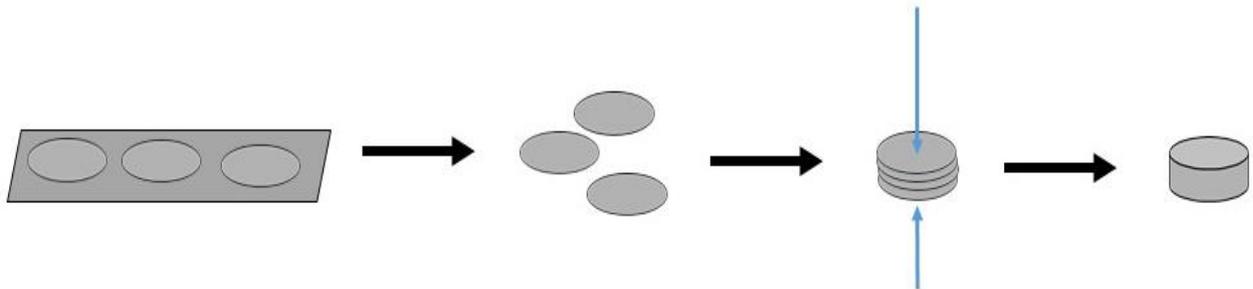
**Figure 2.4.** Schéma du procédé de coulage en bande.

## II.6. Découpe et pressage à chaud.

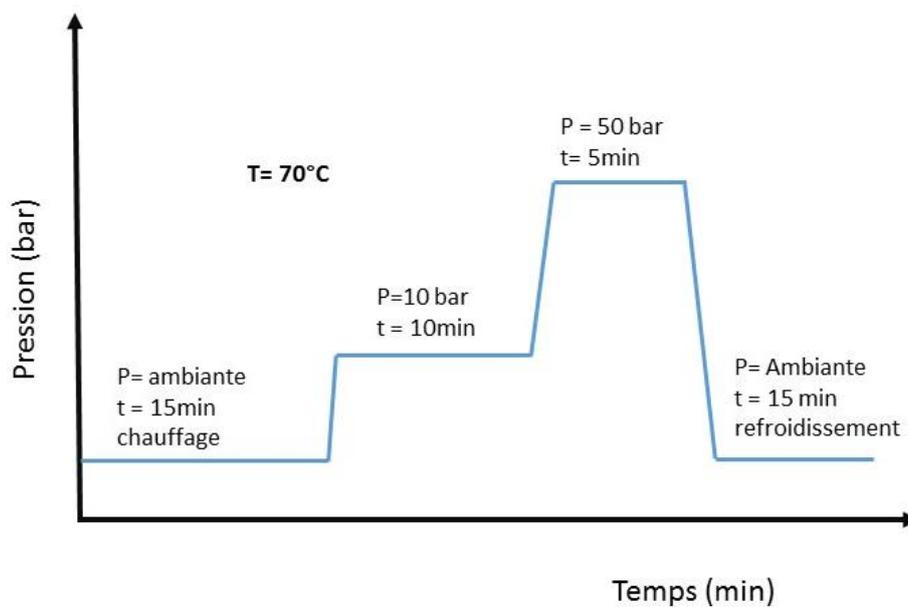
Après le coulage en bande, la préparation des pastilles crues est effectuée par découpe, empilement et pressage à chaud, comme schématisé figure 2.5. La bande est d'abord découpée en disques de 1 cm de diamètre avec un emporte-pièce.

Ces disques sont ensuite empilés (6 disques pour une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur) et placés entre les deux pistons d'une matrice métallique. La pastille ainsi

obtenue est alors thermo compressée à 70°C au moyen d'une presse chauffante (Servitec Polystat 200T). Deux paliers successifs sont utilisés pour chacune de pastilles : un premier palier sous 10 bar pendant 15 minutes permet le chauffage de la matrice ainsi qu'une première compression. Un deuxième palier sous 50 bar pendant 5 minutes permet de finaliser la compaction. Enfin, le système est mis hors pression et le chauffage coupé, pour un refroidissement d'environ 15 minutes. Le profil de pressage est schématisé figure 2.6.



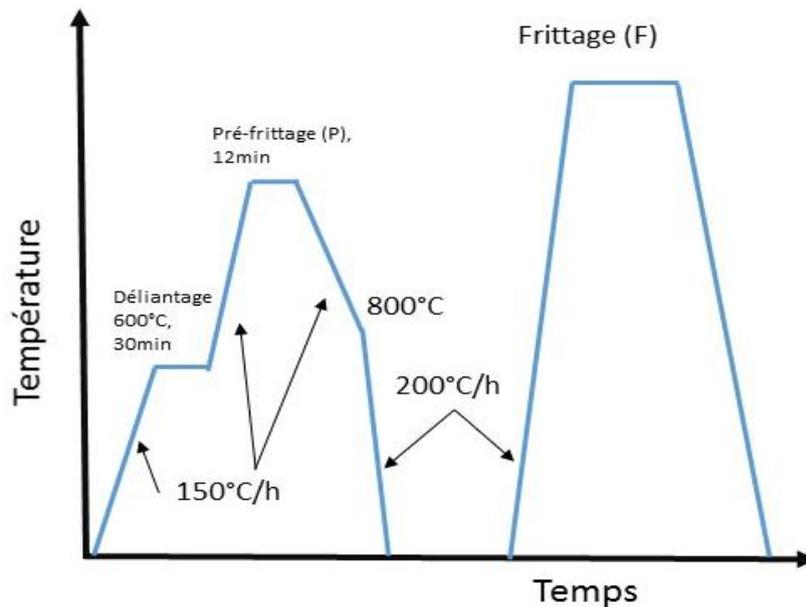
**Figure 2.5.** Schéma du procédé de découpe, empilement et pressage.



**Figure 2.6.** Profil de pressage à chaud des pastilles crues obtenues par coulage en bande.

## II.7. Frittage

Les pastilles crues ainsi obtenues sont ensuite frittées sur une plaque de platine dans un four électrique (Carbolite Furnaces RHF 1600). Le schéma du cycle de frittage standard utilisé pour tous les échantillons est représenté figure 2.7.



**Figure 2.7.** Cycle de frittage standard.

Le cycle de frittage utilisé commence par un déliantage permettant d'éliminer les organiques. Celui-ci a lieu à 600°C pendant 30 minutes, après une montée à 150°C/h. Après déliantage et avec la même vitesse de montée, la température est incrémentée jusqu'à une valeur qu'on appellera température de préfrittage, ou P, maintenue pendant 12 minutes. Le système est ensuite refroidi à une vitesse de 150°C/h jusqu'à 800°C, à 200°C/h jusqu'à température ambiante. Cette première étape du traitement thermique (déliantage + pré frittage) permet d'éviter la déformation des pastilles lors du frittage.

Ensuite, un palier traditionnel de frittage est utilisé, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 200°C/h, jusqu'à une température de frittage F maintenue pendant un temps variable. Les détails sur le choix de la température de préfrittage (P), ainsi que les températures et temps de frittage (F) seront décrits dans le Chapitre IV.

## II.8. Caractérisation

Les techniques de caractérisation décrites ici sont celles qui ont été utilisées pour l'étude des procédés d'obtention des poudres, des germes et de mise en forme, ainsi que pour la caractérisation des céramiques.

### II.8.1. Diffraction de rayons X (DRX).

Cette technique permet d'identifier les phases présentes après chaque étape du procédé. Le diffractomètre utilisé est de type  $\theta/2\theta$  (Bruker D8 Advance) avec un détecteur plan (Linx Eye). Il est muni d'un monochromateur avant et utilise la radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes ont été acquis pour des angles  $2\theta$  allant de  $10^\circ$  à  $70^\circ$ , avec un pas de  $0,00921^\circ$  et un temps de mesure de 0,75s par pas. Les diffractogrammes obtenus après frittage permettent également de calculer les taux de texturation par la méthode de Lotgering [14]. Le facteur de Lotgering « F » est

calculé en utilisant les intensités intégrées des différents pics de diffraction provenant du composé étudié. En effet, dans le cas d'une poudre, une orientation préférentielle des grains selon une direction cristalline particulière  $[uvw]$  entraîne une augmentation des intensités diffractées par la famille de plans cristallins  $\{uvw\}$  correspondants. Le même effet est observé dans le cas d'une texturation de la céramique.

La contribution «  $p_{(uvw)}$  » d'une famille de plans réticulaires  $\{uvw\}$  est alors calculée comme le rapport des intensités attribuées à cette famille sur la somme des intensités de tous les pics observés.

$$p_{(uvw)} = \frac{\sum I_{(uvw)}}{\sum I_{hkl}} \quad (2.1)$$

La valeur de référence pour ces plans, notée «  $p_{(uvw)}^0$  », est également calculée, mais pour le diffractogramme d'une poudre ne présentant aucune orientation préférentielle des grains (orientation aléatoire). La comparaison de la valeur de «  $p_{(uvw)}$  » et de celle de «  $p_{(uvw)}^0$  » permet alors de quantifier le degré de texturation selon la famille de plans correspondante.

$$F(uvw) = \frac{p_{(uvw)} - p_{(uvw)}^0}{1 - p_{(uvw)}^0} \quad (2.2)$$

Le facteur de Lotgering «  $F(uvw)$  » donne, en valeur décimale ou en pourcentage, une valeur estimative du degré de texturation. Il y a plusieurs aspects à noter sur les équations 2.1 et 2.2 :

1.  $p_{(uvw)} = p_{(uvw)}^0$  pour un échantillon non texturé, ce qui conduit à  $F(uvw) = 0$ .
2.  $F(uvw) = 1$  correspondrait à  $p_{(uvw)} = 1$ , donc à un échantillon hypothétique totalement texturé selon  $(uvw)$ , pour lequel les seuls pics de diffraction observés seraient ceux de cette famille,
3. La valeur  $p_{(uvw)}^0$  devrait être constante pour un échantillon non texturé, ce qui n'est pas toujours le cas en raison du faible nombre de pics pris en compte,
4. Le faible nombre de pics pris en compte conduit parfois à des valeurs de  $p_{(uvw)}$  négatives. Pour  $p_{(uvw)} \leq p_{(uvw)}^0$ , nous prendrons  $F(uvw) = 0$ , une texturation négative n'ayant pas signification physique.

## II.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette méthode d'imagerie permet d'observer la microstructure des poudres, des germes et des céramiques. Les images ont été obtenues avec un microscope électronique à balayage (FEI quanta 450 FEG). Avant observation, les échantillons sont recouverts d'une couche de 20 nm de platine, déposée par pulvérisation cathodique. Cette métallisation permet d'éviter les effets de charge lors de l'acquisition des images.

### II.8.3. Densité

La masse volumique des pièces obtenues a été mesurée par deux méthodes : la pycnométrie et la poussée d'Archimède. Le pycnomètre employé pour les mesures (Micromeritics AccuPyc II 1340) utilise de l'hélium comme gaz de mesure. Le pycnomètre, bien qu'étant une méthode précise de mesure, ne permet pas de déterminer la porosité ouverte. C'est la raison pour laquelle la poussée d'Archimède a été également utilisée. Pour prendre en compte la porosité ouverte, de l'eau osmosée a été utilisée pour l'imprégnation sous vide des matériaux étudiés.

### II.8.4. Granulométrie

La distribution en taille de particules des précurseurs et des poudres de BaTiO<sub>3</sub> obtenues a été déterminée par granulométrie laser (Horiba Partica LA-950V2), à l'aide de la théorie de Mie (particules inférieures au micron, indice de réfraction de BaTiO<sub>3</sub>) et en utilisant l'éthanol à 96% comme fluide de suspension.

### II.8.5. Caractérisation électrique

Les pastilles frittées sont caractérisées pour leurs propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Dans ce but, les faces des échantillons sont métallisées par dépôt d'électrodes d'argent, au moyen d'une laque déposée au pinceau (laque d'argent Pelco 16031) polymérisant à température ambiante (« séchage » sous lampe infrarouge).

Les cycles ferroélectrique et piézoélectrique en effet inverse ont été obtenus en utilisant un module dédié (AixAct Piezoelectric Evaluation System). Celui-ci mesure, au moyen d'un amplificateur, le courant parcourant l'échantillon sous l'effet d'une haute tension (0-4 kV), dont il déduit la courbe de polarisation du matériau en fonction du champ électrique (cycle d'hystérésis ferroélectrique). Le dispositif de mesure est également muni d'un interféromètre laser, qui permet de mesurer la déformation du matériau en fonction du champ électrique (effet piézoélectrique inverse, cycle d'hystérésis piézoélectrique). La mesure de la pente de la courbe déformation / champ électrique permet d'accéder au coefficient piézoélectrique inverse, noté  $d_{33}^*$ . La mesure des cycles d'hystérésis ferroélectriques permet de déterminer le champ coercitif  $E_c$ , la polarisation rémanente  $P_r$  et la polarisation à saturation  $P_s$ .

Comme décrit dans le chapitre 1, l'apparition de l'effet piézoélectrique direct dans une céramique requiert une polarisation préalable (poling). Cette opération est effectuée sous un champ électrique égal à  $2,5 E_c$  pendant 1 heure (valeur de  $E_c$  obtenue par mesure du cycle d'hystérésis ferroélectrique). La polarisation a lieu dans un bain d'huile silicone (huile minérale Silikonoel A Bioblock Scientific) évitant l'apparition d'arcs électriques entre électrodes.

Après polarisation et après avoir laissé reposer les échantillons polarisés pendant une journée, le coefficient  $d_{33}$  (effet direct) est ensuite mesuré avec un  $d_{33}$ -mètre (PiezoTest,  $d_{33}$  piezometer system PM300), avec une fréquence de 110Hz et une force de 0,25N.

Enfin, les coefficients de couplage électromécaniques ont été calculés à partir des courbes d'impédance obtenues à l'aide d'un impédancemètre (Agilent 4294A), en prenant les fréquences de résonance et antirésonance à chaque mode fondamental de vibration (mode radial et mode épaisseur). En effet, en reprenant les équations 1.29, 1.30 et 1.31, Il peut être démontré que les coefficients de couplage peuvent être exprimés en fonction des fréquences de résonance et antirésonance du mode fondamental considéré, ceci pour des échantillons de géométrie appropriée (norme IEEE 176) [15]. Les coefficients de couplage en mode 31 ( $k_{31}$ ), en mode épaisseur ( $k_t$ ) et en mode radial  $k_p$  peuvent être exprimés de la manière suivante [16] :

$$\frac{k_{31}^2}{1-k_{31}^2} = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot g \left( \frac{\pi f_r}{2 f_a} \right) \quad (2.3)$$

$$k_t^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot g \left( \frac{\pi f_r}{2 f_a} \right) \quad (2.4)$$

$$k_p^2 \cong 2,51 \left( \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) - \left( \frac{f_a - f_r}{f_r} \right)^2 \quad (2.5)$$

Où  $f_a$  et  $f_r$  sont respectivement les fréquences d'antirésonance et résonance. Il faut noter que chacune de ces équations n'est valide qu'aux fréquences de vibration associées au mode fondamental, bien que des modes harmoniques soient également observés. Si ce calcul est couramment utilisé pour la détermination des coefficients de couplage, il conduit cependant à une précision limitée en particulier si les valeurs de pertes ne sont pas très faibles.

Les mesures des coefficients de couplage ont donc été réalisées par simulation des courbes d'impédance au moyen d'un logiciel développé au GREMAN à Tours, basé sur le modèle KLM (Krimholtz, Leedom et Matthaei) [17, 18]. Ce modèle présente l'avantage de prendre en compte simultanément les pertes électriques et mécaniques. Il conduit donc à des valeurs de coefficients de couplage plus réalistes que les calculs des équations 2.3, 2.4 et 2.5. Les différents paramètres sont déduits à partir d'un processus itératif d'ajustement des courbes d'impédances expérimentales.

## II.9. Conclusion

Ce chapitre a présenté une description des procédés expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Il est remarquable que la nature multidisciplinaire des matériaux piézoélectriques demande pour sa compréhension une partie chimie pour la synthèse, une partie ingénierie pour la mise en forme et une partie électricité pour sa caractérisation. De multiples variables peuvent jouer un rôle sur les propriétés finales du matériau, de sa synthèse jusqu'à sa polarisation. Toutes les variables ne seront pas explorées dans ce manuscrit, mais les principaux résultats obtenus à l'aide de ces techniques expérimentales seront discutés par la suite dans les chapitres III et IV.

## Bibliographie

- [1] Y. Saito et H. Takao, « Synthesis of Platelike {100} SrTiO<sub>3</sub> Particles by Topochemical Microcrystal Conversion and Fabrication of Grain-Oriented Ceramics », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, n° 9B, p. 7377-7381, sept. 2006.
- [2] Y. Saito, H. Takao, et K. Wada, « Synthesis of platelike CaTiO<sub>3</sub> particles by a topochemical microcrystal conversion method and fabrication of textured microwave dielectric ceramics », *Ceramics International*, vol. 34, n° 4, p. 745-751, mai 2008.
- [3] S. F. Poterala, R. J. Meyer Jr., et G. L. Messing, « Synthesis of High Aspect Ratio PbBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Topochemical Conversion to PbTiO<sub>3</sub>-Based Microplatelets: Synthesis of PbBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and PbTiO<sub>3</sub>-Based Microplatelets », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, n° 8, p. 2323-2329, août 2011.
- [4] A. Ngueteu Kamlo, P. M. Geffroy, M. Pham-Thi, et P. Marchet, « {111}-Textured BaTiO<sub>3</sub> ceramics elaborated by Templated Grain Growth using NaNbO<sub>3</sub> templates », *Materials Letters*, vol. 113, p. 149-151, déc. 2013.
- [5] X. Yan, F. Gao, et Z. Liu, « Synthesis of high aspect ratio platelike Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> particles by topochemical microcrystal conversion method », *Ceramics International*, vol. 40, n° 3, p. 4927-4932, avr. 2014.
- [6] B. Aurivillius, « Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. 1. The Structure Type of CaNb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> », *Arki for Kemi*, n° 1, p. 463-480, 1949.
- [7] R. Maalal, « Propriétés diélectriques et structurales de la phase d'Aurivillius mixte Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub> », Université de Limoges, 1994.
- [8] T. Kimura, « Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders », in *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, C. Sikalidis, Éd. InTech, 2011.
- [9] D. Lv, R. Zuo, et S. Su, « Processing and Morphology of (111) BaTiO<sub>3</sub> Crystal Platelets by a Two-Step Molten Salt Method », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, n° 6, p. 1838-1842, juin 2012.
- [10] D. Liu, Y. Yan, et H. Zhou, « Synthesis of Micron-Scale Platelet BaTiO<sub>3</sub> », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 4, p. 1323-1326, avr. 2007.
- [11] S. Su, R. Zuo, D. Lv, et J. Fu, « Synthesis and characterization of (001) oriented BaTiO<sub>3</sub> platelets through a topochemical conversion », *Powder Technology*, vol. 217, p. 11-15, févr. 2012.
- [12] P.-M. Geffroy, T. Chartier, et J.-F. Silvain, « Preparation by tape casting and hot pressing of copper carbon composites films », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, n° 1, p. 291-299, janv. 2007.
- [13] S. Wada, K. Takeda, T. Muraishi, H. Kakemoto, T. Tsurumi, et T. Kimura, « Preparation of [110] Grain Oriented Barium Titanate Ceramics by Templated Grain Growth Method and Their Piezoelectric Properties », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, n° 10B, p. 7039-7043, oct. 2007.

- [14] F. K. Lotgering, « Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 9, n° 2, p. 113-123, févr. 1959.
- [15] « IEEE Standard on Piezoelectricity », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, Vol. 43, N°. 5, September 1996
- [16] M. Brissaud, « Matériaux Piezoélectriques: Caractérisation, modélisation et vibration. » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2007.
- [17] R. Krimholtz, D. Leedom, and G. Matthaei, “New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducers,” *Electronics Letters*, vol. 6, no. 13, p. 398, 1970.
- [18] M. Lethiecq, F. Patat, L. Pourcelot, and L. P. Tran-Huu-Hue, “Measurement of losses in five piezoelectric ceramics between 2 and 50 MHz.,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 40, pp. 232–7, Jan. 1993

## Chapitre III. Synthèse de Poudres et Germes

### III.1. Introduction.

Ce chapitre est destiné à la présentation des résultats de synthèse des poudres et de germes utilisés pour la fabrication de céramiques texturées.

Nous exposerons tout d'abord les résultats concernant la synthèse des poudres. Nous présenterons les précurseurs utilisés, leur calcination et l'étude du broyage permettant de réduire la taille de particule à une valeur acceptable pour le procédé TGG.

Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus pour les germes et plus particulièrement l'optimisation de leur synthèse.

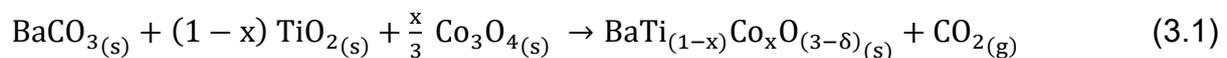
Enfin, nous terminerons par une conclusion qui résumera les conditions retenues pour la synthèse des poudres et des germes utilisés dans la suite de ce travail.

### III.2. Synthèse de Poudres.

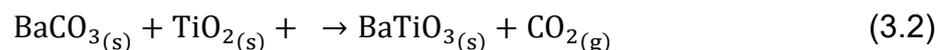
Dans le cadre de ce travail, deux types de poudres ont été synthétisées :

- D'une part des poudres de  $\text{BaTiO}_3$  « pur » (BT),
- D'autre part des poudres de  $\text{BaTiO}_3$  dopées au cobalt, de composition  $\text{BaTi}_{0,9925}\text{Co}_{0,0075}\text{O}_{3-\delta}$  (BTCO).

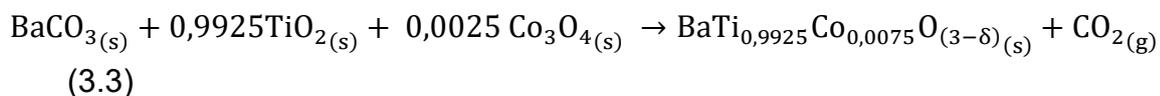
La synthèse des poudres peut être décrite par l'équation chimique suivante :



Soit pour  $x = 0$  (BT):



Dans le cas de BT dopé au cobalt (BTCO), pour  $x = 0,0075$  :



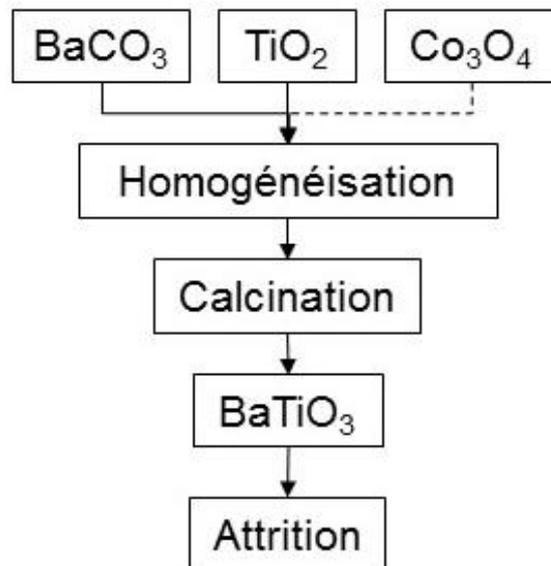
Un schéma du protocole de synthèse est représenté figure 3.1. Les réactifs utilisés sont  $\text{BaCO}_3$  (Alfa Aesar 99%),  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar 99,6%) et  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Alfa Aesar 99,7%). Ces précurseurs sont pesés en proportion stœchiométriques, puis homogénéisés dans un broyeur à attrition (Nezstch PE 075) à l'aide de billes de zircone yttrée ( $\phi = 0,8$  mm), avec un rapport massique billes : poudre égal à 4 et un rapport massique poudre : ethanol de 1 :5. Le mélange est effectué pendant 2h à 1000 tr/min en milieu éthanol (VWR 96%), dans un container en polyéthylène haute densité (HDPE).

Après homogénéisation, la poudre est séparée des billes au moyen d'un tamis (acier inoxydable, maille 250 $\mu\text{m}$ , Fisher Scientific). Le solvant est ensuite éliminé par

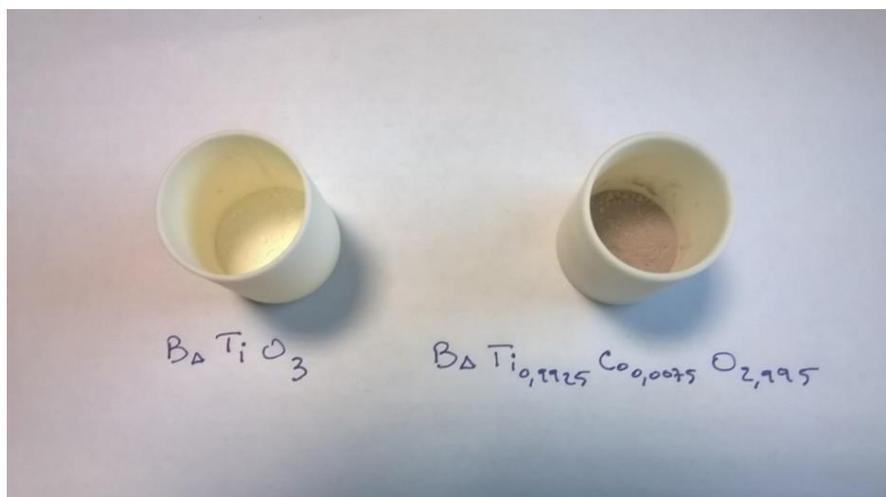
évaporation dans une étuve à 100 °C pendant 12h. Finalement la poudre est broyée / désagglomérée manuellement dans un mortier en agate.

Le mélange de précurseurs est ensuite calciné dans un creuset d'alumine. Le traitement thermique comprend un palier de 5 heures à 900°C, la vitesse de chauffe et de refroidissement étant de 100°C/h. Toutes les synthèses ont été réalisées avec le même cycle thermique et dans le même four pour éviter des problèmes de reproductibilité. Une photo des poudres ainsi obtenues, dopées et non dopées, après calcination, est présentée figure 3.2.

Le produit de la calcination est ensuite broyé par attrition pour diminuer la taille de particules, avec le même équipement et les mêmes paramètres que pour l'homogénéisation. Des temps de broyage de 1h, 3h, 5h, 7h et 10h ont été utilisés, afin d'étudier l'influence de ce temps sur la distribution de la taille des particules. La suspension est ensuite tamisée pour éliminer les billes, puis séchée pendant 12h.



**Figure 3.1.** Protocole de synthèse des poudres.

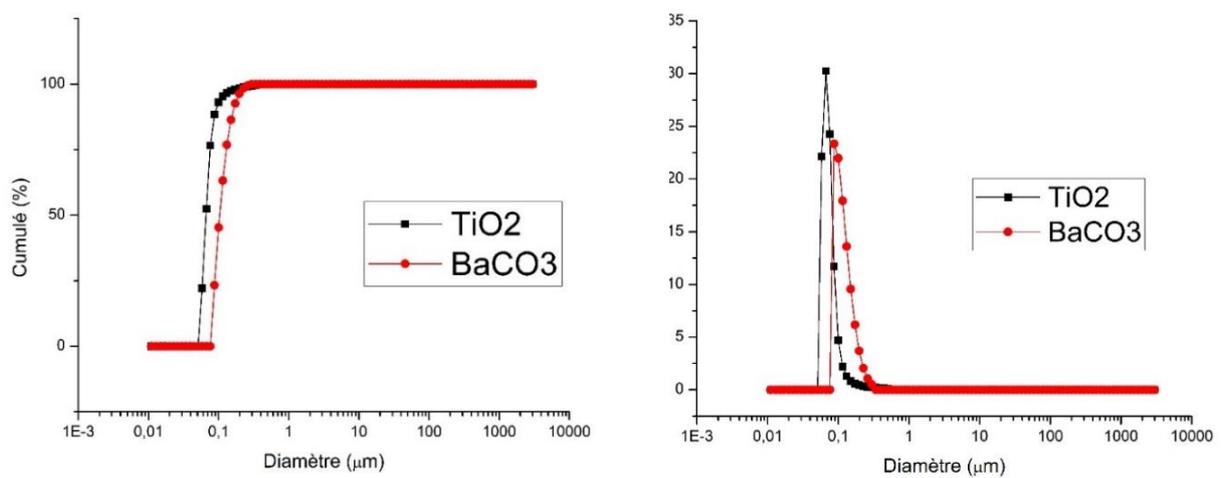


**Figure 3.2.** Poudres de BT et de BTCo après calcination

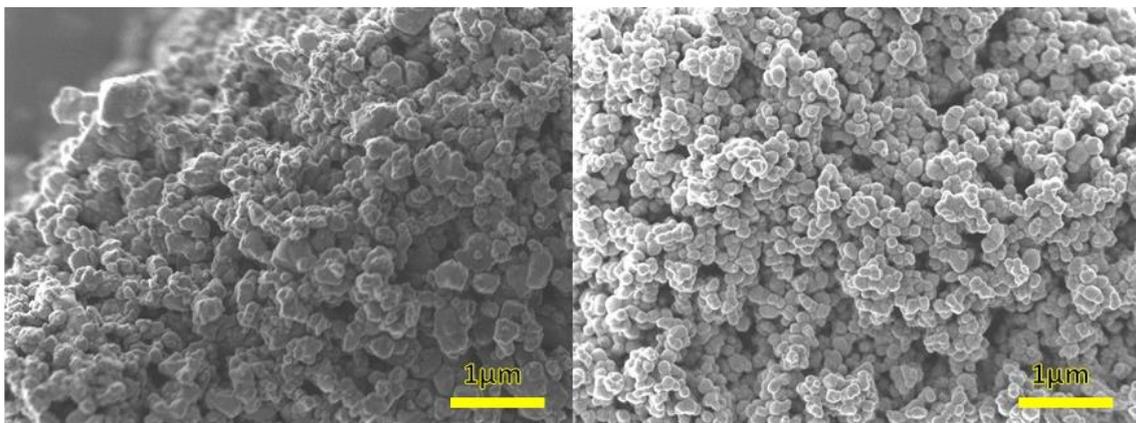
### III.2.1. Caractérisation des précurseurs

La synthèse par voie solide requiert une taille de grains faible pour les précurseurs, afin d'augmenter la surface spécifique des poudres et donc le contact entre particules. La figure 3.3 présente la distribution granulométrique des précurseurs de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  dopé au cobalt.

Les poudres de  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  utilisées présentent une distribution similaire, avec une taille moyenne proche de 100 nm. Cette taille est acceptable pour une synthèse par voie solide et un broyage préalable n'est donc pas nécessaire. Ces résultats sont confirmés par les images MEB des poudres, présentées figure 3.4. Les précurseurs ont bien une taille de particule inférieure au micron, avec une agglomération importante qui justifie le procédé d'homogénéisation utilisé.



**Figure 3.3.** Granulométries des poudres de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{BaCO}_3$  utilisées pour la synthèse de  $\text{BaTiO}_3$ , représentées en pourcentages cumulés (gauche) et distribution en nombre (droite).



