Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de

L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE

Discipline et spécialité : Molécule et Matière Condensée

Présentée et soutenue par

Kelly Orlik

Le 24/10/2019, à Maubeuge

École doctorale :
Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

Équipe de recherche, Laboratoire :
Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443)

Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif.

JURY

Présidente du jury :
- Laffez, Isabelle. Professeure. Greman, Université de Tours.

Rapporteurs
- Levassort, Franck. Professeur. Greman, Université de Tours.
- Josse, Michaël. Docteur. ICMCB, Université de Bordeaux.

Examinateurs
- Laffez, Isabelle. Professeure. Greman, Université de Tours.
- Guillemet, Sophie. Directrice de recherche CNRS. Cirimat, Université de Toulouse.
- Traianidis, Maria. Docteur. BCRC, Mons (Belgique).
- Lafontaine, Éric. Docteur. Direction générale de l'Armement, Ministère des armées.
- Courtois, Christian. Professeur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France.
- Lorgouilloux, Yannick. Docteur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France.

Directeur de thèse
- Courtois, Christian. Professeur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France**.**

Co-encadrant
- Lorgouilloux, Yannick. Docteur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France.

Membres invités
- Rguiti, Mohamed. Docteur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France**.**
- Jean, Florian. Docteur. LMCPA, Université Polytechnique Hauts-de-France.
- Saitzek, Sébastien. Professeur. UCCS de Lens, Université d'Artois.
- Marchet, Pascal. Docteur. IRCER, Université de Limoges.

Résumé

Cette étude est focalisée sur l'élaboration du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium (BCTZ), de formule $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, par voie solide, le but étant de mettre au point un protocole de synthèse et de frittage optimisé et répétable de ce matériau piézoélectrique sans plomb. La variation de la composition a de plus été investiguée dans le but de trouver le meilleur compromis entre température de Curie et propriétés électriques. Il a été mis en évidence l'augmentation de la température de Curie au détriment des propriétés électriques par la diminution de la quantité de zirconium. Une limite de solubilité du calcium dans la maille BCTZ a aussi été observée pour des quantités de calcium de l'ordre de 20 %at. La voie solide étant un procédé chronophage et énergivore, les micro-ondes ont donc été testées comme technique de chauffage pour le frittage. Des échantillons présentant des caractéristiques électriques, comme la constante piézoélectrique inverse (d_{33}^*), supérieures à celles mesurées par voie conventionnelle ont ainsi été obtenus, et ceci en réduisant de manière drastique le temps du processus de frittage. Le chauffage micro-ondes a aussi été employé à la fois pour la synthèse et le frittage, ce qui a permis d'obtenir un matériau dense à 88 % en 1 heures 30 minutes et présentant une piézoélectricité de l'ordre de 50 pC/N.

Mots-clés : pérovskite, céramiques piézoélectriques sans plomb, frittages naturel et par micro-ondes, voie solide, caractérisations structurales, caractérisations piézoélectriques.

Abstract

In this work barium titanate doped with calcium and zirconium (BCTZ), with the composition $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$, was synthesized by solid-state route. The aim of this work was to elaborate an optimized and reproducible synthesis and sintering procedure. Besides, the composition was slightly varied to find the best compromise between the Curie temperature and the electrical properties. A decrease of the zirconium amount in this material led to an improvement of the Curie temperature associated to a decrease of the electrical properties. A solubility limit of 20 %at for calcium in BCTZ was demonstrated. Solid-state route coupled with conventional sintering proved to be an efficient process to obtain BCTZ samples with good properties but it is an energy and time-consuming process. By using microwave heating, the sintering step duration could be drastically reduced. Higher converse piezoelectric constant (d_{33}^*) was measured for samples obtained by this fast sintering method. Microwave heating was also tested both to synthesize and to sinter BCTZ. Samples with a 88 % relative density and a d_{33} piezoelectric constant of 50 pC/N were obtained in only 90 minutes.

Keywords: perovskite, lead-free piezoelectric ceramics, conventional and microwave sintering, solid-state route, structural characterizations, piezoelectric characterizations.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, dirigé par Christian Courtois. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie la Direction Générale de l'Armement, ministère des Armées ainsi que la région Hauts-de-France pour leur soutien financier.

Je tiens à remercier Michaël Josse ainsi que Franck Levassort qui ont tous deux accepté de rapporter mon travail de thèse. Je remercie également Isabelle Laffez d'avoir accepté de présider ma soutenance. Je tiens aussi à remercier Sophie Guillemet, Maria Trianidis, Éric Lafontaine d'avoir accepté d'examiner ces travaux de recherches.

Je tiens à remercier chaleureusement Christian Courtois et Yannick Lorgouilloux pour leur encadrement de qualité. J'ai grandement apprécié nos longues discussions scientifiques et parfois philosophiques.

Ce travail a permis de mettre en place des collaborations avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lens et l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) de Limoges. C'est donc tout naturellement que je souhaite remercier Jean-François Blach, Sébastien Saitzek et Anthony Ferri pour l'UCCS ainsi que Pascal Marchet pour l'IRCER d'avoir contribuer à ces recherches sur un matériau plus complexe qu'il n'y paraît.

La thèse est une expérience enrichissante où il est possible de faire de magnifique rencontre. Ces prochaines lignes sont pour toutes ces personnes que j'ai rencontrées et qui par bien des manières m'ont soutenue et aidée durant toutes ces années. Je voudrais commencer par Mimi, ou Michelle avec deux « l » car c'est un ange. Un grand merci pour m'avoir remonté le moral tant de fois, pour m'avoir donné la force d'avancer même dans les moments difficiles. Je tiens à remercier également Carole, pour sa sympathie, sa gentillesse. Je crois que Kimberly ne t'oubliera pas de sitôt.

J'ai eu l'opportunité de faire la connaissance de nombreux doctorants. Je tiens à remercier les membres de la team Raclette : Elodie, Maxence, Pierre (du labo) et Nicolas pour votre bonne humeur, votre humour et pour toutes les soirées en dehors du laboratoire. Avec le recul, je m'aperçois que j'étais probablement la moins atteinte par la folie de la recherche. Il est aussi nécessaire de remercier Blandine, dernière recrue. Merci à toi d'avoir accepté de prendre la relève, tu verras : le BCTZ c'est super !

Je remercie aussi les membres du laboratoire qui ont pu participé de près ou de loin à ces recherches.

Mais que serait la thèse sans un soutien moral à la maison. Merci à toi, Pierre, mon compagnon depuis plusieurs années maintenant, pour m'avoir supportée, reboostée et tirée vers le haut durant ces 3 années.

Introduction Générale

Les céramiques piézoélectriques sont utilisées dans de nombreuses applications, telles que les capteurs, les actionneurs. Certains matériaux pérovskites piézoélectriques de formule chimique générale $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) sont massivement utilisés de nos jours pour leurs propriétés piézoélectriques élevées et leur température de Curie aux alentours des 400 °C, ce qui permet de les utiliser à des températures assez élevées. De plus, les PZT sont faciles à mettre en œuvre selon des procédés céramiques classiques (synthèse de la solution solide par voie solide, frittage conventionnel), ce qui permet de développer facilement des pièces aux grandes dimensions et à coût raisonnable (si l'on excepte entre autres, la maitrise de la volatilisation partielle du plomb lors du frittage à haute température). Relativement facile à mettre en œuvre, très adaptable en termes de propriétés d'usage par de multiples possibilités de dopage et d'aide au frittage, les PZT connaissent de très nombreuses applications.

Cependant, la toxicité du plomb pour l'Homme et l'environnement a pu être mis en évidence. L'Union Européenne, par des réglementations (REACH, RoHS), préconise le retrait des matériaux à base de plomb. Certaines applications, telles que les applications militaires, médicales et automobiles, ne sont temporairement pas concernés par ces réglementations. Il est cependant demandé de se donner les moyens pour tenter de trouver des compositions céramiques piézoélectriques exemptes de plomb.

De nombreuses recherches ont ainsi été développées depuis une vingtaine d'années pour trouver un substitut aux PZT et plusieurs compositions potentielles ont été mises en évidence. Contrairement aux PZT, dont il est facile de modifier les compositions (dopage), la versatilité en termes d'application des compositions sans plomb est plus limitée et, dans l'état actuel des recherches, la solution de substitution aux PZT n'est pas unique : BT, BCTZ, BNT-BT, KNN…, chacune de celles-ci présentant des propriétés électriques spécifiques et des domaines d'applications limités.

Parallèlement, pour certaines de ces compositions, il a été possible d'optimiser leurs propriétés piézoélectriques par le développement d'orientations cristallographiques spécifiques dans le matériau. De nombreuses études ont consisté à texturer ces céramiques par divers procédés de façon à améliorer, dans des directions privilégiées, le caractère piézoélectrique. Ces technologies sont plus difficiles et onéreuses (Templated Grain Growth (TGG),…) et restent tributaires de la capacité à obtenir des grains non équiaxes puis à les orienter dans la future céramique. Il devient de plus très difficile de réaliser des pièces de grandes dimensions. Le choix pour l'ingénieur devient plus complexe : quelle taille de pièce, quelles propriétés piézoélectriques, quel domaine de température d'utilisation, quel coût ?

Depuis 2009, les recherches concernant le titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium, de formule chimique $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ et noté BCTZ, ont connues un grand essor, après que des propriétés piézoélectriques élevées ont été observées pour ce matériau pour x = 0,15 et y = 0,10. Bien que très intéressant pour remplacer le PZT, le BCTZ présente une température de Curie aux alentours de 80 °C, ce qui limite la gamme de température d'utilisation. Dès lors, de nombreuses études se sont portées sur l'influence de la méthode de préparation du BCTZ, à savoir les voies sol-gel, solide et hydrothermale, la réalisation de monocristaux par TGG, et bien d'autres, sur les propriétés électriques. Dans le but d'améliorer la température de Curie et/ou les propriété électriques, de nombreuses études se focalisent par ailleurs sur le dopage du BCTZ, avec par exemple des éléments tels que le cuivre, l'aluminium ou encore le cérium.

Ce travail se place dans un contexte applicatif visant au développement de compositions aux meilleures caractéristiques piézoélectriques possibles selon un procédé peu couteux et compatible avec une industrialisation et la réalisation de pièces de grandes dimensions. Il s'agit donc à priori d'un procédé de synthèse de poudre par voie solide céramique avec un frittage conventionnel sans texturation.

Ainsi ce travail a pour objectif premier d'élaborer un matériau de référence (BCTZ) avec un protocole optimisé et surtout répétable. Les propriétés des céramiques finales dépendent de l'ensemble du protocole d'élaboration et de fonctionnalisation : synthèse de la poudre, mise en forme, frittage et polarisation. Nous nous attacherons, à développer un protocole complet (en faisant les choix technologiques adaptés puis en cherchant les meilleures

conditions de synthèse puis de réalisation du piézoélectrique céramique) en nous focalisant sur la volonté d'obtenir un protocole robuste et reproductible.

Suite à cette première partie du travail, nous avons voulu modifier légèrement la composition initiale de BCTZ, le but étant de comprendre l'influence de la variation des ratios Ba/Ca du site A et Ti/Zr du site B de la pérovskite ABO_3, chacun de manière indépendante, sur les propriétés électriques et structures cristallines du BCTZ. La question était : est-il possible, par ces simples modifications chimiques, souvent à la marge, d'augmenter un peu la température de Curie du BCTZ sans trop décroître ses caractéristiques piézoélectriques.

Enfin, nous avons eu l'opportunité d'utiliser une technique de frittage par micro-ondes et l'avons testée sur notre matériau de référence. Cette technologie, assez émergente pour les céramiques, doit pouvoir conduire dans les années à venir au frittage de pièces de grandes dimensions : elle est donc potentiellement adaptée avec notre cible applicative. Cette technologie procure des cinétiques de frittage très importantes et l'énergie de chauffage est essentiellement concentrée sur la pièce à fritter. Tout cela peut conduire à une réduction de coût. De plus, en modifiant les cinétiques de chauffage et de refroidissement, il est probable que cela puisse impacter les développements des microstructures, l'interdiffusion atomique dans la céramique, voire la composition du mélange cristallin.

Ce manuscrit se scinde en 5 chapitres. Le premier se focalise sur un état de l'art des matériaux piézoélectriques à structure pérovskite.

Le Chapitre 2 concerne les différentes techniques instrumentales utilisées pour cette étude.

Le Chapitre 3 porte sur l'amélioration du procédé céramique. Les résultats concernent l'optimisation du procédé de synthèse par voie solide du BCTZ et de ses conditions de frittage par voie conventionnelle. Les propriétés électriques sont mesurées à l'échelle locale et macroscopique et la cristallinité du matériau est étudiée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en température.

Le Chapitre 4 concerne l'étude de l'effet du chauffage micro-ondes sur le développement des structures cristallines, microstructures et propriétés piézoélectriques du BCTZ de référence. Les propriétés électriques des matériaux BCTZ, obtenus par calcination conventionnelle et frittage micro-ondes, ainsi que par calcination et frittage micro-ondes, sont étudiées dans ce chapitre.

Le Chapitre 5 concerne l'étude de la variation de la composition du BCTZ. L'influence de la variation de la quantité de calcium et de zirconium, en ne modifiant qu'un cation à la fois, sur le développement des structures, microstructure et propriétés électriques, après un frittage conventionnel, y est présentée.

Table des matières de la thèse

Résumé ... 3

Introduction Générale ... 5

Chapitre 1 : État de l'art ... 9

I. Généralités ... 13

1. Les matériaux à structure Pérovskite ... 13

2. La ferroélectricité ... 15

3. Les ferroélectriques relaxeurs ... 18

4. La piézoélectricité ... 21

II. Les matériaux pérovskites piézoélectriques à base de plomb ... 21

1. Structure cristalline ... 21

2. Influence du dopage sur les propriétés du PZT ... 23

3. Toxicité du plomb et législation ... 24

III. Les matériaux piézoélectriques sans plomb ... 25

1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$ ... 25

2. Le niobate de sodium et de potassium (KNN) ... 28

3. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT) ... 31

4. Les solutions solides de formule $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ (BCTZ) ... 34

IV. Conclusion ... 38

Chapitre 2 : Techniques instrumentales ... 47

I. Protocole de synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium ... 51

1. Voie de synthèse classique (calcination et frittage conventionnels) ... 51

2. Voie de synthèse hybride (calcination conventionnelle et frittage par micro-ondes) ... 52

3. Voie de synthèse par micro-ondes (calcination et frittage) ... 52

II. Chauffage par micro-ondes ... 53

1. Interactions micro-ondes / matière ... 53

2. Dispositif expérimental ... 53

III. Caractérisation structurale ... 54

1. Diffraction des rayons X ... 54

4. Spectroscopie Raman ... 55

5. Microscopie électronique à balayage ... 55

IV. Caractérisations électriques ... 56

1. Propriétés ferroélectriques ... 56

2. Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques ... 56

3. Propriétés diélectriques ... 58

Chapitre 3 : Optimisation du procédé céramique du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium. ... 60

I. Introduction ... 64

II. Synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par voie solide ... 64

1. Optimisation de la première étape de broyage 64
2. Optimisation du second broyage 66
3. Influence de la mise en forme des échantillons sur le frittage du BCTZ 67
4. Étude de l'influence de la température de frittage sur les propriétés électriques du BCTZ 69
III. Conclusion 88
Chapitre 4 : Élaboration du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par l'utilisation du chauffage micro-ondes pour la calcination et/ou le frittage. 91
I. Introduction 95
II. Étude de l'influence du frittage micro-ondes sur les structures, microstructures et propriétés électriques du titanate de baryum dopé au calcium et zirconium. 95
1. Étude de l'influence du temps de frittage par micro-ondes sur la densité relative et le développement des microstructures. 95
2. Étude de la cristallinité du BCTZ fritté par micro-ondes. 98
3. Étude des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques à température ambiante 100
4. Détermination des températures de transition par la mesure en température des propriétés diélectriques 102
5. Étude des propriétés ferroélectriques et pyroélectriques en fonction de la température 105
III. Emploi du chauffage par micro-ondes pour la calcination et le frittage du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium 111
1. Étude de la calcination réalisée par micro-ondes 111
2. Étude du frittage par micro-ondes après calcination par micro-ondes 114
IV. Conclusion 120
Chapitre 5 : Étude de la variation de la composition du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium 123
I. Introduction 127
II. Synthèse de la composition de référence (protocole modifié) 127
III. Synthèse des poudres céramiques 130
IV. Caractérisation des céramiques frittées 136
1. Étude des densités et microstructures 136
2. Étude de la diffraction des Rayons X 139
3. Étude des propriétés électriques 142
V. Conclusion 151
Conclusion Générale 153
Annexes : 155

Chapitre 1 : État de l’art

Tables des matières

Chapitre 1 : État de l'art 9
I. Généralités 13
1. Les matériaux à structure Pérovskite 13
2. La ferroélectricité 15
3. Les ferroélectriques relaxeurs 18
4. La piézoélectricité 21
II. Les matériaux pérovskites piézoélectriques à base de plomb 21
1. Structure cristalline 21
2. Influence du dopage sur les propriétés du PZT 23
3. Toxicité du plomb et législation 24
III. Les matériaux piézoélectriques sans plomb 25
1. Le titanate de baryum $BaTiO_3$ 25
2. Le niobate de sodium et de potassium (KNN) 28
3. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT) 31
4. Les solutions solides de formule $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ (BCTZ) 34
a. Compositions de solutions solides de BCTZ 34
b. Amélioration du procédé de fabrication 35
IV. Conclusion 38