**Figure 3.4.** Images MEB des poudres de  $\text{BaCO}_3$  (gauche) et  $\text{TiO}_2$  (droite) utilisées.

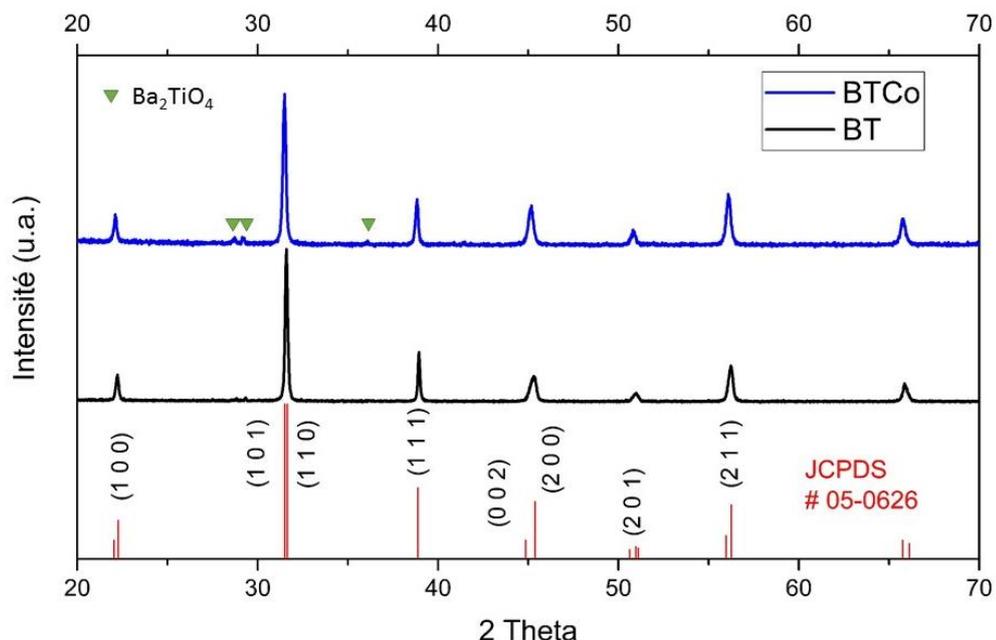
### III.2.2. Résultats de la calcination

Après synthèse, les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X (fig. 3.5). Dans le cas de BT comme dans le cas de BTCo, le diffractogramme met en évidence la formation de la variété tétragonale de  $\text{BaTiO}_3$ . Le cycle de calcination retenu conduit donc bien à la phase souhaitée. On peut cependant noter la présence d'une très faible quantité de phase secondaire  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .

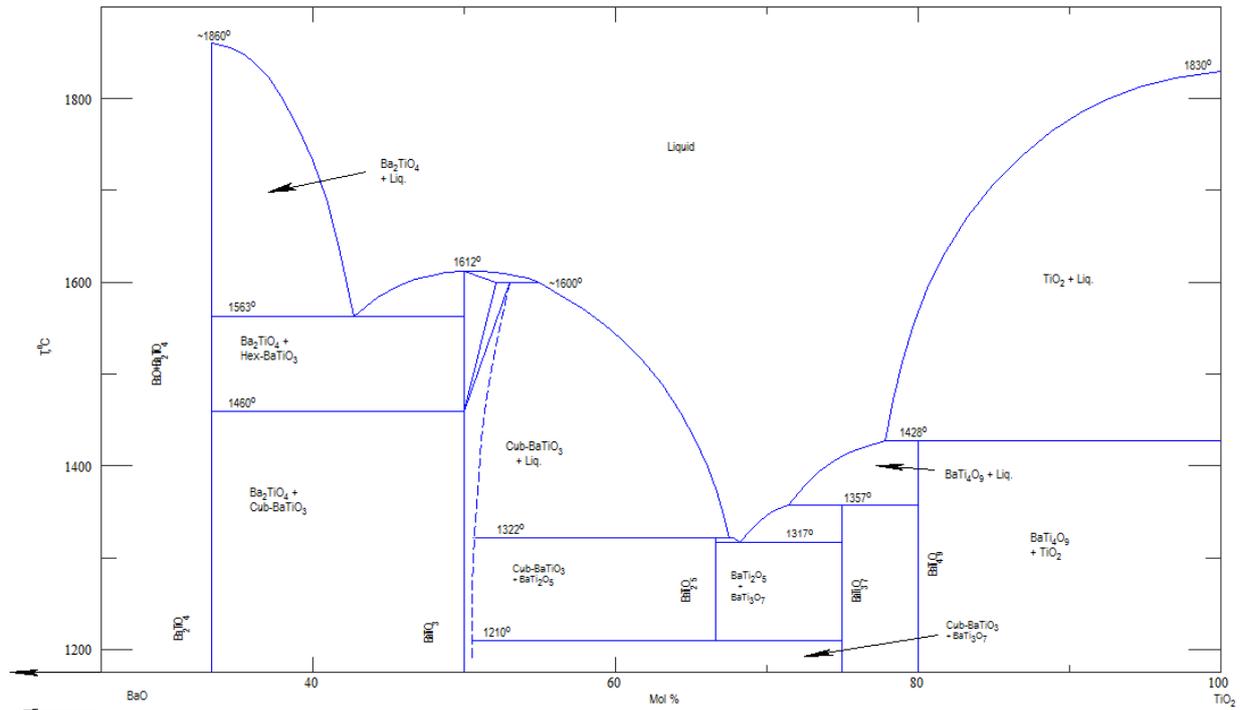
La présence de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  peut être expliquée à l'aide du diagramme de phase du système  $\text{BaO-TiO}_2$  (figure 3.6) et de l'étude de la synthèse de BT rapportée dans la littérature. En effet, il a été démontré que la phase  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  est formée comme phase intermédiaire en cours de synthèse [1].

- La réaction entre  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  conduit d'abord à la formation directe de  $\text{BaTiO}_3$  aux points de contact entre  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{TiO}_2$ .
- Dans un second temps,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  est ensuite formé à l'interface  $\text{BaCO}_3 / \text{BaTiO}_3$ , par réaction entre ces deux composés.
- Cette phase intermédiaire est ensuite éliminée par réaction avec  $\text{TiO}_2$ , soit par un traitement thermique plus prolongé, soit lors du frittage.

Le cycle de calcination utilisé conduit donc bien au composé souhaité. La présence de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  peut indiquer une réaction incomplète. Cependant, l'intensité des pics de DRX pour cette impureté est comparable au bruit de mesure. On considérera donc que la quantité de ce composé est négligeable. Par ailleurs, cette phase secondaire est généralement éliminée lors du frittage.



**Figure 3.5.** Diffractogramme des poudres de BT et BTCo après calcination.

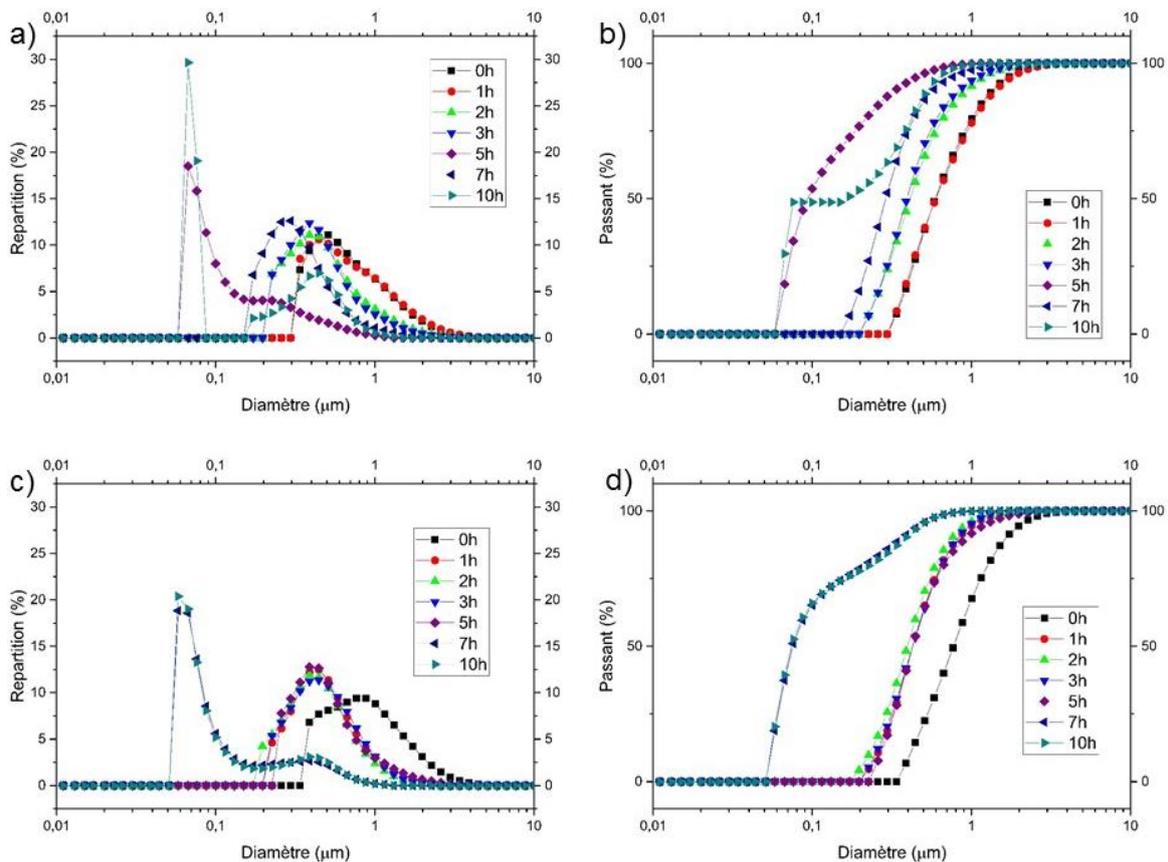


**Figure 3.6.** Diagramme de phases du système BaO-TiO<sub>2</sub> [2]

### III.2.3. Etude de broyage.

Le coulage en bande requiert une poudre avec une granulométrie contrôlée, de moins de 1µm (préférentiellement un d50 autour des 500nm). Pour parvenir à ce résultat, une étude du broyage post synthèse est nécessaire. La poudre issue de la calcination est donc broyée par attrition pour diminuer la taille des particules, avec le même équipement et les mêmes paramètres que pour la phase d'homogénéisation. Des temps de broyage de 1h, 3h, 5h, 7h et 10h ont été utilisés, pour obtenir par mesure granulométrique une fonction de répartition en fonction du temps de broyage.

La figure 3.7 représente la granulométrie du BT et BTCo pour chaque temps de broyage post synthèse. Pour obtenir ces profils, le broyage est arrêté à chacun des temps retenus, afin de prélever un échantillon. Celui-ci est alors soumis à une mesure granulométrique. Sans broyage, on peut noter pour les deux poudres que la taille de particule initiale est proche du micron (700-900 nm). Entre 1h et 3h de broyage, la taille moyenne de particules a tendance à décroître vers une valeur de l'ordre de 500 nm. Quand le broyage est prolongé, la taille moyenne décroît vers 80 à 100 nm, mais avec une population importante qui reste à 400-500 nm. Ce résultat ne change pas drastiquement si le temps de broyage est de plus de 5h, probablement en raison de la tendance des poudres à s'agglomérer quand la surface spécifique augmente.

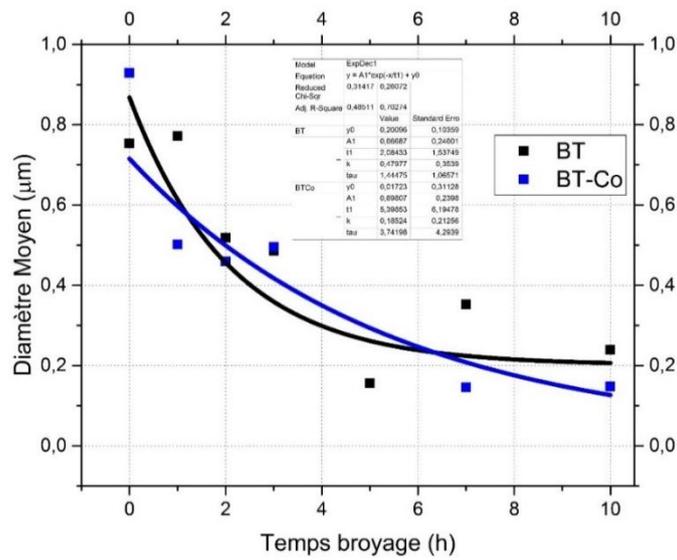


**Figure 3.7.** Granulométries des poudres de BT (a et b) et BTCo (c et d) après broyage post synthèse, présentées en répartition en nombre et pourcentage passant.

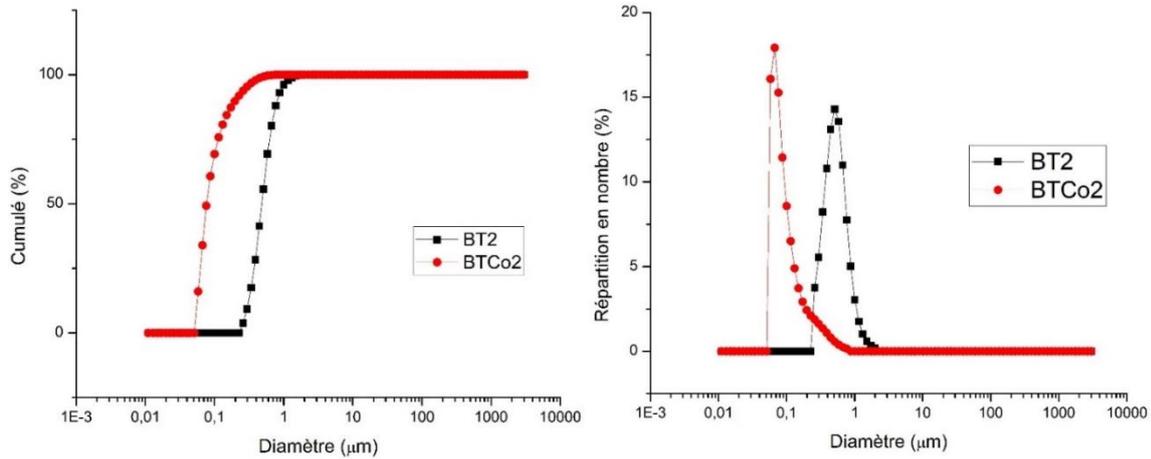
L'évolution de la taille moyenne de particule en fonction du temps de broyage est représentée figure 3.8. Cette figure met bien en évidence que le diamètre moyen des poudres, que ce soit BT ou BTCo, diminue de manière importante entre 0 et 5 h de broyage. Cette tendance à diminuer se poursuit au-delà de 5h, mais avec une pente moins prononcée. Nous avons donc retenu pour la synthèse des poudres utilisées en TGG un temps de broyage post-synthèse de 5h.

Pour vérifier que le résultat soit reproductible, un deuxième lot de poudres a été préparé et broyé en continu pendant 5 heures. La figure 3.9 représente la distribution granulométrique des poudres ainsi obtenues.

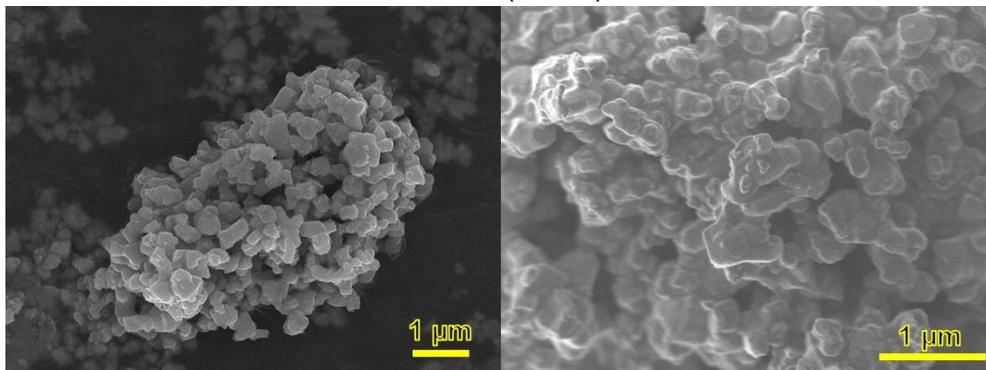
Après un broyage de 5h, BT présente une taille moyenne de 500nm et BTCo de 110nm. Ces distributions, uniformes et inférieures au micron, sont conformes à celles souhaitées pour le procédé TGG. Ces résultats sont confirmés par les images MEB des poudres (figure 3.10). Les deux poudres présentent bien une taille moyenne de particules conforme à celle observée par granulométrie. Elles permettent également de mettre en évidence une agglomération plus importante pour BTCo que pour BT.



**Figure 3.8.** Evolution du diamètre moyen des poudres de BT et BTCo en fonction du temps de broyage post synthèse.

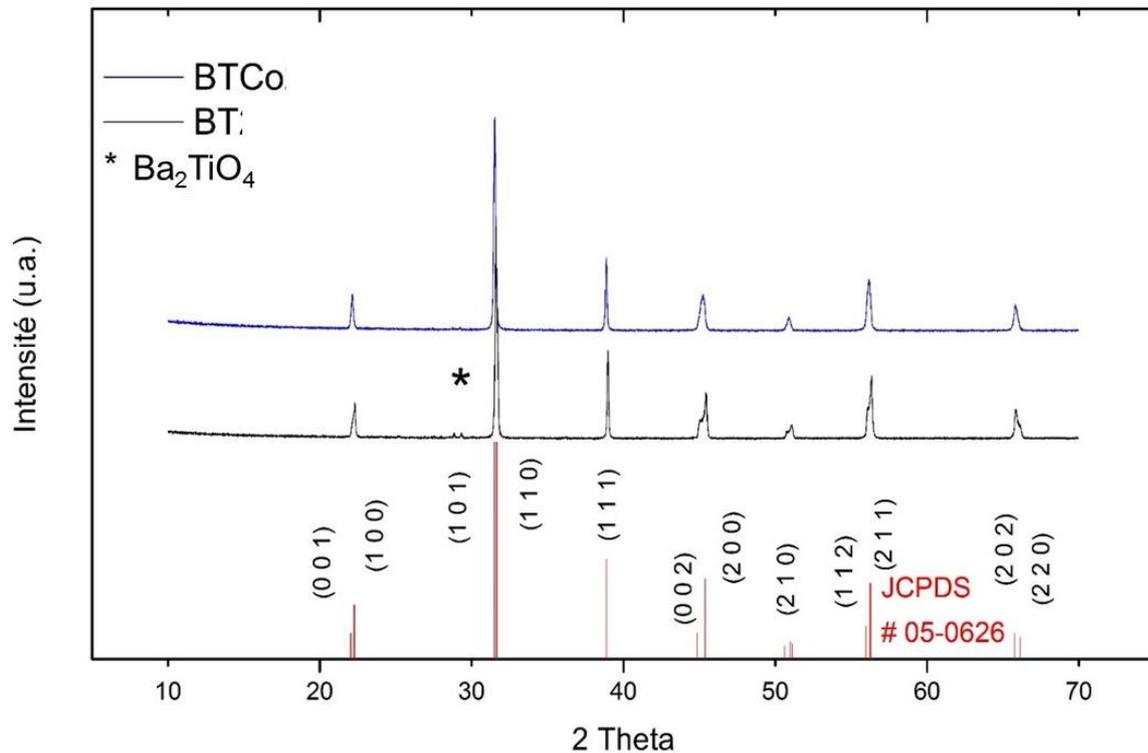


**Figure 3.9.** Granulométries des poudres de BT et BTCo après un broyage post synthèse de 5h, présentées en pourcentages cumulés (gauche) et distribution en nombre (droite).



**Figure 3.10.** Images MEB des poudres de BT (gauche) et BTCo (droite) après un broyage post synthèse de 5h.

Les diffractogrammes des poudres du deuxième lot après un broyage de 5h sont représentés figure 3.11. Ils confirment la formation de la phase pérovskite souhaitée, avec une très faible quantité de phase secondaire  $Ba_2TiO_4$ . Le broyage post synthèse ne contamine donc pas les poudres après calcination.



**Figure 3.11.** Diffractogramme des poudres de BT et BTCo après broyage post synthèse pendant 5h.

### III.3. Synthèse des germes de $BaTiO_3$

La synthèse des germes de  $BaTiO_3$  sous forme de plaquettes comprend deux étapes. La première consiste à synthétiser un précurseur cristallisant sous forme de plaquettes, dans notre cas  $Bi_4Ti_3O_{12}$  (BIT). La seconde étape correspond à l'obtention des germes souhaités, à partir de ces plaquettes. Cette étape correspond à une réaction topotactique qui préserve la morphologie des plaquettes initiales et correspond à une transformation de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  en  $BaTiO_3$ .

Les deux réactions ont lieu en sels fondus, ce qui permet d'obtenir les oxydes en milieu liquide à une température inférieure à leurs points de fusion. Dans cette thèse, nous avons utilisé comme sels un mélange équimolaire de NaCl et KCl. En effet, le diagramme de phases du système NaCl - KCl (Figure 3.12) présente un eutectique à  $657^\circ C$  pour une composition proche de 50%. On obtient donc un liquide à une température relativement basse. Ce liquide sert de solvant et permet le transport des ions constitutifs des composés désirés. Le protocole utilisé pour la synthèse des plaquettes de  $BaTiO_3$  est schématisé figure 3.13.

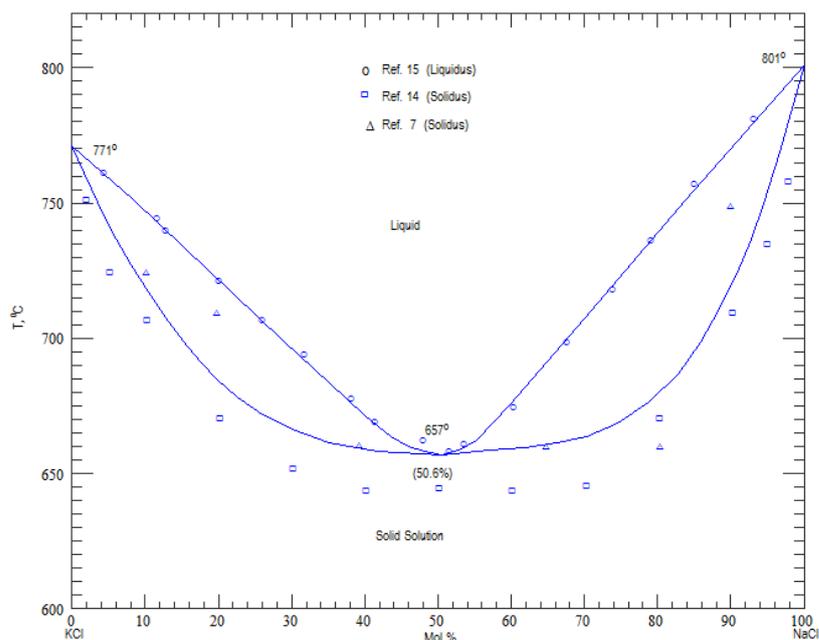


Figure 3.12. Diagramme de phases du système NaCl-KCl [3-4].

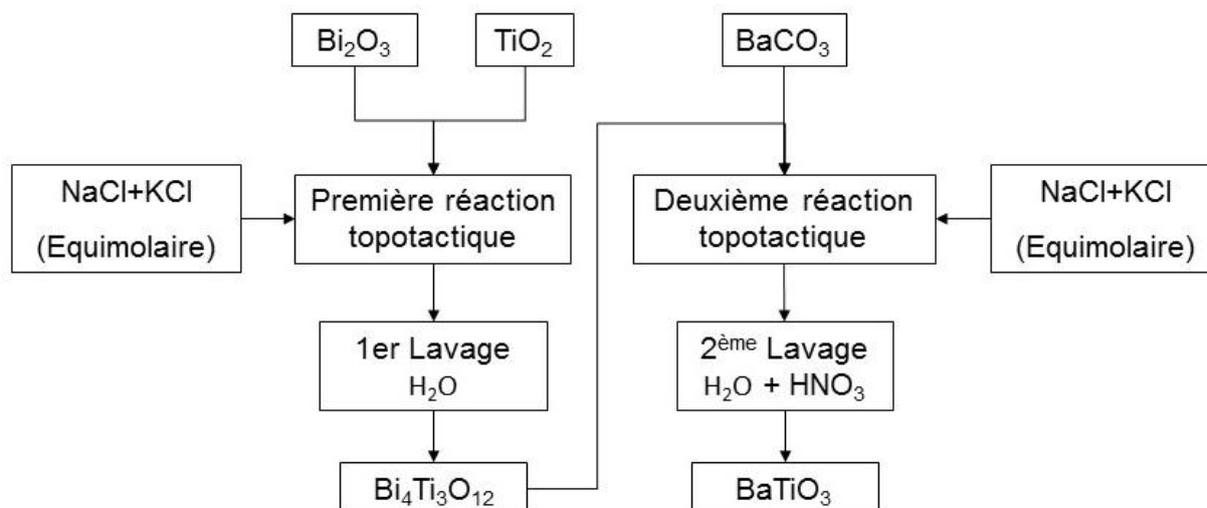
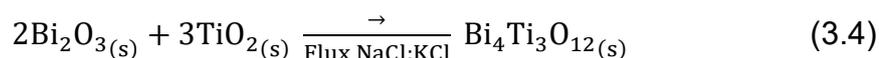


Figure 3.13. Protocole de synthèse des germes de BaTiO<sub>3</sub>.

### III.3.1. Première Réaction topotactique.

L'obtention des plaquettes de BIT, précurseur des plaquettes de BaTiO<sub>3</sub>, est décrite par la réaction chimique suivante :



Les réactifs utilisés sont Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar 99%), TiO<sub>2</sub> (Alfa Aesar 99,6%), NaCl (Labosi 99%) et KCl (Acros Organics 99+%). Après pesée dans les quantités souhaitées, les réactifs sont mélangés dans l'éthanol, au moyen d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 5/4), à 120 tr/min pendant une heure. Le mélange final est ensuite séché à l'étuve (100 °C) pendant 12h. Enfin, les précurseurs sont mis à

réagir dans un creuset d'alumine pendant 5h à une température adéquate (cf. ci-dessous), avec une vitesse de montée et de descente de 200°C/h.

A l'issue de cette réaction, le mélange de sels solidifié est dissous dans l'eau pure (eau osmosée). Cette dissolution a lieu sur plaque chauffante à 70°C pendant environ 2h, ce qui permet de mettre les plaquettes en suspension dans l'eau par dissolution du sel. Le produit de la réaction est ensuite récupéré par filtration sur verre fritté (SCHOTT Duran, Porosité 3) avec tirage sous vide. Des lavages à l'eau successifs permettent d'éliminer les sels restants. Un test au nitrate d'argent effectué sur l'eau de rinçage permet de confirmer l'absence de chlorures résiduels. Enfin, le produit final est séché en étuve à 100°C pendant 12h.

Trois paramètres ont été étudiés pour cette étape de la synthèse :

- L'influence d'un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  par rapport aux proportions stœchiométriques pour favoriser la réaction vers les produits de l'équation chimique 3.4,
- Le rapport massique entre sels et oxydes lors de la réaction 3.4,
- La température de synthèse.

Pour avoir un point de référence, les paramètres de démarrage sont une température de synthèse de 1080°C, un rapport massique sel : oxydes de 1 : 2 et un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 0% (proportions stœchiométriques de la réaction 3.4).

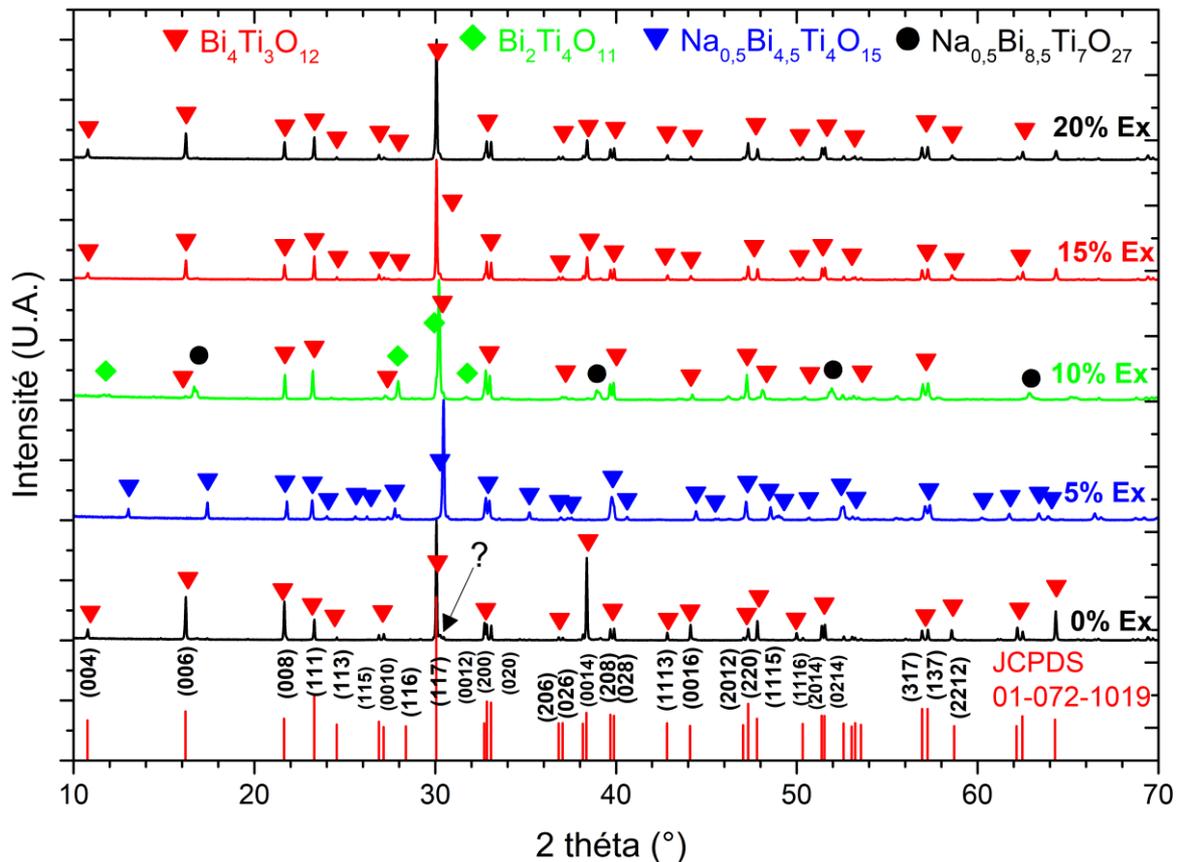
### III.3.1.1. Effet de la stœchiométrie en $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet d'un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sur la réaction 3.4. Cette étude a été menée pour plusieurs raisons :

- D'une part, le diagramme binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  comprend plusieurs composés définis. Outre  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , les composés  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_8\text{TiO}_{14}$  et  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  ont également été rapportés [5-7]. Même pour les proportions stœchiométriques de la réaction 3.4, il est donc possible de supposer la formation possible d'autres composés que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .
- D'autre part, un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est susceptible de déplacer la réaction 3.4 vers la droite si celle-ci correspond à un équilibre chimique.
- Enfin, l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fondant à 840°C, il est donc à l'état liquide aux températures utilisées. Agissant à la fois comme réactif et comme flux, il est susceptible d'influencer les réactions de formation des différents composés du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .

Des d'excès en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 0, 5, 10, 15 et 20% molaires ont été utilisés (notés X% Ex). A l'issue de la synthèse et après dissolution du sel et rinçage à l'eau, les poudres sont lavées à l'acide nitrique concentré (6 mol.l<sup>-1</sup>) afin d'éliminer l'oxyde de bismuth restant par dissolution, sous forme d'ions  $\text{Bi}^{3+}$  ou  $\text{BiO}^+$ .

La figure 3.14 montre les diffractogrammes des échantillons de BIT ainsi synthétisés. On peut constater que la synthèse dans les conditions stœchiométriques (0% Ex) conduit bien à la phase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  souhaitée. La présence d'une déformation du pic principal de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (très petits pics autour du pic principal situé à  $30^\circ$ , visibles lors d'un zoom et marqués par une flèche sur la figure 3.14) amène à penser que des plaquettes d'autre(s) phase(s) que BIT sont également formées en très faibles quantités dans ces conditions ( $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ?).



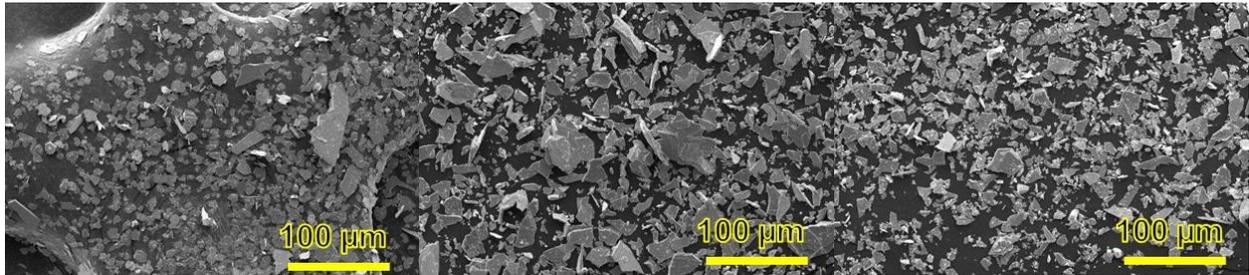
**Figure 3.14.** DRX des plaquettes de BIT synthétisées en fonction de l'excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  utilisé.

Un excès de 5% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (5% Ex) entraîne par contre la synthèse de la phase  $\text{Na}_{0,5}\text{BiTi}_{4,5}\text{O}_{15}$ . Ce composé est également de type phases d'Aurivillius. Il se forme par réaction entre les oxydes précurseurs et l'ion sodium provenant du sel utilisé comme solvant.

Un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  un peu plus important (10% Ex) conduit à un mélange de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  et d'une autre phase mal identifiée, probablement attribuable à  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  (fiche PDF 00-032-1044), dont la structure n'est pas déterminée avec certitude. Enfin, les excès les plus importants (15% Ex et 20% Ex) amènent à nouveau à la seule phase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  souhaitée.

Dans tous les cas, on observe une exaltation des pic de type (00l) par rapport aux intensités de la fiche JCPDS. Ceci correspond bien à une orientation préférentielle de type (00l), due à la morphologie en plaquettes des grains de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  formés.

Les images MEB (figure 3.15) montrent également une différence en taille des plaquettes en fonction de la quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  utilisée. Les plaquettes obtenues pour 5% d'excès sont de plus grande taille, avec beaucoup de plaquettes d'une taille proche de 100 microns. Si l'on compare ce résultat avec la DRX, on peut déduire que les plaquettes avec une dimension plus importante correspondent probablement à la phase d'Aurivillius secondaire  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Toutes les autres compositions conduisent à des tailles de plaquettes de l'ordre de la dizaine de microns, soit une taille appropriée pour le procédé TGG.



**Figure 3.15.** MEB des plaquettes de BIT synthétisées en fonction de l'excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  : 0% (gauche), 5% (centre) et 10% (droite) excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

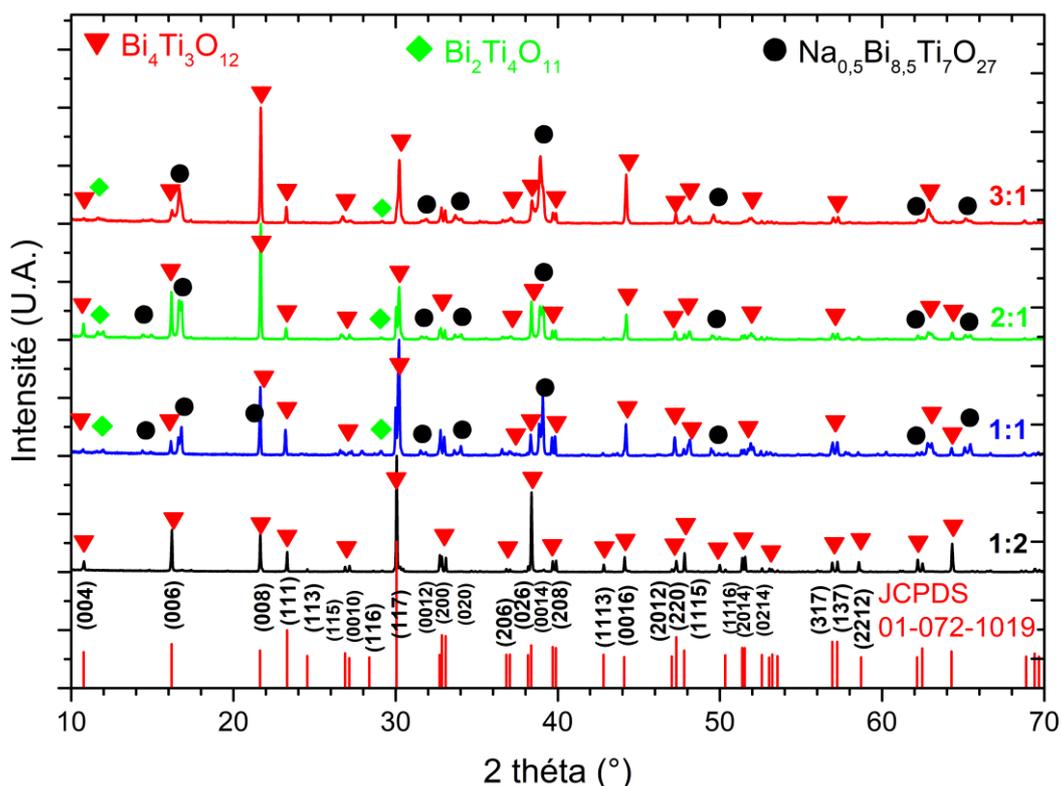
En conclusion, un petit excès d'oxyde de bismuth conduit donc à des réactions parasites, donnant lieu à la formation de phases secondaires non désirées. Pour la suite de ce travail, nous retiendrons donc un excès de 15% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui conduit à des plaquettes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sans phases secondaires.

### III.3.1.2. Effet de la proportion sel : oxyde

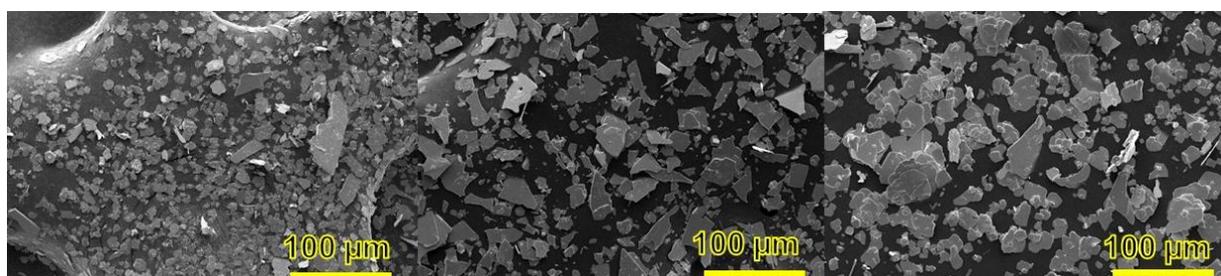
Dans cette partie, différents rapports massiques sel : oxyde ont été utilisés (notés S:O). En effet, modifier ce rapport revient à changer la concentration en oxyde dans le mélange de sels fondus servant de solvant. Cette modification est donc susceptible de modifier les réactions de formation des différents oxydes du binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .

Les résultats de DRX (fig. 3.16) supportent les affirmations décrites dans la section antérieure. Quand le rapport massique sels sur oxydes augmente, des réactions parasites apparaissent. Celles-ci conduisent à la formation du composé  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  et d'une autre phase, attribuable à  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{8,5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  (fiche PDF 00-032-1044).

Les micrographies MEB (fig. 3.17) montrent la formation de plaquettes de taille supérieure à  $10 \mu\text{m}$ , sans qu'il soit possible d'attribuer certaines d'entre elles à  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ou aux autres phases formées. Pour la suite de cette étude, nous retiendrons donc un rapport sel : oxyde de 1:2. C'est en effet celui qui conduit à l'absence de phases secondaires.



**Figure 3.16.** DRX des plaquettes de BIT synthétisées en fonction des différentes proportions sel : oxyde (S:O) utilisées

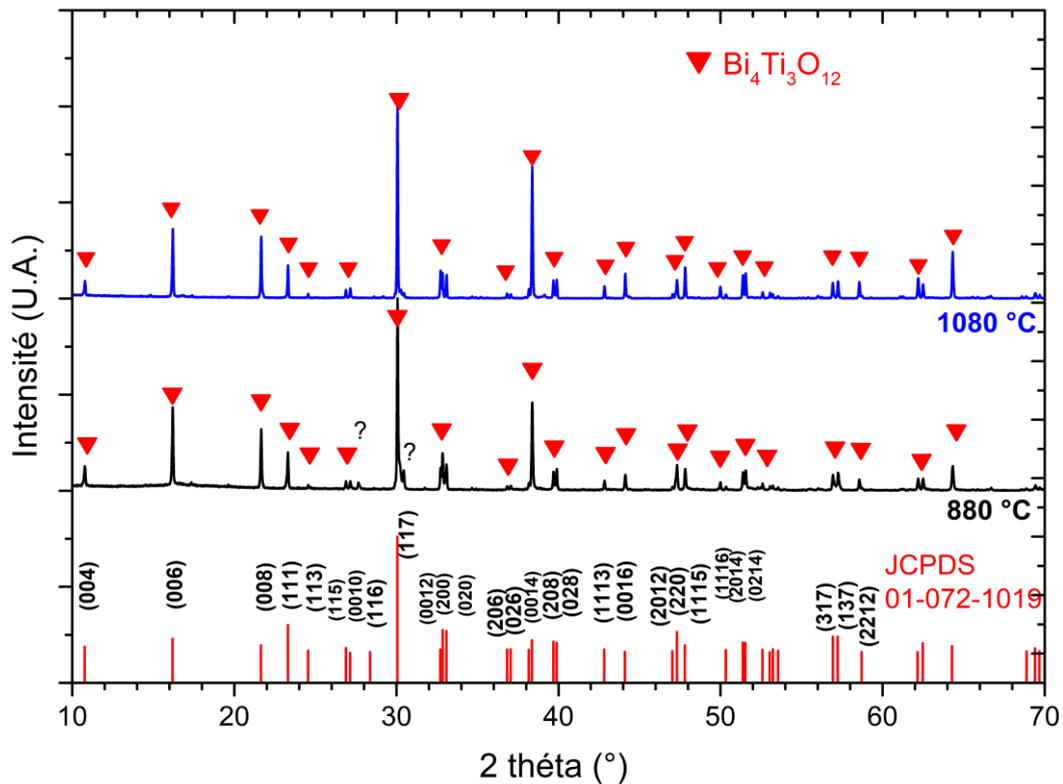


**Figure 3.17.** Images MEB des plaquettes de BIT synthétisées avec un rapport massique S:O de 1:2 (gauche), 1:1 (centre) et 2 :1 (droite)

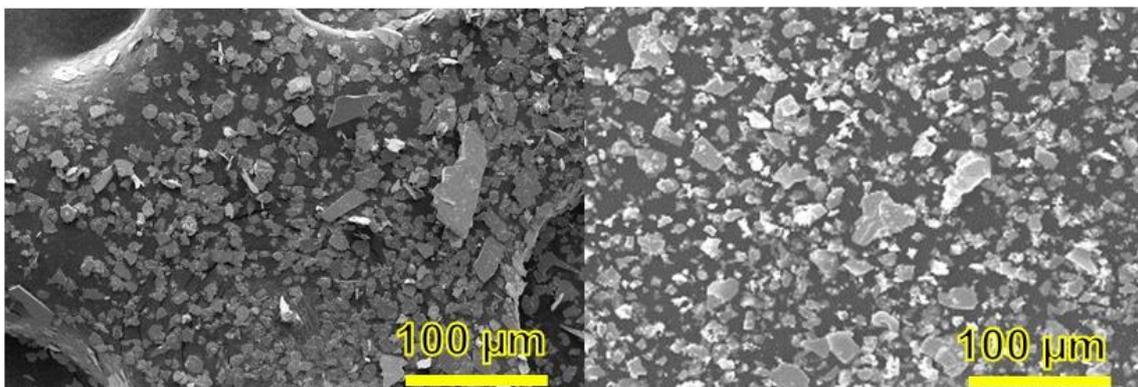
### III.3.1.3. Effet de la température.

Afin de tester l'influence de la température de synthèse, deux valeurs ont été utilisées : 1080°C comme précédemment et 880°C. Ces échantillons ont été synthétisés avec des conditions stœchiométriques en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (cf. III.3.1.1) et un rapport sel : oxydes de 1 : 2 (cf. III.3.1.2.). Un essai réalisé à plus haute température (1180°C) a conduit à la fusion du mélange et à l'imprégnation du creuset. Le résultat correspondant n'est donc pas présenté ici. Étudiée par DRX, la réduction de la température de synthèse apparaît comme n'ayant pas d'effet significatif sur la production du BIT (Fig. 3.18). On peut cependant noter la présence d'une phase secondaire en très petite quantité (pics à 27,5 et 30,5°) pour 880°C, ce qui conduit à conserver une température de synthèse de 1080°C.

Les images MEB (fig. 3.19) montrent que la taille de plaquettes semble ne pas changer quand la température de synthèse est diminuée.



**Figure 3.18.** DRX des plaquettes de BIT synthétisées à différentes températures.



**Figure 3.19.** MEB des plaquettes de BIT synthétisées à 1080°C (gauche) et 880°C (droite)

### III.3.1.4. Conclusion

A partir des résultats des paragraphes précédents, nous retiendrons pour les synthèses les paramètres suivants:

- Un excès de 15% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15% Ex),
- Un rapport sel: oxyde 1:2,

- Une température de synthèse de 1080°C.

### III.3.2. Deuxième réaction topotactique.

Après la première étape, les plaquettes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sont converties en  $\text{BaTiO}_3$  selon une deuxième réaction, de type transformation topotactique, réalisée en sels fondus (NaCl-KCl) :



Pour l'obtention des plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$ , les précurseurs sont mélangés dans des proportions molaires  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{BaCO}_3$  de 1 :10, soit un excès de  $\text{BaCO}_3$ . Ces composés sont ensuite mélangés avec NaCl et KCl (NaCl : KCl = 1 :1 molaire), dans des proportions sel : oxydes de 1 : 2. Le processus de mélange utilisé est le même que celui présenté section III.3.1.

Un lot de germes de BT synthétisés à partir des plaquettes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  obtenues avec 0% excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a également été préparé, que nous appellerons « germes de référence ». Les germes synthétisés à partir des paramètres retenus dans la section III.3.1.3. (15% d'excès en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) seront appelés « germes optimisés ».

Après synthèse, le mélange de sels est éliminé par lavage à l'eau à 70°C avec la même méthode que dans la section précédente, puis avec une solution de  $\text{HNO}_3$  6M à température ambiante (dissolution de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) et enfin rincé à l'eau osmosée. Le processus de lavage est répété 10 fois. Là encore, l'absence de chlorures dans l'eau de lavage est mise en évidence par un test au nitrate d'argent. Enfin, les produits restants sont séchés pendant 12h à 100°C.

La figure 3.20 montre les diffractogrammes des germes de  $\text{BaTiO}_3$  obtenus. On peut tout d'abord constater que le titanate de baryum est bien formé. L'importante augmentation des pics (h00) et (00l) par rapport aux intensités de la fiche JCPDS met en évidence une orientation préférentielle de type (h00) / (00l). Cette orientation est associée à la morphologie en plaquettes des grains de  $\text{BaTiO}_3$  ainsi formés, ce qui est conforme au résultat souhaité.

En termes de pureté, une quantité importante de phases secondaires est détectée dans la synthèse de référence. Celles-ci sont apparemment plutôt amorphes, leur signature apparaissant sous forme de « bosses » de diffusion plutôt que comme des pics de diffraction. Dans la synthèse optimisée, on peut constater la présence d'une faible quantité de phase secondaire (petit pic à 29°) qui pourrait être  $\text{Bi}_3\text{ClO}_4$ . Il faudra donc tester comment ces impuretés vont affecter la texturation, et les propriétés des produits finaux.

La microscopie électronique à balayage confirme que les germes obtenus sont bien anisotropes (fig. 3.21), avec une taille apparente de 1 à 20 microns environ. Cette taille apparaît comme suffisante pour le procédé TGG. On peut donc conclure que les paramètres du procès « optimisé » conduisent bien au résultat souhaité.

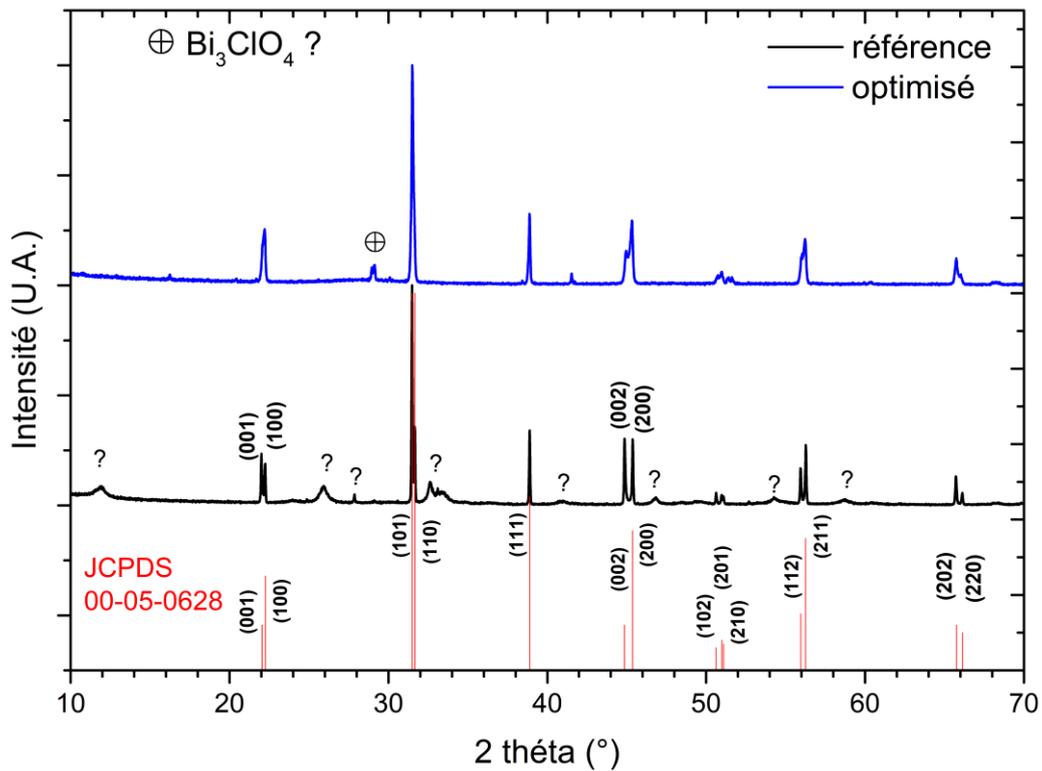


Figure 3.20. DRX des germes de BaTiO<sub>3</sub> optimisés et de référence.

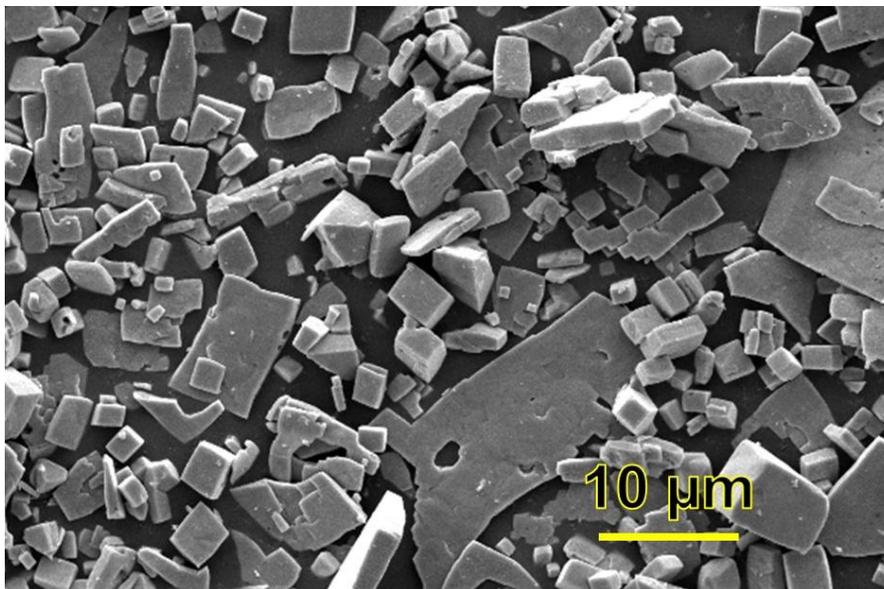


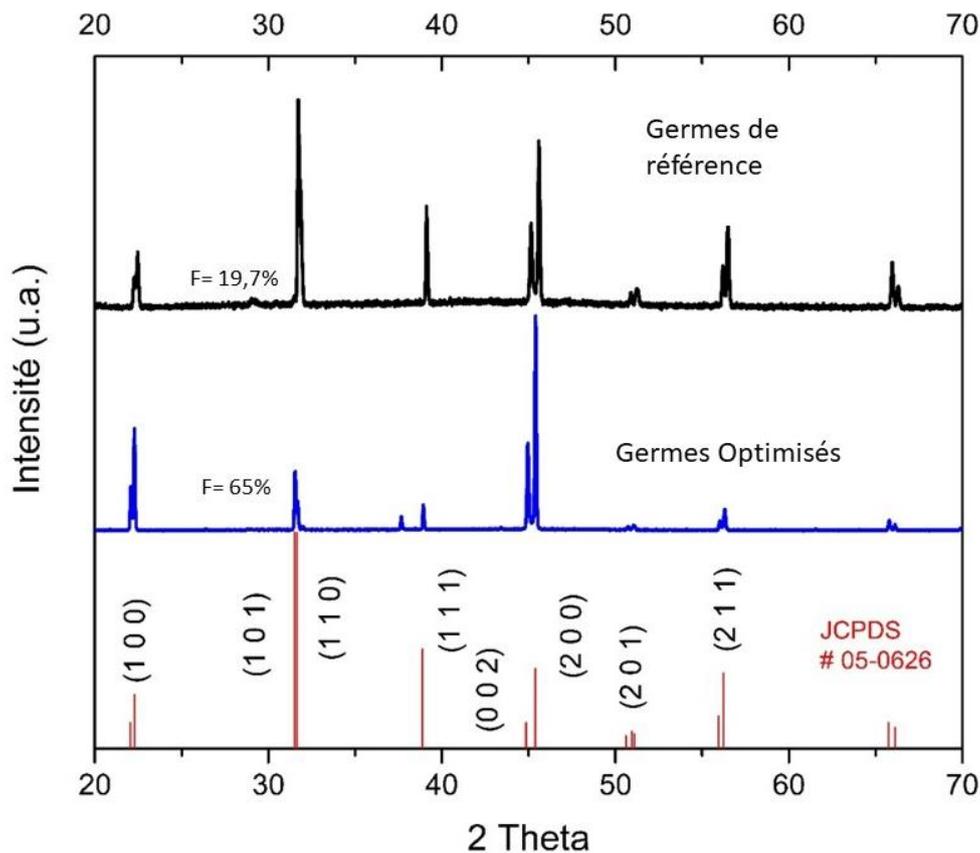
Figure 3.21. Image MEB des germes de BaTiO<sub>3</sub>.

### III.3.3. Effet des germes sur la texturation du BTCoLi

La présence d'impuretés dans les germes peut être une variable pouvant donner des inconsistances dans les propriétés des céramiques frittées [8], raison qui donne une motivation à l'étude de la synthèse du BIT faite dans la section II.3.1. La figure 3.22. montre l'impact de la composition des germes dans la texturation du

BTCoLi,  $(\text{BaTi}_{0,9925}\text{Co}_{0,0075}\text{O}_{(3-\delta)})_{(s)}$  avec 1% mol de lithium). Dans les deux cas, 10% en masse de germes a été utilisé dans la préparation de la barbotine.

L'impact des impuretés est évident dans ce matériau. Les germes les plus purs (germes optimisés) conduisent à une meilleure texturation que les germes de référence. Par ailleurs, la céramique texturée obtenue avec les germes de référence présente une courbure importante de la ligne de base, probablement associée à la présence d'une phase amorphe. Cette différence indique que la présence d'impuretés peut éventuellement conduire à un problème de reproductibilité des céramiques finales. Le chapitre IV sera donc consacré à l'étude de propriétés des pièces finales obtenues avec les germes optimisés, dont les résultats sont reproductibles.



**Figure 3.22.** Effet des germes optimisés et non optimisés sur la texturation de BTCoLi (frittage à 1250°C pendant 24h)

### III.4. Conclusion

Ce chapitre était dédié à l'étude de la synthèse des poudres et des germes qui seront utilisés pour obtenir les matériaux finaux texturés.

Nous avons tout d'abord étudié la synthèse des poudres qui composent la matrice de la barbotine utilisée ultérieurement pour la texturation des céramiques. La méthode proposée, que ce soit pour une poudre non dopée ou pour une poudre dopée

au cobalt, conduit bien à  $\text{BaTiO}_3$ , avec une quantité négligeable de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , et une taille de particule convenable pour le coulage en bande.

Ensuite la synthèse de germes a été étudiée, en portant une attention particulière à une des étapes de leur synthèse : l'obtention de plaquettes de BIT. Enfin, comme l'a montré la comparaison des céramiques obtenues avec des germes optimisés et non optimisés, l'étude des paramètres de synthèse nous a permis d'obtenir les meilleurs paramètres possibles pour fabriquer les plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$  nécessaires à la texturation des céramiques :

- Une température de synthèse de  $1080^\circ\text{C}$ ,
- Un rapport massique sels : oxydes de 1 : 2,
- Un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 15% molaire.

Le chapitre IV sera dédié à l'étude des propriétés des céramiques élaborées avec ces poudres et ces germes.

## Bibliographie

- [1] A. Beauger, J. C. Mutin, et J. C. Niepce, « Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>. Part 2 Study of solid-solid reaction interfaces », *J. Mat. Sci.*, n° 18, p. 8, 1983.
- [2] ACerS – NIST Phase equilibria diagrams. Diagramme N° 00213, D. E. Rase et R. Roy, « Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub> », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 38, n° 3, p. 102-113, juin 2006.
- [3] ACerS – NIST Phase equilibria diagrams. Diagramme N° 07256.
- [4] J. Sangster et A. D. Pelton, « Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of the 70 Binary Alkali Halide Systems Having Common Ions », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 16, n° 3, p. 509-561, juill. 1987.
- [5] ACerS – NIST Phase equilibria diagrams. Diagramme N° EC151, E. M. Levin et R. S. Roth, « Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, vol. 68A, n° 2, p. 197-206, march-april 1964.
- [6] ACerS – NIST Phase equilibria diagrams. Diagramme N° EC152, E. I. Speranskaya, I. S. Rez, L. V. Kozlova, V. M. Skorikov, V. I. Slavov, », *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, vol. 2, n° 1, p. 232-235, 1965.
- [7] ACerS – NIST Phase equilibria diagrams. Diagramme N° EC154, Y. Masuda, H. Masumoto, A. Baba, T. Goto, et T. Hirai, « Crystal Growth, Dielectric and Polarization Reversal Properties of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Single Crystal », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, n° 9S, p. 3108, 1992.
- [8] S. Su, R. Zuo, D. Lv, et J. Fu, « Synthesis and characterization of (001) oriented BaTiO<sub>3</sub> platelets through a topochemical conversion », *Powder Technology*, vol. 217, p. 11-15, févr. 2012.

## Chapitre IV. Frittage des céramiques

---

### IV.1. Introduction.

Ce chapitre est destiné à présenter les résultats obtenus pour les céramiques élaborées à partir du procédé décrit au chapitre III.

Après une courte introduction, nous présenterons dans un premier temps les résultats associés à une céramique de  $\text{BaTiO}_3$  non dopé, mise en forme par coulage en bandes et ne comprenant ni germes, ni ajouts de frittage. Celle-ci servira par la suite de référence et de point de comparaison. Elle constitue donc logiquement un point de départ, avant de modifier le matériau par sa composition chimique (dopage, ajout de frittage) ou sa texturation.

Dans un deuxième temps, l'effet des germes sera exploré pour  $\text{BaTiO}_3$  « pur ». Là encore, nous n'utiliserons ni dopant ni ajout de frittage. L'impact de la présence de germes et de leur orientation par le procédé TGG sera ainsi mis en évidence.

Dans une troisième partie, nous étudierons l'effet d'un dopage au cobalt et de l'utilisation du lithium comme ajout de frittage, ceci sans texturation (BTCoLi). En effet, étudier simultanément l'effet du dopage, d'un ajout de frittage et de la texturation semblerait logique. Cependant, la température de frittage peut être modifiée par l'ajout de dopants et d'additifs d'aide au frittage. Il est donc possible d'avoir des effets combinés dus respectivement à la texturation et au dopage. Il est donc préférable d'étudier le frittage du matériau dopé sans germes, donc en découplant les effets du dopage et de la texturation. Cette étude nous permettra également d'obtenir une température de frittage servant de valeur de départ pour les échantillons de type BTCoLi texturés.

Logiquement, nous présenterons ensuite les résultats obtenus pour des céramiques de type BTCoLi texturées par le procédé TGG. Des germes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (plaquettes) étant synthétisés comme intermédiaire réactionnel dans la préparation des germes de  $\text{BaTiO}_3$  (cf. chapitre III), il était tentant d'essayer de les utiliser dans la texturation de  $\text{BaTiO}_3$  par le procédé TGG. Deux types de germes seront donc utilisés dans cette partie : des plaquettes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  d'une part, des plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$  d'autre part.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une synthèse des résultats obtenus et une conclusion.