Listes des figures

Figure I-1 : Structure Pérovskite $BaTiO_3$ cubique à haute température 13
Figure I-2 : Structure Pérovskite $SrTiO_3$ 14
Figure I-3 : (a) Octaèdres non pivotés, (b) Octaèdres pivotés en phase selon |0,0,1|, (c) Octaèdres pivotés en antiphase selon |0,0,1|[3] 15
Figure I-4 : Représentation des relations groupes/sous-groupes par rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés représentent les transitions de phases nécessairement de premier ordre [4] 15
Figure I-5 : Relation entre classe cristalline et propriétés électriques 16
Figure I-6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique avec E_c : champ minimal nécessaire au retournement de la polarisation, P_r : polarisation spontanée ou rémanente sous champ nul. 16
Figure I-7 : Évolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique. 17
Figure I-8 : Évolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température. 18
Figure I-9 : Partie réelle de la permittivité relative en fonction de la température pour le matériau ferroélectrique relaxeur $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ [11]. 19
Figure I-10 : Comparaison des comportements diélectriques d'un matériau ferroélectrique classique et d'un matériau relaxeur [10]. 20
Figure I-11 : Diagramme de phase binaire des solutions solides $PbZrO_3/PbTiO_3$. Nature des phases : Pc : Paraélectrique cubique, Fr (HT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Haute Température), Fr (BT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Basse Température), Fq : Ferroélectrique quadratique, Ao : Anti ferroélectrique orthorhombique, Aq : Anti ferroélectrique quadratique [14] 22
Figure I-12 : Déformations possibles de la maille PZT 22
Figure I-13 : Propriétés piézoélectriques et diélectriques des solutions solides de PbZrO3 et PbTiO3 [16] 23
Figure I-14 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Ti/Zr 23
Figure I-15 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT. (Entre parenthèse est mentionné le rayon ionique $x10^{-9}$ m) [20], [21] 24
Figure I-16 : Températures de transition de phase visualisées par la mesure de la permittivité ; les flèches bleues indiquent les directions de polarisation des différentes phases sous un champ électrique (E) 26
Figure I-17 : schéma des diagrammes de phases des systèmes PZT et BNT-BT 31
Figure I-18 : Imagerie réalisée au microscope électronique à balayage sur les poudres synthétisées (par voie solide et par la méthode Pechini) et sur les céramiques frittées de $0.4Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$-$0.6Ba_{0.9}Ca_{0.1}TiO_3$ 32
Figure I-19 : Diagramme ternaire pour le système $BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$ avec le coefficient de la piézoélectricité [118] 34
Figure I-20 : Diagramme de phase revisité du système binaire BTZ-BCT [119]. 34

Tables des tableaux

Tableau I-1 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type KNN 30
Tableau I-2 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type BNT-BT 33
Tableau I-3 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type BCTZ 37

I. Généralités

1. Les matériaux à structure Pérovskite

Le terme pérovskite est le nom initialement donné au minéral $CaTiO_3$, nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Ce composé a été décrit pour la première fois par Gustav Rose en 1839. De nos jours, le terme pérovskite est associé aux matériaux présentant une structure dérivée de $CaTiO_3$. Ces matériaux ont pour formule générale ABX_3. Ces structures ont une maille cubique simple où A, occupant les sommets, est un cation de grande taille avec une valence allant de 1 à 3 et présentant une coordinence de 12. Le centre de la maille est occupé par un atome plus petit (B), comportant une valence comprise entre 3 et 6 et de coordinence 6. Les anions X (généralement des oxygènes O^{2-}) occupent le centre des faces de la maille cubique (voir Figure I-1). Une autre représentation de cette structure (Figure I-2) permet de voir que les atomes A sont localisés dans une cavité cuboctaèdrique formée par huit octaèdres BX_6 [1].

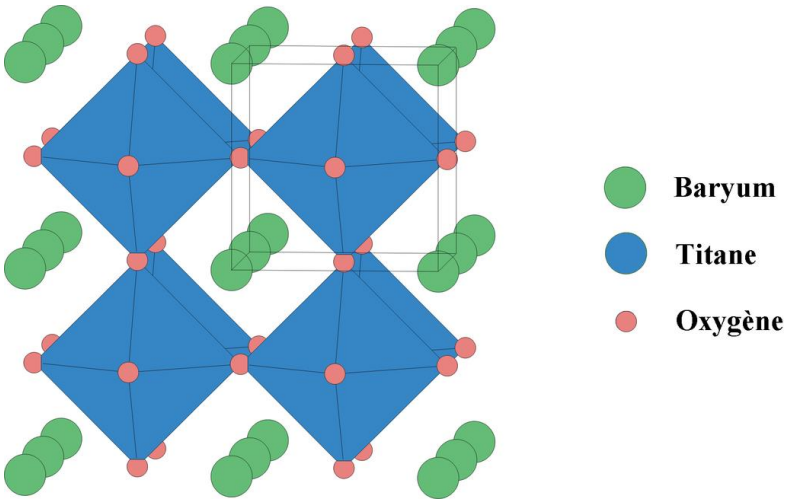


Figure I-1 : Structure Pérovskite $BaTiO_3$ cubique à haute température [2].

Deux grands types de pérovskites peuvent être observées :

- les matériaux pérovskites simples du type ABO_3, dans lesquels un seul et même cation occupe le site A. Il en est de même pour le site B comme $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaTiO_3$…
- les pérovskites complexes du type $AA'BB'O_3$ où des cations différents occupent un même site. Il est possible de citer $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$, $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$...

Dans le cas idéal, les ions sont tangents ce qui entraîne l'alignement parfait des octaèdres BX_6. Ce système cristallise alors dans un réseau tridimensionnel cubique sans déformation. Les pérovskites présentant une structure idéale cristallisent dans le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. L'archétype des pérovskites cubiques peut être décrites par le composé $SrTiO_3$ (Figure I-2).

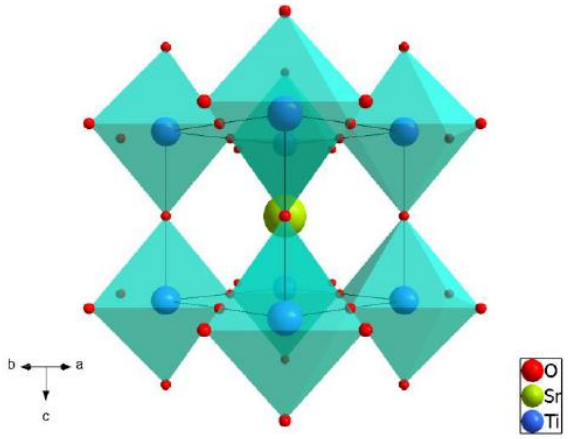


Figure I-2 : Structure Pérovskite $SrTiO_3$.

À cause de la substitution de ces ions par d'autres de tailles différentes, la maille se déforme et le degré de symétrie diminue.

La taille des atomes présents dans la maille pérovskite ainsi que la différence d'électronégativité entre l'oxygène et les autres éléments sont des facteurs permettant d'évaluer la stabilité de la pérovskite.

L'ionicité des liaisons peut être calculée de la façon suivante :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (1)$$

Où χ_{A-O} et χ_{B-O} représentent la différence d'électronégativité entre les atomes A ou B et les atomes d'oxygènes associés. Plus le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé, plus le matériau à structure pérovskite sera stable thermiquement [3].

Pour quantifier la stabilité de la structure pérovskite en fonction des rayons atomiques A, B et O, le facteur de tolérance de Goldschmidt est utilisé. Il est défini par :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2)$$

Lorsque le facteur de Goldschmidt est différent de 1, ceci implique que la maille cristalline est déformée.

Les matériaux à structure pérovskite sont stables lorsque 0,88 < t < 1,05 ce qui permet d'obtenir une large gamme de pérovskites stables. En fonction des atomes utilisés, la maille cristalline se déforme de façon plus ou moins importante.

- Lorsque t > 1, cela signifie que le cation A occupe tout l'espace de la cavité cuboctaédrique. Le cation B, étant plus petit que l'espace dont il dispose, se déplace hors du centre de la cavité octaédrique suivant un des axes de symétrie principaux pour réduire certaines distances B-O et ainsi diminuer la coordinence du cation B. Ceci a pour effet l'obtention d'une structure polaire et ferroélectrique.
- Lorsque t < 1, le cation est plus petit que la théorie. Il ne remplit pas alors entièrement la cavité cuboctaédrique. Cette cavité se déforme impliquant la rotation des octaèdres. Cette rotation a pour effet de minimiser les distances A-O et de diminuer la coordinence du cation A.

Une diminution de la symétrie de la maille ainsi qu'une déformation de cette dernière sont observées dans ces 2 cas. En 1972, Glazer décrit les déformations possibles de ces pérovskites [4]. Il a compté 23 systèmes différents de rotations des octaèdres. Une notation symbolique a été mise en place afin de pouvoir les identifier dans

laquelle les trois directions principales de la maille prototype cubique sont les axes de rotation. Des lettres (a, b ou c) sont assignées à chacun de ces axes et représentent l'angle ou amplitude de rotation. Lorsque l'angle de rotation est identique selon plusieurs axes, la lettre est répétée. Pour un système où les rotations sont identiques, la notation est aaa par exemple. À chacune de ces lettres est attribuée un exposant symbolisant l'alternance de rotations d'une couche d'octaèdres à une autre. Lorsqu'il n'y a pas de rotation suivant l'axe considéré, un "0" est utilisé. Lorsque le sens de rotation est identique d'une couche (n) à une autre (n+1) c'est-à-dire que les octaèdres pivotent en phase, un "+" est employé tandis qu'un "-" est utilisé lorsque le sens de rotation des couches n et n+1 est différent (Figure I-3).

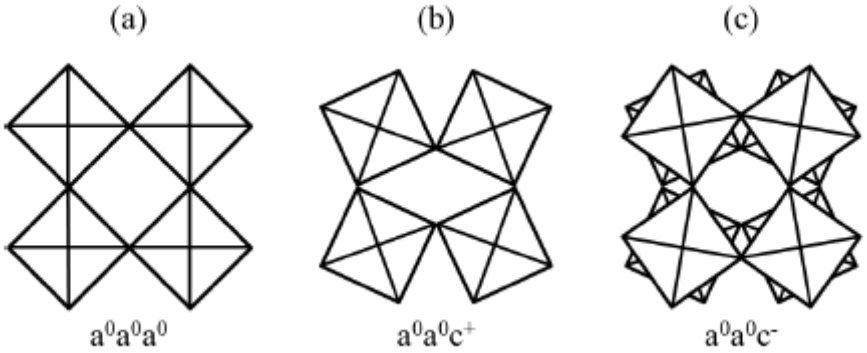


Figure I-3 : (a) Octaèdres non pivotés, (b) Octaèdres pivotés en phase selon |0,0,1|, (c) Octaèdres pivotés en antiphase selon |0,0,1|[4].

Le nombre de système de rotation a pu être réduit à 15 par Howard et Stockes [5]. Ils ont établi qu'il existait des relations entre groupes/sous-groupes reportées sur la Figure I-4.

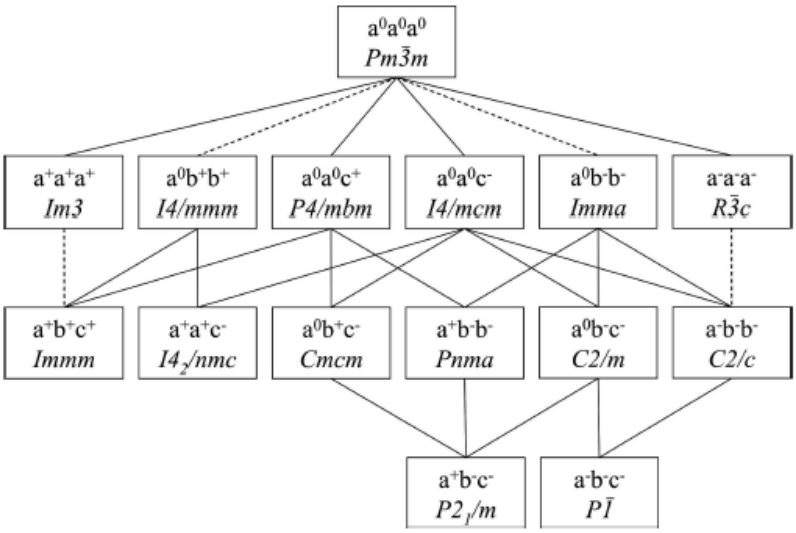


Figure I-4 : Représentation des relations groupes/sous-groupes par rotations d'octaèdres dans les pérovskites. Les lignes en pointillés représentent les transitions de phases nécessairement de premier ordre [5].

2. La ferroélectricité

Certaines propriétés telles que la ferroélectricité et la piézoélectricité sont liées à la structure cristalline des matériaux. Le lien entre groupe d'espace et propriétés est présenté en Figure I-5.

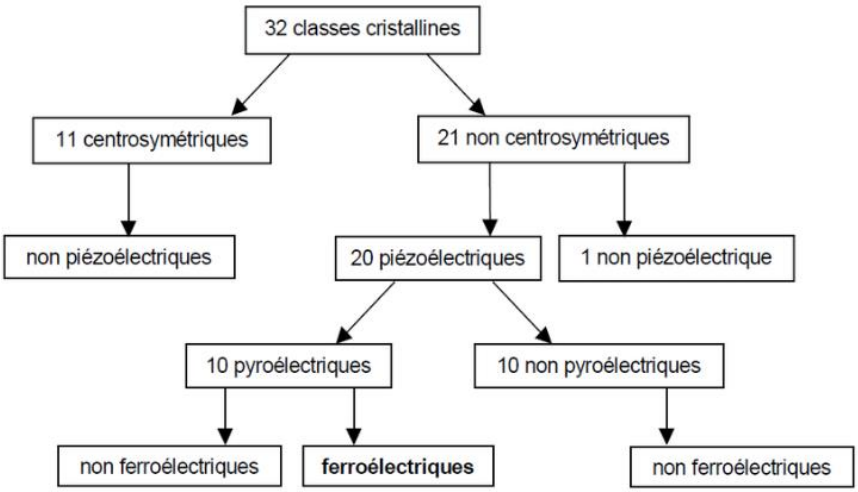


Figure I-5 : Relation entre classe cristalline et propriétés électriques.

Parmi les 32 classes cristallines, 11 possèdent un centre d'inversion. Elles sont dites centrosymétriques. Les 21 classes restantes sont non centrosymétriques (c'est-à-dire qu'elles ne possèdent pas de centre d'inversion). Sur ces 21 classes, 20 permettent l'effet piézoélectrique.

10 de ces 20 groupes ponctuels sont pyroélectriques et certains d'entre eux présentent des propriétés ferroélectriques.

Un matériau est dit ferroélectrique lorsque ce dernier possède une polarisation spontanée (ou rémanente notée $\overrightarrow{P_r}$) en l'absence de champs appliqué et dont le signe peut être inversé par un champ électrique dont la valeur doit être supérieure à un seuil appelé champ coercitif noté E_c. Ceci donne lieu à un cycle d'hystérésis considéré comme signature de la ferroélectricité.

Une céramique ferroélectrique est composée de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines. Dans un domaine, les dipôles électriques sont orientés dans la même direction.

Chaque domaine possède un vecteur de polarisation différent au domaine adjacent. Cette divergence est régie par la symétrie cristalline et chaque domaine est séparé des autres par une frontière appelée « mur de domaine » [6].

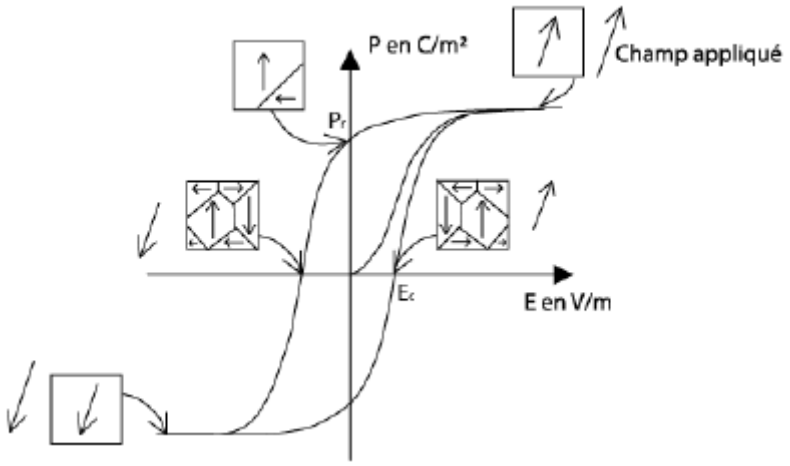


Figure I-6 : Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique avec E_c : champ minimal nécessaire au retournement de la polarisation, P_r : polarisation spontanée ou rémanente sous champ nul.

À l'échelle macroscopique, le matériau brut ne possède aucun moment dipolaire électrique. Il est nécessaire d'orienter ces domaines dans une direction donnée pour que le matériau possède un moment dipolaire

permanent. Pour ce faire, il suffit d'appliquer un champ électrique intense ce qui a pour effet d'aligner de façon préférentielle la polarisation des domaines dans la direction de ce dernier. Un déplacement des murs de domaine est observé. Certains domaines vont croître en volume tandis que certains vont disparaître sous l'action de ce champ électrique intense.

Selon leur configuration initiale, les dipôles électriques se réorientent plus ou moins facilement. Pour les matériaux présentant la structure pérovskite, des domaines orientés à 180 ° et de 90 ° les uns par rapport aux autres composent la phase quadratique alors que la phase rhomboédrique est composée de domaines à 71 °, 109 ° et 90 °. Sous l'effet d'un champ électrique, la réorientation de ces domaines entraine la déformation de la maille cristalline [7]. Sur la Figure I-7 est représentée l'évolution des orientations des domaines ferroélectriques lors de la polarisation de la céramique ferroélectrique.

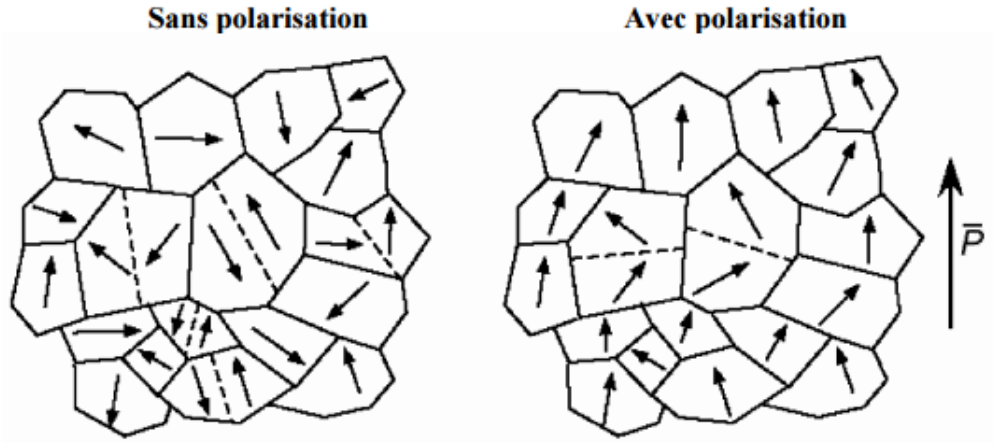


Figure I-7 : Évolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un champ électrique.

La polarisation rémanente obtenue après polarisation disparaît cependant au-delà d'une température, appelée température de transition de phase ou température de Curie T_c. En dessous de la température de Curie, le matériau est ferroélectrique. Au-delà de cette température, le matériau est alors paraélectrique. Cette transition de phase s'accompagne d'un changement de structure (par exemple : structure quadratique -> structure cubique).

La transition ferroélectrique-paraélectrique peut être caractérisée par un maximum de la partie réelle de la permittivité $\varepsilon_r^{'}$ à la température de Curie.

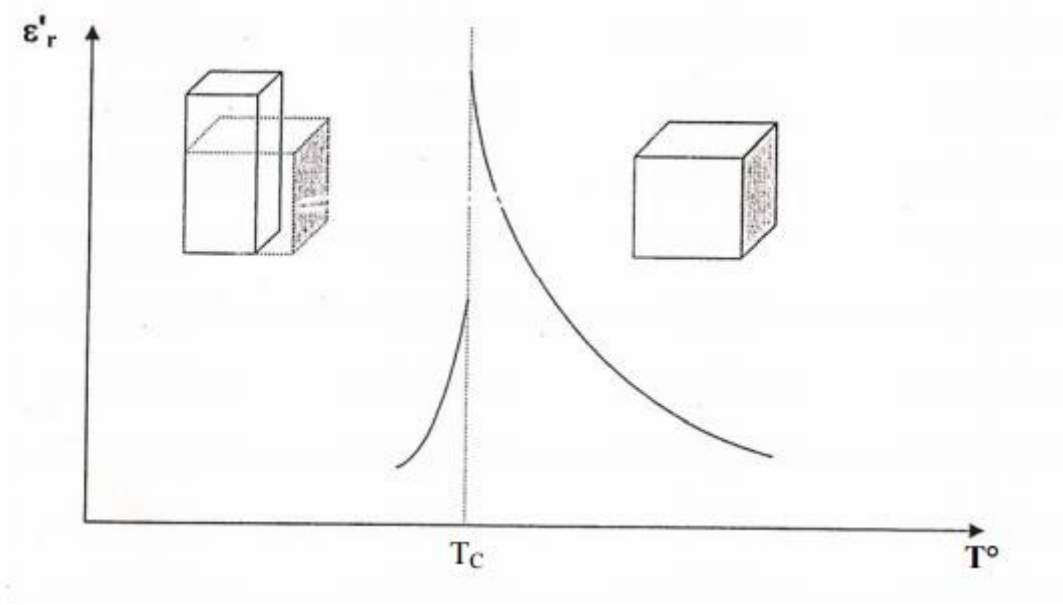


Figure I-8 : Évolution de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température.

Au-delà de la température de Curie, la permittivité relative suit la loi de Curie-Weiss :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0}$$

Avec C la constante de Curie, T_0 la température de Curie-Weiss.

3. Les ferroélectriques relaxeurs

L'effet relaxeur a été observé par Smolenskii *et al.* en 1958 dans les composés $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ et $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [8].

Le dopage des matériaux à structure pérovskite peut entraîner des modifications au niveau des propriétés électriques et notamment des propriétés ferroélectriques. La différence de rayon, et de valence des ions ajoutés peut conduire à la création de défauts polaires dans le matériau. Le désordre local introduit par ces défauts empêche la mise en place d'un ordre polaire à longue distance. Il est possible d'observer ce phénomène dans deux types de matériaux :

- les matériaux pérovskites pour lesquels une substitution cationique par un ion de même valence est effectuée sur le site A (comme $BaTiO_3 – CaTiO_3$) ou sur le site B ($BaTiO_3 – BaZrO_3$) ou de façon simultanée ($BaTiO_3 – CaTiO_3 – BaZrO_3$) ;
- Les matériaux pour lesquels la valence moyenne du site (A ou B) est préservée lorsque l'un de ces derniers (ou les deux) est occupé par deux cations dans des proportions stœchiométriques. Il est possible de citer les matériaux $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN), $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PSN). Ou lorsque ce dopage induit un déséquilibre de tailles comme dans $(Li, K)TaO_3$, où le faible rayon ionique du lithium lui permet de se déplacer hors du centre de la cavité cuboctaédrique de la maille [9].

La théorie des nano-domaines polaires (PNR : Polar Nano-Region) peut expliquer l'origine de la relaxation dans les matériaux ferroélectriques [9], [10]. La formation de dipôles locaux, conduite par une composition chimique différente de la formule globale, polarise leur environnement proche. Ceci menant à la formation de nano-domaines polaires dans une matrice non-polaire mais polarisable.

Le modèle des nano-domaines polaires décrit deux états [10], [11] :

- Le premier, à haute température ($T > T_m$). L'orientation des nano-domaines polaires se fait de façon aléatoire n'entraînant pas ou peu d'interactions entre eux. Ceci peut expliquer l'absence d'ordre

ferroélectrique à longue distance. L'observation d'une fluctuation de l'orientation des dipôles est due à l'énergie d'agitation thermique qui est suffisante. Il s'agit de l'état superparaélectrique.

- Le second concerne des températures telles que $T < T_m$. L'énergie d'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre la fluctuation d'orientation des dipôles. Cependant, les interactions entre ces dipôles restent limitées. Ces derniers conservent donc une orientation aléatoire. Aucun ordre ferroélectrique à longue distance à $T< T_m$ n'est visible contrairement aux matériaux ferroélectriques dits « classiques ».

Le pic de Curie est le point de transition entre ces deux états et est observé à T_m. Chez les matériaux ferroélectriques relaxeurs, ce pic est très large. Le maximum de ce pic ainsi que la position de ce dernier sont fortement dépendants de la fréquence. Lorsque la fréquence augmente, l'amplitude du pic de Curie diminue et la température (T_C) est décalée vers les hautes températures comme illustré Figure I-9.

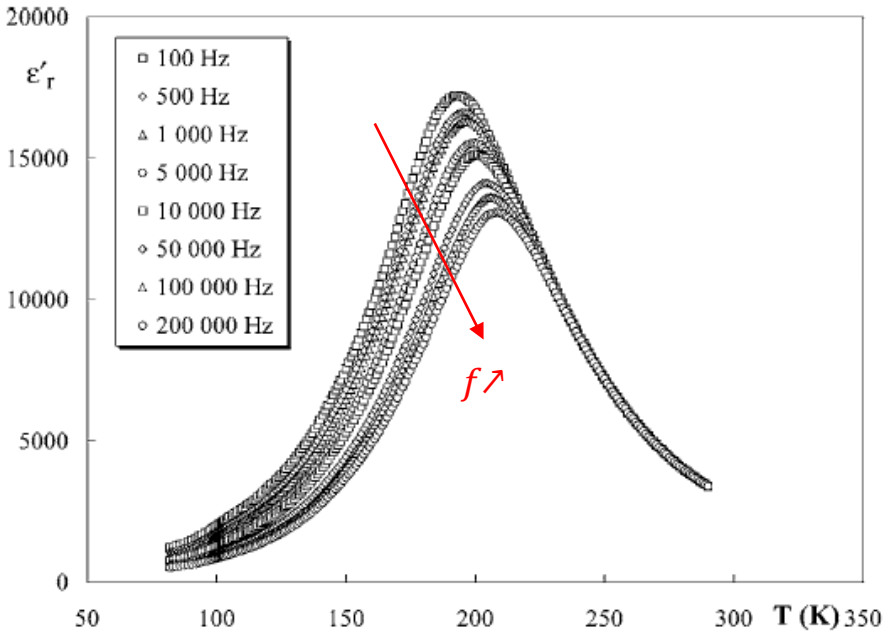


Figure I-9 : Partie réelle de la permittivité relative en fonction de la température pour le matériau ferroélectrique relaxeur $BaTi_{0,65}Zr_{0,35}O_3$ [12].

Ces matériaux relaxeurs présentent un comportement diélectrique différent de celui d'un matériau ferroélectrique dit « classique ». Afin de mieux comprendre les différences entre un matériau ferroélectrique et un matériau ferroélectrique relaxeur, ces dernières sont retranscrites sur la Figure I-10 [11]. Les cycles d'hystérésis sont la signature des propriétés ferroélectriques. Les matériaux ferroélectriques classiques présentent une polarisation rémanente élevée (notée P_r) alors que cette dernière est beaucoup plus faible pour un relaxeur (Figure I-10 (a)). Ceci est dû à la présence de nano-domaines polaires. De plus, le cycle d'hystérésis est peu ouvert pour un relaxeur (c'est-à-dire un champ coercitif E_C très faible). En augmentant la température, les propriétés ferroélectriques diminuent jusqu'à disparaître à la température de Curie pour un matériau ferroélectrique classique, alors que pour un matériau relaxeur, les propriétés ferroélectriques persistent au-delà de la température de Curie (Figure I-10 (b)). Les nano-régions polaires existent au-delà de la température de Curie (il y a donc un ordre diélectrique local), mais leurs polarisations sont orientées aléatoirement (pas de polarisation spontanée, on n'a donc pas à faire à une phase ferroélectrique). Si un champ électrique est appliqué au-delà de la température de Curie, alors une phase ferroélectrique est induite, mais elle n'est pas stable : elle disparaitra, dans un temps plus ou moins court, lorsque l'on supprimera le champ électrique.

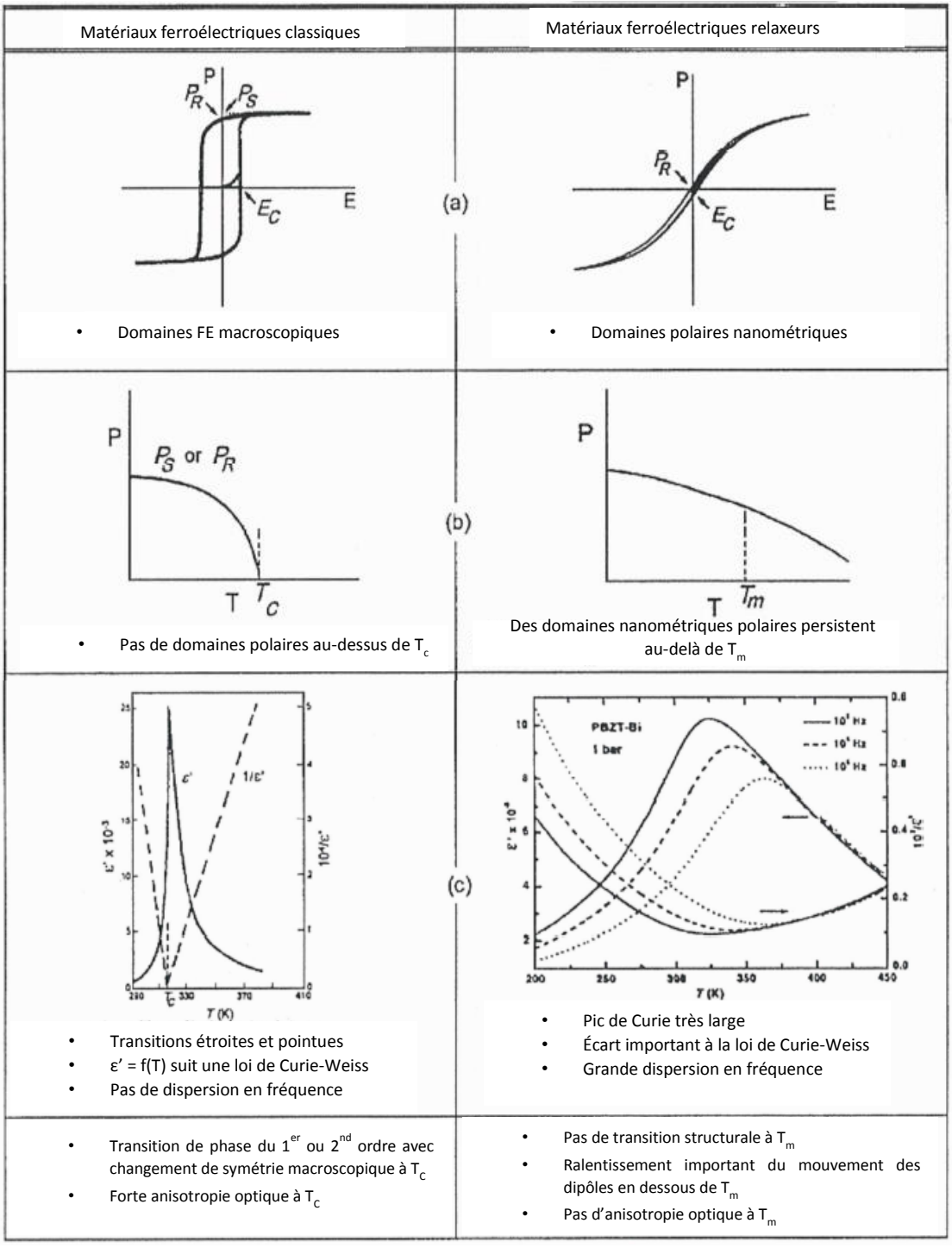


Figure I-10 : Comparaison des comportements diélectriques d'un matériau ferroélectrique classique et d'un matériau relaxeur [11].

Par ailleurs, pour un matériau ferroélectrique classique, la permittivité suit la loi de Curie-Weiss au-delà de la température de Curie. En ce qui concerne les matériaux relaxeurs, il est possible d'observer un écart à la loi de Curie-Weiss de plusieurs dizaines de degrés au-dessus de T_m (Figure I-10 (c)). Le maintien d'une polarisation locale au-dessus de T_m peut expliquer cette déviation. Pour les matériaux relaxeurs, la loi de Curie-Weiss n'est vérifiée que pour de très hautes températures ($T >> T_m$) [12]. Pour décrire le comportement diélectrique pour des matériaux ferroélectriques relaxeurs à des températures intermédiaires (mais tout de même au-delà de T_m), une loi empirique appelée loi de Curie-Weiss modifiée a été élaborée [13]:

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_{max}} = \left(\frac{T - T_m}{C}\right)^{\gamma} \quad (3)$$

où ε_{max} est la valeur maximale de la permittivité, Tm est la température au maximum de la permittivité, C est la constante de Curie-Weiss et γ est compris entre 1 (pour un ferroélectrique normal) et 2 (relaxeur parfait).

Il est possible d'observer un comportement ferroélectrique « composite » chez certains matériaux comme $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (NBT) et $(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$ (KBT). Ces matériaux présentent des caractéristiques de relaxeurs mais aussi de ferroélectriques. Un ordre polaire à courte distance coexiste avec un ordre polaire à longue distance. Ceci a pour effet l'observation d'une anomalie de type relaxeur donnant lieu à une séquence de transitions de phases plus complexe [14].

4. La piézoélectricité

Le principe de la piézoélectricité a été découvert par l'abbé René Hauy en 1817. Les frères Pierre et Jacques Curie ont ensuite étudié ce phénomène en 1880. La piézoélectricité est la propriété d'un matériau cristallin à se charger électriquement lorsque ce dernier subit une contrainte mécanique. Certains cristaux naturels ou synthétiques tels que le quartz présentent ce comportement de façon spontanée au sein de la maille cristalline. L'application d'une contrainte mécanique entraîne le déplacement des charges positives et négatives à l'échelle de la maille. La constante piézoélectrique d_{33} traduit la quantité de charge émise par le matériau lorsque ce dernier est soumis à une déformation selon l'axe z, axe parallèle à celui de la polarisation.

II. Les matériaux pérovskites piézoélectriques à base de plomb

1. Structure cristalline

Les matériaux pérovskites piézoélectriques de formule générale $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ (PZT) sont élaborés à partir du titanate de plomb, $PbTiO_3$, ferroélectrique, et du zirconate de plomb, $PbZrO_3$ anti-ferroélectrique. En toutes proportions, ce mélange de composés forme une solution solide totale étendue de zircono-titanate de plomb. Les propriétés piézoélectriques et diélectriques sont nettement supérieures aux autres matériaux piézoélectriques [15].

La structure cristallographique des PZT est dépendante de la fraction molaire de $PbTiO_3$ ainsi que de la température. Dans les proportions 52 % de $PbZrO_3$ / 48 % de $PbTiO_3$, les propriétés sont optimales. Ce mélange correspond à la transition de phase entre deux structures cristallographiques à température ambiante.

Sur la Figure I-11 est représenté le diagramme de phase du mélange $PbZrO_3$ / $PbTiO_3$ en fonction du pourcentage molaire de $PbTiO_3$. En fonction de la proportion $PbZrO_3$ / $PbTiO_3$, il est possible d'obtenir des PZT avec des structures cristallines différentes.