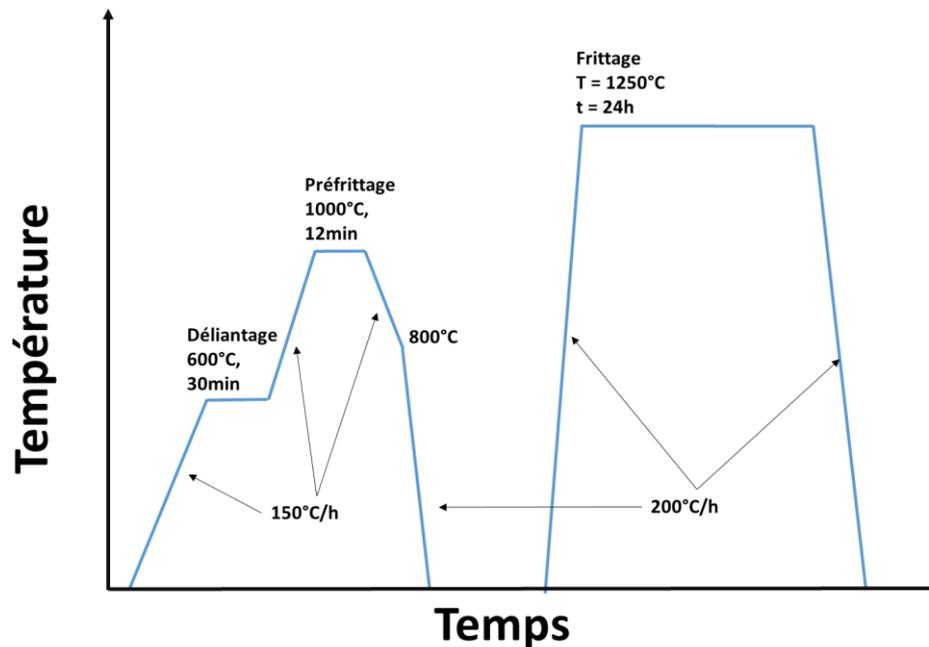
### IV.2. $\text{BaTiO}_3$ (BT)

Comme nous l'avons exposé dans l'introduction, il nous a semblé indispensable d'utiliser comme référence des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  « pur », obtenues par coulage en bande et utilisant les poudres élaborées au laboratoire selon les paramètres exposés au chapitre III.

Ces poudres présentent, après 5h de broyage par attrition, un diamètre moyen de l'ordre de 500 nm. Si l'on prend en compte ce diamètre moyen, le titanate de baryum

est un matériau qui peut attendre un taux de densification de 98% pour une température de frittage de 1250°C [1].

Après préparation d'une barbotine utilisant cette poudre et selon les paramètres présentés au chapitre II, une bande a donc été coulée. Cette bande a ensuite été frittée à 1250°C pendant 24h, selon le cycle thermique de figure 4.1



**Figure 4.1.** Cycle de frittage utilisé pour BT.

La présence d'un palier de préfrittage est une conséquence de la tendance des échantillons à se déformer lors d'un frittage en une seule étape (incluant un déliantage). Les échantillons ainsi obtenus sont alors gondolés, effet que nous avons appelé « effet chips ». Nous avons pu montrer, en particulier pour des céramiques minces, obtenues directement à partir de la bande séchée et donc sans empilement, qu'un cycle de préfrittage incluant un court palier à  $1000^{\circ}\text{C}$  permettait de supprimer ces déformations (fig. 4.2).

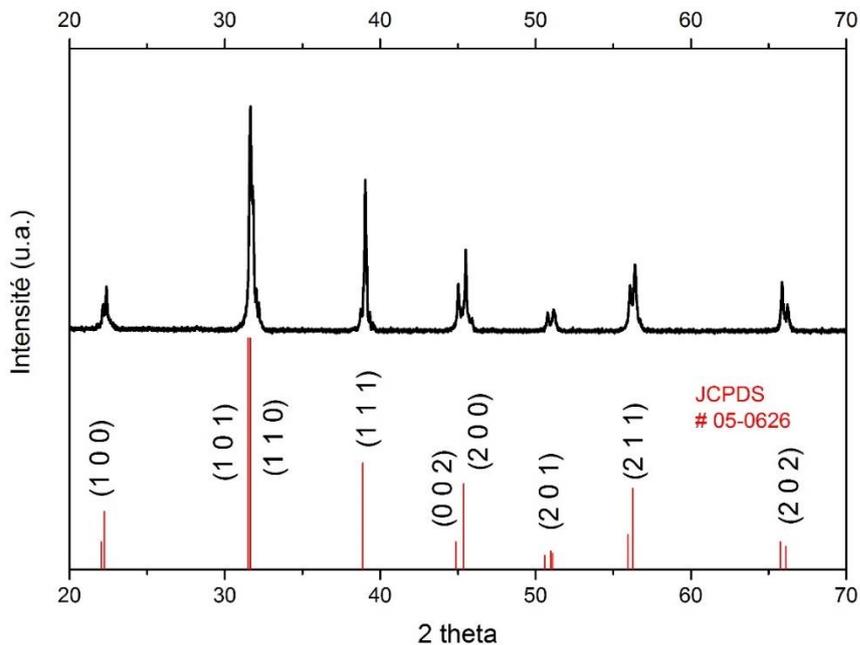
Les résultats présentés ci-dessous seront donc ceux obtenus pour un traitement thermique utilisant une étape préalable de préfrittage, selon le cycle de la figure 4.1.



**Figure 4.2.** Echantillons de bandes minces de B<sub>T</sub>Co sans préfrittage présentant l'effet « chips » (gauche), de BT frittées avec un cycle incluant un préfrittage et non déformées (droite)

#### IV.2.1. DRX

La figure 4.3 présente le diffractogramme pour BT obtenu selon le cycle thermique de la figure 4.1. Le procédé utilisé conduit bien à un matériau sans phases secondaires. Comme nous l'avons exposé au chapitre III, la phase secondaire Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, qui était observée dans les poudres après synthèse, a totalement disparu. On peut également noter la très bonne conformité avec la fiche JCPDS de référence et donc l'obtention de BaTiO<sub>3</sub> tétragonal. Par ailleurs, l'intensité des pics de diffraction observés est conforme à la fiche JCPDS, ce qui démontre bien l'absence de texturation.



**Figure 4.3.** DRX pour BT fritté à 1250°C pendant 24h.

## IV.2.2. Images MEB

Les images de la surface des échantillons de BaTiO<sub>3</sub> sont présentées figure 4.4 (densité mesurée au pycnomètre = 98%). Les images montrent une céramique classique, avec une croissance excessive de grains. On peut noter la présence de deux populations de taille de grains : de gros grains, autour de 100 μm, et des plus petits grains d'environ 5 μm.

Par ailleurs, l'image MEB de la section transverse (fracture) de BT (Fig. 4.5) montre une microstructure commune pour une céramique correctement frittée, sans beaucoup de porosité et avec une morphologie de grains classique.

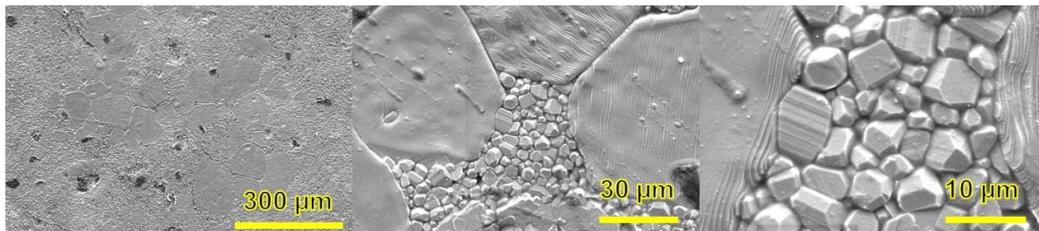


Figure 4.4. Images MEB de la surface de BT fritté à 1250°C pendant 24h.

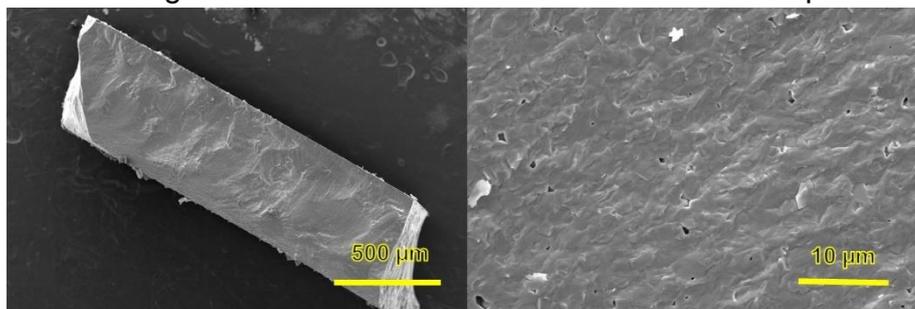


Figure 4.5. Images MEB de la section transverse de BT fritté à 1250°C pendant 24h (fracture).

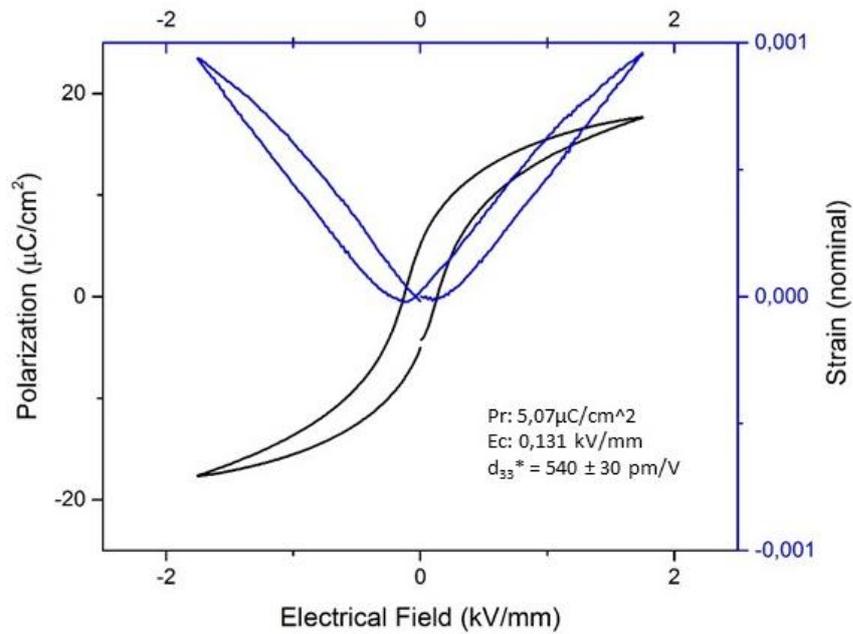
## IV.2.3. Propriétés électriques.

La figure 4.6 présente le cycle ferroélectrique obtenu pour des pastilles de 1cm de diamètre et de 1mm d'épaisseur avant polarisation. On peut extraire de ces mesures les valeurs suivantes :

- le champ coercitif est assez faible,  $E_c = 0,13$  kV/mm, ce qui correspond à un matériau de type ferroélectrique doux,
- La polarisation spontanée est égale à  $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,
- La valeur du coefficient piézoélectrique en effet inverse est  $d_{33}^* = 540$  pm/V.

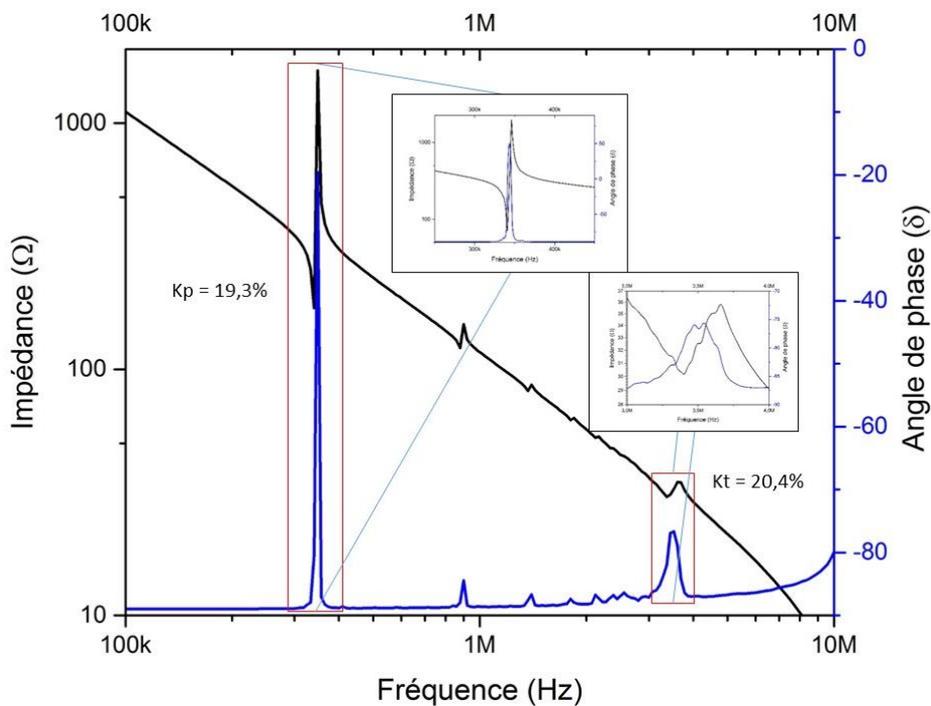
On peut noter que les valeurs obtenues sont de l'ordre de grandeur de celles rapportées pour BaTiO<sub>3</sub> dans la littérature :  $P_r \approx 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  [2],  $E_c \approx 0,1$  kV/mm pour une taille de grains de supérieure à 20μm [2], [3],  $d_{33}^* \approx 400-500$  pm/V [4]

Par ailleurs, après polarisation, ce matériau donne un  $d_{33} = 76,2$  pC/N, soit une valeur plus faible que celle rapportée dans la littérature :  $d_{33} \approx 180$  pC/N [5], peut-être en raison d'une étape de polarisation non optimisée ( $P = 2,5 E_c$ ).



**Figure 4.6.** Cycle ferroélectrique et piézoélectrique en effet inverse pour BT fritté à 1250°C 24h.

La courbe d'impédance a également été mesurée (fig. 4.7). Une première résonance est mise en évidence à 343 KHz. Elle correspond au mode radial et permet de déterminer la valeur du coefficient de couplage planaire  $K_p = 19\%$ . La 2<sup>ème</sup> résonance correspondant au mode épaisseur est observable à  $\approx 3,5$  MHz. Elle permet d'obtenir une valeur de  $K_t = 20\%$ .



**Figure 4.7.** Courbe d'impédance pour BT fritté à 1250°C pendant 24h.

#### IV.2.4. Synthèse des résultats pour BaTiO<sub>3</sub>.

Pour le matériau de référence, on peut donc faire une synthèse des résultats obtenus (tableau 4.1). Il faut noter que les conditions de polarisation de ces échantillons n'ont pas été optimisées et que les valeurs des différentes grandeurs physiques mesurées ne le sont donc pas non plus. Les valeurs obtenues nous donnent cependant une référence avec laquelle comparer par la suite les échantillons texturés.

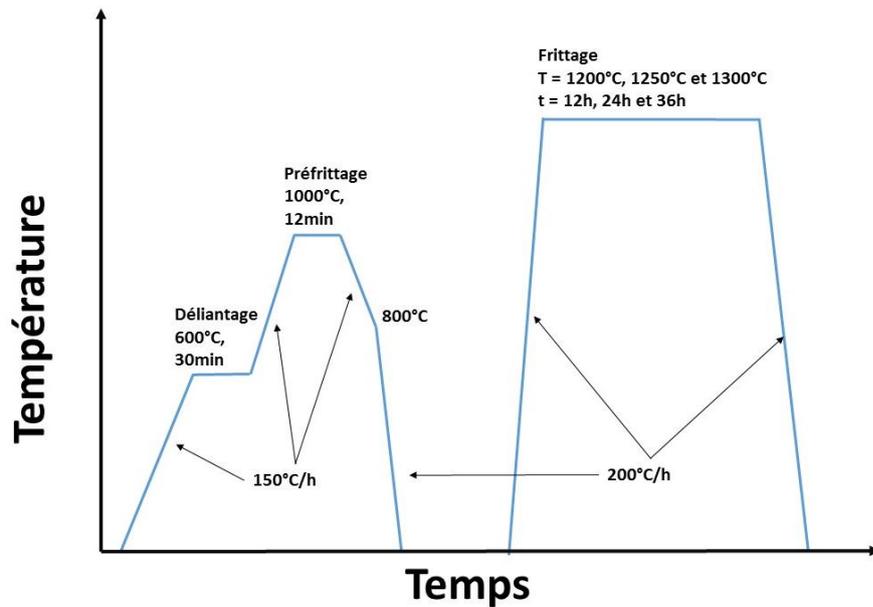
Il faut noter que les données de la littérature peuvent changer en fonction de la technique de mise en forme, de la taille de grains et d'autres variables. Le tableau présenté nous donne cependant un ordre de grandeur pour chaque valeur mesurée.

	Texturation (%)	Densité (%)	Pr (μC/cm <sup>2</sup> )	Ec (KV/mm)	d <sub>33</sub> * (pm/V)	d <sub>33</sub> (pC/N)	Kp (%)	Kt (%)
Expérimental	0	98	5,07	0,131	540	76	19	20
Littérature	0	-	8 [2]	0,1 [2]	400- 850 [4]	180 [5]	20 [4]	50 [6]

**Tableau 4.1.** Propriétés de BT 1250°C 24h non texturé comparées aux données publiées.

#### IV.3. BaTiO<sub>3</sub> + 10% Germes BaTiO<sub>3</sub> (BTG)

Comme nous avons l'avons montré précédemment, le titanate de baryum sans germes et élaboré par coulage en bandes peut atteindre un taux de densification de 98% pour un frittage à 1250°C pendant 24h. Pour commencer notre étude du frittage de la bande avec des germes, nous utiliserons donc ces paramètres comme valeurs de départ. Afin d'explorer l'effet sur le frittage d'une part de la température, d'autre part du temps, nous avons retenu trois températures, soit 1200, 1250 et 1300°C et trois temps de palier, 12h, 24h et 36h. Ces paramètres de frittage sont résumés par la figure 4.8.



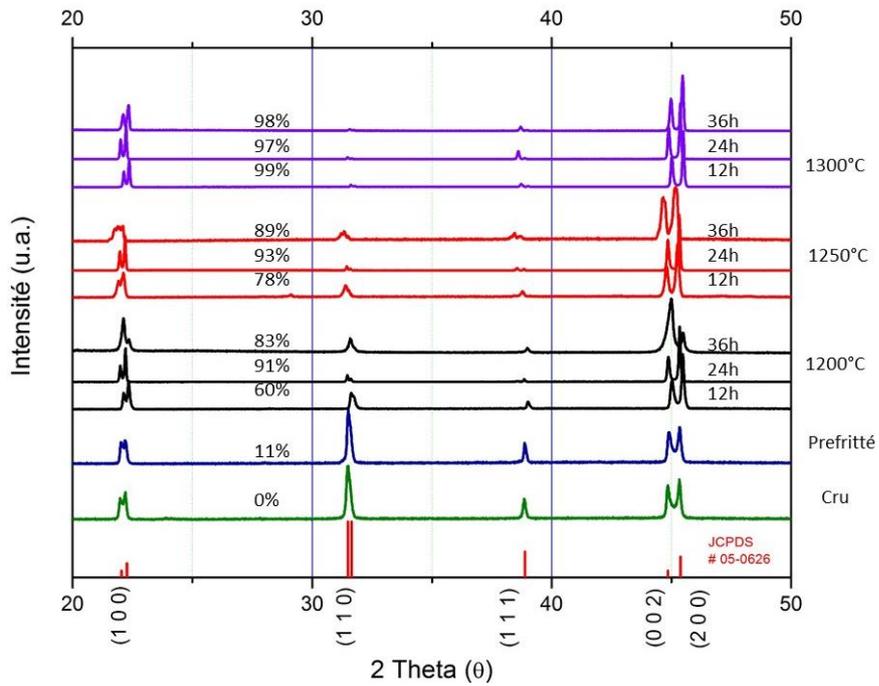
**Fig 4.8.** Cycle de frittage utilisé pour le BTG

### IV.3.1. DRX

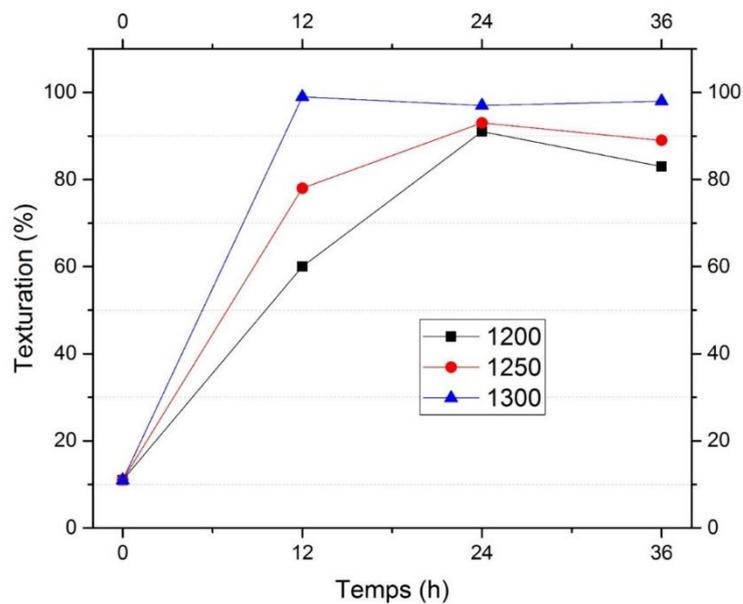
La figure 4.9 présente les diffractogrammes obtenus pour BTG fritté avec les paramètres présentés ci-dessus. Tout d'abord, on peut noter l'obtention de  $\text{BaTiO}_3$  tétragonal et sans phases secondaires, comme le montre la concordance des positions de pics avec celles de la fiche JCPDS de référence.

Par ailleurs, on observe une importante augmentation de l'intensité des pics (h00) et (00l). Après calcul du facteur de Lotgering des plans (h00) et (00l), le degré de texturation obtenu est compris entre 60% et 99%. On peut également noter que, dès le préfrittage, une texturation de plus de 10% est déjà obtenue, bien que le temps de traitement thermique soit relativement court pour cet échantillon (12 mn par rapport à 12h ou plus). Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs calculées du facteur de Lotgering, il faut cependant rester prudent sur la valeur de 11% obtenue. Elle est cependant indicative d'un début de texturation. On peut cependant conclure au vu des résultats obtenus que le procédé utilisé conduit donc bien à des céramiques texturées, avec de forts taux de texturation. On peut en déduire que la gamme de températures et de temps de frittages utilisée est adéquate.

Par ailleurs, il peut être noté que le taux de texturation croît avec le temps et la température de frittage. Il est donc logique d'essayer de trouver une corrélation entre le facteur de Lotgering, le temps et la température de frittage, comme présenté figure 4.10. Cette figure met bien en évidence qu'une augmentation de la température de frittage entraîne une augmentation du taux de texturation. Cependant, pour la température la plus élevée (1300°C), le taux de texturation obtenu est peu sensible à la durée du palier de frittage, puisque le facteur de Lotgering est dans tous les cas supérieurs à 95%, quel que soit le temps utilisé.



**Figure 4.9.** DRX de BTG texturé pour plusieurs températures et temps de frittage.



**Fig 4.10.** Evolution du taux de texturation de BTG en fonction du temps de frittage. (Les céramiques avec un temps de frittage de 0 h n'ont eu qu'un palier de préfrittage)

Matériau	F(h00) + (00l) (%)
Cru	0
Pre-fritté	11
1200°C 12h	60
1200°C 24h	91
1200°C 36h	83
1250°C 12h	87
1250°C 24h	93
1250°C 36h	89
1300°C 12h	99
1300°C 24h	97
1300°C 36h	98

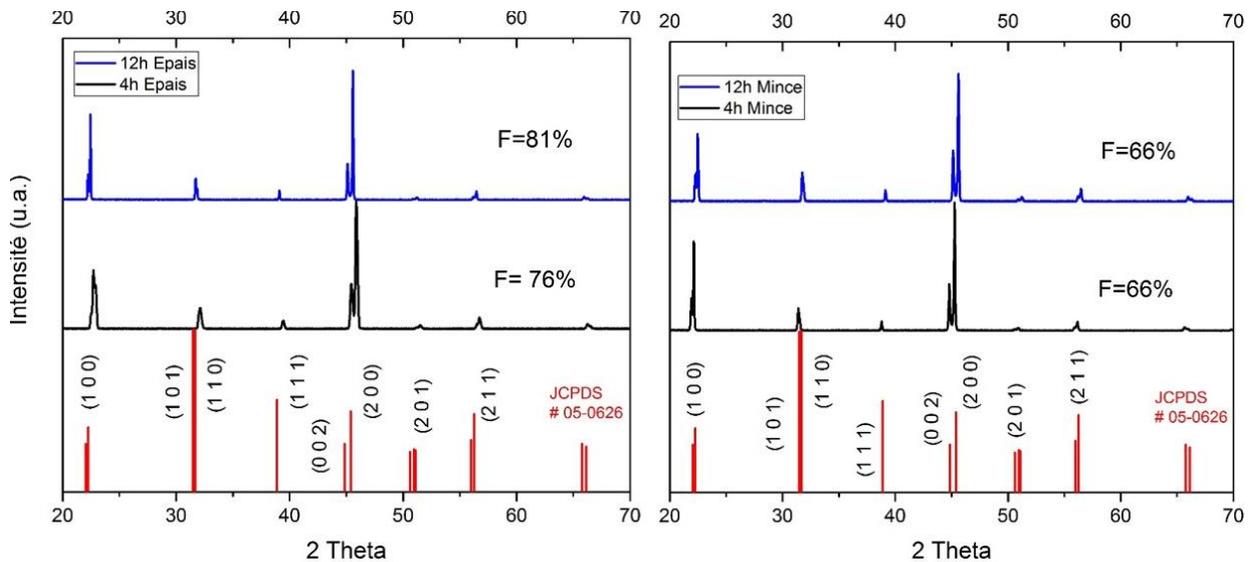
**Tableau 4.2.** Taux de texturation de BTG en fonction du cycle de frittage.

La figure 4.10 et le tableau 4.2 montrent, comme observé pour les diffractogrammes, une dépendance de la texturation avec le temps de frittage pour BTG. En première approche, on peut noter que la vitesse de texturation semble augmenter avec la température, résultat qui paraît logique en raison de la croissance de grains qui est plus importante à plus haute température. Logiquement, le taux de texturation devrait suivre cette tendance. La meilleure texturation est obtenue à 1300°C, où le matériau semble arriver à son maximum de texturation pour 12h de traitement thermique.

On peut également noter la formation d'un maximum apparent à 24h de frittage pour 1200°C et 1250°C. Il faut cependant prendre en compte l'incertitude sur les résultats du calcul du facteur de Lotgering, qui est de l'ordre de 5%. En conséquence, il n'est pas certain que le taux de texturation soit réellement en décroissance pour des temps de frittage supérieurs à 36h aux températures mentionnées.

Pour vérifier l'effet du pressage à chaud sur la texturation de la céramique, nous avons également élaboré des échantillons « minces », donc n'ayant pas subi de pressage à chaud, puisque découpés directement dans la bande à l'issue du coulage puis frittés. La figure 4.11 présente les diffractogrammes comparatifs des échantillons directement découpés et non thermo compressés (épaisseur  $\approx 0,3$  mm) comparés à ceux épais préparés par empilement et thermo compression (épaisseur  $\approx 1$  mm). Il apparaît que les échantillons « épais » présentent une texturation plus importante que

les échantillons « minces ». Cette différence peut donc être attribuée au pressage à chaud qui, avant frittage, permet d'améliorer l'orientation des germes dans la bande crue.



**Fig. 4.11.** Comparaison des taux de texturation d'échantillons épais élaborés par empilement et thermocompression (gauche, épaisseur  $\approx 1$  mm) et minces, directement issus de la bande crue séchée (droite, épaisseur  $\approx 0,3$  mm) frittés pendant 4h et 12h à 1250°C.

On peut donc en déduire d'une part que la texturation est bien le résultat de l'orientation des germes lors du coulage en bande, d'autre part que la thermocompression améliore sensiblement l'orientation des germes avant le frittage.

#### IV.3.2. Microstructures et densités

La figure 4.12 présente les images MEB de la surface des échantillons de BTG en fonction de la température et du temps de frittage. Tout d'abord, il apparaît logiquement que la taille de grain croît avec le temps et la température de frittage, la croissance étant plus sensible à cette dernière variable. Les échantillons frittés à 1300°C présentent donc des grains de très grande taille, comparativement à ceux des échantillons frittés à 1250 et 1200°C.

Pour les échantillons frittés à 1200°C, on peut également noter la présence de porosité, qui semble être réduite avec l'allongement du temps de frittage. La densification est donc possible à cette température, mais seulement avec des durées de frittage importantes.

Pour les échantillons frittés à 1250°C, la taille des grains croît également avec le temps de frittage, en parallèle à l'augmentation du taux de texturation. Les taux de texturations les plus élevés sont obtenus pour les échantillons frittés à 1300°C, qui présentent également une taille de grain beaucoup plus importante.

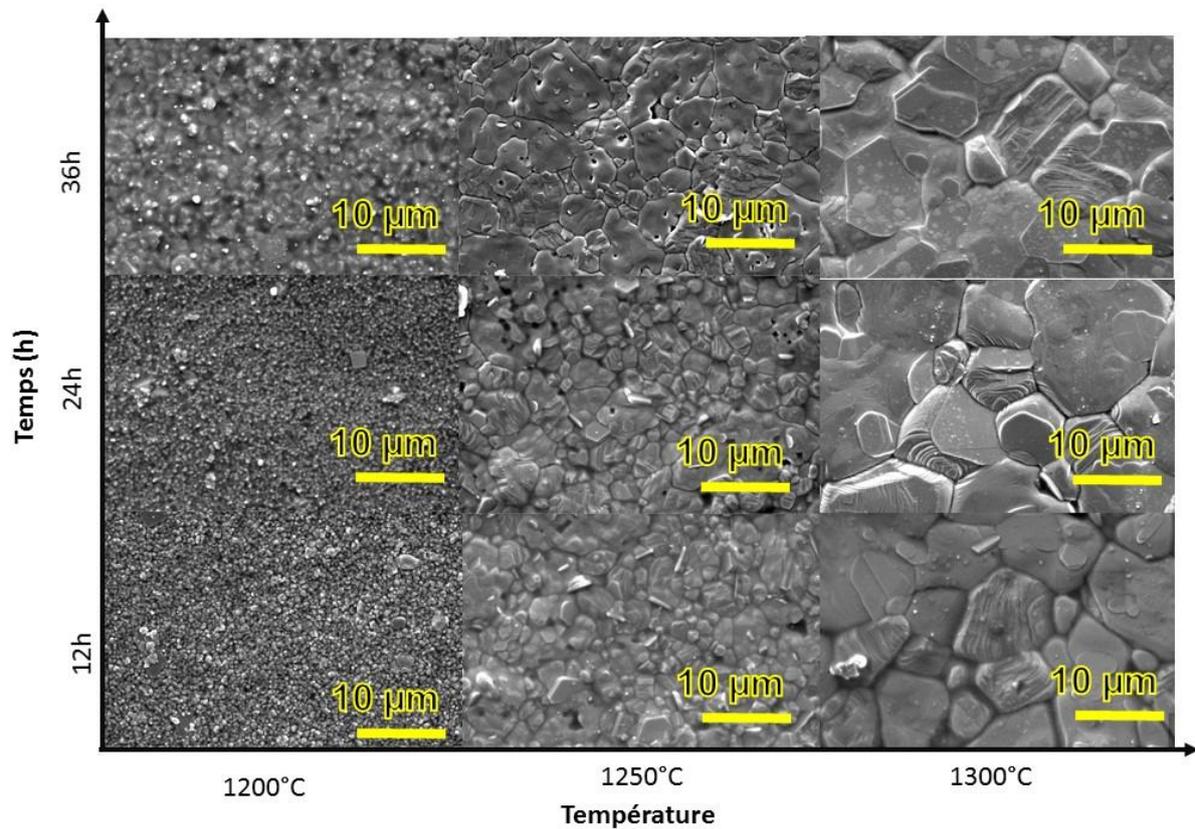
Les densités de ces échantillons ont été mesurées par pycnométrie (Py) et poussée d'Archimède (Ar). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3. Pour

toutes les températures de frittage, la densité mesurée par poussée d'Archimède augmente globalement avec le temps de frittage, pour atteindre des taux de densification supérieurs à 95% dans tous les cas. Cette tendance traduit une réduction de la porosité ouverte avec les temps de frittage croissants.