À haute température (T > 450 °), le PZT présente une maille pérovskite cubique quel que soit le rapport Ti/Zr. En effet, en dessous de la température de Curie, les solutions solides de PZT peuvent se trouver sous différentes formes en fonction du rapport Ti/Zr :

- pour x < 50 % molaire de $PbTiO_3$, la pérovskite piézoélectrique est appauvrie en titane et le composé cristallise dans une phase rhomboédrique dont le groupe d'espace est R3m.
- Pour x > 50 % de $PbTiO_3$, le PZT est enrichi en titane et le composé cristallise dans une phase quadratique dont le groupe d'espace est P4mm.
- la zone morphotropique est une zone dans laquelle le matériau hésite entre plusieurs phases cristallines de même composition. L'énergie interne est alors maximale ce qui se traduit par une exacerbation des propriétés piézoélectriques. Pour un rapport Ti/Zr égal à 48/52, la structure hésite entre les phases

quadratique et rhomboédrique. Pour ces composés, des propriétés diélectriques et piézoélectriques géantes sont observées [16], [17].

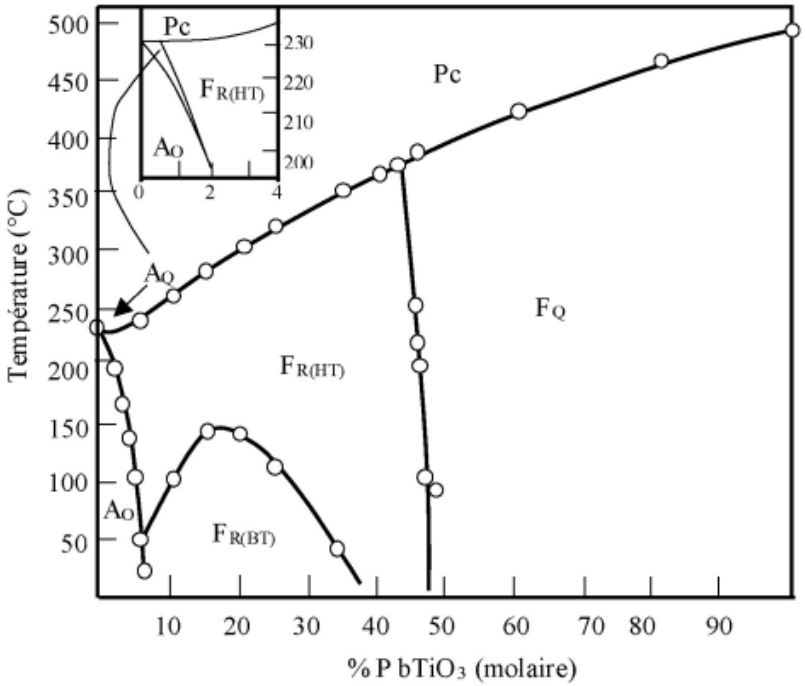


Figure I-11 : Diagramme de phase binaire des solutions solides $PbZrO_3/PbTiO_3$. Nature des phases : Pc : Paraélectrique cubique, Fr (HT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Haute Température), Fr (BT) : Ferroélectrique rhomboédrique (Basse Température), Fq : Ferroélectrique quadratique, Ao : Anti ferroélectrique orthorhombique, Aq : Anti ferroélectrique quadratique [15].

En fonction de la température et/ou de la composition chimique du PZT, la maille pérovskite subit des déformations ce qui entraîne des modifications au niveau des propriétés électriques. Ci-dessous sont représentées les déformations possibles de la maille PZT.

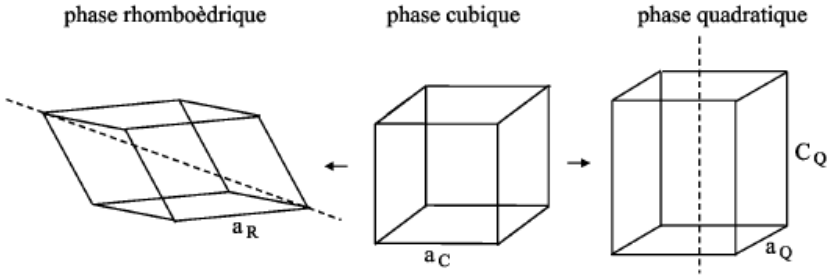


Figure I-12 : Déformations possibles de la maille PZT.

Au niveau de la zone morphotropique, une brutale augmentation de la permittivité ainsi que du facteur de qualité électromécanique est observée (Figure I-13). En plus des phases quadratique et rhomboédrique, l'existence d'une phase monoclinique à température ambiante est aussi suspectée [18].

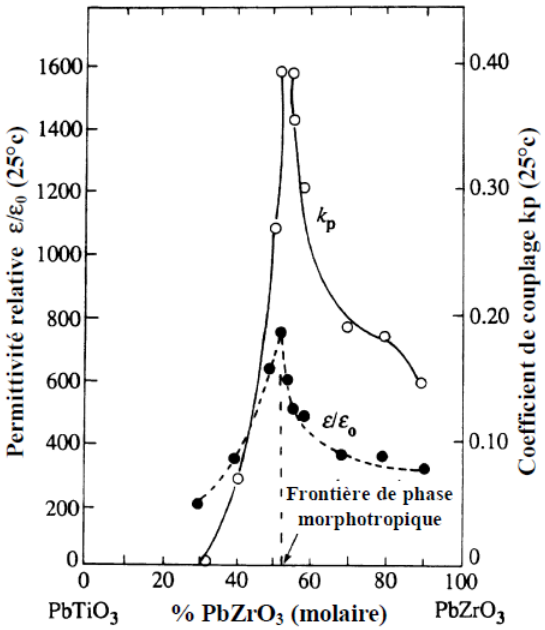


Figure I-13 : Propriétés piézoélectriques et diélectriques des solutions solides de PbZrO3 et PbTiO3 [17].

La déformation de la maille cubique entraîne le déplacement de la position d'équilibre des ions du réseau ce qui a pour effet de créer un moment dipolaire permanent. La direction de polarisation diffère selon la phase cristalline présente [19]. Lorsque la maille du PZT présente une structure quadratique, la maille cubique est déformée selon l'axe $\vec{c}$ ([100]) et une polarisation spontanée apparaît suivant ce même axe. Pour la maille rhombohèdrique, la maille cubique est déformée suivant les axes $\vec{a}, \vec{b}$ et $\vec{c}$ induisant une polarisation spontanée selon [111] (Figure I-14).

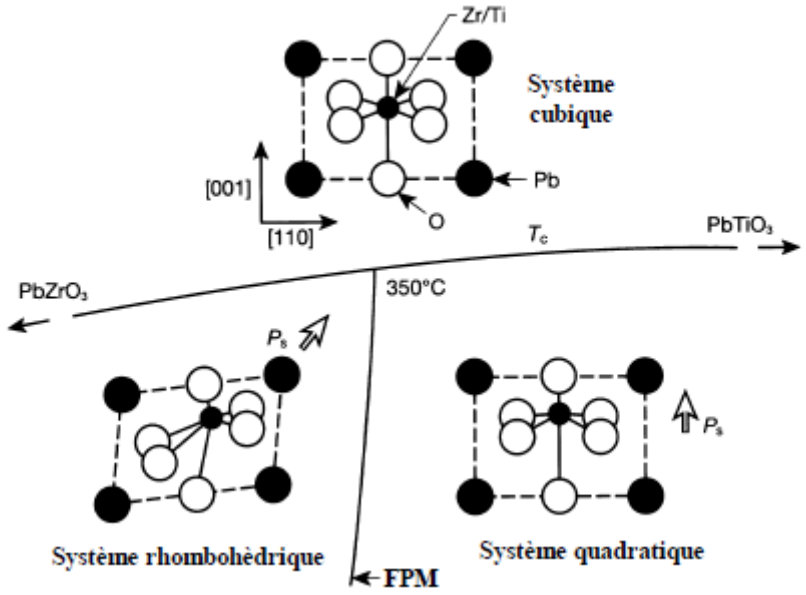


Figure I-14 : Structure et direction de la polarisation en fonction de la température et du rapport Ti/Zr.

2. Influence du dopage sur les propriétés du PZT

Des propriétés piézoélectriques et diélectriques élevées ont été observées pour le composé $PbZr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$. Néanmoins, pour diverses applications, ce PZT est dopé afin d'augmenter et/ou de modifier ses propriétés. En

fonction de l'effet souhaité, divers dopants peuvent être utilisés. Une partie ou la totalité des ions titane et/ou zirconium peut être substituée par des cations de valence équivalente ou par des cations de rayons ioniques similaires. Ce type de dopage a pour but d'augmenter le caractère ionique de la maille ce qui a pour effet de diminuer le point de Curie et d'augmenter la permittivité à température ambiante. Généralement, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} sont utilisés en tant que dopant sur le site A et Ce^{4+} en site B [20]. Lors de l'ajout de dopants accepteurs (ou de dopants de valences inférieures à celle du site qu'ils occupent), l'électroneutralité du matériau est assurée par la création de lacunes d'oxygène ce qui a pour effet d'augmenter la dureté du matériau, à savoir la difficulté à la polarisation et à la dépolarisation. Il y a donc limitation du mouvement des parois de domaine par un épinglage de ces derniers par les lacunes d'oxygène. Les dopants accepteurs peuvent être le potassium ou le sodium en site A ou le $Fe^{2+/3+}$ en site B notamment. La concentration de ces lacunes d'oxygène ne peut dépasser une certaine valeur afin de conserver la stabilité de l'enchaînement des octaèdres dans le matériau. L'augmentation de la conductivité, du champ coercitif ou la diminution de la permittivité, des pertes diélectriques ou encore de la taille des grains peuvent être observées pour ces céramiques dopées.

Des dopants donneurs (ou de valence supérieure à celle du site qu'ils occupent), tels que le lanthane et le bismuth sur le site A et le tungstène sur le site B sont utilisés. L'apport d'un excès de charge de la part des dopants donneurs (aussi appelés dopants doux) est compensé par la création de lacunes cationiques de plomb ou par le changement de valence du titane ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$). Ces dopages ont pour effet de diminuer la température de Curie et du champ coercitif et d'augmenter les coefficients de couplage, la permittivité et les pertes diélectriques de ces matériaux à base de plomb.

Sur la Figure I-15 sont synthétisés les différents types de dopants et leurs effets sur les propriétés électriques des PZT.

Dopant	**Principaux effets**
Dopant isovalent Ba^{2+} (0,134), Sr^{2+} (0,112) à la place de Pb^{2+} (0,132) Sn^{4+} (0,071) à la place de Zr^{4+} (0,068) ou Ti^{4+} (0,079)	- Diminution du point de Curie - Augmentation de la permittivité
Dopant accepteur K^{+} (0,133) ou Na^{+} (0,094) à la place de Pb^{2+} (0,132) Fe^{3+} (0,067), Al^{3+} (0,057), Sc^{3+} (0,083), In^{3+} (0,092) ou Cr^{3+} (0,064) à la place de Zr^{4+} (0,068) ou Ti^{4+} (0,079)	- Diminution de la permittivité - Diminution de tan δ - Diminution de k_p - Augmentation de Qm
Dopant donneur La^{3+} (0,122), Nd^{3+} (0,115), Sb^{3+} (0,090), Bi^{3+} (0,114) ou Th^{4+} (0,110) à la place de Pb^{2+} (0,132) Nb^{5+} (0,069), Ta^{5+} (0,068), Sb^{5+} (0,063) ou W^{6+} (0,065) à la place de Zr^{4+} (0,068) ou Ti^{4+} (0,079)	- Augmentation de la permittivité - Augmentation de k_p - Diminution de Qm - Augmentation de la résistivité ($x10^3$)

Figure I-15 : Influence des différentes substitutions sur le comportement des PZT (entre parenthèse est mentionné le rayon ionique $x10^{-9}$ m) [21], [22].

3. Toxicité du plomb et législation

La toxicité du plomb sur la santé et sur l'environnement a été de nombreuses fois démontrée [23] [24] [25]. Dans la production de céramiques piézoélectriques à base de plomb, le plomb métallique n'est pas utilisé, mais l'oxyde de plomb qui est moins dangereux. La valeur limite réelle (TLV pour Threshold Limit Value), qui détermine la

valeur la plus élevée dans l'air de substances dangereuses qui ne devrait pas entraîner un effet indésirable aigu ou chronique, est de 0,1 mg/cm^3 pour l'oxyde de plomb contre 0,05 mg/cm^3 pour le plomb métallique [26]. L'oxyde de plomb présente une pression de vapeur élevée ce qui rend la toxicité de ce dernier préoccupante [27]. Il a été mis en évidence l'instabilité dans un milieu aqueux des PZT [28]. Les propriétés électromécaniques de ce matériau se dégradent dans l'eau à cause de la dissolution du plomb dans le milieu aqueux. Ceci est d'autant plus préoccupant que les PZT sont utilisés dans une large gamme et dans des milieux divers et variés (aqueux, sous air…). Par conséquent, la législation restreint de plus en plus l'utilisation de matériaux contenant du plomb notamment afin de réduire son impact sur la santé et l'environnement. L'Union Européenne (UE) a mis en place de nombreuses réglementations [29], tout comme la Chine, par exemple. Le ministère de l'industrie et de la technologie de l'information de la République populaire de Chine a mis en place une série de législations telles que des mesures de la prévention de la pollution et la gestion de la fabrication de produits électroniques qui ont été publiées en 2006 et qui ont été adoptées en 2007. Les composés à base de Pb, Cd, Cr $^{6+}$ sont restreints dans les produits électroniques.

En UE, l'une des réglementations les plus connus est REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical) qui réglemente l'importation et la production de produits chimiques au sein de l'UE [30].

D'après REACH, la fabrication, l'utilisation, l'import ou la vente de ces substances dangereuses et désignées comme étant des substances extrêmement préoccupantes (SVHC pour Substances of Very High Concern) peuvent éventuellement requérir l'autorisation de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA pour European Chemicals Agency). Le PZT a été ajouté au SVHC en décembre 2012 en raison de sa classification toxique pour la reproduction [31]. Lorsqu'une substance est classifiée SVHC, cette dernière peut être ajoutée à la liste des autorisations de REACH (annexe XIV). Ces autorisations ont pour but l'utilisation des SVHC jusqu'à une date limite. Après cette date, les SVHC concernées ne doivent plus être utilisées ou fabriquées sans qu'une exception ne soit émise ou qu'une autorisation ne soit accordée pour un usage spécifique (domaine médical, militaire, …).

L'une des autres réglementations est la directive concernant la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques nommée RoHS. Cette réglementation a été adoptée par l'Union Européenne en 2003 [32]. La version la plus récente concernant cette réglementation est la directive 2011/65/EU qui a pris effet le 2 janvier 2013 [33]. L'utilisation de certains matériaux dangereux dans les dispositifs électroniques et les équipements électriques est restreinte dans l'UE. Selon l'annexe 2 de cette directive, cette restriction comprend le plomb, le mercure, le cadmium et le chrome hexavalent entre autres. Cette réglementation s'applique à plusieurs domaines tels que le médical, les équipements sportifs. Par exemple, le plomb dans les céramiques piézoélectriques (annexe 7 (c)-I), dans les condensateurs (annexes 7(c)-II et 7(c)-IV) est exempté par cette réglementation puisqu'il n'est pas possible d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques équivalentes. La validité de ces exceptions expire au bout de 5 ans si ces dernières ne sont pas renouvelées.

Au vu de ces réglementations de plus en plus restrictives concernant l'utilisation de plomb, des recherches sur des céramiques piézoélectriques sans plomb se multiplient. Ces études concernent notamment le titanate de baryum dopé.

L'état de l'art concernant les PZT a permis de mettre en évidence la toxicité du plomb sur la santé et l'environnement et la nécessité de trouver un substitut à ces matériaux. Cette étude bibliographique met en lumière l'incapacité de trouver un matériau unique ayant des propriétés équivalentes en tout point avec celle des PZT. Cependant, différents matériaux piézoélectriques sans plomb à structure pérovskites sont susceptibles de remplacer les PZT pour une gamme de température et un domaine d'application donnés. Ces matériaux ainsi que leurs caractéristiques sont présentés ci-après.

III. Les matériaux piézoélectriques sans plomb

4. Le titanate de baryum $BaTiO_3$

Le titanate de baryum est utilisé dans l'industrie des condensateurs pour ses propriétés très intéressantes à savoir une constante diélectrique très élevée, facteur de qualité élevé. Il s'agit du premier oxyde ferroélectrique

et piézoélectrique ayant une structure pérovskite découvert. Ce matériau a été étudié de façon intensive depuis les années 1940 [34].

Tout comme le PZT, le $BaTiO_3$ présente une structure ABO_3 et subit des changements cristallographiques en fonction de la température (Figure I-16). En dessous de -90 °C, le titanate de baryum se présente sous la phase rhomboédrique. La maille se déforme afin d'adopter la structure orthorhombique sur une gamme de température telle que -90 °C < T < 5 °C. Au-delà de 5 °C, la pérovskite est présente sous la structure quadratique avec l'apparition d'une polarisation spontanée ainsi qu'une piézoélectricité et une ferroélectricité [35], [36]. À partir de 125 °C environ, le titanate de baryum présente une phase paraélectrique cubique.

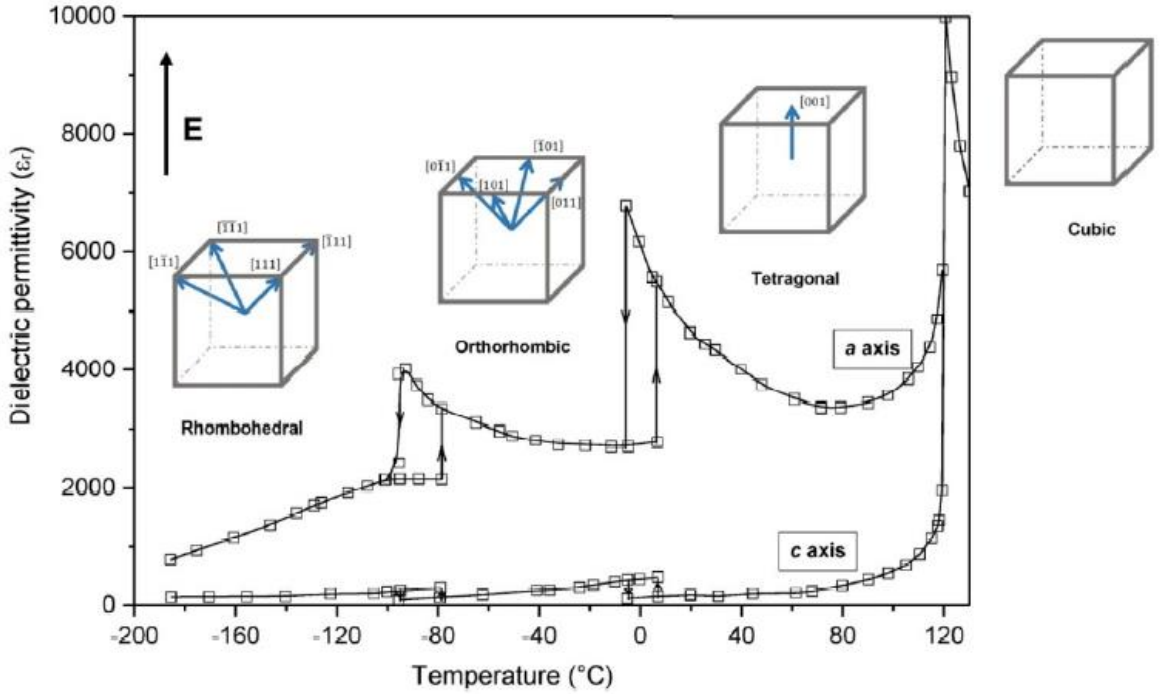


Figure I-16 : Températures de transition de phase visualisées par la mesure de la permittivité ; les flèches bleues indiquent les directions de polarisation des différentes phases sous un champ électrique (E).

Cependant, la faible température de Curie limite l'utilisation de ce composé pour certaines applications. En ce qui concerne ses propriétés piézoélectriques, le titanate de baryum possède un facteur de couplage électromécanique élevé ($k_p \approx 0{,}50$) et une constante piézoélectrique $d_{33} \approx 190$ pC/N. Néanmoins, les performances piézoélectriques sont inférieures à celle du PZT ce qui est un obstacle pour des applications telles que les capteurs et les actionneurs.

De nombreuses études ont donc été réalisées afin d'augmenter les propriétés électriques du titanate de baryum.

La voie de synthèse la plus couramment utilisée est la voie solide. Cette dernière consiste à utiliser des oxydes et des carbonates. Dans le cas du $BaTiO_3$, le carbonate de baryum ($BaCO_3$) et l'oxyde de titane (TiO_2) sont utilisés pour la synthèse. Ces deux précurseurs sont portés à une température comprise entre 600 °C et 800 °C durant 1 ou 2 heures, puis la poudre calcinée est mise en forme. Les pastilles sont alors frittées entre 900 °C et 1500 °C durant 2 à 4 heures sous air [37]. Bien que la voie solide soit très souvent utilisée, cette méthode présente des inconvénients. En effet, ces conditions de température élevée favorisent la croissance des grains et une large distribution de la taille de grains est observée. Malgré les températures élevées, un certain degré de porosité est toujours présent. De plus, des phases secondaires telle que Ba_2TiO_4 peuvent être formées.

Cependant, en conservant la voie solide comme méthode de synthèse, des propriétés piézoélectriques élevées ont été obtenues pour ce matériau [36]. Shao et al. rapportent une augmentation significative des propriétés piézoélectriques du titanate de baryum synthétisé par voie solide en optimisant les traitements thermiques de leurs céramiques (calcination à 1130 °C pendant 4 heures). Les meilleurs résultats ($d_{33} = 419$ pC/N, $k_p = 0{,}453$ et

tan(δ) = 1,36 %) sont obtenus pour une température de frittage de 1210 °C. Dans ce cas-là, une taille de domaine moyenne dans la céramique polarisée de 240 nm et une taille de grain inférieure à 2 µm sont observées.

De nouvelles méthodes ont été développées afin de pallier les inconvénients énoncés précédemment [38]. Des méthodes alternatives de synthèse de poudres (co-précipitation, Pechini, sol-gel) ont été explorées dans le but de préparer des nanopoudres de grande pureté avec une stœchiométrie contrôlée et une meilleure aptitude au frittage et par conséquent une meilleure qualité et reproductibilité. Des poudres de taille micrométrique et nanométrique de $BaTiO_3$ ont pu être obtenues. La granulométrie plus fine de ces poudres a permis d'employer des températures de frittage moins élevées, ce qui influence de manière significative les propriétés des céramiques finales de par la taille des domaines ferroélectriques et celle des grains [39] [40].

La méthode sol-gel, notamment, utilise différents précurseurs tels que des acétates, stéarates, nitrates et oxydes pour le baryum et des alcoolates de titane pour les sources de titane, les alcools organiques étant utilisés comme milieu réactionnel [41] [42] [43].

Il est reconnu que la méthode sol-gel est complexe et implique différentes étapes (hydrolyse, condensation, séchage et calcination) et les propriétés finales sont influencées par les changements faits durant tout le processus (par exemple : concentration, pH, température, temps, etc.). Le challenge pour cette synthèse par voie sol-gel est l'agglomération des nanoparticules. Certains auteurs prétendent qu'en utilisant des tensio-actifs tels que l'acide oléique, ce problème peut être surmonté. Ainsi la phase quadratique du titanate de baryum a pu être obtenue avec une permittivité supérieure à 3000 à température ambiante et une densité de 98,5 % [44].

Des méthodes de précipitation de solutions aqueuses de composés organiques tels que les précurseurs $Ba(OH)_2$ et $TiCl_4$ peuvent être aussi utilisées. La concentration des cation Ba^{2+} a une forte influence sur l'homogénéité des particules et la taille des cristallites [45].

Une méthode par voie électrochimique a été explorée en utilisant des plaques de titane métallique dans des électrolytes aqueux de l'hydroxyde de potassium (KOH) et de $Ba(OH)_2$ avec de l'éthanol absolu. Des nanoparticules de $BaTiO_3$ avec la structure cubique ont ainsi été obtenues [46].

Les valeurs de la permittivité et des pertes électriques, mesurées en fonction de la variation de la température de frittage pour la synthèse de $BaTiO_3$ à partir de sels variés (NO_3^-, Cl^- et des acétates) ont été publiées avec une permittivité élevée pour un échantillon préparé à partir des ions chlorures, avec une petite taille des particules et une température de frittage de 1250 °C. Le rôle des anions n'est encore bien défini.

La synthèse hydrothermale peut être utilisée afin d'obtenir une poudre cristallisée et extrêmement pure. Cette méthode est employée pour synthétiser le titanate de baryum à usage commercial comme ceux de Sakai Chemical Industry Co., Ltd. (Osaka, Japon) et Toda Industry (Ho Chi Minh Ville, Vietnam), ceux-ci fournissant une poudre de haute qualité avec une taille de grain de 0,1 µm. Les synthèses hydrothermales sont réalisées dans des autoclaves (généralement en acier inoxydable doublés avec du téflon) à des températures comprises entre 80 °C et 240 °C [47]. Il s'agit donc d'une synthèse à basse température et à faible énergie. Cette méthode est respectueuse de l'environnement puisqu'elle est réalisée dans un système fermé à partir duquel les différents produits chimiques peuvent être récupérés et recyclés.

Travailler dans un environnement clos permet d'avoir une atmosphère sans dioxyde de carbone, afin d'éviter la formation de carbonate de baryum qui est une impureté commune. Lorsque cette synthèse est réalisée à basse température (95 °C) en utilisant du $BaCl_2$ et du TiO_2 dans une solution basique (NaOH), le produit contient toujours une phase cubique alors qu'en travaillant à des températures élevées (240 °C) avec les mêmes précurseurs, la phase quadratique est obtenue. Certains auteurs ont conclu que la poudre obtenue à partir de $BaCl_2$ et $TiCl_4$, avec une taille de grain de 80 nm et 40% de phase quadratique possède la permittivité la plus élevée (6200) et les pertes diélectriques les plus faibles [46].

La synthèse par voie hydrothermale assistée par micro-ondes est de plus en plus utilisée. Cette méthode comprend de nombreux avantages comme des temps de réactions moins élevés (quelques minutes ou heures au lieu de plusieurs jours) et une nucléation uniforme de la poudre en suspension [48]. La synthèse du titanate de baryum par cette méthode est réalisée à 138 °C pendant 15 minutes en utilisant du nitrate de baryum, du

chlorure de titane et de l'hydroxyde de potassium en tant que précurseurs. Les micro-ondes peuvent de plus être utilisées pour le frittage des poudres céramiques précédemment obtenues et mise en forme. De nombreux travaux sur l'influence du processus de frittage conventionnel sur les propriétés du titanate de baryum ont été menés. Ils ont montré qu'il est difficile d'obtenir des céramiques denses de $BaTiO_3$ via un frittage conventionnel, même en utilisant des précurseurs avec une taille de grain nanométrique [49].

Selon la méthode de synthèse utilisée, les propriétés piézoélectriques diffèrent. Par voie solide, Sadhana *et al*. ont mesuré un coefficient piézoélectrique de 190 pC/N, qui passe à 350 pC/N lorsque le matériau est synthétisé par voie hydrothermale après un frittage micro-onde à 1300 °C [50]. Pour certains auteurs, ces valeurs de d_{33} élevées sont dues à la densité (98,3%) et à une taille de grain appropriée (3,1 – 3,4 µm). Ces mêmes auteurs corrèlent les excellentes propriétés piézoélectriques du $BaTiO_3$ fritté par micro-ondes avec la microstructure (joints de grains et taille des domaines) observée par différentes techniques microscopiques. La taille des domaines ferroélectriques est inférieure à 50 nm. D'autres études sur la synthèse ainsi que sur le frittage par micro-ondes ont été réalisées depuis [51] [52].

Les PZT ne peuvent pas être remplacés par le titanate de baryum car les propriétés piézoélectriques de ce dernier ne sont pas compétitives avec les PZT. Il est cependant intéressant d'étudier les céramiques piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb dont les propriétés peuvent être améliorées via le procédé de synthèse. Les résultats obtenus avec l'utilisation des micro-ondes pour la calcination et/ou pour le frittage peuvent être attendus pour les produits dérivés du titanate de baryum comme pour les solutions solides entre $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ et $BaTiO_3$ (BNT-BT) et celle entre $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ et $CaTiO_3$ (BCTZ) par exemple.

5. Le niobate de sodium et de potassium (KNN)

Parmi les céramiques piézoélectriques sans plomb, le niobate de potassium et de sodium de formule chimique générale $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ est considéré comme un matériau intéressant (pour x allant jusque 0.5) du fait de sa température de Curie élevée et de ses bonnes propriétés piézoélectriques et ferroélectriques. Les piézocéramiques du type KNN ont été les premiers matériaux sans plomb à être étudiés du fait des nouvelles normes sanitaires et environnementales [53] [54] [55] [56]. Ce système de solution solide est encore considéré comme étant la meilleure alternative aux PZT pour des applications pratiques [57] [58].

KNN est une solution solide entre deux matériaux pertinents présentant une structure pérovskite. Il s'agit de $KNbO_3$ (ferroélectrique) et $NaNbO_3$ (antiferroélectrique). Ce sont des matériaux ayant tous deux une structure cristalline orthorhombique à température ambiante et ayant une température de Curie de 435 °C et 355 °C respectivement.

Concernant la structure, KNN présente une structure pérovskite, orthorhombique à température ambiante, avec un groupe d'espace Amm2, ce qui diffèrent de $KNbO_3$ et de $NaNbO_3$. $KNbO_3$ passe de la structure rhomboédrique à orthorhombique à -10 °C et de cette dernière à quadratique à 225 °C alors que $NaNbO_3$ présente une structure orthorhombique et a un groupe d'espace Pbcm à température ambiante.

KNN possède trois composés stables à $x \approx 0,17$, 0,35 et 0,5, [59], mais la plupart des études portent sur les compositions où $x = 0,5$. Il s'agit de la composition qui se situe proche de la zone morphotropique séparant deux phases orthorhombiques et pour laquelle il est mesuré une constante diélectrique relativement élevée et une constante piézoélectrique optimale. Le diagramme de phase est un peu plus compliqué que celui du PZT [60].

Ce composé a été découvert dans les années 1950-1960. La croissance du monocristal ainsi que ses propriétés ont été étudiées mais la recherche sur les niobates alkalins sous forme de céramique n'était pas aussi importante jusqu'à quelques années [61] [62] [63]. Les recherches se sont intensifiées depuis que la difficulté de fritter ces compositions et que le besoin d'utiliser des procédures complexes et chères pour empêcher l'occurrence de la croissance de grain exagérée dans la production de céramiques stables mécaniquement soient révélées.

Les céramiques de KNN pures présentent en effet des inconvénients tels qu'une densité faible ainsi qu'une stœchiométrie différente de celle théorique à cause de la volatilisation de certains éléments (le sodium et le potassium) durant le frittage.

Les méthodes de synthèse dites douces permettent d'obtenir ces céramiques. Par exemple, Senna *et al.* utilisent une suspension colloïdale de fines particules de Nb_2O_3 dans une solution d'acétate de sodium et de potassium, qui est broyée par attrition, puis séchées soigneusement afin d'éviter l'absorption de l'eau. Les céramiques sont obtenues en effectuant une calcination en deux étapes sous air à 450 °C puis à 625 °C pendant 3 heures chacune [64].

Les composés KNN, dopés ou non, sont aussi préparés par la méthode « spray-drying » menant à une poudre de taille nanométrique qui peut être frittée afin d'obtenir une céramique dense (96%) avec ces propriétés améliorées [65] [66]. Afin d'éviter ou de limiter la sublimation des éléments potassium ou sodium, ces céramiques peuvent être aussi préparées par la méthode « fast chemistry » telle que le frittage flash (sps : spark plasma sintering) ainsi que l'assistance par micro-ondes [67] [68].

Le fait d'ajouter des nanoparticules telles que ZnO, CuO et SnO_2 en tant qu'aide au frittage dans les composés du type KNN dopé au lithium a été étudié. Cependant, les propriétés piézoélectriques (d_{33}) diminuent [69].

En ce qui concerne le contrôle de la taille de grain, l'orientation spontanée ainsi que l'agglomération des nanoparticules peuvent être observées au niveau de la microstructure [70], ce qui affectent les propriétés piézoélectriques [71].

L'addition d'une petite quantité de WO_3 modifie la symétrie en une phase monoclinique ce qui entraine une augmentation de la constante diélectrique ainsi que de la température de Curie [72].

En plus d'étudier l'influence du procédé, de nombreuses études ont été menées sur l'utilisation de dopants et sur la modification de la composition de matériaux à base de KNN. Modifier la composition tout en gardant la structure pérovskite peut être réalisé sur le site A (en remplaçant de façon partielle le potassium ou le sodium par le lithium) ou sur le site B (en remplaçant partiellement le niobium par d'autre éléments chimiques tels que le tungstène, l'antimoine, le tantale, etc.) (Tableau I-1).

Il a ainsi été possible d'améliorer le d_{33} jusque 200-235 pC/N en dopant le KNN avec du $LiNbO_3$ ou le $LiTaO_3$ en utilisant la voie solide [73]. En ce qui concerne ce type de dopage, le composé $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,86}Ta_{0,10}Sb_{0,04})O_3$ a été synthétisé la première fois en 2004 [54]. La constante piézoélectrique d_{33} a pu être augmentée jusqu'à 416 pC/N (d_{33}*≈ 750pm/V) en combinant ce dopage avec un procédé de texturation. La céramique polycristalline texturée en question a été synthétisé par croissance de grain sur une matrice (RTGG : reactive templated grain growth).

Une « piézoélectricité géante » dans des céramiques piézoélectriques sans plomb à base de niobate alcalin a été observée [74]. KNN dispose d'une grande constante piézoélectrique (d_{33} = 490 pC/N) obtenue par différentes méthodes de synthèse ainsi qu'une température de Curie élevée (T°Curie = 217 - 304 °C) en optimisant la composition.

Tableau I-1 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type KNN.