On peut également noter pour la température de frittage la plus élevée (1300°C) que les densités mesurées par poussée d'Archimède sont juste supérieures à 95%, contre environ 98% dans les autres cas. Ce résultat est en accord avec la taille de grains mise en évidence par imagerie MEB : ces échantillons présentent des tailles de grains élevées, de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$ . La croissance granulaire a donc probablement entraîné l'apparition d'une porosité ouverte en quantité plus importante.

Par ailleurs, les mesures de densité par pycnométrie confirment cette tendance, surtout pour 1300°C. En effet, particulièrement pour cette température, les taux de densification diminuent pour les temps de frittage les plus longs (97,5% pour 12h  $\rightarrow$  65,6% pour 36h). Corrélée aux images MEB et aux valeurs de densités mesurées par poussée d'Archimède, cette tendance confirme une augmentation du taux de porosité avec le temps de frittage.

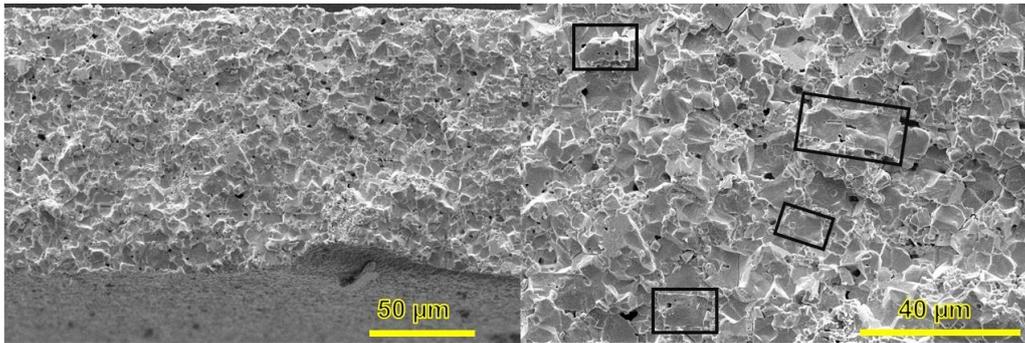
On peut se poser la question de l'évolution de la microstructure interne et du devenir des germes au cours du frittage. La figure 4.13 présente l'image MEB de la fracture d'un échantillon fritté à 1250°C pendant 24h. La texturation produit des grains anisotropes, avec une orientation préférentielle dans la direction de coulage. On peut constater la présence de grains cubiques ou rectangulaires, différents de ceux d'une céramique ordinaire, qui présente normalement des grains orientés de manière aléatoire. Cette anisotropie est aussi présente dans les porosités, où l'on peut noter qu'il existe dans le volume du matériau des porosités aciculaires, parallèles à la direction de coulage du matériau cru. Cependant, ces observations ne concernent qu la surface. Il serait donc nécessaire de faire des observations MEB sur des échantillons représentatifs de l'intérieur de la céramique, après découpe, polissage et révélation des joints de grains. Ceci permettrait de vérifier l'hypothèse d'une dédensification pour les plus hautes températures et les temps de frittage les plus longs



**Fig. 4.12.** Images MEB de la surface des échantillons de BTG en fonction du cycle de frittage

Matériau	F(h00) + (00l) (%)	Densité (%) Py	Densité (%) Ar
BTG cru	0	61,8	-
BTG prefritté	11	96,8	-
BTG 1200_12h	60	96,7	91,8
BTG 1200_24h	91	96,2	97,9
BTG 1200_36h	83	95,2	98,2
BTG 1250_12h	87	95,2	97,6
BTG 1250_24h	93	95,2	98,0
BTG 1250_36h	89	96,2	98,4
BTG 1300_12h	99	97,5	95,3
BTG 1300_24h	97	57,5	96,5
BTG 1300_36h	98	65,6	95,8

**Tableau 4.3.** Densité et taux de texturation de BTG en fonction du cycle de frittage



**Fig. 4.13.** Image MEB de la fracture de BTG fritté à 1250°C pendant 24h (les rectangles noirs correspondent aux germes, l'horizontale correspond à la direction de coulage).

### IV.3.3. Propriétés électriques.

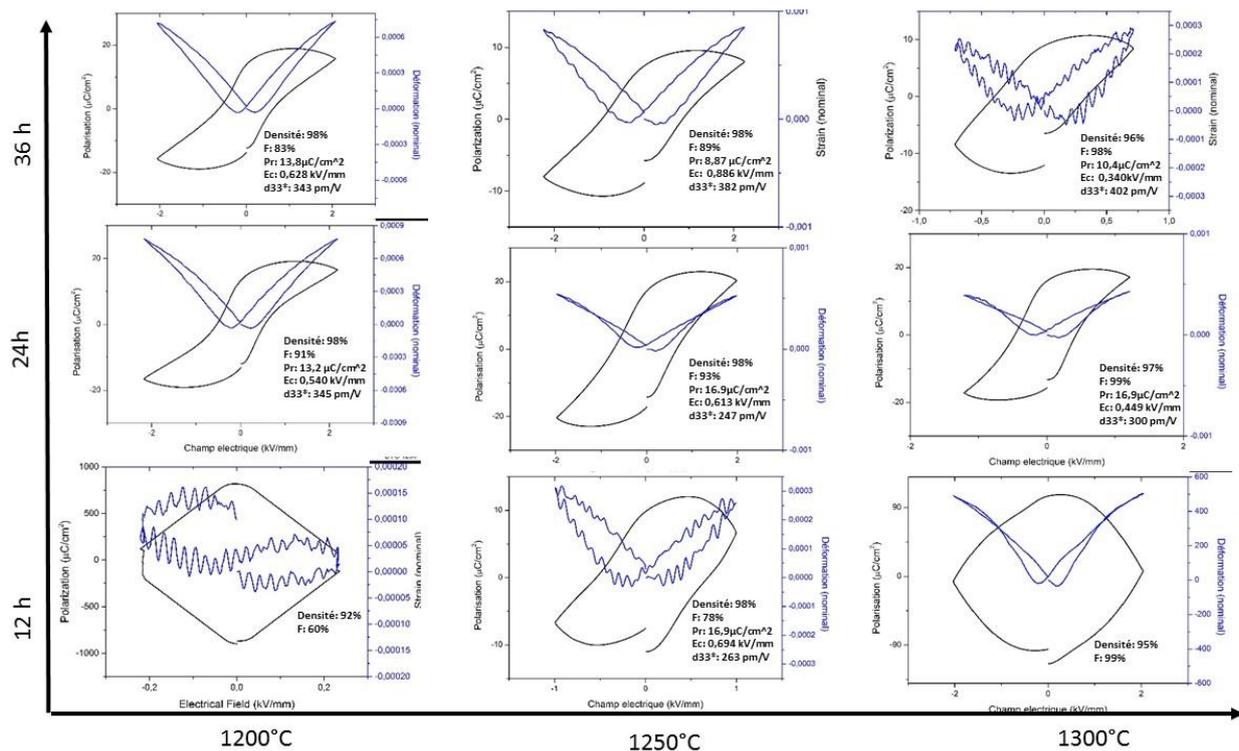
La figure 4.14 présente les cycles d'hystérésis ferroélectrique  $P = f(E)$  et en effet piézoélectrique inverse  $\varepsilon = f(E)$  pour les différents paramètres de frittage utilisés.

Tout d'abord, on peut noter que ces résultats mettent en évidence une corrélation entre la densité et la « propreté » du cycle. En effet, pour des échantillons avec une densité faible (1200°C : 12h,  $d_{Ar} = 91,8\%$ ,  $d_{Py} = 96,7\%$ ), les cycles ne sont pas mesurables. Ceci peut être attribué au fait que cet échantillon présente une certaine conductivité, en raison de sa forte porosité ouverte.

Pour 1250/12 h ( $d_{Ar} = 97,6\%$ ,  $d_{Py} = 95,2\%$ ) et 1300°C/12h ( $d_{Ar} = 95,3\%$ ,  $d_{Py} = 97,5\%$ ), les cycles sont très déformés. Pour les champs électriques élevés, il est impossible d'obtenir la saturation de la polarisation et celle-ci décroît avec les champs croissants. Ces résultats sont attribuables à la présence d'une conduction électrique importante, qui ne permet pas de mesurer la polarisation aux forts champs.

Pour les temps de frittage plus longs (24h) les cycles ferroélectriques ont un aspect plus classique, en accord avec les taux de densification plus élevés obtenus dans ce cas. On peut également noter que pour le temps de frittage le plus long (36h) et la température la plus élevée (1300°C), l'hystérésis ferroélectrique  $P = f(E)$  présente à nouveau une déformation importante. Là encore, cette déformation est attribuable à une conductivité importante des échantillons, corrélée à une faible densité mesurée au pycnomètre ( $d_{Py} = 65,6\%$ ). Dans tous les cas, les valeurs des polarisations rémanentes sont plus élevées que pour celles obtenues pour BT non texturé (cf. IV.2.4.,  $P_r \approx 5\mu\text{C}:\text{cm}^2$ ). Les champs coercitifs restent faibles et sont en accord avec les valeurs obtenues pour BT non texturé (cf. IV.2.4.,  $E_c \approx 0,13\text{ kV/mm}$ ).

Ces résultats sont confirmés par les difficultés rencontrées pour polariser les échantillons. En effet, les valeurs de  $d_{33}$  mesurées après polarisation restent modérées ( $d_{33}\text{ maxi} = 123\text{ pC/N}$ ), mais toutefois supérieures aux valeurs obtenues pour BT non texturé (cf. IV.2.4.,  $d_{33} = 76\text{ pC/N}$ ).



**Figure 4.14.** Cycle d'hystérésis ferroélectrique et effet piézoélectrique inverse pour le BTG en fonction du cycle de frittage.

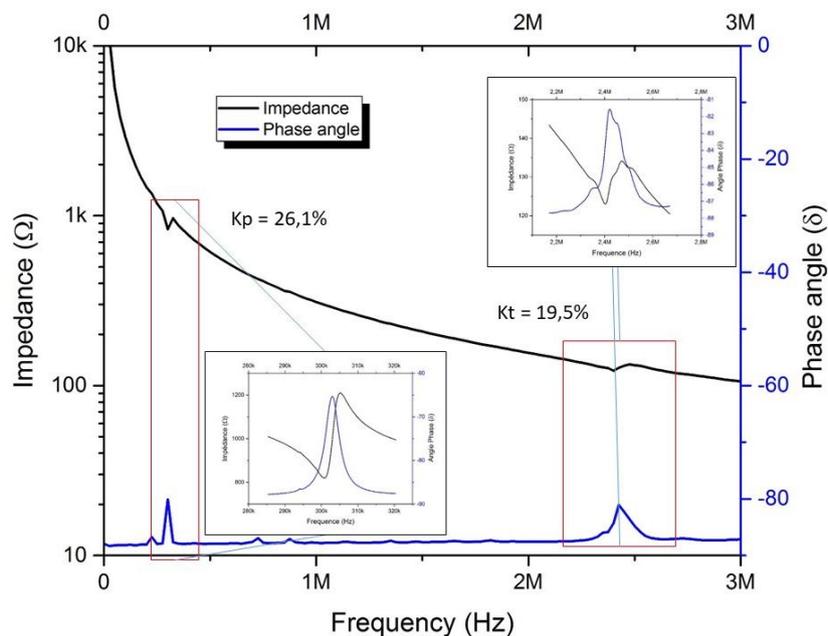
Matériau	F (%)	D(%)	D (%)	Pr (µC/cm <sup>2</sup> )	Ec (kV/mm)	d <sub>33</sub> * (pm/V)	d <sub>33</sub> (pC/N)	Kp ε/ε <sub>0</sub>	Kt (%)	Kt (%)
		Py	Ar							
Cru	0	61,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Prefritté	11	96,8	-	-	-	-	-	-	-	-
1200_12h	60	96,7	91,8	-	-	-	-	-	-	-
1200_24h	91	96,2	97,9	13,2	0,540	345	103	1500	9	5
1200_36h	83	95,2	98,2	13,8	0,628	343	123	-	-	-
1250_12h	87	95,2	97,6	8,73	0,613	263	84	2373	26,5	19,5
1250_24h	93	95,2	98,0	16,9	0,694	360	98	-	-	-
1250_36h	89	96,2	98,4	8,87	0,886	382	86	-	-	-
1300_12h	99	97,5	95,3	-	-	237	75	3455	-	-
1300_24h	97	57,5	96,5	16,9	0,449	300	87	-	-	-
1300_36h	98	65,6	95,8	10,4	0,340	402	43	-	-	-

**Tableau 4.4.** Propriétés des échantillons de BaTiO<sub>3</sub> texturés avec 10% de germes (BTG) en fonction du cycle de frittage.

Ces difficultés à polariser les échantillons se traduisent dans les mesures d'impédances. Seuls deux échantillons ont pu être mesurés. La courbe représentant

l'impédance et l'angle de phase pour l'échantillon ayant donné le meilleur résultat en termes de coefficient de couplage planaire et en épaisseur (BT 1250°C - 12h), est représentée la figure 4.15. Pour cet échantillon, on peut noter que les résonances en mode radial (à basse fréquence, vers 250 kHz) et en mode épaisseur (haute fréquence vers 2,5 MHz) sont bien observées. On observe également la présence des harmoniques de la première résonance. L'utilisation des modes fondamentaux a permis le calcul des coefficients de couplage :  $K_p = 26,5\%$  et  $K_t = 19,5\%$ .

En tout état de cause, la faible qualité des cycles obtenus ainsi que les difficultés rencontrées pour polariser les céramiques montrent la difficulté de fritter  $BaTiO_3$  sans additifs de frittage, spécialement en tenant en compte de l'introduction de germes, qui, en étant de plus grandes tailles que les particules de la matrice, augmentent la taille moyenne de particule, donc la porosité intergranulaire après frittage.



**Figure 4.15.** Courbe d'impédance et angle de phase pour BTG fritté à 1250°C pendant 12h.

#### IV.3.4. Conclusion.

Pour terminer cette section sur BTG, il est logique de comparer les meilleurs résultats obtenus par texturation avec ceux du matériau BT de référence de la section IV.2.

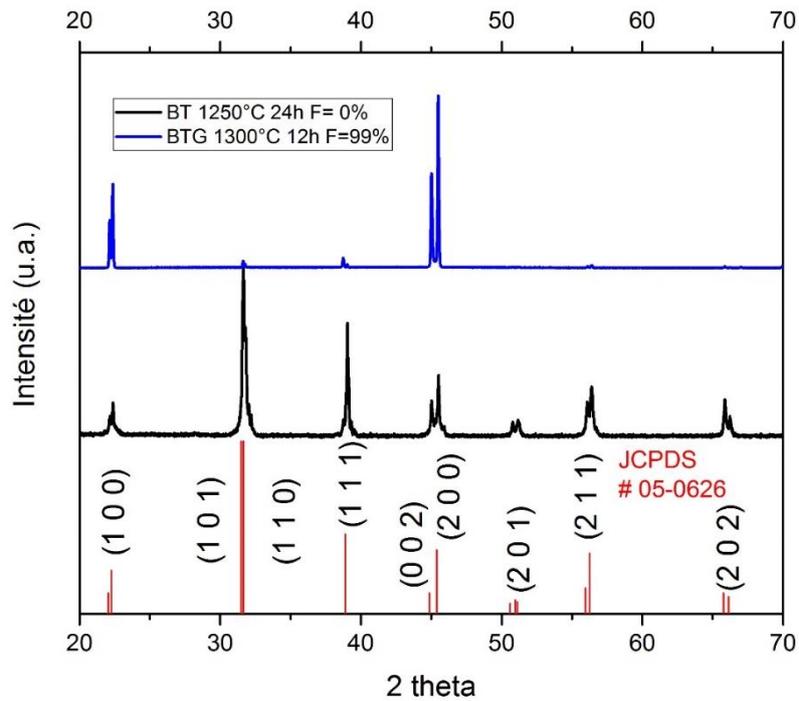
La figure 4.16 montre une comparaison des résultats de DRX pour BTG et BT, tous les deux frittés à 1250°C pendant 24h. En termes de DRX, donc de texturation, les résultats confirment bien que le procédé décrit dans ce manuscrit nous donne un matériau fortement texturé.

Cette comparaison peut également être effectuée en termes de microstructure, comme le montre la comparaison des images MEB (fig. 4.17 et 4.18), qui permet de voir l'effet de l'ajout de 10% de germes dans la céramique, ce qui définit la texturation.

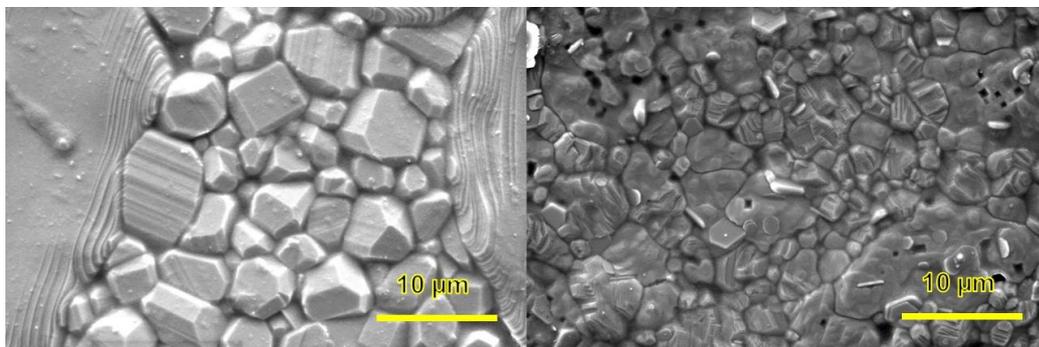
Il est intéressant de noter que BT « de référence » présente des grains de plus grandes tailles, en tenant compte du fait que BTG a une taille de particule moyenne plus importante (particules de 500nm + plaquettes de 10 $\mu$ m). Les germes pourraient donc avoir un effet sur l'uniformité en taille de grains pour des températures où la croissance de grains est favorisée pour le BaTiO<sub>3</sub>.

Au vu des images MEB de fracture (fig. 4.18) des échantillons BT et BTG, il apparaît que la texturation donne aux grains une morphologie plutôt cubique. Pour BT, la fracture semble donner une surface sans grains « marqués », ce qui est bien le signe d'une orientation aléatoire.

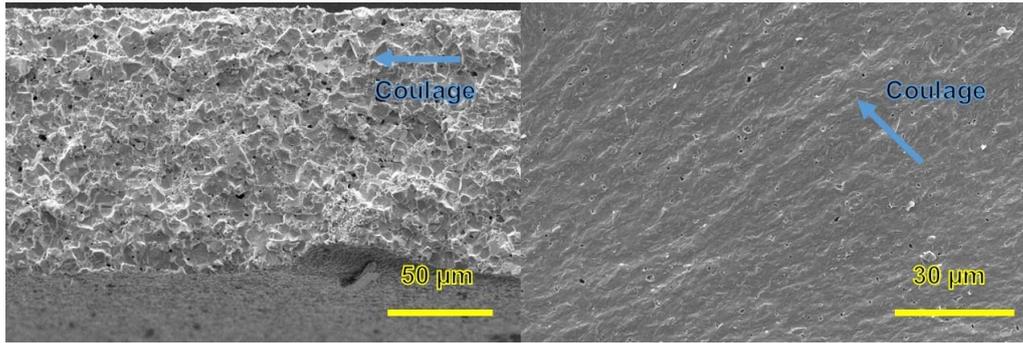
Enfin, il est clair que la texturation modifie de façon importante les cycles d'hystérésis ferroélectrique (figure 4.19) et améliore la valeur de  $d_{33}$ . Cependant, la valeur  $d_{33}^*$  obtenue pour l'effet inverse est paradoxalement plus élevée pour l'échantillon non texturé. Par ailleurs, le procédé TGG augmente la valeur de la polarisation rémanente, donc la capacité de la céramique à être polarisée et la valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  pour un procédé de polarisation déterminé. Il apparaît également que l'on observe la présence de fuites électriques dans l'échantillon texturé. En termes de coefficient de couplage, les valeurs augmentent légèrement du fait de la texturation : Pour BT,  $K_p = 19\%$  et  $K_t = 16\%$ , pour BTG  $K_p = 26,5\%$  et  $K_t = 19,5\%$ .



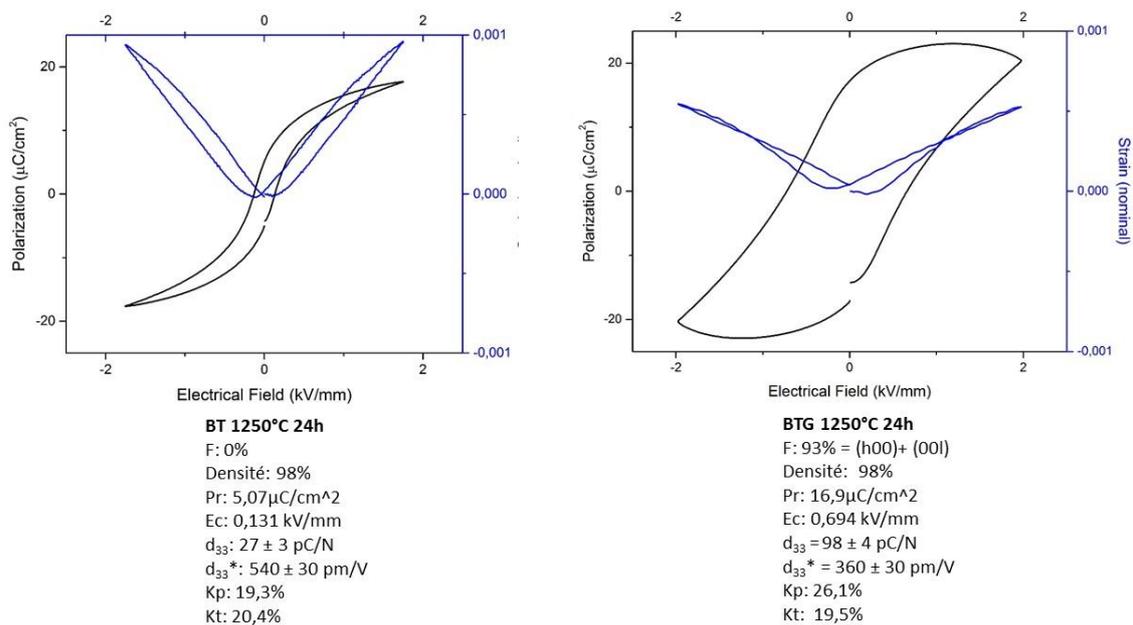
**Figure 4.16.** Comparaison des DRX d'un échantillon texturé à 99% selon les plans (h00) et (00l) (BTG) et non texturé (BT), tous deux obtenus par frittage à 1250°C pendant 24h.



**Figure 4.17.** Image MEB de la surface de BT non texturé (gauche) et BTG texturé (droite), tous deux obtenus par frittage à 1250°C pendant 24h.



**Figure 4.18.** Image MEB de la section transverse de BT non texturé (gauche) et BTG texturé (droite), tous deux obtenus par frittage à 1250°C pendant 24h (fracture).



**Figure 4.19.** Comparaison des cycles ferroélectriques pour BT non texturé (gauche) et BTG texturé (droite), tous deux obtenus par frittage à 1250°C pendant 24h.

On peut donc conclure au vu de ces résultats que le procédé TGG utilisant les germes de BT préalablement synthétisés conduit bien à des échantillons fortement texturés. Cependant, les températures de frittage requises pour obtenir la croissance granulaire des germes, donc un taux de texturation élevé, entraînent l'apparition d'une porosité non négligeable. Ceci implique des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques non optimum. Le procédé a donc besoin d'être amélioré, par exemple par l'utilisation d'un dopant modifiant les propriétés de BT en parallèle à la texturation et/ou l'utilisation d'un ajout de frittage.

#### IV.4. BTCoLi (sans germes)

Comme nous l'avons exposé dans le Chapitre I, l'ajout de dopants est une méthode chimique fréquemment utilisée pour améliorer les propriétés des matériaux

type pérovskite. Il consiste à ajouter l'ion choisi dans le réseau cristallin pendant la synthèse du matériau. Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , il a été montré que l'ajout du cobalt comme dopant pouvait permettre d'augmenter la valeur  $d_{33}$ , en échange d'une diminution de la constante diélectrique [7].

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que, même à une température de  $1250^\circ\text{C}$ , BT est un matériau difficile à fritter naturellement, fait qui semble se compliquer avec l'ajout de germes. L'ajout d'un additif de frittage est une option normalement utilisée pour diminuer la température de frittage et réduire la taille de grains, donc optimiser la densification du matériau. L'idée d'un tel additif est de favoriser la formation d'une phase liquide intergranulaire pendant le frittage, ce qui favorisera la diffusion. Cependant, l'utilisation d'un additif peut potentiellement conduire à la formation d'une phase secondaire, avec des propriétés non désirables pour la céramique [8].

Pour ce manuscrit, nous avons retenu le lithium comme ajout de frittage, en raison de travaux déjà effectués par les partenaires du consortium ANR supportant cette thèse. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que cet élément, ajouté sous forme de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , peut réduire la température de frittage d'environ  $200^\circ\text{C}$  [9].

Avant d'étudier l'effet combiné de la texturation pour un matériau dopé et en utilisant un additif de frittage, il nous est apparu comme nécessaire d'entreprendre en premier lieu une étude de frittage sur une céramique sans germes. Ceci permettra de déterminer la température à laquelle le matériau se densifie et ceci en découplant cette étude de celle de la texturation. Dans ce but, le cobalt a été utilisé comme dopant (introduit sous forme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) et le lithium comme additif de frittage.

Comme décrit dans le chapitre III, le cobalt est ajouté lors de la synthèse, afin d'obtenir la composition  $\text{BaTi}_{0,9925}\text{Co}_{0,0075}\text{O}_{3-\delta}$  (BTCO). Le lithium est quant à lui introduit sous la forme de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  après synthèse et avant frittage, dans une proportion de 1% en masse par rapport à la poudre.

Une bande a donc été ainsi élaborée, puis densifiée en utilisant le profil de frittage de la figure 4.19. La bande a été découpée puis frittée directement, sans passer par un empilement et un pressage à chaud. Les échantillons ainsi élaborés sont des carrés de  $0,3\text{mm}$  d'épaisseur et quelques mm de côté (fig. 4.20).

L'objectif de cette étude était de déterminer la température minimale de frittage pour laquelle on obtiendra une densification importante. Les tests ont donc été réalisés sans préfrittage ou avec un préfrittage à  $975$  ou  $1000^\circ\text{C}$  pendant 12 mn (noté P975 et P1000). Les températures de palier utilisées sont de  $975$ ,  $1000$  et  $1025^\circ\text{C}$  (notées F975, F1000 et F1025) et la durée de palier est de 4h.

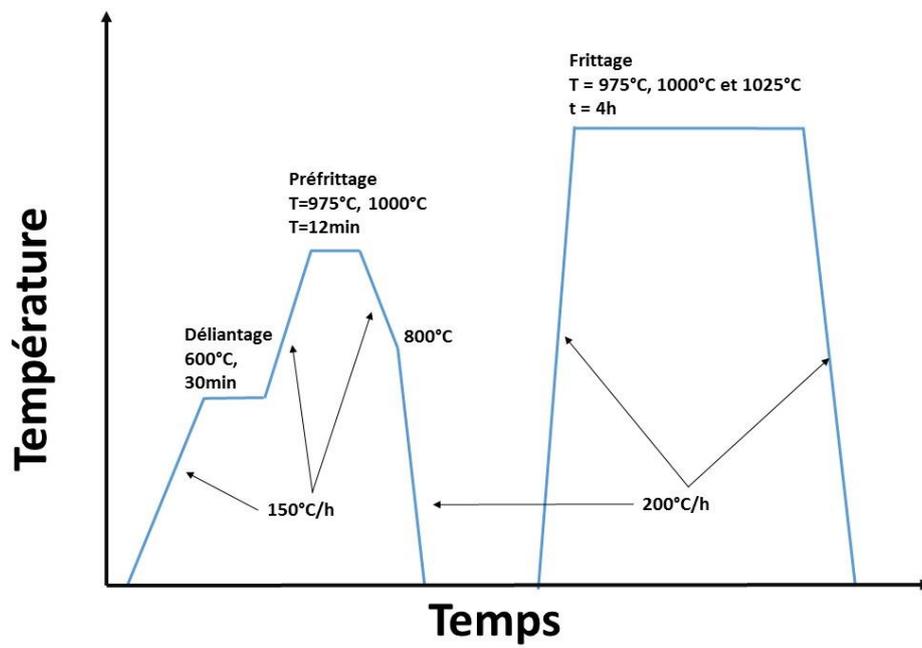


Figure 4.19. Cycle de frittage utilisé pour BTCoLi.

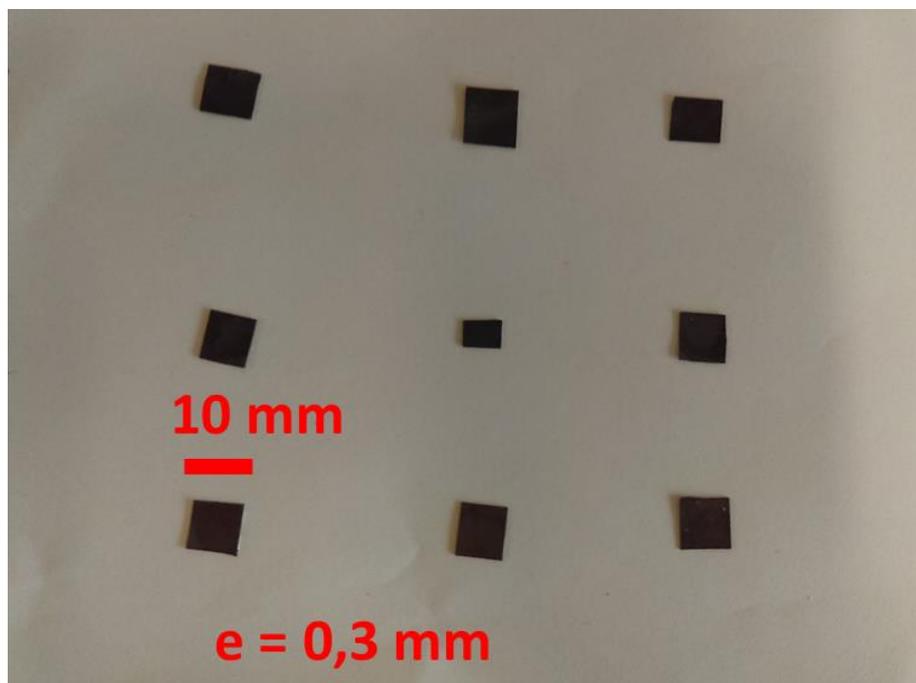


Figure 4.20. Echantillons de BTCoLi après frittage.