Composition (%)	**Méthode de synthèse**	**Synthèse (T (t)) (°C (h))**	**Frittage (T (t)) (°C (h))**	**Taille de grain (µm)**	**ε_T/ tan δ (%) (at T°amb)**	**T_c (°C)**	**d_{33}/k_p ((pC.N^{-1}/%)**	**Référence**
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,9}Li_{0,1}NbO_3$	Sol-Gel	500 (5)	975 (2)	2	400/2.8	485	170/40	[75]
$(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{0,7}Ta_{0,3}O_3$	Hydrothermale	250 (24)	1000 (2)	2	-/-	-	210/-	[76]
$(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$-1%GeO_2	Solide	650 (2)	1000 (2)	5	397/2	-	120/40	[77]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,99}Ca_{0,05}NbO_3$	Sol-Gel	650 (4)	1115 (2)	10	495/12	398	95/-	[78]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,99}Sr_{0,05}NbO_3$	Sol-Gel	650 (4)	1115 (2)	10	500/4	397	95/-	[78]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$	Solide	850 (4)	1060-1100 (2)	-	-/-	-	215/-	[79]
$(K_{0,17}Na_{0,83})NbO_3$ 5%WO_3	Solide	825 (4)	1160 (4)	5	1250/0.1	425	45/	[72]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}NbO_3$	Solide	850 (4)	1000 (2)	4	560/0.8	410	215/-	[69]
$(K_{0,48}Na_{0,535})_{0,942}Li_{0,058}NbO_3$	Solide	750 (4)	1060 (2)	-	650/-	490	314/41	[80]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,935}Li_{0,065}NbO_3$	Solide	800 (4)	1160 (1)	-	680/0.18	440	250/44	[55]
$(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$-$LiSbO_3$	Solide	850 (2)	1200 (2)	-	1380/2	368	265/50	[56]
0,95$(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$-0,05$LiTaO_3$	Solide	850 (10)	1110 (-)	-	570/4	425	200/36	[73]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,948}(LiSb)_{0,052}Nb_{0,948}O_3$	Solide	880 (4)	1080 (3)	-	1100/1.9	385	286/51	[81]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Li_{0,06}(W_{0,67}Bi_{0,33})_{0,008}$ $Nb_{0,992}O_3$	Solide	850 (4)	1100 (3)	7	950/2.5	-	282/45	[82]
0,92KNN-0,06BZ-0,02BLT	RTGG	800 (5)	1150 (2)	10	-/-	251	271/-	[83]
$(K_{0,5}Na_{0,5})_{0,975}Li_{0,025}Nb_{0,76}$ $Sb_{0,06}Ta_{0,18}$ O_3	Solide	890 (4.5)	1115 (2)	2.5	1000/2.5	200	352/47	[84]
$(Na_{0,44}K_{0,515}Li_{0,045})Nb_{0,915}$ $Sb_{0,045}Ta_{0,05}O_3$	Solide	700 (6)	1100 (2)	40	1024/6.8	320	390/79	[71]
$(Na_{0,52}K_{0,44}Li_{0,04})Nb_{0,86}$ $Sb_{0,04}Ta_{0,1}O_3$	Solide	700 (6)	1125 (16)	1.2	-/-	-	255/-	[85]
0,96$(K_{0,4}Na_{0,6})(Nb_{0,96}Sb_{0,04})O_3$-0,04$Bi_{0,5}K_{0,5}Zr_{0,9}Sn_{0,1}O_3$	Solide	850 (6)	1095 (3)	4	2000/-	250	460/47	[86]
0,96$(K_{0,48}Na_{0,52})(Nb_{0,97}Sb_{0,03})O_3$-0,04$Bi_{0,5}$($Na_{0,82}$ $K_{0,18})_{0,5}ZrO_3$	Solide	850 (6)	1130 (3)	-	2200/-	227	490/48	[74]

6. Le titanate de bismuth et de sodium (BNT)

Le $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT) est connu pour ses propriétés ferroélectriques depuis 1961 [87]. Les céramiques basées sur BNT sont le candidat le plus prometteur pour remplacer les PZT pour les applications actionneur [88] [89].

Le titanate de bismuth et de sodium cristallise dans une structure type pérovskite. Il possède plusieurs transitions structurales : une structure rhomboédrique ferroélectrique à température ambiante, une phase quadratique à température intermédiaire, une phase cubique au-delà de 320 °C.

Aux alentours de 250 °C, les phases rhomboédrique et quadratique coexistent [90]. Cependant, le bismuth et le sodium sont volatiles à la température de frittage ce qui entraine une variation de la stœchiométrie [91]. De plus, la polarisation de ces céramiques est difficile à cause de la présence d'un champ coercitif élevé et d'une conductivité électrique relativement importante.

Les propriétés piézoélectriques des céramiques à base de BNT sont assez faibles, (d_{33} = 77 pC/N pour $Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$ [92]) et devraient être améliorées lorsque le composé présente une zone morphotropique. C'est le cas des solutions solides formées entre BNT et $BaTiO_3$ (BT). Pour ces composés du type (1 - x)BNT-xBT, à température ambiante, la frontière morphotropique sépare les phases ferroélectriques rhomboédrique et quadratique. Contrairement au cas du PZT, cette zone morphotropique est présente sur une large gamme de compositions chimiques comprise entre 0,05 < x < 0,14 (Figure I-17) suivant la température.

De nombreuses études ont été menées sur le système BNT-BT. Beaucoup d'entre elles concernent la polarisation des céramiques de composition proche de 0.4BNT-0.6BT. Cette céramique, étant considérée comme se situant à la zone morphotropique, présente un facteur de couplage électromécanique de k_p = 52% ainsi qu'une constante piézoélectrique d_{33} = 125 pC/N. La valeur de la constance piézoélectrique n'est pas très élevée comparée à celle qu'il est possible de mesurer sur les PZT.

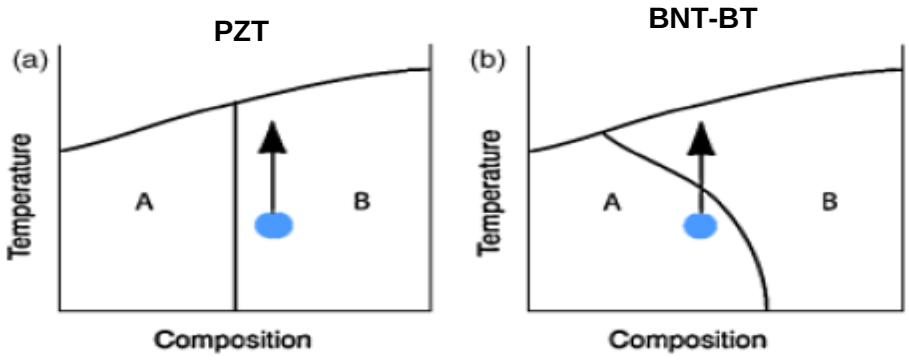


Figure I-17 : schéma des diagrammes de phases des systèmes PZT et BNT-BT.

Ces céramiques peuvent être obtenues via diverses méthodes de synthèse. La voie solide implique l'utilisation de températures élevées. La volatilisation des éléments chimiques présents dans BNT est difficile à éviter dans ces conditions, ce qui est préjudiciable pour les propriétés [93].

Mise à part la difficulté de l'obtention d'un mélange homogène du point de vue chimique, la distribution granulométrique des particules est large.

Des études récentes portent sur d'autres méthodes de synthèse telles que les voies hydrothermales [94] [95] [96] [97], et sol-gel [98] [99] [100] afin d'obtenir des céramiques du type BNT (Figure I-18). Certains auteurs ont travaillé sur la méthode sol-gel en utilisant la voie citrate qui est similaire à la méthode Pechini. Cette méthode est basée sur l'existence de cations individuels complexés avec des acides organiques polyfonctionnels (l'acide citrique est le plus souvent utilisé) ainsi qu'un alcool polyhydroxylique (généralement l'éthylène glycol). L'efficacité de cette méthode repose sur le fait de maintenir les ions mélangés à leur niveau atomique lorsqu'ils

forment une résine polymère après chauffage à 80-110 °C. Cette résine peut être calcinée à basse température (500 - 800 °C) afin d'obtenir une poudre très fine avec une distribution de taille de cristal étroite.

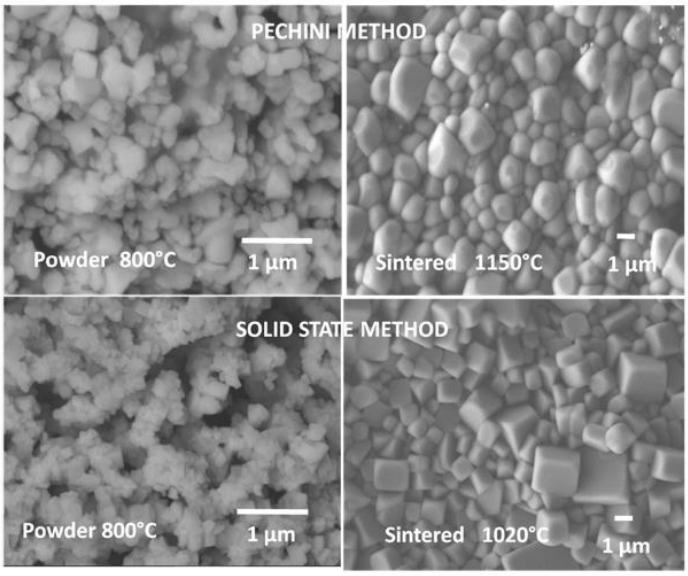


Figure I-18 : Imagerie réalisée au microscope électronique à balayage sur les poudres synthétisées (par voie solide et par la méthode Pechini) et sur les céramiques frittées de $0,4Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$-$0,6Ba_{0,9}Ca_{0,1}TiO_3$.

Le Tableau I-2 comporte les résultats de différentes études réalisées sur BNT-BT, notamment les propriétés piézoélectriques, la température de Curie mesurée, la méthode de synthèse utilisée, etc. Il est possible d'observer l'influence de la voie de synthèse sur les propriétés des composés étudiés. Pour les céramiques obtenues par voie liquide à basse température et de composition proche de la zone morphotropique ($(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,93}Ba_{0,07}TiO_3$), la valeur de la constante piézoélectrique est élevée : jusqu'à 174-176 pC/N pour les voies citrates et émulsion, contre 148 pC/N maximum pour la voie solide.

Les propriétés peuvent être influencées par l'ajout de dopant comme le lanthane (La), le cérium (Ce), le néodyme (Nd), le cobalt (Co), etc. Les meilleures propriétés piézoélectriques sont obtenues en utilisant le manganèse, le néodyme ainsi que pour les solutions solides $(Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06}TiO_3)_{0,99}(Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3)_{0,01}$ et $(Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3)_{0,95}$-$[(Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3)\ (Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3)]_{0,05}$.

Tableau I-2 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type BNT-BT.

Composition (%)	**Méthode de synthèse**	**Synthèse (T (t)) (°C (h))**	**Frittage (T (t)) (°C (h))**	**Taille de grain (µm)**	**ε_T/ tan δ (%) (at T°amb)**	**T_c (°C)**	**d_{33}/k_p ((pC.N^{-1}/%)**	**Référence**
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Hydrothermale	700 (4)	1010 (5)	8,6	324/2,14	-	77,3/15,9	[101]
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Hydrothermale	200 (12)	-	2	-	-	-	[96]
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Hydrothermale	200 (72)	-	0,04-0,15	-	-	-	[95]
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Hydrothermale Assisté micro-onde	180 (8)	-	0,04-0,15	-	-	-	[95]
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Hydrothermale	150-200 (5-20)	-	0,05,0,2	-	-	-	[97]
$Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3$	Sol-Gel	600-850 (2)	1000-1200 (2)	<0,2	-	-	-	[102]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,95}Ba_{0,05}TiO_3$	Citrate	700 (4)	1150 (-)	1	-	-	-	[103]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,05}Ba_{0,95}TiO_3$	Solide	850 (4)	1200 (2)	-	2211/17,5	126	78/-	[104]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,93}Ba_{0,07}TiO_3$	Solide	850 (4)	1150-1250 (2-4)	01-févr	-	246	148/15	[105]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,93}Ba_{0,07}TiO_3$	Citrate	600 (1)	1150 (2)	-	-	-	176,21,2	[106]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Solide	800 (1)	1200 (2)	-	580/1,3	288	125/19	[88]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Solide	1000 (2)	1160-1200 (2)	-	776/2,5	-	117/28	[107]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Combustion	500 (qq minutes)	1100 (2)	-	698/-	-	125/27,2	[99]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Emulsion	700 (3)	1200 (3)	1-2,5	-	-	174/28	[108]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Mécanosynthèse	800-900 (2)	1160-1180 (1)	-		-	122/29	[89]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$	Citrate	600 (1)	1150 (2)	-	600/5	-	180/28	[109]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$+ 3 mol % Bi_2O_3	Solide	800 (2)	1150-1200 (2)	-		-	165/24	[110]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ + 0,25 at % Eu	Combustion	600 (qq minutes)	1150 (4)	-	1658/-	-	149/5,5	[111]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ + La	Solide	1000 (2)	1160-1200 (2)	-	1576/4,5	-	125/24	[107]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ + Co	Solide	1000 (2)	1160-1200 (2)	-	1200/2,3	-	139/27	[107]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO_3$ + 0,8 wt % Nd_2O_3	Solide	800 (-)	1150 (2)	2	1947/5,7	-	175/31	[112]
$(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,91}(Ba_{0,07}Ca_{0,03})_{0,09}TiO_3$	Solide	850 (3)	1170 (2)	-	-	-	125/33	[94]
$(Bi_{0,47}Na_{0,47}Ba_{0,06}TiO_3)_{0,99}$-$(Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3)_{0,01}$	Solide	850 (2)	1100-1200 (2)	-	-	-	178/27	[113]

7. Les solutions solides de formule $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ (BCTZ)

a. Compositions de solutions solides de BCTZ

Afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques et diélectriques, des céramiques basées sur $BaTiO_3$, des solutions solides avec différents dopants en site A et B (avec typiquement en site A : Ca, Sr, La et en site B : Nb, Ta et Zr) ont été synthétisées. En ce qui concerne les dopants Ca^{2+} et Zr^{4+}, ils donnent lieu aux composés $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{(1-y)}Zr_yO_3$ font l'objet de nombreuses publications après qu'une constante piézoélectrique très élevée (d_{33} = 620pC/N) a été mesurée pour le composé $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ c'est-à-dire dans le système de solutions solides pseudo-binaire $(1-x)Ba(Ti_{0,80}Zr_{0,20})O_3$-$x(Ba_{0,70}Ca_{0,30})TiO_3$ pour x = 0,50 [114]. Cette composition est aussi représentée habituellement dans le système pseudo-ternaire entre $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ et $CaTiO_3$.(Figure I-19).

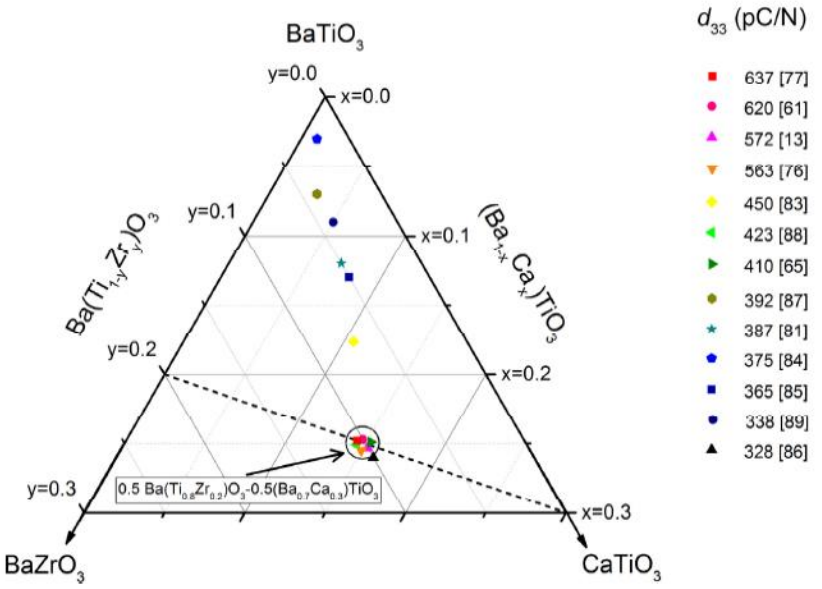


Figure I-19 : Diagramme ternaire pour le système $BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$ avec le coefficient de la piézoélectricité [115].

Pour cette composition, deux phases ferroélectriques, l'une orthorhombique et l'autre quadratique, coexistent (Figure I-20).

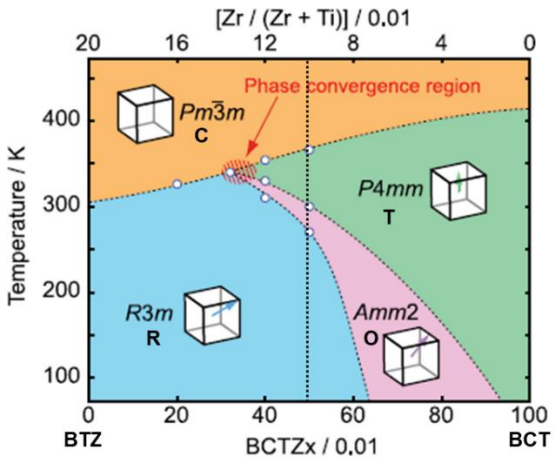


Figure I-20 : Diagramme de phase revisité du système binaire BTZ-BCT [116].

Il a été montré que la phase cubique coexiste avec les deux phases ferroélectriques ce qui améliore de façon considérable la polarisabilité des céramiques. La basse température de Curie (comprise entre 80 et 110°C) et des conditions de synthèse (1100 °C – 1300 °C pendant 2 heures) et de frittage (1200 °C - 1600°C pendant 3 heures)

élevées ne sont pas adaptées pour la production industrielle. Des microstructures avec une taille moyenne de grain supérieure à 10 µm ne sont pas optimisées pour la tendance actuelle de la miniaturisation des appareils. Cette caractéristique est donc importante pour augmenter la gamme de fréquence des transducteurs ultrasoniques. Par conséquent, des stratégies afin de réduire les températures de synthèse et de frittage tentent d'être mises en œuvre pour obtenir des céramiques avec une taille de grain inférieure à 10 µm.

b. Amélioration du procédé de fabrication

De nombreux travaux portent sur la synthèse par la voie solide ainsi que sur le rôle des dopants et des substitutions [117] [118] [114] [119] [120]. D'autres études concernent le procédé d'élaboration et le contrôle de la microstructure des céramiques [121] [122] [123] [124], dans le but d'améliorer le coefficient piézoélectrique pour une même composition (Figure I-19). Le procédé de polarisation a aussi démontré un effet sur les propriétés des piézocéramiques obtenues [125].