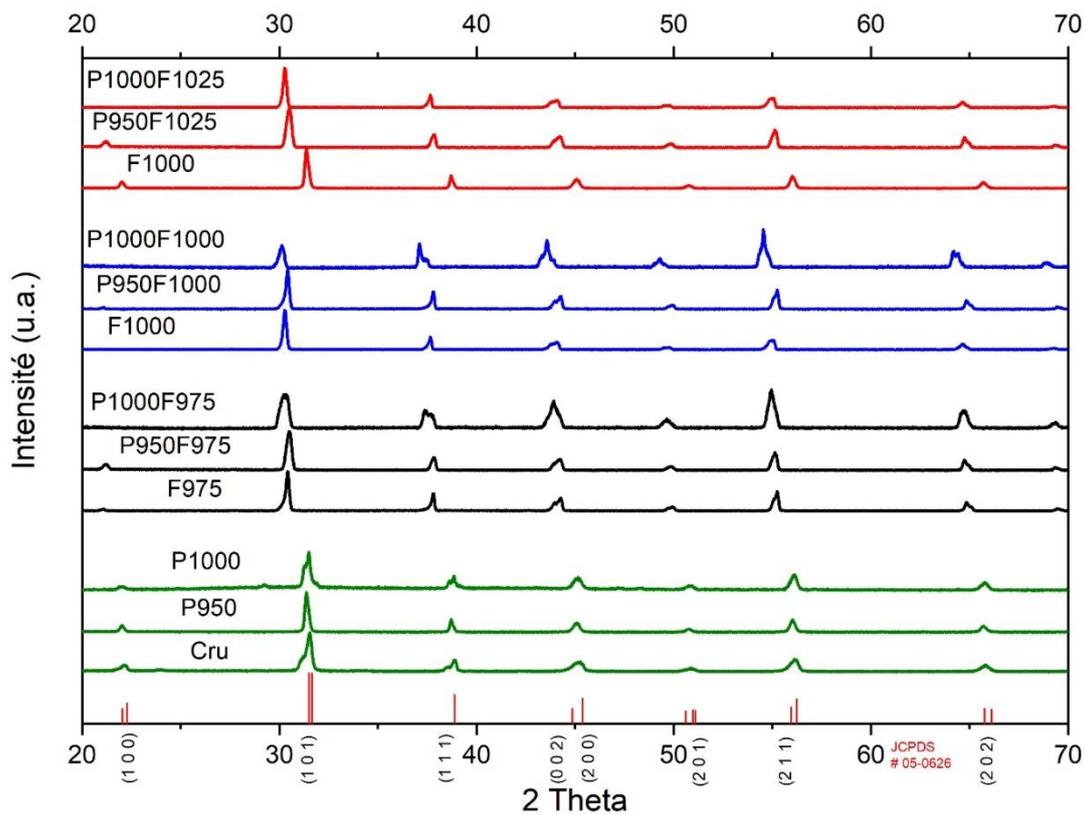
#### IV.4.1. DRX

La figure 4.21 présente les diffractogrammes des bandes de BTCoLi pour différentes conditions de préfrittage et différentes températures de frittage. On peut tout d'abord noter l'absence de phases secondaires. L'ajout du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  à 1% en masse n'entraîne donc pas la formation de phases secondaires détectables. Par ailleurs, la phase obtenue après frittage est bien de type BT tétragonal (fiche JCPDS 05-626). Les décalages observés en  $2\theta$  sont dus à une différence en hauteur pour chaque échantillon pendant la recompilation des données. Si nous comparons les intensités, il y a peu de changement pour chaque frittage. La différence entre les différents échantillons doit donc être recherchée plutôt en termes de microstructure et de densités et donc de propriétés électriques. MEB

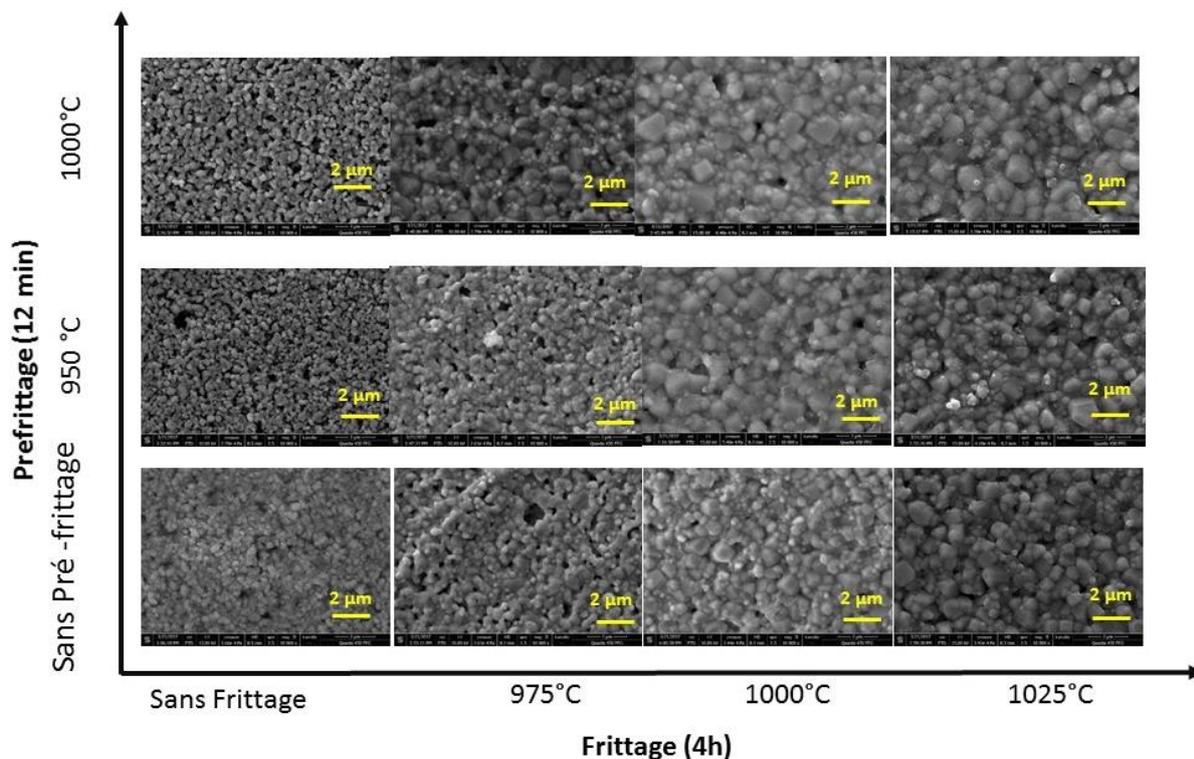
La figure 4.22 présente les images MEB obtenues. On peut noter que les grains ont tendance à croître avec la température de frittage. Cet effet semble être inverse pour la taille de porosité. Cependant la porosité restante pour des températures croissantes paraît augmenter avec la taille de grains. Entre les différentes micrographies, il apparaît que les échantillons frittés à  $1025^\circ\text{C}$  montrent une densité plus importante.

La figure 4.23 montre les images de la section transverse (fracture) de la céramique élaborée avec un préfrittage à  $950^\circ\text{C}$  et un frittage à  $1000^\circ\text{C}$ . Il ne semble pas qu'il y ait un changement de la microstructure de l'échantillon dans ce plan, ce qui apparaît conforme aux résultats de DRX. Les porosités dans ces échantillons semblent être plutôt réparties de manière aléatoire et sphéroïdes. Le tableau 4.5 résume les résultats des mesures de densité, de taille de grains moyenne et le retrait au frittage de ces céramiques.

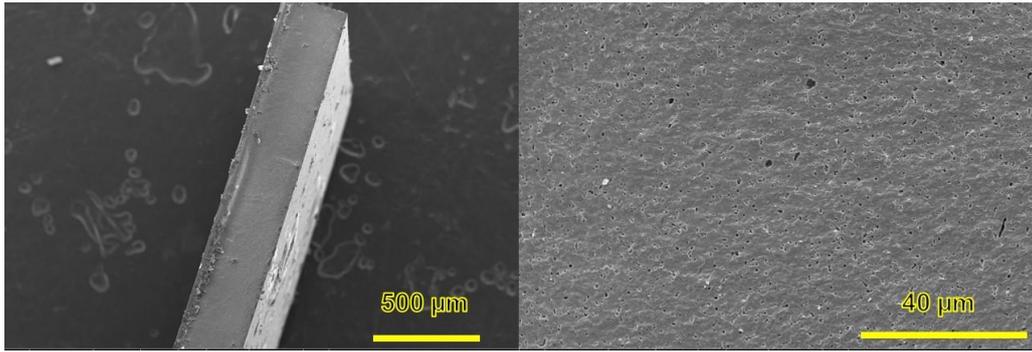
Entre les différentes températures testées il est clair que la meilleure densification est obtenue à  $1025^\circ\text{C}$  avec un préfrittage à  $1000^\circ\text{C}$ . La taille de grains semble par ailleurs croître avec la température utilisée, ce qui semble logique et confirme les images MEB. Cette tendance apparaît également en accord avec les propriétés électriques obtenues, qui seront présentées ci-dessous.



**Figure 4.21.** DRX des bandes de BTCoLi obtenues pour différents traitements thermiques.



**Figure 4.22.** Images MEB de la surface des échantillons BTCoLi en fonction des conditions de pré-frittage (axe de gauche) et de la température de frittage utilisée (axe horizontal).



**Figure 4.23.** Images MEB de la fracture de BTCoLi préfritté à 950°C et fritté à 1000°C (P950°C F1000).

Frittage	Densité Geo. (%)	Retrait (%)	Taille Grains moyen (µm)
Cru	57	0	0,273
P950	57	6,5	0,318
P1000	66	14,2	0,350
F975	84	16,2	0,263
P950F975	92	18	0,370
P1000F975	78	15,8	0,361
F1000	84	18,3	0,396
P950F1000	90	17,1	0,467
P1000F1000	93	17,8	0,498
F1025	89	19,8	0,426
P950F1025	99	19,6	0,679
P1000F1025	99	20,2	0,601

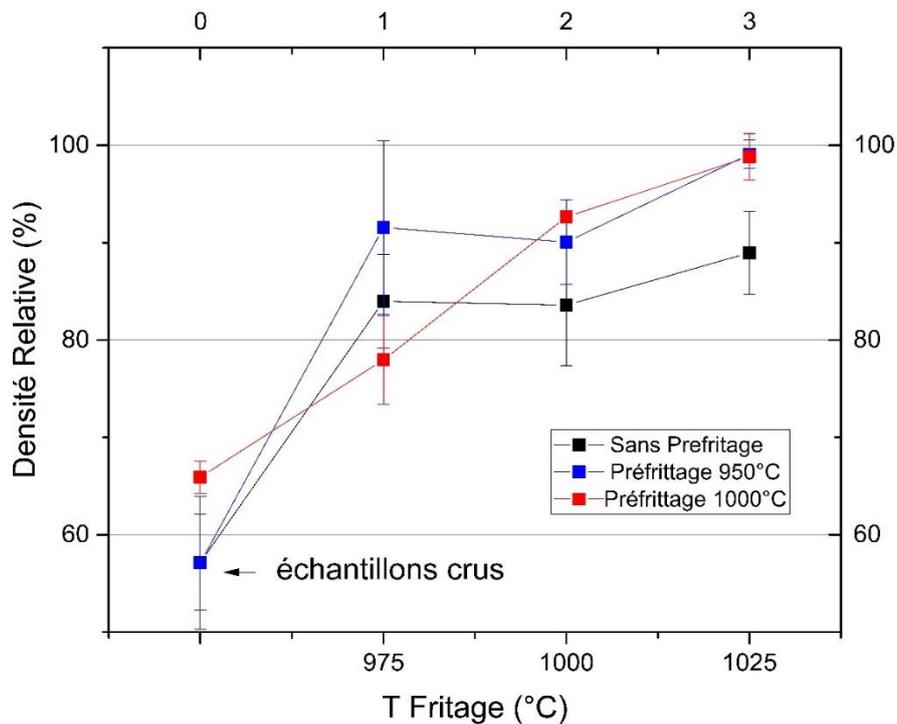
**Table 4.5.** Résultats morphologiques pour BTCoLi.

Par ailleurs, si nous représentons les densités relatives en fonction du cycle de frittage, nous obtenons l'évolution représentée figure 4.24. Logiquement, la densité relative (mesuré géométriquement) croît avec la température de frittage. Ce graphique montre également que l'utilisation d'un cycle thermique de préfrittage a une influence notable: la céramique frittée à une température de 1025°C mais sans préfrittage conduit à une densification de 89% seulement, alors qu'on atteint 99% avec un préfrittage.

Cet effet peut être lié à un réarrangement de la porosité pendant le préfrittage. En effet, le frittage est un procédé qui comprend la croissance de grains et la mobilité des joints de grains. Quand les grains augmentent en taille, l'énergie de surface décroît, donc les porosités ont tendance à être moins mobiles [10]. Le réarrangement induit lors du préfrittage permet au matériau de se densifier de manière plus efficace.

Enfin, les échantillons frittés à 1000°C montrent logiquement une densité inférieure à celle obtenue pour 1025°C. Dans ce cas, le préfrittage conduit bien à un réarrangement préalable des grains, mais la température inférieure ne permet à la cinétique de densifier totalement le matériau.

Ce graphique met finalement en évidence que la meilleure densité est obtenue à 1025°C, en utilisant un préfrittage à 975°C ou 1000°C.



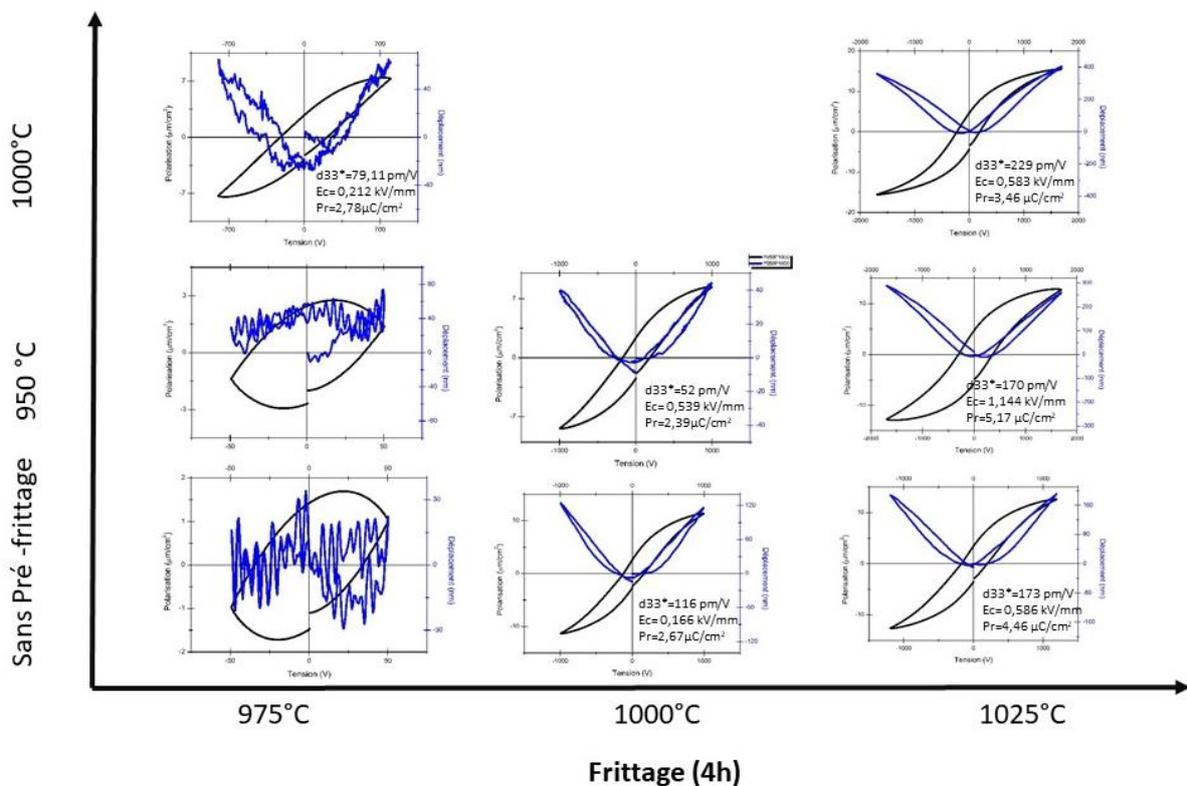
**Figure 4.24.** Densité relative des échantillons BTCoLi en fonction de la température de frittage (les points de gauche représentent des pièces crues avant frittage).

#### IV.4.2. Propriétés électriques.

Les cycles d'hystérésis  $P = f(E)$  et les cycles piézoélectriques en mode inverse  $\varepsilon = f(E)$  sont représentés figure 4.25. Le graphique pour l'échantillon P 1000°C F1000°C n'est pas représenté (problème d'obtention de données lors de la mesure).

Les mesures confirment que les échantillons frittés à 975°C, avec ou sans préfrittage, ne sont que faiblement densifiés. Les cycles d'hystérésis  $P = f(E)$  sont en effet très déformés, ce qui traduit la présence de phénomènes de conduction, associés à la porosité. Par ailleurs, les cycles piézoélectriques en mode inverse  $\varepsilon = f(E)$  sont très bruités. Sans préfrittage ou pour un préfrittage à 950°C, ils ne mettent pas en évidence d'effet du champ électrique sur la déformation. Ces échantillons ne présentent donc pas de signes évidents de piézoélectricité.

En revanche, on peut noter que des cycles de meilleure qualité sont obtenus à partir de 1000°C. Les meilleurs cycles sont obtenus pour un frittage à 1025°C, ce qui semble logique puisque ce sont les échantillons avec les meilleurs taux de densification. Cette tendance est également suivie par les coefficients piézoélectriques  $d_{33}$ . Les échantillons avec une densité de 90% ou inférieure ont été difficiles et même parfois impossibles à polariser, d'où des  $d_{33}$  très faibles comparés à ceux déjà présentés pour  $\text{BaTiO}_3$  ( $d_{33} \leq 20\text{pC/N}$ ). En concordance avec les résultats de densité et les cycles d'hystérésis, nous obtenons le meilleur  $d_{33} = 116\text{pC/N}$  pour les pièces frittées à 1025°C avec un préfrittage à 1000°C. Le tableau 4.6 résume les résultats obtenus, en corrélation avec les taux de densification.

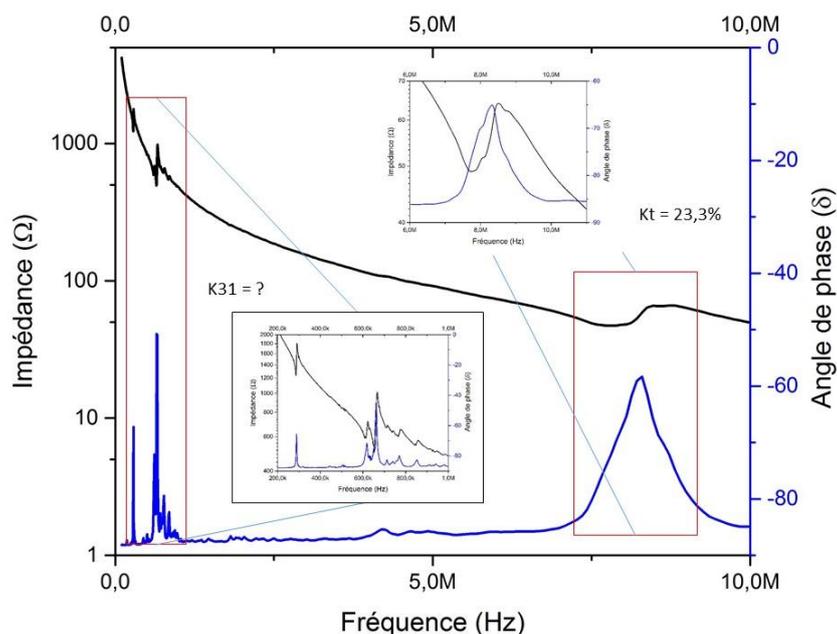


**Figure 4.25.** Cycles d'hystérésis P(E) et cycles piézoélectriques en mode inverse  $\epsilon = f(E)$  pour les échantillons BTCoLi

Frittage	Densité Geo. (%)	Retrait (%)	Taille Grains ( $\mu\text{m}$ )	Ec (kV/mm)	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	d33* (pm/V)	d33 (pC/N)
Cru	57	0	0,273	-	-	-	-
P950	57	6,5	0,318	-	-	-	-
P1000	66	14,2	0,350	-	-	-	-
F975	84	16,2	0,263	-	-	-	-
P950F975	92	18,0	0,370	-	-	-	-
P1000F975	78	15,8	0,361	0,212	2,78	79	8,6
F1000	84	18,3	0,396	0,166	2,67	116	11,2
P950F1000	90	17,1	0,467	0,539	2,39	52	18,4
P1000F1000	93	17,8	0,498	-	-	-	-
F1025	89	19,8	0,426	0,583	3,46	173	78,4
P950F1025	99	19,6	0,679	1,144	5,17	170	87,8
P1000F1025	99	20,2	0,601	0,694	4,46	229	116,7

**Table 4.6.** Synthèse des résultats pour les échantillons BTCoLi

Pour la céramique P1000F1025, la courbe d'impédance et angle de phase a été mesurée pour visualiser les modes de résonance (Figure 4.26). A basse fréquence, il existe plusieurs résonances proches, qui sont liées aux différents modes latéraux, en raison de la géométrie de l'échantillon. Dans ce cas, il est donc compliqué de déterminer le coefficient de couplage du mode planaire  $k_p$  ou du mode  $k_{31}$ . Cependant, il existe une résonance à  $\approx 8.3\text{MHz}$ , qui est liée au mode épaisseur de l'échantillon, d'où nous pouvons extraire une valeur de  $K_t = 23\%$ .



**Figure 4.26.** Courbe d'impédance et angle de phase pour BTCoLi fritté à 1025°C et préfritté à 1000°C

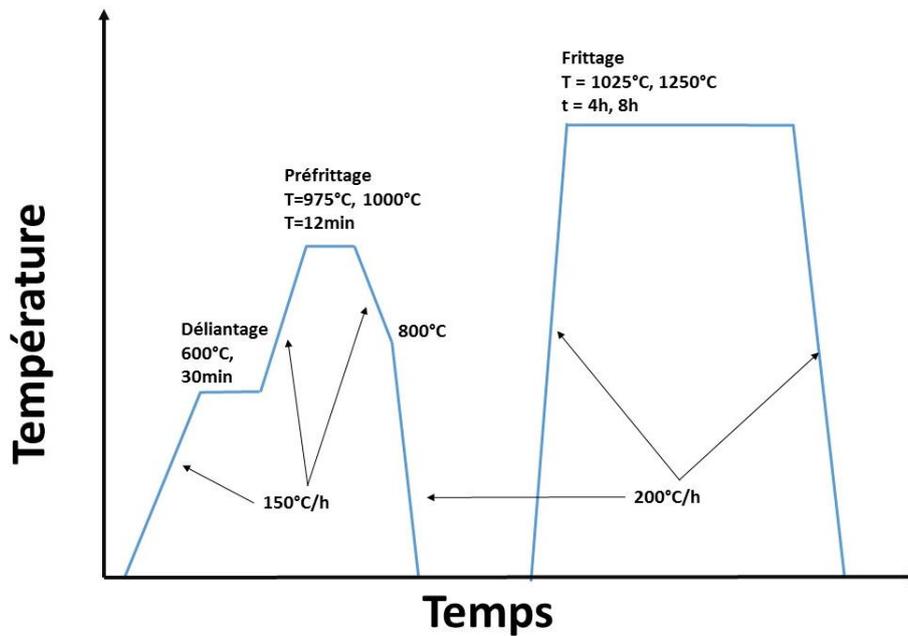
#### IV.4.3. Conclusion

Dans cette section nous avons étudié le frittage de BTCoLi. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un préfrittage à 1000°C et un frittage à 1025°C. Cela nous donne un point de démarrage pour faire la même étude pour BTCoLi avec des germes, soit de BaTiO<sub>3</sub> soit de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, étude qui sera présentée ci-dessous.

#### IV.5. BTCoLi + 10% BIT (BTCoLi-10BIT)

Comme présenté dans le chapitre II, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT) est un composé qui croit sous formes de plaquettes en raison de l'anisotropie de sa structure cristalline. Ce fait pose donc la question de la possibilité d'utiliser des germes de Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, sans passer par la deuxième réaction topotactique de conversion en BaTiO<sub>3</sub>. Pour répondre à cette question, nous avons utilisé le cycle de frittage de la figure 4.27, en utilisant une bande de BTCoLi contenant 10% masse de germes en BIT.

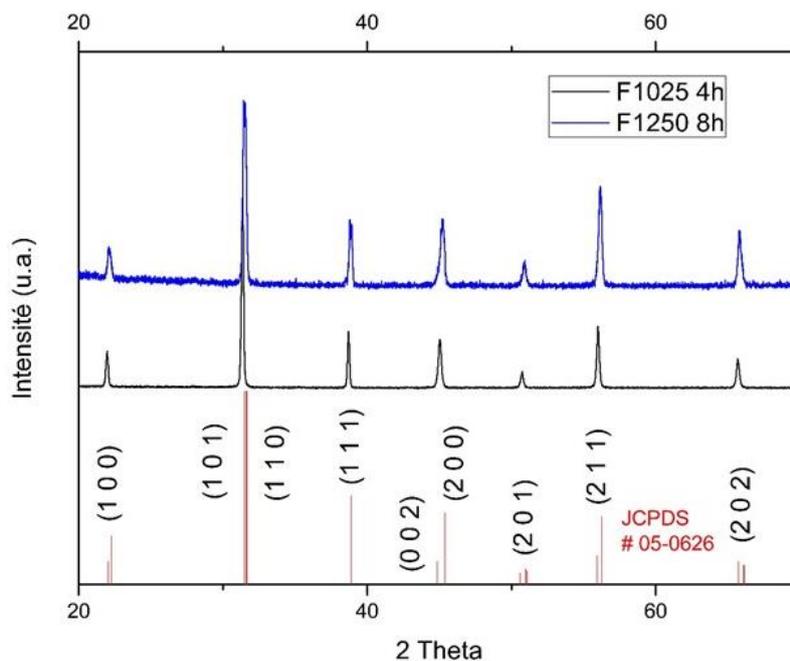
Pour cette composition, nous avons essayé un frittage à 1025°C pendant 4h et 1250°C pendant 8h. Les résultats ci-dessous montreront la raison du choix de ces deux températures de frittage.



**Figure 4.27.** Cycle de frittage utilisé pour les échantillons de BTCoLi-10BIT

#### IV.5.1. DRX.

La figure 4.28 présente les diffractogrammes des échantillons de BTCoLi-10BIT obtenus. Le composé BT tétragonal est bien observé, sans formation de phases secondaires. Cependant, l'intensité des pics de diffraction correspond à la fiche JCPDS de référence. L'utilisation de germes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ne conduit donc pas à la texturation. Par ailleurs, BIT n'est pas observé après frittage. Le bismuth a donc été intégré au réseau cristallin de BT au cours du frittage.



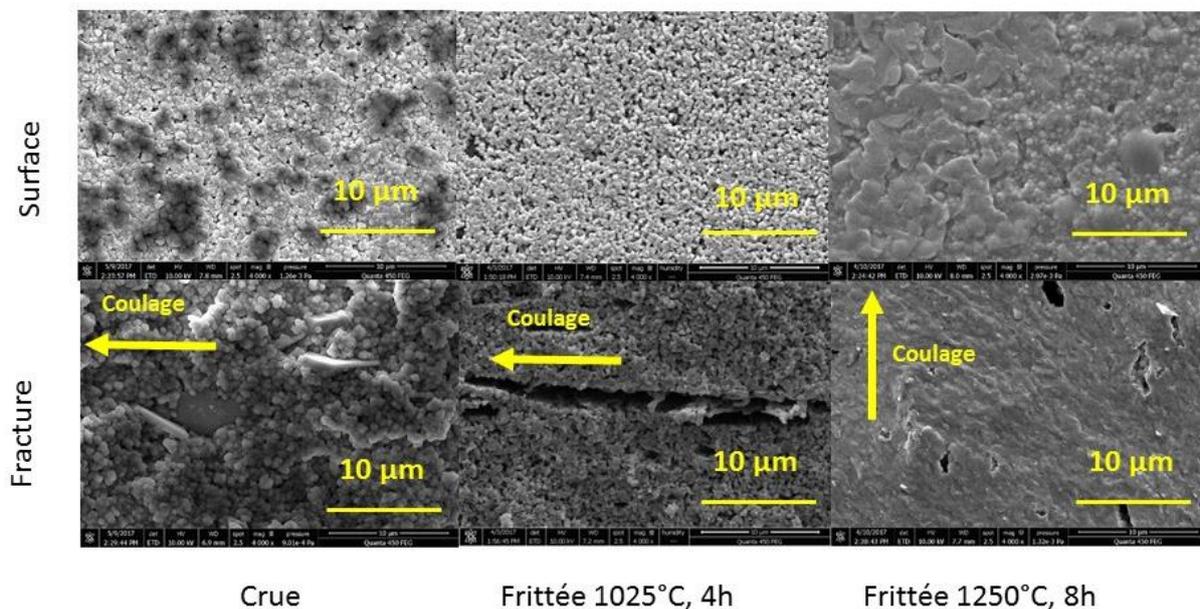
**Figure 4.28.** DRX pour BTCoLi - 10BIT fritté à 1025°C pendant 4h et 1250°C pendant 8h.

## IV.5.2. MEB

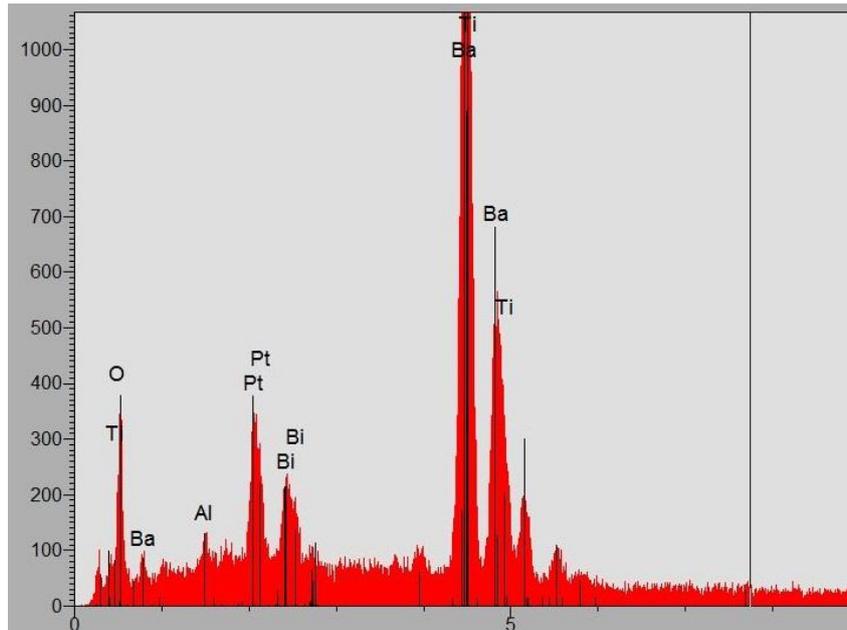
La figure 4.29 présente les images MEB de la surface des échantillons de BTCoLi-10BIT. Comme référence, nous avons également inclus dans cette figure des images de la céramique crue, ce qui permet de montrer la présence effective des germes de BIT avant frittage. Après frittage, les matériaux montrent des porosités de grande taille, qui sont apparemment à la place ou étaient les germes.