En ce qui concerne le système binaire $BaTiO_3$-$CaTiO_3$, l'addition du cation Ca^{2+} sur le site A de $BaTiO_3$ permet d'augmenter la stabilité sur la gamme de température de la phase quadratique [126] en diminuant les températures de transition de phase rhomboédrique - orthorhombique (notée T1) et de la transition de phase orthorhombique – quadratique (T_2) [127] (voir III-A). Pour le système binaire $BaTiO_3$-$BaZrO_3$, l'addition du cation Zr^{4+} sur le site B de la structure pérovskite diminue la température de Curie alors que T_1 et T_2 augmentent. Les phases rhomboédrique, orthorhombique et quadratique coexistent pour y = 0.15 pour une température proche de l'ambiant. Pour cette composition, il est observé une polarisation élevée, similaire à celle d'un composé proche de la zone morphotropique. Cependant, la ferroélectricité ainsi que la piézoélectricité ne sont pas améliorées. Ceci peut être dû à la dégradation de la ferroélectricité. De plus, il est possible d'observer un élargissement du pic diélectrique en fonction de la dispersion en fréquence, c'est-à-dire un comportement relaxeur des céramiques avec l'augmentation de la quantité des ions Zr^{4+} (pour y > 0.25) [128] [129] [130].

Certains travaux se sont focalisés sur l'augmentation de la température de Curie au dépend des performances piézoélectriques (moins de 450 pC/N) en changeant la composition $(1- x)Ba(Ti_{0,80}Zr_{0,20})O_3$-$x(Ba_{0,70}Ca_{0,30})TiO_3$ avec x = 0,53 (fritté à 1450 °C pendant 3 heures) [131].

Afin de réduire le temps du processus, des aides au frittage peuvent être ajoutées comme CeO_2 [132] [133] ou MnO_2 [134] [135]. Pour des températures de frittage allant de 1350°C à 1500 °C, LiF, Ga_2O_3 sont utilisés et un d_{33} compris entre 360 pC/N et 440 pC/N peut être obtenu [136] [137].

Par ailleurs, les effets de la microstructure sur les propriétés électriques ont été étudiés pour la céramique $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ obtenue par méthode solide [138]. La taille moyenne de grain pour cet échantillon est de 30µm accompagnée d'une densité de domaine plus élevée. La constante piézoélectrique est de 570 pC/N. Afin d'éviter l'instabilité mécanique associée à une grande taille de grain, il est possible d'obtenir des céramiques de composition $Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$ (x = 0,10, 0,15) synthétisées par la voie solide en utilisant un traitement thermique réduit à 1250 °C pendant 2 heures pour la calcination et différentes température de frittage (1300 °C, 1350 °C et 1400 °C pendant 2 heures) afin de minimiser la taille de grain (<10 µm) tout en gardant de bonnes propriétés piézoélectriques (d_{33} = 410 pC/N) [139].

Une étude récente compare les propriétés électriques d'une céramique BCTZ obtenue par deux voies de synthèse : la voie solide et la voie hydrothermale suivie par un frittage micro-onde [120]. Par la voie solide, le composé dispose d'une permittivité élevée alors que celui obtenue par la voie hydrothermale montre une amélioration des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Via la méthode hydrothermale, il est possible d'obtenir une taille de grain relativement plus petite et homogène (≈ 100 nm) que la voie solide (≈ 800 nm).

La voie sol-gel peut être aussi utilisée [118]. Les propriétés n'ont pas été mentionnées dans cet article. Cependant, le meilleur d_{33} (≈ 637 pC/N) a été obtenu récemment par la méthode Sol-Gel [140].

Afin de réduire les processus de température, la voie Pechini peut être une alternative à la voie solide pour l'obtention de céramiques BCTZ [141] [142]. Des céramiques denses avec des densités relatives allant de 95% à 98% ont été obtenues [141] en utilisant des conditions de frittage basses (1200, 1250, 1275 °C pendant 5 heures) avec une température de Curie de 118 °C. Les meilleures propriétés piézoélectriques ont été obtenues pour une céramique frittée à 1275 °C (d_{33} = 390 pC/N, d_{31} = 143 pC/N, k_p = 50 %).

Les paramètres de frittage sont des facteurs importants qui déterminent la taille de grain et par conséquent les propriétés de la céramique : la température, le temps de séjour [143], le temps de trempage [144] et la technique de frittage [145]. Une température de frittage optimale de 1400 - 1450 °C est préconisée par différents auteurs afin d'obtenir les meilleures propriétés piézoélectriques. Un d_{33} de 387 pC/N a été mesuré par Li *et al.* [146] et 422 pC/N par Wu *et al.* [145] avec une amélioration des propriétés électriques pour des compositions dans la zone morphotropique avec la coexistence des phases orthorhombique et quadratique [148]. Certains auteurs comparent plusieurs méthodes de frittage : le SPS, le frittage en deux étapes et le frittage conventionnel afin d'obtenir des céramiques avec différentes tailles de grain [131]. Les céramiques présentent d'excellentes propriétés piézoélectriques avec une taille de grain supérieure à 10 µm : $d_{33} > 470$ pC/N et $k_p > 0,48$ alors que les céramiques frittées par SPS avec une taille de grain de 0,4 µm, les propriétés piézoélectriques sont plutôt basses : $d_{33} \approx 72$ pC/N et $k_p \approx 0,13$.

Même si les processus de calcination et de frittage déterminent la taille des grains et donc les propriétés du matériau. Les conditions de polarisation doivent être aussi prises en compte. Il est possible d'améliorer les propriétés piézoélectriques du matériau en optimisant les conditions de polarisation des céramiques BCTZ [138] [149][150] [151] [152] [153]. Une constante piézoélectrique de 637 pC/N ainsi qu'un facteur de couplage électromécanique de 0,56 ont été obtenus pour $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ synthétisé par la voie sol-gel, polarisé à 40 °C avec un champ de 40 kV/cm [140].

Différentes études récentes sont répertoriées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Récapitulatif des publications concernant la synthèse des composés du type BCTZ.

Composition (%)	Méthode de synthèse	Synthèse (T (t)) (°C (h))	Frittage (T (t)) (°C (h))	Taille de grain (µm)	ε_T/ tan δ (%) (at T°amb)	T_c (°C)	d_{33}/k_p (pCN-1/%)	Référence
$Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2})O_3$-$x(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$ x=0,00-1,00	Solide	1350(-)	1450-1500 (-)	-	2500-3060/-	20-80	200-320/-	[114]
$Ba(Zr_{0,15}Ti_{0,85})O_3$-$x(Ba_{0,8}Ca_{0,2})TiO_3$ x=0,00-1,00	Solide	1300 (2)	1450 (3)	10-30	1100-2250/-	70-120	450-600/-	[154]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,98}Zr_{0,02})O_3$ x=0,00-0,04	Solide	1200 (4)	1450 (4)	-	1100-2200/-	110-120	270-375/44-32	[155]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$ x = 0,02-0,20	Solide	1200 (4)	1450 (4)	-	1800-2900/-	100-110	200-365/32-48	[156]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ x = 0,12-0,18	Solide	1200 (4)	1450 (4)	5-15	3000-4800/-	60-70	240-328/30-38	[157]
$(Ba_{0,93}Ca_{0,07})(Ti_{0,95}Zr_{0,05})O_3$	Solide	1200 (4)	1300-1500 (4)	10	1000-2300/-	105-115	142-387/26-44	[146]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,04}Zr_{0,96})O_3$ x = 0,00-0,09	Solide	1200 (4)	1300, 1400 (4)	24-39	1700-2000/2	123-126	158-392/-	[158]
$(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ x = 0,00-0,20	Solide	1200 (3)	1500 (2)	10-30	2000-3000/1,5	70-130	50-423/20-49	[151]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ 0,00 ≤ x ≤ 0,20	Solide	1200 (6)	1400-1420 (4)	-	1000-3000/-	80-90	160-500/30-58	[159]
$(Ba_{0,85}Ca_{0,15})(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ 0,00 ≤ y ≤ 0,15	Solide	1200 (6)	1400-1420 (4)	-	1000-4000/-	60-120	140-580/35-58	[159]
$(Ba_{0,95}Ca_{0,05})(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$ 0,00 ≤ y ≤ 0,15	Solide	1200 (6)	1350 (2)	9-14	1200-2000/1-3	60-125	175-340/16-35	[160]
$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0,90}Zr_{0,10})O_3$ x = 0,10, 0,15	Solide	1250 (2)	1300-1400 (2)	0.5-10	2800-3400/1,2	75-80	175-410/22-50	[139]
$(Ba_{0,95}Ca_{0,05})(Ti_{0,85}Zr_{0,15})O_3$	Pechini	700 (4)	1100-1300 (2)	-	-/-	-	-	[117]
$Ba_{0,9}Ca_{0,1}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$	Pechini	700 (1)	1200-1275 (5)	0,4-15,0	2200-2500/1,2	115	45, 240, 390/5, 49, 50	[141]
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	Sol-Gel	800 (5)	1200-1500 (10)	0,5-32,0	800-2900/1-5	72-156	21-563/-	[161]
(1-w)$Ba(Ti_{0,8}Zr_{0,2})O_3$-w$(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$ 0,48 ≤ w ≤ 0,52	Sol-Gel	600-1000 (4)	1200-1500 (2)	14-20	-	-	400-637/-	[140]
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,9}Zr_{0,1}O_3$+ 0,5 wt%$Li_2CO_3$	Solide	1200 (2)	1350 (2)	-	5289/1,5	-	493/48,3	[162]
(1-x)$BiFeO_3$–x$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ + 1 mol%MnO_2	Solide	800 (4)	960 (2)	-	180-512/-	390-690	2-106/0,297	[163]

IV. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'impossibilité de trouver un seul et unique matériau capable de remplacer le PZT et ayant les mêmes caractéristiques que ce dernier. Pour les applications basses températures, le BCTZ pourrait être le meilleur candidat. Cependant les propriétés de ce matériau dépendent fortement du procédé. Pour l'obtention de céramiques BCTZ avec de fines microstructures et des températures de synthèse assez faibles, les voies sol-gel, hydrothermale et Pecchini peuvent être privilégiées. La voie solide, bien qu'elle nécessite des températures de calcination et de frittage élevées, est la voie la plus utilisée par sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût.

Par ailleurs, si l'on souhaite amener la synthèse du BCTZ à l'échelle industrielle, il faut donc contrôler la répétabilité du processus d'élaboration. A l'échelle du laboratoire, de nombreuses études, réalisées dans des conditions de synthèses similaires, relatent des propriétés piézoélectriques pouvant varier de 200 pC/N à 600 pC/N (Tableau I-3). Remarquons que peu d'articles présentent des propriétés électriques au-delà de 600 pC/N. C'est pour cela que les recherches menées lors de cette thèse s'orientent dans un premier temps sur la composition de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ en prenant le soin d'élaborer un protocole de synthèse répétable. Ceci passe par l'étude de l'influence de chaque paramètre de la synthèse, notamment les étapes de broyages avant et après calcination, la mise en forme et le le frittage conventionnel. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Il a pu être mis en évidence dans la littérature, que l'étape de frittage jouait un rôle important sur le développement des microstructures et donc des propriétés électriques du BCTZ. Les frittages rapides tels que le SPS ou encore le frittage micro-ondes permettent d'obtenir des microstructures fines. Il faut tout de même veiller à ne pas obtenir une taille de grain au niveau de la céramique frittée trop petite. Rappelons ici que Hao *et al*. ont mesuré une faible constante piézoélectrique (d_{33} = 72 pC/N) sur des échantillons frittés par SPS et dont la taille des grains était de 0.4 µm [131]. Il semble tout de même, d'après l'étude bibliographique, qu'une taille de grains dans sur les céramiques frittées de 10 µm soit suffisante pour obtenir des bonnes propriétés électriques. Le deuxième axe de nos recherches se focalise donc sur l'utilisation d'une méthode de frittage non-conventionnelle. Une étude de l'influence du frittage micro-ondes, avec différentes durées de paliers, sur les propriétés électriques du BCTZ de référence sera donc présentée dans le chapitre 4. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus par voie classique.

L'un des inconvénients du BCTZ est sa faible température de Curie qui se situe aux alentours de 83 °C pour la composition de référence. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence différents stratagèmes pouvant permettre d'augmenter cette température. Certains utilisent des dopants tels que des oxydes de cérium, de cuivre ou encore d'aluminium ; d'autres font varier la composition en restant dans le système BCTZ. Afin d'éviter de complexifier d'avantage le matériau, il a été choisi de faire varier de manière restreinte et de façon indépendante, les quantités de calcium et de zirconium du BCTZ. Cette étude fait l'objet du chapitre 5.

Références bibliographiques

[1] R.H. Mitchell, Perovskites: modern and ancient, Almaz Press, Thunder Bay, Ont., 2002.

[2] F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez, J.M. Criado, Relationships between the Texture and Structure of $BaTiO_3$ and Its Tetragonal → Cubic Transition Enthalpy, J. Solid State Chem. 123 (1996) 301–305. https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0183.

[3] L. Pauling, The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry, 3. ed., 17. print, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 2000.

[4] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, Acta Crystallogr. Sect. B. 28 (n.d.) 3384–3392. https://doi.org/10.1107/S0567740872007976.

[5] C.J. Howard, H.T. Stokes, Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites, Acta Crystallogr. Sect. B. 54 (n.d.) 782–789. https://doi.org/10.1107/S0108768198004200.

[6] J.C. Burfoot, G.W. Taylor, Polar Dielectrics and Their Applications, University of California Press, 1979.

[7] W. CAO, The strain limits on switching, (n.d.) 2.

[8] G.A. Smolenskii, A.I. Agranovskaya, DIELECTRIC POLARIZATION AND LOSSES OF SOME COMPLEX COMPOUNDS, Zhur Tekh Fiz. Vol: 28 (1958). https://www.osti.gov/biblio/4294595 (accessed August 1, 2018).

[9] Ph. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato, L. Elcoro, Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds.: I. The Structural Model, J. Solid State Chem. 164 (2002) 252–260. https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9471.

[10] L.E. Cross, Relaxor ferroelectrics, Ferroelectrics. 76 (1987) 241–267. https://doi.org/10.1080/00150198708016945.

[11] G.A. Samara, Ferroelectricity revisited—Advances in materials and physics, in: H. Ehrenreich, F. Spaepen (Eds.), Solid State Phys., Academic Press, 2001: pp. 239–458. https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80020-5.

[12] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione, The crossover from a ferroelectric to a relaxor state in lead-free solid solutions, J. Phys. Condens. Matter. 16 (2004) 963–970. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/6/023.

[13] Analysis of the composition-induced transition from relaxor to ferroelectric state in PbFe2/3W1/3O3–PbTiO3 solid solutions: Journal of Applied Physics: Vol 94, No 3, (n.d.). https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1586470 (accessed August 2, 2018).

[14] V. DORCET, Etude de la relation entre structure et propriétés des pérovskites pseudo-cubiques du système $Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ – $BiFeO_3$, (n.d.) 220.

[15] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics, J. Appl. Phys. 25 (1954) 809–810. https://doi.org/10.1063/1.1721741.

[16] A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics: Materials, Properties, Applications, John Wiley & Sons, 2003.

[17] B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London; New York, 1971.

[18] Structure-Property Relations | R. E. Newnham | Springer, (n.d.). https://www.springer.com/us/book/9783642500190 (accessed August 4, 2018).

[19] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric crystals, Pergamon Press, 1962.

[20] L. Eyraud, P. Eyraud, B. Claudel, Influence of simultaneous heterovalent substitutions in both cationic sites on the ferroelectric properties of PZT type ceramics, J. Solid State Chem. 53 (1984) 266–272. https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90101-4.

[21] Y. Xu, Ferroelectric materials and their applications, North-Holland ; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, NY, USA, 1991.

[22] D. Berlincourt, Piezoelectric ceramic compositional development, J. Acoust. Soc. Am. 91 (1992) 3034–3040. https://doi.org/10.1121/1.402938.

[23] R.A. Goyer, Lead toxicity: current concerns., Environmental Health Perspectives. 100 (1993) 177–187. https://doi.org/10.1289/ehp.93100177..

[24] G. Lockitch, Perspectives on lead toxicity, Clin. Biochem. 26 (1993) 371–381. https://doi.org/10.1016/0009-9120(93)90113-K.

[25] L. Patrick, Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment, Altern. Med. Rev. J. Clin. Ther. 11 (2006) 2–22.

[26] United Steelworkers of America v. Auchter, 1985.