Il apparaît donc que le coulage en bande oriente bien les plaquettes. Cependant, celles-ci semblent disparaître pendant le frittage, en laissant des porosités apparemment de la taille des germes de BIT introduits. Les densités des échantillons, mesurées au pycnomètre, sont respectivement de 88% pour le matériau fritté à 1025°C et de 96% pour celui fritté à 1250°C pendant 8h. Par ailleurs, une délamination est observée pour l'échantillon fritté à 1025°C/4h, probablement à l'interface entre deux bandes empilées.

Comme les germes de BIT semblent disparaître, nous avons donc procédé à une analyse chimique par EDS pour le matériau fritté à 1250°C pendant 8h, afin de rechercher la présence de bismuth dans la matrice céramique (fig. 4.30). L'élément bismuth est bien observé. Ceci démontre bien que le bismuth a diffusé dans la matrice céramique au cours du frittage.



**Figure 4.29.** MEB de la surface et la fracture du BTCoLi-10BIT.



**Figure 4.30.** Analyse EDS de la surface du BTCoLi-10 BIT fritté à 1250°C pendant 8h.

#### IV.5.3. Conclusion

L'objet de cette partie de l'étude était d'étudier la possibilité d'utiliser des germes de BIT pour texturer le titanate de baryum. En effet, ces germes sont synthétisés comme intermédiaire dans la préparation des germes de BaTiO<sub>3</sub>. Si leur utilisation s'était avérée efficace dans la texturation, elle aurait permis de gagner une étape dans le procédé de texturation. Cependant, les résultats présentés ci-dessus montrent que: (i) les germes de BIT sont bien orientés lors du coulage en bande, (ii) ces germes disparaissent lors du frittage, le bismuth étant intégré au réseau cristallin de BT, (iii) les densités des céramiques ainsi obtenues sont faibles. On peut noter que ces résultats sont en accord avec les données de la littérature : il a été montré que la présence de bismuth avait des conséquences néfastes sur le frittage de BaTiO<sub>3</sub> [11]. On peut noter que même l'ajout de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ne conduit pas un matériau bien densifié. Ces travaux n'ont donc pas été poursuivis et nous utiliserons pour la suite de ce manuscrit des germes de BaTiO<sub>3</sub>.

Par ailleurs, dans le chapitre III nous avons parlé de l'importance de synthétiser des germes avec une bonne pureté. Les résultats présentés dans cette section donnent un bon argument pour perfectionner la synthèse de germes, comme décrit dans les chapitre II et III.

#### IV.6. BTCoLi + 10% Germes (BTCoLiG)

L'objectif de cette partie est de présenter les résultats obtenus pour des échantillons texturés utilisant à la fois le dopage de BaTiO<sub>3</sub> par le cobalt, le lithium comme ajout de frittage (abaissement de la température de frittage) et des germes de BT optimisés.

#### IV.6.1. Résultats préliminaires

Les conditions de frittage déterminées pour une bande de BTCoLi sans germes étant de 1025°C pendant 4h, avec un préfrittage de 1000°C pendant 12 min, nous utiliserons ces valeurs comme point de démarrage pour l'étude de la texturation de cette composition. Par ailleurs, la texturation est dépendante de la croissance granulaire pendant le frittage. Afin d'obtenir un taux de texturation élevé, nous avons donc testé des températures et des temps supérieurs, soit des temps de frittage de 4h, 8h et 12h, pour des températures de 1025, 1050 et 1100°C (fig. 4.31). Ces paramètres ont été testés dans un premier temps pour des échantillons minces sans pressage à chaud.

L'étude de ces échantillons par DRX (fig. 4.32) permet de montrer que, même pour une température de 1025°C, la texturation obtenue est de type (h00) - (00l), similaire à celle obtenue avec l'ajout de germes de BaTiO<sub>3</sub> seuls. Il faut noter qu'il existe un décalage en 2Theta, en raison d'une différence en hauteur des échantillons pendant la recompilation des données DRX. Le facteur de Lotgering calculé (h00) - (00l) pour ces plans augmente avec la température et temps de frittage, comme la met en évidence le tracé de son évolution (fig. 4.33).

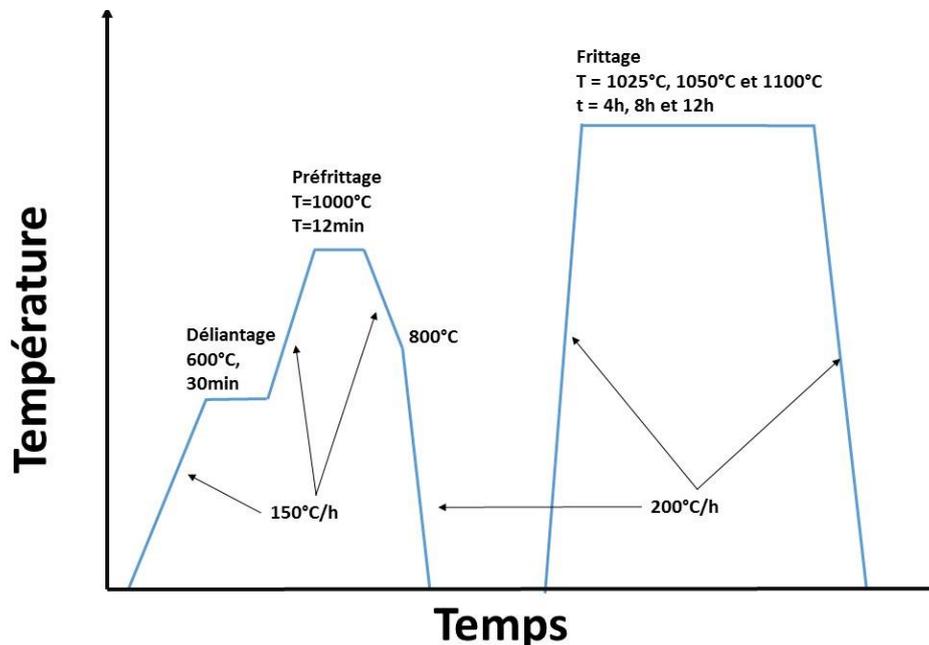
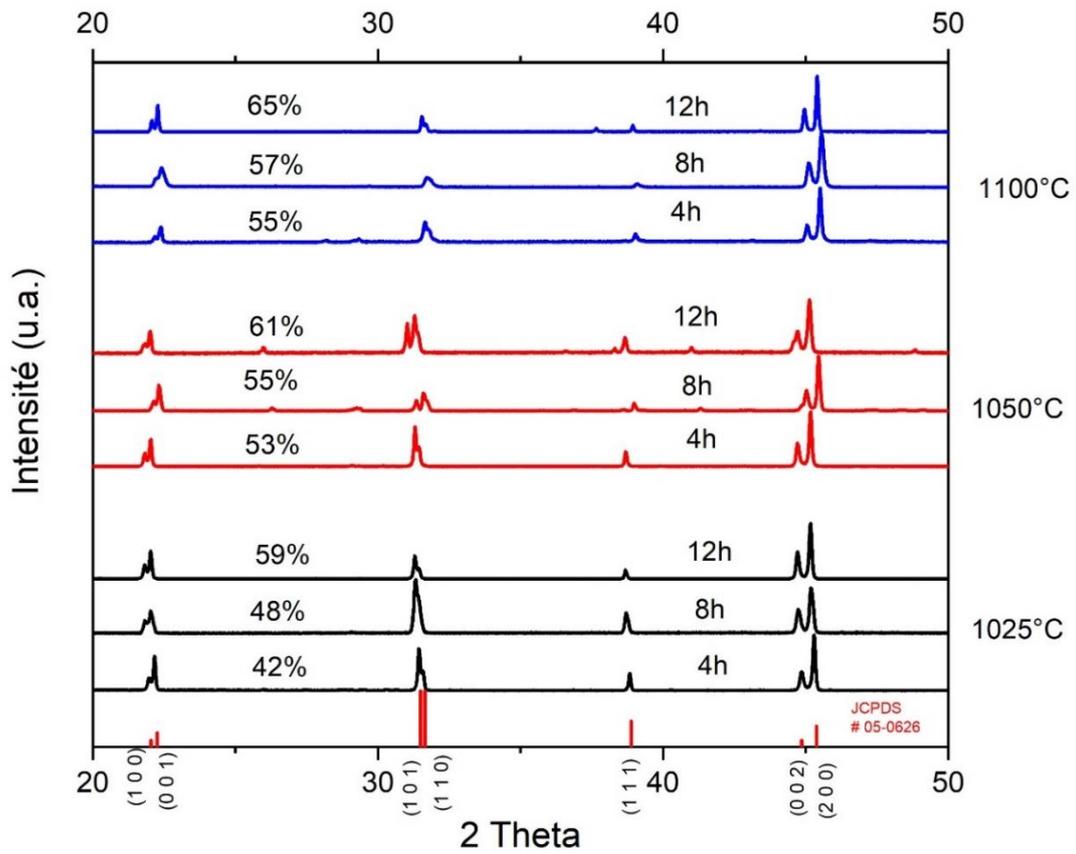
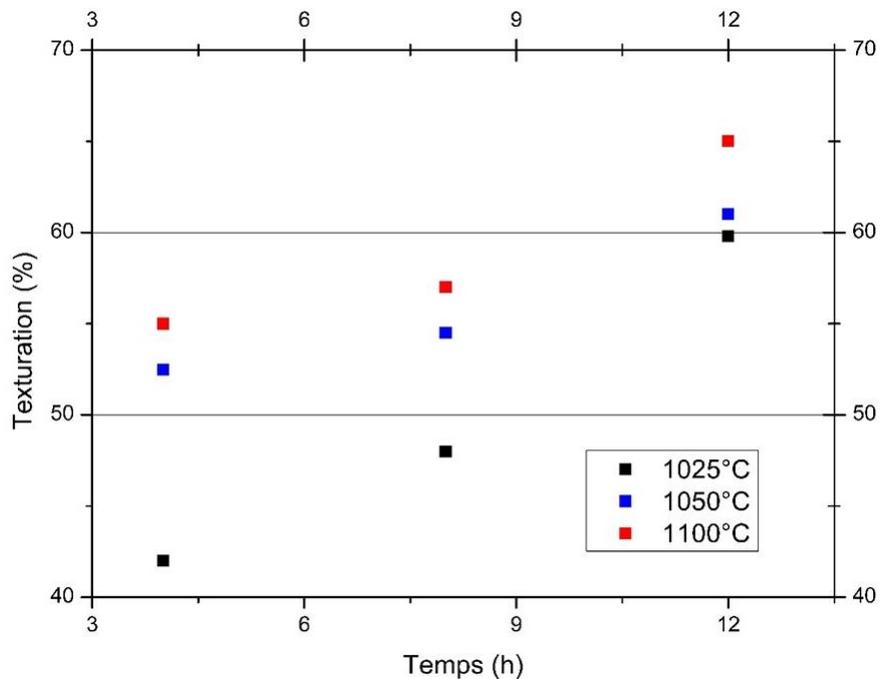


Figure 4.31. Cycle de frittage des essais préliminaire pour BTCoLiG.



**Figure 4.32.** DRX des échantillons de BTCoLiG mince texturés à plusieurs températures et temps de frittage (Essais préliminaires).

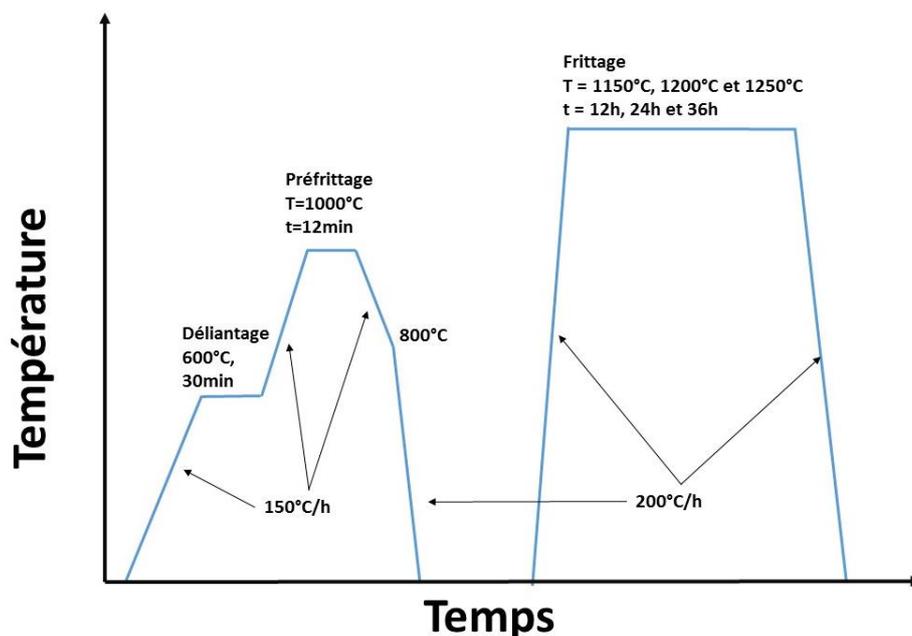


**Figure 4.33.** Evolution du facteur de Lotgering  $F(h00) - (00l)$  pour BTCoLiG en fonction du temps de frittage pour les températures utilisées (Essais préliminaires).

Logiquement et comme présumé à partir des résultats de DRX, la texturation croît avec la température et temps de frittage. Pour les céramiques de manière générale, la croissance granulaire augmente avec le temps et la température de frittage. Par contre, ce qui apparaît intéressant ici est la « vitesse » de texturation. Elle apparaît croître plus rapidement avec les échantillons frittés à 1025°C. Cependant, ces essais préliminaires ne conduisent qu'à des taux de texturation de 65% au maximum pour 1100°C / 12h. Malgré l'ajout de lithium, qui a bien permis de diminuer la température de frittage, il sera donc nécessaire par la suite d'utiliser des températures plus élevées pour augmenter les taux de texturation.

#### IV.6.2. BTCoLi + 10% Germes (BTCoLiG) : étude du frittage

Pour tenter d'obtenir des taux de texturation plus importants pour des échantillons avec dopage cobalt et ajout de frittage lithium et ainsi pouvoir comparer avec les échantillons BTG sans cobalt ni lithium, il faut donc utiliser des temps et températures de frittage plus importants et ceci pour des échantillons plus épais. Nous avons donc choisi d'augmenter les températures de frittage par rapport aux essais préliminaires. Trois températures ont été retenues : 1150, 1200 et 1250°C ainsi que trois temps de frittage : 12h, 24h et 36h, après un préfrittage de 12 minutes à 1000°C. Les cycles thermiques utilisés sont représentés figure 4.34.



**Figure 4.34.** Cycle d'hystérésis pour BTCoLiG en fonction du frittage (échantillons reproductibles et épais).

#### IV.6.3. DRX.

Les diffractogrammes obtenus pour les pastilles de BTCoLiG sont représentés figure 4.35. Comme précédemment, seule la phase BT tétragonale est observée, sans phases secondaires. Par ailleurs, pour les températures de 1150°C et 1200°C, la

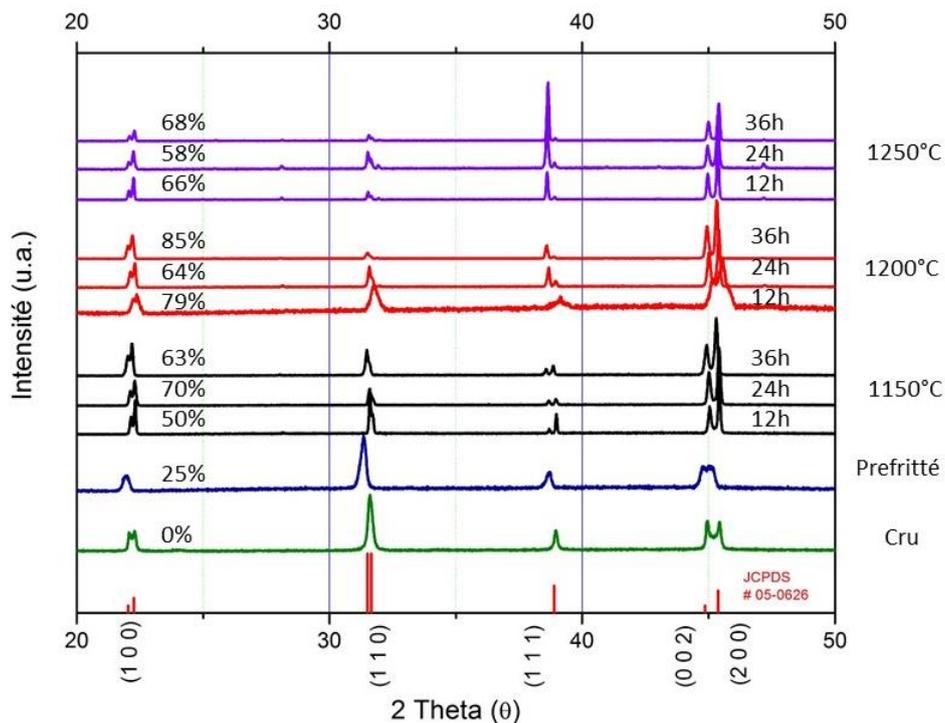
texturation a une tendance similaire à celle déjà obtenue et favorise les plans (h00) - (00l). Le facteur de Lotgering maximum obtenu pour est de 85% pour 1200°C / 36h.

Cependant, on constate pour 1250°C que la direction de croissance n'est plus (h00) - (00l), mais (111). De ce fait, les valeurs des taux de texturation seront calculées de manière globale pour (h00) + (00l) + (111). Nous présenterons cependant séparément les taux de texturation en (h00) + (00l) et en (111) dans le tableau 4.7.

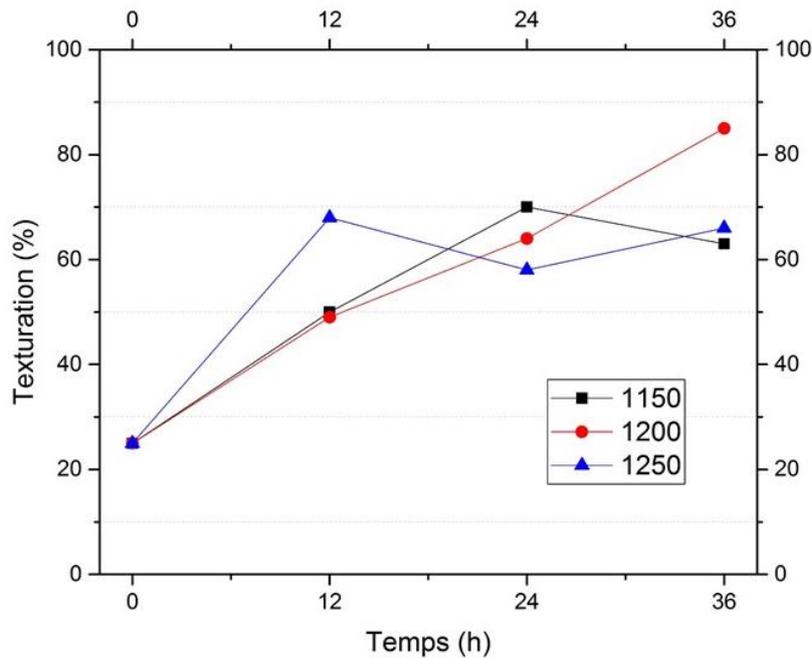
Ce phénomène de changement de direction de texturation est dû à l'ajout de lithium et de cobalt. Cependant et compte tenu de nos résultats, nous ne pouvons pas déterminer s'il s'agit d'un effet individuel du cobalt ou du lithium. Comme les germes introduits ont une composition différente de celle de la matrice, il y a un phénomène de diffusion d'ions Li et Co vers les plaquettes, qui évidemment améliore la densification. Cependant, la manière dont ce phénomène, qui évidemment est activé à une température spécifique, affecte la forme de croissance granulaire vers une famille particulière de plans cristallins reste une question à résoudre.

Si l'on représente sur un graphique le taux de texturation en fonction du temps (fig. 4.36 et tableau 4.7), on constate comme précédemment que l'augmentation de la température de frittage et de la durée de palier entraîne un accroissement du taux global de texturation.

Ce résultat est logique et similaire à ceux déjà obtenus. En effet, l'augmentation de la température de frittage et de la durée de traitement thermique favorise la croissance cristalline. Elle permet donc d'accroître le degré de texturation.



**Figure 4.35.** DRX des échantillons BTCoLiG texturés pour plusieurs températures et temps de frittage.



**Figure 4.36.** Texturation en fonction du temps de frittage pour BTCoLiG. F(%) est calculé comme la texturation globale selon (h00) + (00l) + (111).

Matériau	F (%) (h00)+(00l)	F (%) (111)	F (%) (h00)+(00l) + (111)
Cru	0	0	0
Pre-fritté	25	0	25
1150°C 12h	50	0	50
1150°C 24h	70	0	70
1150°C 36h	63	0	63
1200°C 12h	79	0	79
1200°C 24h	64	0	64
1200°C 36h	85	0	85
1250°C 12h	63	5	68
1250°C 24h	46	12	58
1250°C 36h	41	25	66

**Tableau 4.7.** Texturation de BTCoLiG par rapport au cycle de frittage.

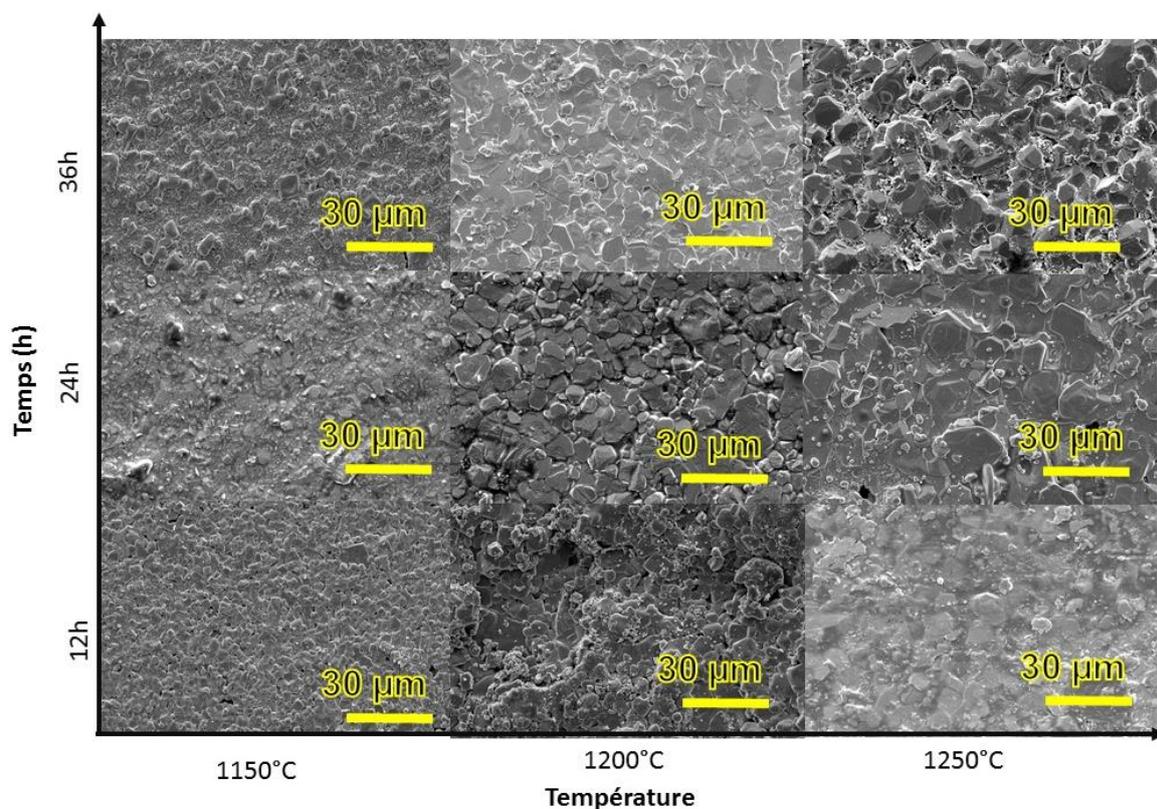
#### IV.6.4. Images MEB et mesures de densité

La figure 4.37 présente les images MEB de la surface des matériaux frittés. Celles-ci révèlent logiquement une tendance à l'augmentation de la taille de grains avec les temps et températures de frittage croissants. Comparés aux échantillons frittés à 1150°C et 1200°C les micrographies obtenues à 1250°C ne montrent pas une morphologie particulière pouvant être associée à la texturation (111) obtenue par DRX.

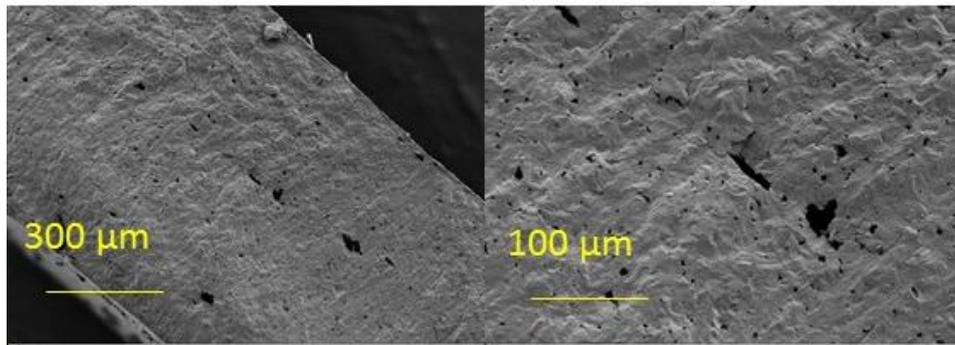
En termes de tailles de grains, les céramiques obtenues à 1150°C ont logiquement des grains notablement plus petits que ceux des matériaux frittés à des températures supérieures. Ce résultat semble indiquer que la température à laquelle la croissance de grains est la plus activée est à partir de 1200°C.

La figure 4.38 montre la section transverse (fracture) d'une céramique frittée à 1200°C pendant 24h. Ces images montrent les traces du coulage en bande. On peut en particulier observer des porosités de grande taille et de forme aciculaire, orientées dans la direction de coulage. On peut également noter la présence de nombreux pores de plus petite taille. Cependant, en comparaison au BTG (Cf. IV.3.), les grains ne sont pas visibles dans la fracture. Il est donc plus difficile à partir de cette image de conclure quant à la présence de grains orientés associés aux observations de la DRX. Il est intéressant de voir aussi qu'il y a des porosités qui sont alignées, donc leur génération peut être plutôt liée à la mise en forme des pastilles crues, voir le pressage à chaud.

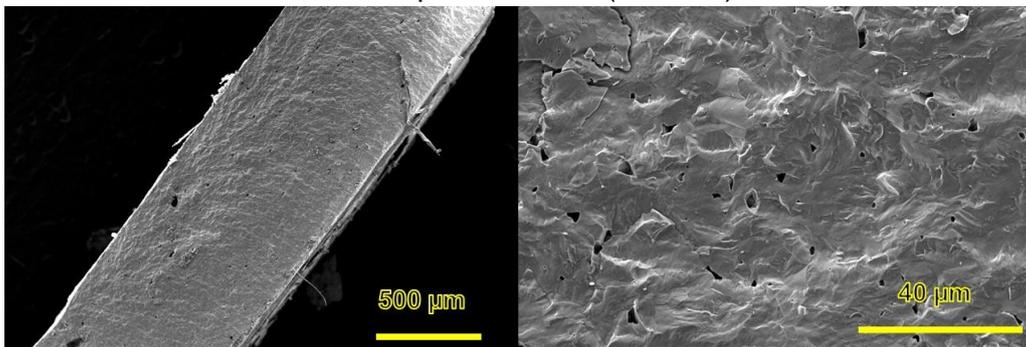
Les échantillons frittés à 1250°C commencent à présenter une texturation selon (111), qui n'est pas observée pour 1150 et 1200°C. Si nous observons la fracture d'une pastille frittée à cette température pendant 12h (figure 4.39), on peut noter un changement intéressant dans la microstructure. Tout d'abord, la céramique semble bien densifiée, avec peu de porosités et avec une forme plus aléatoire, contrairement au cas, par exemple, d'un matériau fritté à 1200°C. L'apparition d'une texturation en (111) semble donc fermer ou diminuer le facteur de forme des porosités.



**Figure 4.37.** Images MEB de BTCOLiG en fonction du temps et de la température de frittage.



**Figure 4.38.** Micrographie de la fracture en section transverse du BCoLiG fritté à 1200°C pendant 24h (fracture).



**Figure 4.39.** Micrographie de la fracture en section transverse de BCoLiG fritté à 1250°C pendant 12h (fracture).

Le tableau 4.8 présente les résultats combinés de la texturation et des mesures de densité. En préalable à la discussion des résultats des mesures de densité, il faut noter les problèmes rencontrés dans les mesures par poussée d'Archimède. En raison probablement de la présence de nombreux pores fermés et malgré une imprégnation soignée, un grand nombre d'échantillons « flottaient » pendant les mesures. Les résultats des mesures par poussée d'Archimède sont donc à prendre avec précaution.

Par ailleurs, les densités relatives ont été calculées en prenant comme référence  $\text{BaTiO}_3$  « pur ». Les calculs sont donc également entachés d'une erreur plus importante que pour BTG. En effet, du fait du dopage au cobalt, la maille cristalline est déformée, soit par le changement de valence en site B du au cobalt, soit par la génération de lacunes en oxygène.

On constate cependant que les densités mesurées au pycnomètre sont toutes supérieures à 95% et tendent vers 97% pour les temps de frittage les plus longs. Moyennant les remarques déjà faites sur la précision des mesures effectuées par poussée d'Archimède, les valeurs obtenues par poussée d'Archimède sont légèrement inférieures à celles mesurées par pycnométrie. Ceci semble indiquer la présence de porosité fermée en quantité non négligeable pour les échantillons densifiés à 1250°C.

Matériau	F(%)	Densité Py (%)	Densité Ar (%)
Cru	0	60,5	-
Prefritté	25	96,5	-
1150_12h	50	96,8	94
1150_24h	70	97,5	94
1150_36h	63	96,8	94
1200_12h	79	97,8	96
1200_24h	64	96,5	99
1200_36h	85	97,2	92
1250_12h	68	96,2	99
1250_24h	58	95,3	99
1250_36h	66	95,3	99

**Tableau 4.8.** Taux de Texturation et valeurs de densités (Pycnomètre Py et poussée d'Archimède Ar) de BTCoLiG en fonction du cycle de frittage.

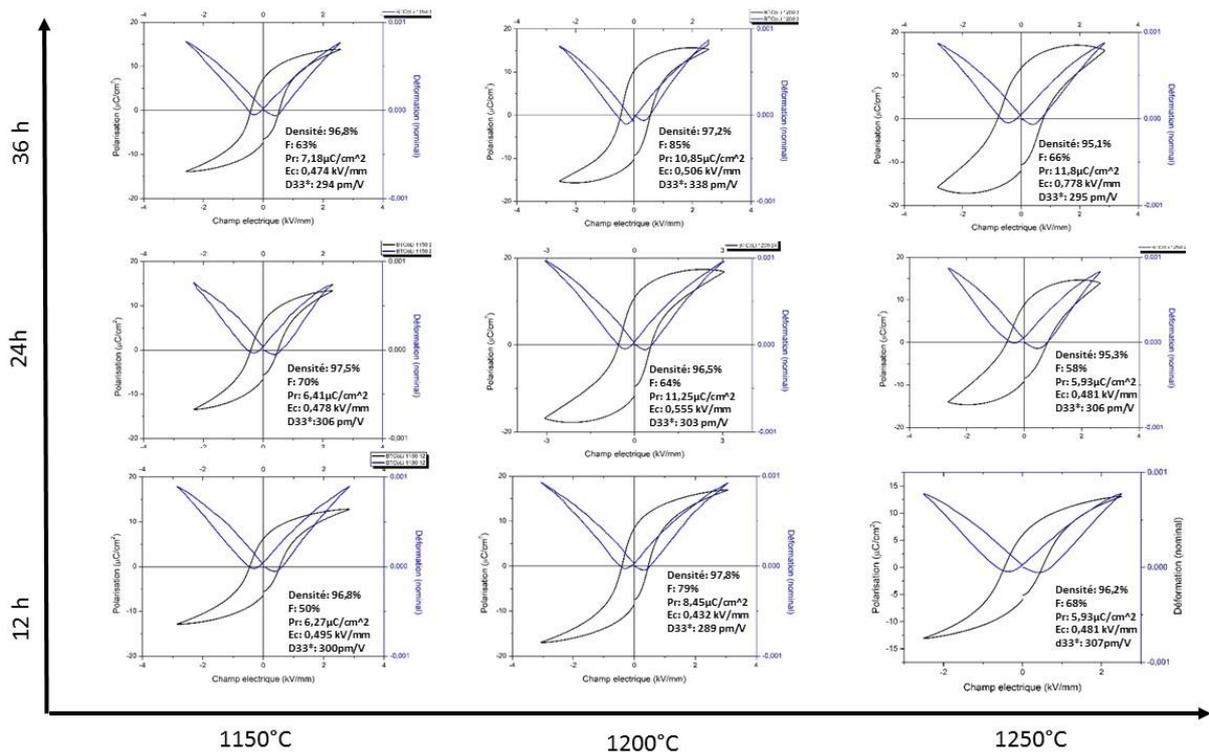
#### IV.6.5. Propriétés électriques.

La figure 4.40 présente cycles d'hystérésis  $P = f(E)$  et les cycles piézoélectriques en mode inverse  $\varepsilon = f(E)$  les courbes d'hystérésis et piézoélectricité en effet inverse pour les échantillons de BTCoLiG en fonction du temps et de la température de frittage.

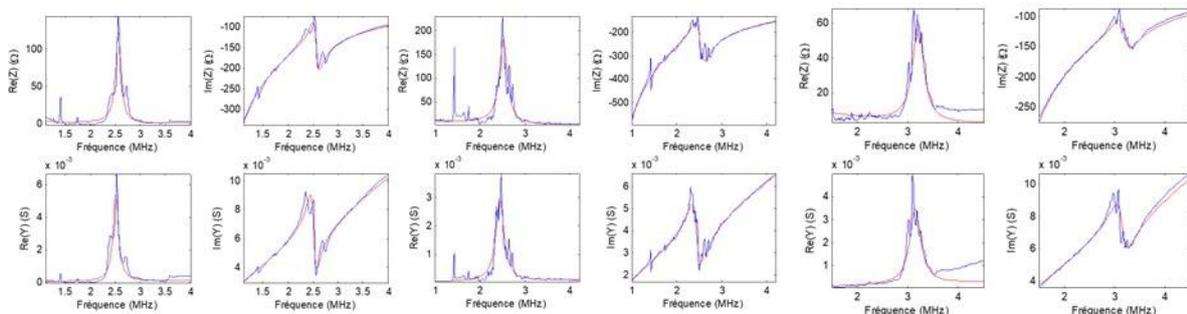
D'une manière générale, on peut constater par comparaison aux résultats obtenus précédemment que le lithium et le cobalt ont un effet considérable dans l'amélioration de cycles par rapport à BTG (cf. IV.3.). En effet, quels que soient les temps ou les températures de frittage, tous les échantillons sont mesurables en raison d'une amélioration en densité. Les cycles sont « propres » et les effets de fuites négligeables, contrairement à ce que nous avons obtenu sans dopage et sans ajout de frittage. On peut cependant noter que les échantillons obtenus pour les temps les plus longs (24h et 36h) à 1250°C commencent à faire réapparaître des problèmes de distorsion des cycles ferroélectriques pour les champs élevés. On peut corréler cette observation avec les mesures de densité au pycnomètre, qui ont montré des valeurs de taux de densification plus faibles en raison de la présence de porosité.

En ce qui concerne l'opération de polarisation, on peut noter également que, contrairement aux cas de BTG non dopés, tous les échantillons ont pu être polarisés. La mesure des  $d_{33}$  en effet direct a donc pu être effectuée. Les résultats montrent des valeurs de  $d_{33}$  dans tous les cas supérieurs à 110 pC/N.

En raison de la possibilité de polarisation des échantillons, les courbes d'impédance ont également pu être mesurées pour les fréquences de résonance et antirésonance. La figure 4.37 présente les résultats obtenus pour les échantillons frittés à 1250°C. Ceci nous a donc permis dans tous les cas de calculer les coefficients de couplage du mode planaire  $K_p$  et du mode épaisseur  $K_t$ .



**Figure 4.40.** Cycles d'hystérésis P(E) et cycles piézoélectriques en mode inverse  $\epsilon = f(E)$  des échantillons de BTCoLiG en fonction du temps et de la température de frittage.



**BTCoLiG 1250\_12**  
 Pr: 5,93µC/cm²  
 Ec: 0,481 kV/mm  
 F = 68% = (h00) + (111)  
 d33 = 147 pC/N  
 d33\* = 307 pm/V  
 Kp = 24%  
 Kt = 24%

**BTCoLiG 1250\_24**  
 Pr: 5,93µC/cm²  
 Ec: 0,481 kV/mm  
 F = 58% = (h00) + (111)  
 d33 = 178 pC/N  
 d33\* = 306 pm/V  
 Kp = 25%  
 Kt = 27%

**BTCoLiG 1250\_36**  
 Pr: 11,8µC/cm²  
 Ec: 0,778 kV/mm  
 F = 66% = (h00) + (111)  
 d33 = 113 pC/N  
 d33\* = 295 pm/V  
 Kp = 22%  
 Kt = 23%

**Figure 4.41.** Coubes d'impédance pour BTCoLiG fritté à 1250°C 12h, 24h et 36h (mode épaisseur).

Le tableau 4.9 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par caractérisation électrique pour les échantillons BTCoLiG. Concernant les valeurs du coefficient piézoélectrique en effet direct  $d_{33}$ , on peut noter :

- D'une part que les valeurs obtenues sont toutes supérieures à 110 pC/N, donc plus élevées que celles obtenues pour BTG non dopé et sans ajout de frittage,
- D'autre part que la valeur la plus élevée (178 pC/N) est obtenue pour 1250°C / 24h, soit un échantillon majoritairement texturé (111).

Pour les valeurs du coefficient piézoélectrique en effet inverse  $d_{33}^*$ , on constate que les valeurs obtenues sont toutes aux alentours de 300 pm/V, la valeur la plus élevée (338 pm/V) étant obtenue pour 1200°C / 36h. Contrairement au cas de  $d_{33}$ , l'ordre de grandeur des valeurs obtenues ici est plus faibles que pour BTG non dopé et sans ajout de frittage (400 pm/V au maximum, cf. tableau 4.4)

En ce qui concerne les coefficients de couplage, qui étaient difficilement mesurables pour BTG en raison de problèmes dans l'opération de polarisation, on peut également noter que les valeurs obtenues sont toutes du même ordre de grandeur :  $18\% \leq K_p \leq 25\%$  et  $18\% \leq K_t \leq 27\%$ . Donc, il est probable que pour atteindre des coefficients de couplage et  $d_{33}$  plus élevés il faut améliorer la densité.

Enfin, conformément à l'effet attendu pour un dopage par le cobalt, les permittivités relatives sont plus faibles que dans le cas de BT non dopé (cf. Tableau 4.4).

Matériau	F(%)	Densité Py (%)	Densité Ar (%)	Pr ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	Ec (kV/mm)	$d_{33}^*$ (pm/V)	$d_{33}$ (pC/N)	$\epsilon/\epsilon_0$ (résonance)	kp(%)	kt(%)
Cru	0	60,5		-	-	-	-	-	-	-
Prefritté	25	96,5		-	-	-	-	-	-	-
1150_12h	50	96,8	94	6,27	0,495	300	155	578 (18)	21(1)	22(2)
1150_24h	70	97,5	94	6,41	0,478	306	106	734 (136)	18(2)	18(2)
1150_36h	63	96,8	94	7,18	0,474	294	120	833 (126)	22(2)	22(4)
1200_12h	79	97,8	96	8,45	0,432	289	135	764 (128)	22(2)	22(3)
1200_24h	64	96,5	99	11,2	0,555	303	143	745 (185)	22(1)	23(2)
1200_36h	85	97,2	92	10,8	0,506	338	152	650	9,1	10
1250_12h	68	96,2	99	5,94	0,478	307	147	749 (132)	24(2)	24(3)
1250_24h	58	95,3	99	5,93	0,481	306	178	758 (120)	25(1)	27(2)
1250_36h	66	95,1	99	11,8	0,778	295	113	669 (102)	22(2)	23(2)

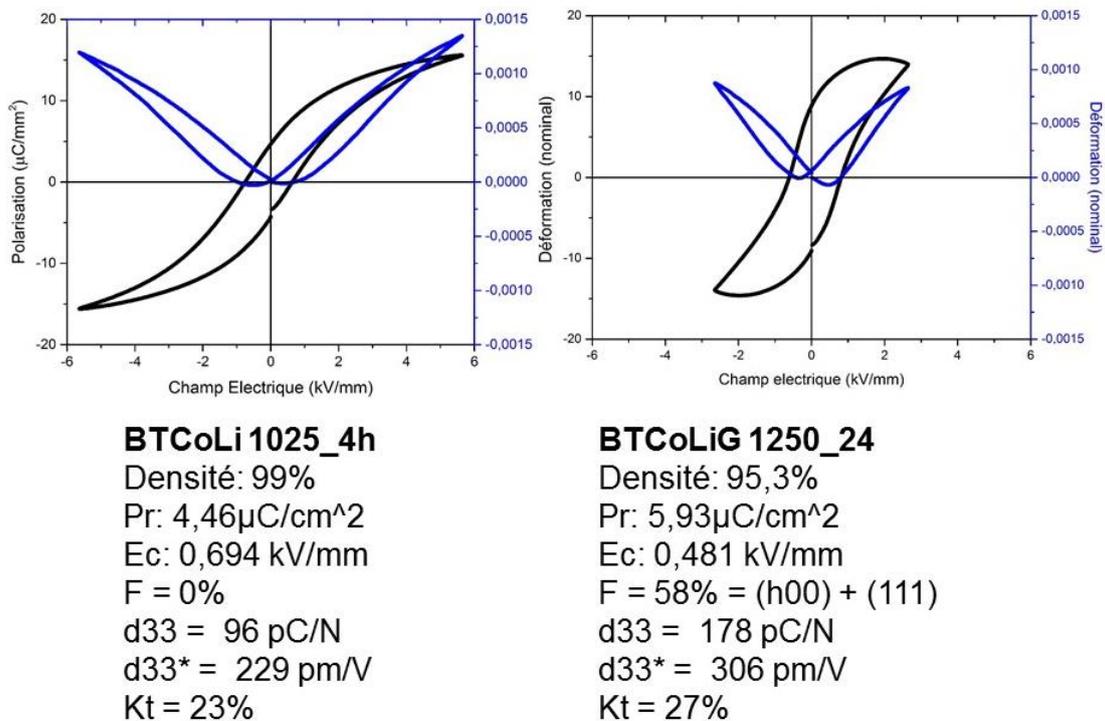
**Tableau 4.9.** Synthèse de résultats pour BTCoLiG (pour les mesures de  $\epsilon/\epsilon_0$ , les valeurs entre parenthèses sont les écarts types).

#### IV.6.6. Conclusion

En conclusion à cette partie, il apparaît nécessaire de comparer les résultats obtenus pour BTCoLi (sans germes et donc non texturé, cf. IV.4) avec BTCoLiG (avec germes, donc texturés, IV.6).

L'ajout du Cobalt et du lithium a un effet similaire dans une céramique texturée et non texturée. Les germes ont donc un effet plutôt morphologique dans la matrice du

BaTiO<sub>3</sub>. Pour conclure cette section, nous avons effectué une comparaison entre une céramique texturée et une autre non texturée, soit dans ce cas, le meilleur résultat de la section IV.4 et celle-ci avec BTCoLi. Pour les propriétés ferroélectriques et les cycles piézoélectriques inverses, cette comparaison donne la figure 4.42.



**Figure 4.42.** Comparaison en propriétés du BTCo sans texturation vs avec texturation.

La texturation conduit, dans ce cas, à une amélioration des propriétés piezoelectriques, avec un  $d_{33}$  et  $d_{33}^*$  augmentés. Par contre, il faut noter que ce résultat n'est pas très différent de ceux publiés dans la littérature pour des céramiques de BTCo, pour lesquelles il est possible d'attendre un  $d_{33}$  de 190 pC/N avec la même teneur en dopage au cobalt [12] pour un échantillon non texturé. Il est donc évident qu'il reste du travail à faire sur le frittage de ce matériau.

#### IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré et discuté les résultats des céramiques obtenues pendant ce travail de thèse.

Concernant BT, nous avons réussi à obtenir une céramique de référence qui donne les propriétés attendues pour BaTiO<sub>3</sub>.

L'ajout de germes dans la matrice céramique et l'utilisation du procédé TGG changent bien la morphologie, l'orientation et la croissance de grains. L'étude pour BTG nous a en effet montré que le procédé conduit bien à une céramique texturée

selon les plans (h00) et (00l). Cependant, l'apport de la texturation en termes de propriétés électriques reste encore assez modéré.

L'utilisation d'un dopant et d'un ajout de frittage nous a permis d'obtenir une céramique bien densifiée et ceci à une température inférieure à celle de  $\text{BaTiO}_3$  « pur ». Nous avons ainsi réussi à obtenir une densification de 99% à 200°C au-dessous de la température de frittage de BT « pur ».

Dans le cas d'une matrice  $\text{BaTiO}_3$  avec du cobalt et lithium, nous avons vu que la composition chimique des germes peut avoir une forte influence sur la densification, comme l'a montré l'étude utilisant les germes de BIT. Le bismuth est un élément à éviter pour le frittage de  $\text{BaTiO}_3$ .

La présence du cobalt et lithium permet d'un point de vue pratique d'améliorer la densification de  $\text{BaTiO}_3$ . Ceci conduit à la possibilité de mesurer efficacement les propriétés électriques sans problèmes de fuites électriques. Cela permet également de faciliter l'opération de polarisation.

Enfin, si l'on prend en compte les résultats obtenus dans ce manuscrit, on peut conclure que le dopage au cobalt et l'utilisation d'un ajout de frittage permettent d'obtenir une forte texturation du matériau. Celle-ci améliore le  $d_{33}$  de BTCoLi par rapport à BT « pur ». Cependant, cette amélioration n'est pas très importante comparée aux valeurs déjà rapportées dans la littérature pour différentes méthodes de mise en forme et de frittage. Il apparaît donc nécessaire dans le cadre d'une future poursuite de ce travail d'étudier si la texturation peut avoir un effet différent dans d'autres conditions de densification et de fabrication, par exemple étudier des températures plus faibles ou d'autres méthodes de frittage.

## Bibliographie

- [1] Ł. Zych, « Sintering Behaviour of Fine Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) Powders Consolidated with the Pressure Filtration Method », *J. Ceram. Sci. Tech.*, n° 03, 2016.
- [2] J. C. Niepce et J. M. Haussonne, *BaTiO<sub>3</sub>: Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. I., Paris, Editions SEPTIMA, 1994.
- [3] Y. Huan, X. Wang, J. Fang, et L. Li, « Grain size effect on piezoelectric and ferroelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, n° 5, p. 1445-1448, mai 2014.
- [4] Y. Wu, J. Zhang, Y. Tan, et P. Zheng, « Notable grain-size dependence of converse piezoelectric effect in  $\text{BaTiO}_3$  ceramics », *Ceramics International*, vol. 42, n° 8, p. 9815-9820, juin 2016.
- [5] D. Berlincourt et H. Jaffe, « Elastic and Piezoelectric Coefficients of Single-Crystal Barium Titanate », *Phys. Rev.*, vol. 111, n° 1, p. 143-148, juill. 1958.
- [6] T. Takenaka, « Lead-free piezo-ceramics », in *Advanced Piezoelectric Materials*, Elsevier, 2010, p. 130-170.
- [7] G. M. Osoro, D. Bregiroux, M. P. Thi, et F. Levassort, « Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in  $\text{BaTiO}_3$  », *Materials Letters*, vol. 166, p. 259-262, mars 2016.
- [8] M. Kong, S. Jiang, T. Xie, et H. Zhang, « Low temperature sintering properties of Y-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics by  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  sintering aid », *Microelectronic Engineering*, vol. 86, n° 11, p. 2320-2323, nov. 2009.
- [9] Y. Iqbal, A. Jamal, R. Ullah, M. N. Khan, et R. Ubic, « Effect of fluxing additive on sintering temperature, microstructure and properties of  $\text{BaTiO}_3$  », *Bull Mater Sci*, vol. 35, n° 3, p. 387-394, juin 2012.
- [10] Y. Liu et B. R. Patterson, « Determination of pore mobility during sintering », *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, p. 7.
- [11] S. Su, R. Zuo, D. Lv, et J. Fu, « Synthesis and characterization of (001) oriented  $\text{BaTiO}_3$  platelets through a topochemical conversion », *Powder Technology*, vol. 217, p. 11-15, févr. 2012.
- [12] G. M. Osoro, D. Bregiroux, M. P. Thi, et F. Levassort, « Structural and piezoelectric properties evolution induced by cobalt doping and cobalt/niobium co-doping in  $\text{BaTiO}_3$  », *Materials Letters*, vol. 166, p. 259-262, mars 2016.

## Conclusion et perspectives

---

Les propriétés piézoélectriques d'un matériau peuvent être largement modifiées par la nature de la voie utilisée, en termes de procédés physiques, de chimie ou de procédés céramiques. Les travaux présentés dans ce manuscrit avaient comme but l'amélioration de propriétés piézoélectriques du titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  par texturation à l'aide de la méthode TGG. Celle-ci représente l'une des techniques des voies céramiques possibles. Nous avons également étudié l'effet de l'ajout d'un dopant et d'un additif de frittage, ce qui représente une combinaison de différentes voies possibles d'amélioration des propriétés des céramiques.

Comme nous l'avons constaté dans le Chapitre I, beaucoup de travaux ont été consacrés aux céramiques sans plomb, toujours en comparaison avec les PZT, composés de référence contenant du plomb. Ce n'est qu'à partir des travaux de Saito en 2004 sur KNN qu'a vraiment démarré l'intérêt pour les voies céramiques, c'est-à-dire l'ingénierie microstructurale des matériaux. Cependant, les travaux sur la texturation de  $\text{BaTiO}_3$  ont été peu abondants, probablement en raison de la difficulté à fritter ce matériau. Sa modification chimique est donc apparue comme attractive, puisque,  $\text{BaTiO}_3$  reste un matériau intéressant à étudier en raison de la flexibilité de la structure pérovskite en termes de modifications chimiques possibles.

Comme nous avons vu dans le Chapitre II, l'élaboration de céramiques par la méthode TGG est un procédé à plusieurs étapes, qui requiert des connaissances multidisciplinaires. La fabrication d'une bande crue, en prenant en compte les équipements nécessaires et si aucune difficulté n'est rencontrée, peut facilement prendre deux semaines.

La synthèse des composés nécessaires à l'élaboration de la céramique présente des particularités, en raison du fait que la poudre et les germes sont chacun élaborés par une voie de synthèse différente, respectivement la voie solide et par voie sels fondus. L'obtention de  $\text{BaTiO}_3$  sous forme de poudres par voie classique a été obtenue avec succès, avec une très bonne pureté et une taille moyenne de particule adaptée au coulage en bande (autour de 500nm). L'ajout du cobalt comme élément dopant ne semble pas modifier la structure, ce qui démontre qu'il est bien incorporé au réseau cristallin du matériau constitutif des céramiques.

L'élaboration des germes nécessaires à la texturation a été effectuée par une synthèse en deux étapes. La première de celle-ci correspond à la synthèse en sels fondus de plaquettes anisotropes de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , celles-ci étant transformées en plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$  dans une seconde étape, associée à une réaction topotactique en sels fondus. Pour la première de ces étapes, permettant d'obtenir les plaquettes de BIT, nous avons donc étudié l'effet :

- De la température de synthèse,
- D'un excès de bismuth
- De la quantité de sels par rapport à la poudre.

De cette étude, nous avons conclu que les meilleurs paramètres étaient une température de 1080°C, un excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 15% molaire et un rapport massique Sels : Oxydes de 1 : 2. En utilisant ces résultats, nous avons synthétisé des plaquettes de  $\text{BaTiO}_3$ , avec une quantité mineure de  $\text{BiOCl}$ . L'optimisation des paramètres de cette deuxième réaction nous a ensuite permis d'obtenir des germes avec une pureté supérieure à ceux de la synthèse non optimisée.

Pour l'étude du frittage des céramiques, nous avons étudié cinq configurations en prenant en compte le type de poudre, la présence ou non de germes ainsi que leur type et l'ajout du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  comme additif de frittage :

- $\text{BaTiO}_3$  (BT)
- BT + 10% masse de germes (BTG)
- BT+ dopage au cobalt + addition du lithium (BTCoLi)
- BTCoLi + 10%masse plaquettes en BIT (BTCoLi-10BIT)
- BTCoLi + 10% masse en germes  $\text{BaTiO}_3$  (BTCoLiG)

Avec chaque configuration, nous avons testé plusieurs temps et températures de frittage afin de déterminer les paramètres les plus appropriés pour chaque matériau.

La première configuration, avec un seul temps et température de frittage, nous a permis d'obtenir une céramique de référence, qui nous donne une idée des propriétés de ce matériau sans modifications.

L'ajout de germes à BT (BTG) conduit à l'exaltation des pics de diffractions des plans (h00) et (00l), ce qui correspond bien à une texturation. Cependant, les résultats obtenus montrent des problèmes de densification. Ceux-ci peuvent intervenir au détriment des effets de la texturation. Cependant, le  $d_{33}$  obtenu pour BTG fritté dans les mêmes conditions que BT est légèrement amélioré ( $d_{33} = 98\text{pC/N}$ ) et supérieur à celui de BT non texturé ( $d_{33} = 76\text{pC/N}$ ).

Pour tenter de résoudre les problèmes de frittage, nous avons utilisé  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  comme ajout, en parallèle au dopage par le cobalt. Ces essais conduisent à une céramique non texturée et correctement densifiée, ceci a une température 200 degrés au-dessous de celle utilisée pour BT. Ce résultat nous a donc donné un point de démarrage pour l'ajout de germes dans cette matrice.

Pour la texturation par TGG, nous avons dans un premier temps testé l'ajout de germes de BIT dans la matrice BTCoLi. Ces tests n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants en raison de la tendance du bismuth à altérer le frittage. Les céramiques obtenues avec ces germes donnent une densité faible qui n'a pas permis de mesurer la réponse ferroélectrique de ces échantillons.

Nous avons donc ensuite étudié l'effet de germes de  $\text{BaTiO}_3$  sur la matrice BTCoLi. L'addition de ces plaquettes a conduit à un effet de texturation similaire à celui obtenu pour BTG, de type (h00) et (00l). L'utilisation d'une température de 1250°C conduit à une tendance des grains à croître selon les plans (111). Cet effet n'était pas

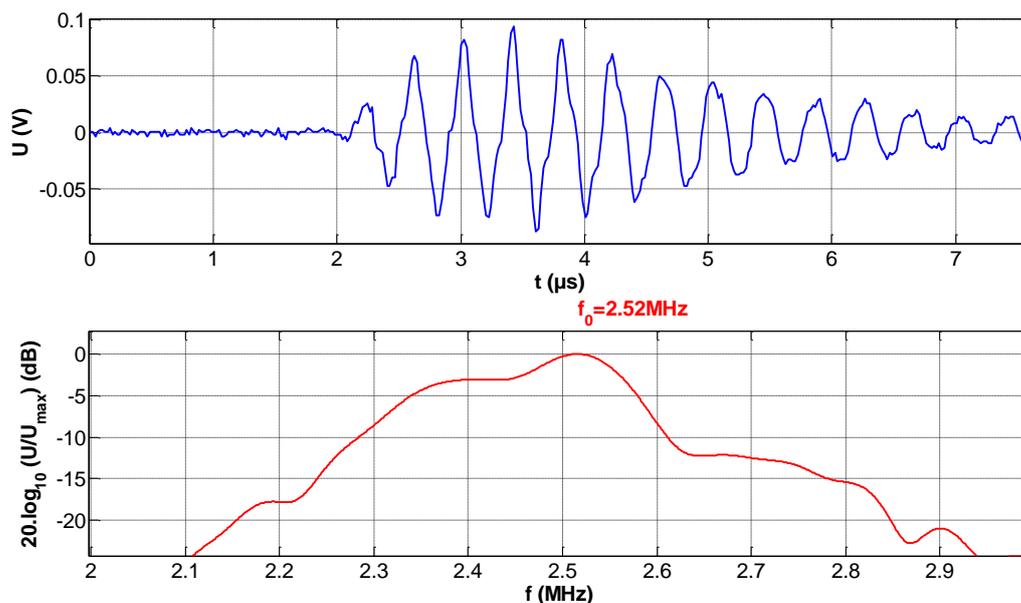
attendu. A l'évidence, il apparait avec la présence du cobalt et lithium et il est activé par la température.

Comme dans le cas de BTG, la texturation par les germes de BaTiO<sub>3</sub> conduit à une amélioration des propriétés piézoélectriques. Par ailleurs, la présence du cobalt et du lithium permet une densification suffisante pour pouvoir mesurer les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques, ainsi que les coefficients de couplage. Les meilleurs matériaux sont ceux obtenus avec un frittage à 1250°C. En comparaison avec BTCoLi, nous avons obtenu un  $d_{33}$  amélioré, de 116 pC/N pour le matériau non texturé et 178 pC/N pour sa contrepartie texturée. Les coefficients de couplage sont également améliorés. Cependant, il faut noter que le BTCoLiG fritté à 1250°C présente une croissance (111), selon une famille de plans non attendue, ce qui ouvre la porte à une future étude de différents types de texturation, par exemple à l'aide de germes présentant une orientation différente.

Pour les meilleures céramiques texturées ainsi obtenues, deux transducteurs mono élément ont été élaborés, afin de tester l'utilisation de ces matériaux texturés comme transducteurs ultrasonores (Laboratoire GREMAN, Tours). Les résultats obtenus pour l'un de ces dispositifs sont présentés ci-dessous. Après reprise des contacts sur les électrodes par des fils de mesure, l'échantillon a été collé à l'extrémité d'un tube polymère. Une contre masse arrière a ensuite été réalisée en utilisant de la résine époxy chargée avec de la poudre de tungstène. Des mesures en émission – réception ont alors été réalisées dans l'eau face à une cible métallique. Ces mesures ont conduit à une fréquence centrale de 2,5 MHz, avec une sensibilité de -43 dB et une bande passante à -6 dB égale à 10,5%. Ces résultats sont satisfaisants puisqu'à notre connaissance ; c'est la première fois qu'un tel transducteur est réalisé en utilisant une céramique texturée. Ils correspondent toutefois à une sensibilité assez faible et une bande passante peu élevée. Leur amélioration nécessitera ultérieurement une optimisation de l'élément arrière (problème d'homogénéité).



**Fig.1** Transducteur mono élément en BTCoLiG 1250°C 24h



**Fig.2** Réponse électroacoustique du transducteur

En conclusion, le procédé TGG décrit dans ce manuscrit en prenant en compte les paramètres testés a conduit avec succès à l'obtention de céramiques texturées. L'optimisation des paramètres a bien permis d'améliorer les propriétés par rapport à une céramique non texturée. Cependant, cette amélioration passe par des étapes nombreuses et coûteuses en temps. On peut donc se poser la question de l'obtention d'une amélioration des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques par des voies plus simples, comme des méthodes chimiques telles que le co-dopage (Nb - Ca par exemple) et une mise en forme plus traditionnelle (pressage uni axial).

Au vu des résultats obtenus exposés dans cette conclusion, nous proposons comme perspectives pour un futur travail de texturation sur ce type de matériaux :

- L'utilisation de méthodes de frittage alternatives, comme le SPS (Spark Plasma Sintering) ou HIPS (Hot Isostatic Pressure Sintering) pour obtenir des densités plus importantes pour BTG.
- L'étude de la texturation de  $\text{BaTiO}_3$  en utilisant d'autres types de germes, comme des plaquettes de  $\text{SrTiO}_3$ , des germes présentant une direction de croissance différente comme (110) ou (111) ou même des germes dopés (par exemple de germes en  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ).
- Essayer de texturer d'autres matériaux, comme KNN ou NBT.

**Annexes**

---

## Elaboration de matériaux céramiques sans plomb pour des applications ultrasonores

---

Les travaux de cette thèse sont dédiés à l'étude de l'effet de la texturation de céramiques obtenues par la méthode TGG (Templated Grain Growth) sur les propriétés piézoélectriques de matériaux à base de  $\text{BaTiO}_3$ . Des céramiques texturées ont été élaborées par coulage en bande d'une barbotine, en utilisant l'orientation de germes (microplaquettes). Ces germes anisotropes sont orientés dans la direction de coulage et orientent donc ensuite la croissance granulaire pendant le frittage.

Des poudres de  $\text{BaTiO}_3$ , dopé et non dopé au cobalt, ont été synthétisées par voie solide puis caractérisées pour obtenir une taille de particules optimale pour le coulage en bande. Des germes de  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ont été synthétisés en sels fondus par réaction topotactique. Des barbotines ont ensuite été préparées avec/sans germes et avec/sans  $\text{LiCO}_3$  comme additif de frittage, puis coulées et frittées. Des céramiques texturées ont ainsi été bien obtenues à l'aide de germes de  $\text{BaTiO}_3$ . Le dopage au cobalt et l'ajout du lithium améliorent la densification et les propriétés des céramiques texturées. Le meilleur résultat obtenu correspond à  $d_{33} = 176 \text{ pC/N}$ , avec un  $k_t = 27\%$ .

---

Mots-clés : céramiques sans plomb, piézoélectriques, coulage en bande, germes, texturation, titanate de baryum, dopage.

### Elaboration of lead-free ceramic materials for ultrasonic applications

This work is devoted to the study of the texturation effects on the piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$ -based ceramics obtained by the Templated Grain Growth process (TGG). Textured ceramics were elaborated by tape casting of a slurry, by using the orientation of plate-like particles. This anisotropic seeds are oriented during the tape casting process and promote the grain growth in a preferential direction during sintering.

Cobalt doped and undoped  $\text{BaTiO}_3$  powders were synthesized by solid-state reaction, and then characterized to obtain a particle size suitable for tape casting.  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  plate-like particles were synthesized by molten salts route using a topotactic reaction. Afterwards, slurries with and without anisotropic particles and with and without  $\text{LiCO}_3$  as sintering aid were tape casted, and then sintered. Textured ceramics were obtained when  $\text{BaTiO}_3$  platelets particles are used. Co doping and Li adding improve densification and the properties of these textured ceramics. The best obtained result corresponds to  $d_{33} = 176 \text{ pC/N}$  and a  $K_t = 27\%$ .

---

Keywords : lead-free ceramics, piezoelectrics, tape casting, plate-like particles, texturing, barium titanate, doping.