[27] K.H. Härdtl, H. Rau, PbO vapour pressure in the Pb(Ti1−x)O3 system, Solid State Commun. 7 (1969) 41–45. https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90688-7.
[28] M. Kosec, B. Malic, W. Wolny, A. James, C. Alemany, L. Pardo, Effect of a chemically aggressive environment on the electromechanical behaviour of modified lead titanate ceramics, J.-KOREAN Phys. Soc. 32 (1998) S1163–S1166.
[29] J. Rödel, W. Jo, K.T.P. Seifert, E.-M. Anton, T. Granzow, D. Damjanovic, Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 1153–1177. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x.
[30] European Commission, Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC, J Eur Union. 396 (2006) 374–375.
[31] C. Klika, T. Blom, The Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List of REACH: An Information Processing Perspective., in: Conf. 2012-11-29 2012-11-30, 2012.
[32] R. Directive, Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Off. J. Eur. Union. 13 (2003) L37.
[33] EU-Directive 2011/65/EC: restriction of the use of certain hazardous sub-stances in electrical and electronic equipment (RoHS), Off. J. Eur. Union. (2011) 88–110.
[34] H. Thurnauer, J. Deaderick, Insulating material, 2429588, 1947.
[35] R. Bechmann, Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants of Polarized Barium Titanate Ceramics and Some Applications of the Piezoelectric Equations, J. Acoust. Soc. Am. 28 (1956) 347–350. https://doi.org/10.1121/1.1908324.
[36] S. Shao, J. Zhang, Z. Zhang, P. Zheng, M. Zhao, J. Li, C. Wang, High piezoelectric properties and domain configuration in $BaTiO_3$ ceramics obtained through solid-state reaction route, J. Phys. Appl. Phys. 42 (2009) 189801–189801. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/189801.
[37] T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 3787.
[38] P.P. Phule, S.H. Risbud, Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO2 system, J. Mater. Sci. 25 (1990) 1169–1183. https://doi.org/10.1007/BF00585422.
[39] W.R. Buessem, L.E. Cross, A.K. Goswami, Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 33–36.
[40] Crystallographically engineered BaTiO3 single crystals for high-performance piezoelectrics, J. Appl. Phys. 86 (1999) 2746–2750. https://doi.org/10.1063/1.371120.
[41] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, Wet routes of high purity BaTiO3 nanopowders, J. Alloys Compd. 440 (2007) 78–83. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.023.
[42] W. Lu, M. Quilitz, H. Schmidt, Nanoscaled BaTiO3 powders with a large surface area synthesized by precipitation from aqueous solutions: Preparation, characterization and sintering, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 3149–3159. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.002.
[43] J. Moreno, J.M. Dominguez, A. Montoya, L. Vicente, T. Viveros, Synthesis and characterization of MTiO3(M=Mg, Ca, Sr, Ba) sol-gel, J. Mater. Chem. 5 (1995) 509–512. https://doi.org/10.1039/JM9950500509.
[44] M. Viviani, M.T. Buscaglia, A. Testino, V. Buscaglia, P. Bowen, P. Nanni, The influence of concentration on the formation of BaTiO3 by direct reaction of TiCl4 with Ba(OH)2 in aqueous solution, J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 1383–1390. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00357-6.
[45] A. Testino, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, C. Bottino, P. Nanni, Kinetics and Mechanism of Aqueous Chemical Synthesis of $BaTiO_3$ Particles, Chem. Mater. 16 (2004) 1536–1543. https://doi.org/10.1021/cm031130k.
[46] H. Xu, L. Gao, Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO3 powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties, Mater. Lett. 58 (2004) 1582–1586. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.030.
[47] P.K. Dutta, R. Asiaie, S.A. Akbar, W. Zhu, Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO3, Chem. Mater. 6 (1994) 1542–1548. https://doi.org/10.1021/cm00045a011.
[48] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, E. Morán, Microwave-Assisted Routes for the Synthesis of Complex Functional Oxides, Inorganics. 3 (2015) 101–117. https://doi.org/10.3390/inorganics3020101.

[49] H.T. Kim, Y.H. Han, Sintering of nanocrystalline BaTiO3, Ceram. Int. 30 (2004) 1719–1723. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.12.141.
[50] K. Sadhana, T. Krishnaveni, K. Praveena, S. Bharadwaj, S.R. Murthy, Microwave sintering of nanobarium titanate, Scr. Mater. 59 (2008) 495–498. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.04.036.
[51] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, S. Tsurekawa, Piezoelectric Properties of $BaTiO_3$ Ceramics with High Performance Fabricated by Microwave Sintering, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 7405. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.7405.
[52] H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, K. Matsuta, J. Qiu, S. Tsurekawa, Lead-Free Barium Titanate Ceramics with Large Piezoelectric Constant Fabricated by Microwave Sintering, Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2005) L30. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L30.
[53] E. Ringgaard, T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2701–2706. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.126.
[54] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, Nature. 432 (2004) 84–87. https://doi.org/10.1038/nature03028.
[55] E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, N. Setter, Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 182905. https://doi.org/10.1063/1.2123387.
[56] S. Zhang, R. Xia, T.R. Shrout, G. Zang, J. Wang, Characterization of lead free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$–$LiSbO_3$ piezoceramic, Solid State Commun. 141 (2007) 675–679. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.01.007.
[57] J.-F. Li, K. Wang, F.-Y. Zhu, L.-Q. Cheng, F.-Z. Yao, (K,Na)NbO_3-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 3677–3696. https://doi.org/10.1111/jace.12715.
[58] J. Rödel, K.G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 1659–1681. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013.
[59] V.J. Tennery, K.W. Hang, Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the $NaNbO_3$–$KNbO_3$ System, J. Appl. Phys. 39 (1968) 4749–4753. https://doi.org/10.1063/1.1655833.
[60] B. Jaffe, W.R. Cook, H.L. Jaffe, Piezoelectric ceramics, Academic Press, London; New York, 1971.
[61] R.E. Jaeger, L. Egerton, Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates, J. Am. Ceram. Soc. 45 (1962) 209–213. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x.
[62] L. Egerton, C.A. Bieling, Isostatically hot-pressed sodium-potassium niobate transducer material for ultrasonic devices, Am. Ceram. Soc. Bull. 47 (1968) 1151.
[63] M. Kosec, D. Kolar, On activated sintering and electrical properties of NaKNbO3, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 335–339. https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90002-1.
[64] M. Senna, J. Pavlic, T. Rojac, B. Malic, M. Kosec, Preparation of Phase-Pure $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Fine Powders by a Solid-State Reaction at 625°C from a Precursor Comprising Nb_2O_5 and K, Na Acetates, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 413–419. https://doi.org/10.1111/jace.12727.
[65] R. López, F. González, M.E. Villafuerte-Castrejón, Structural and electrical characterization of $(K_{0.48}Na_{0.52})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.85}Ta_{0.15}O_3$ synthesized by spray drying, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 1549–1553. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.10.023.
[66] R. López, F. González, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejon, Piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics synthesized by spray drying method, Mater. Res. Bull. 46 (2011) 70–74. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.09.034.
[67] R. López-Juárez, R. Castañeda-Guzmán, M.E. Villafuerte-Castrejón, Fast synthesis of NaNbO3 and $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ by microwave hydrothermal method, Ceram. Int. 40 (2014) 14757–14764. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.065.
[68] R. López-Juárez, F. González-García, J. Zárate-Medina, R. Escalona-González, S.D. de la Torre, M.-E. Villafuerte-Castrejón, Piezoelectric properties of Li–Ta co-doped potassium–sodium niobate ceramics prepared by spark plasma and conventional sintering, J. Alloys Compd. 509 (2011) 3837–3842. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.103.
[69] M.R. Saeri, A. Barzegar, H. Ahmadi Moghadam, Investigation of nano particle additives on lithium doped KNN lead free piezoelectric ceramics, Ceram. Int. 37 (2011) 3083–3087. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.044.
[70] R. López-Juárez, O. Novelo-Peralta, F. González-García, F. Rubio-Marcos, M.-E. Villafuerte-Castrejón, Ferroelectric domain structure of lead-free potassium-sodium niobate ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 1861–1864. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.031.
[71] L. Zhengfa, L. Yongxiang, Z. Jiwei, Grain growth and piezoelectric property of KNN-based lead-free ceramics, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S2–S13. https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.04.014.

[72] J. Rani, K.L. Yadav, S. Prakash, Enhanced dielectric, ferroelectric and optical properties of lead free $(K_{0.17}Na_{0.83})NbO_3$ ceramic with WO3 addition, Mater. Sci. Eng. B. 178 (2013) 1469–1475. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.09.014.

[73] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$LiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Mater. Lett. 59 (2005) 241–244. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.057.

[74] X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, X. Wang, Giant Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 2905–2910. https://doi.org/10.1021/ja500076h.

[75] Y. Hou, C. Wang, J. Zhao, H. Ge, M. Zhu, H. Yan, The fine-grained KNN–LN ceramics densified from nanoparticles obtained by an economical sol–gel route, Mater. Chem. Phys. 134 (2012) 518–522. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.026.

[76] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang, M. Zhang, Hydrothermal synthesis and piezoelectric property of Ta-doping $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramic, Ceram. Int. 35 (2009) 3253–3258. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.05.018.

[77] J. Bernard, A. Benčan, T. Rojac, J. Holc, B. Malič, M. Kosec, Low-Temperature Sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2409–2411. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x.

[78] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, M. Kosec, Alkaline-earth doping in $(K,Na)NbO_3$ based piezoceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 25 (2005) 2707–2711. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.127.

[79] K. Wang, J.-F. Li, Analysis of crystallographic evolution in $(Na,K)NbO_3$-based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 262902. https://doi.org/10.1063/1.2825280.

[80] P. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, High piezoelectric d_{33} coefficient in Li-modified lead-free $(Na,K)NbO_3$ ceramics sintered at optimal temperature, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 242909. https://doi.org/10.1063/1.2748088.

[81] G.-Z. Zang, J.-F. Wang, H.-C. Chen, W.-B. Su, C.-M. Wang, P. Qi, B.-Q. Ming, J. Du, L.-M. Zheng, S. Zhang, T.R. Shrout, Perovskite $(Na_{0.5}K_{0.5})_{1-x}(LiSb)_xNb_{1-x}O_3$ lead-free piezoceramics, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 212908. https://doi.org/10.1063/1.2206554.

[82] J. Du, G.-Z. Zang, X.-J. Yi, D.-F. Zhang, Z.-F. Huang, Effects of $W_{2/3}Bi_{1/3}$ substitute on piezoelectric properties of KNN-based ceramics, Mater. Lett. 70 (2012) 23–25. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.113.

[83] L. Li, W. Bai, Y. Zhang, B. Shen, J. Zhai, The preparation and piezoelectric property of textured KNN-based ceramics with plate-like $NaNbO_3$ powders as template, J. Alloys Compd. 622 (2015) 137–142. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.014.

[84] J. Du, J. Wang, G. Zang, X. Yi, Phase transition behavior and piezoelectric properties of low-Li and high-Sb modified KNN based piezoceramics, Phys. B Condens. Matter. 406 (2011) 4077–4079. https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.07.051.

[85] F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.S. Martín-Gonzalez, J.F. Fernández, Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction, J. Eur. Ceram. Soc. 30 (2010) 2763–2771. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.05.027.

[86] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, L. Xin, X. Lou, Strong Piezoelectricity in $(1-x)(K_{0.4}Na_{0.6})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$-$xBi_{0.5}K_{0.5}Zr_{1-y}Sn_yO_3$ Lead-Free Binary System: Identification and Role of Multiphase Coexistence, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 5927–5937. https://doi.org/10.1021/acsami.5b00151.

[87] G.A. Smolenskii, V.A. Isupov, A.I. Agranovskaya, N.N. Krainik, NEW FERROELECTRICS OF COMPLEX COMPOSITION. 4., Sov. Phys.-Solid State. 2 (1961) 2651–2654.

[88] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$-$BaTiO_3$ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2236. https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236.

[89] B.-J. Chu, D.-R. Chen, G.-R. Li, Q.-R. Yin, Electrical properties of $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$–$BaTiO_3$ ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002) 2115–2121. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00027-4.

[90] S.B. Vakhrushev, V.A. Isupov, B.E. Kvyatkovsky, N.M. Okuneva, I.P. Pronin, G.A. Smolensky, P.P. Syrnikov, Phase transitions and soft modes in sodium bismuth titanate, Ferroelectrics. 63 (1985) 153–160. https://doi.org/10.1080/00150198508221396.

[91] Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics, J. Appl. Phys. 105 (2009) 084112. https://doi.org/10.1063/1.3115409.

[92] K. Kanie, Y. Numamoto, S. Tsukamoto, T. Sasaki, M. Nakaya, J. Tani, H. Takahashi, A. Muramatsu, Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Sodium and Bismuth Potassium Titanates Fine Particles and Application to Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Mater. Trans. advpub (2011) 1105231393–1105231393. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010419.

[93] M. Naderer, T. Kainz, D. Schütz, K. Reichmann, The influence of Ti-nonstoichiometry in $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$, J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2014) 663–667. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.010.

[94] J. Yang, P. Liu, X. Bian, H. Jing, Y. Wang, Y. Zhang, Y. Wu, W. Song, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$–$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics at morphotropic phase boundary composition, Mater. Sci. Eng. B. 176 (2011) 260–265. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.12.007.

[95] M.M. Lencka, M. Oledzka, R.E. Riman, Hydrothermal Synthesis of Sodium and Potassium Bismuth Titanates, Chem. Mater. 12 (2000) 1323–1330. https://doi.org/10.1021/cm9906654.

[96] Y. Liu, Y. Lu, S. Dai, Hydrothermal synthesis of monosized $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO3$ spherical particles under low alkaline solution concentration, J. Alloys Compd. 484 (2009) 801–805. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.033.

[97] P. Pookmanee, S. Phanichphant, Low temperature hydrothermal synthesis of bismuth sodium titanate nanopowders, Int. J. Nanosci. 04 (2005) 637–641. https://doi.org/10.1142/S0219581X05003619.

[98] D.L. West, D.A. Payne, Preparation of $0.95Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3{\cdot}0.05BaTiO_3$ Ceramics by an Aqueous Citrate-Gel Route, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 192–194. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03303.x.

[99] E. Mercadelli, C. Galassi, A.L. Costa, S. Albonetti, A. Sanson, Sol–gel combustion synthesis of BNBT powders, J. Sol-Gel Sci. Technol. 46 (2008) 39–45. https://doi.org/10.1007/s10971-008-1693-4.

[100] D. Alonso-Sanjosé, R. Jiménez, I. Bretos, M.L. Calzada, Lead-Free Ferroelectric $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$–$BaTiO_3$ Thin Films in the Morphotropic Phase Boundary Composition: Solution Processing and Properties, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2218–2225. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03229.x.

[101] K. Kanie, Y. Numamoto, S. Tsukamoto, T. Sasaki, M. Nakaya, J. Tani, H. Takahashi, A. Muramatsu, Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Sodium and Bismuth Potassium Titanates Fine Particles and Application to Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Mater. Trans. 52 (2011) 1396–1401. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010419.

[102] Z. Ming-Lei, W. Chun-Lei, Z. Wei-Lie, W. Jin-Feng, L. Zheng-Fa, Grain-Size Effect on the Dielectric Properties of Bi 0.5 Na 0.5 TiO 3, Chin. Phys. Lett. 20 (2003) 290. https://doi.org/10.1088/0256-307X/20/2/335.

[103] D.L. West, D.A. Payne, Preparation of $0.95Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3{\cdot}0.05BaTiO_3$ Ceramics by an Aqueous Citrate-Gel Route, J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 192–194. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03303.x.

[104] Y. Huang, L. Gao, Y. Hu, H. Du, Compositional effects on the properties of $(1\text{-}x)BaTiO_3\text{-}xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ceramics, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 18 (2007) 605–609. https://doi.org/10.1007/s10854-007-9128-5.

[105] L. Gao, Y. Huang, L. Liu, T. Liu, C. Liu, F. Zhou, X. Wan, Crystal structure and properties of $BaTiO_3$–$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ ceramic system, J. Mater. Sci. 43 (2008) 6267–6271. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2908-3.

[106] M. Chen, Q. Xu, B.H. Kim, B.K. Ahn, J.H. Ko, W.J. Kang, O.J. Nam, Structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 843–849. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.08.007.

[107] H. Li, C. Feng, W. Yao, Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$–$BaTiO_3$ morphotropic-phase-boundary composition, Mater. Lett. 58 (2004) 1194–1198. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.08.034.

[108] B.-H. Kim, S.-J. Han, J.-H. Kim, J.-H. Lee, B.-K. Ahn, Q. Xu, Electrical properties of $(1 - x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$–$xBaTiO_3$ synthesized by emulsion method, Ceram. Int. 33 (2007) 447–452. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.022.

[109] Q. Xu, X.-L. Chen, W. Chen, B.-H. Kim, S.-L. Xu, M. Chen, Structure and electrical properties of $(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xTiO_3$ ceramics made by a citrate method, J. Electroceramics. 21 (2008) 617–620. https://doi.org/10.1007/s10832-007-9281-5.

[110] J.Q. Hu, Z.W. Chen, Piezoelectric and Dielectric Properties of Bi2O3-Doped (Bi0.5Na0.5)0.94Ba0.06TiO3 Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Key Eng. Mater. 368–372 (2008) 1915–1918. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.368-372.1915.

[111] X. Ma, J. Yin, Q. Zhou, L. Xue, Y. Yan, Effect of Eu doping on structure and electrical properties of lead-free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 7007–7013. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.028.

[112] P. Fu, Z. Xu, R. Chu, W. Li, G. Zang, J. Hao, Piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of Nd_2O_3-doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO_3$ lead-free ceramics, Mater. Sci. Eng. B. 167 (2010) 161–166. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.01.057.

[113] L. Luo, F. Ni, H. Zhang, H. Chen, The enhanced piezoelectric performance of $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$–$BaTiO_3$ ceramics by $Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO_3$ substitution, J. Alloys Compd. 536 (2012) 113–118. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.017.

[114] W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, Phys. Rev. Lett. 103 (2009). https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.257602.

[115] M. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J.-A. Peña-Jiménez, S.-O. Rea-López, L. Pardo, Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge, Materials. 9 (2016) 21. https://doi.org/10.3390/ma9010021.

[116] D.S. Keeble, F. Benabdallah, P.A. Thomas, M. Maglione, J. Kreisel, Revised structural phase diagram of $(Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3)$-$(BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3)$, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 092903. https://doi.org/10.1063/1.4793400.

[117] T.-H. Hsieh, S.-C. Yen, D.-T. Ray, A study on the synthesis of $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ nano powders using Pechini polymeric precursor method, Ceram. Int. 38 (2012) 755–759. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.001.

[118] S. Wang, X.-H. Zhou, S.-R. Zhang, B. Li, Z. Chen, Preparation of nonreducible BCTZ ceramics by doping complex oxide dopants., (2005). http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-WGCL200501018.htm (accessed May 15, 2017).

[119] W. Wang, L.D. Wang, W.L. Li, D. Xu, Y.F. Hou, W.P. Cao, Y. Feng, W.D. Fei, Piezoelectric properties of $BaTiO_3$–$CaTiO_3$–$BaZrO_3$ ceramics with compositions near the morphotropic phase boundary, Ceram. Int. 40 (2014) 14907–14912. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.086.

[120] Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, P. Wang, X. Liu, Z. Wang, Impact of fast microwave sintering on the grain growth, dielectric relaxation and piezoelectric properties on $Ba_{0.18}Ca_{0.02}Ti_{0.09}Zr_{0.10}O_3$ lead-free ceramics prepared by different methods, Mater. Sci. Eng. B. 185 (2014) 114–122. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.016.

[121] Y. Zhang, J. Glaum, C. Groh, M.C. Ehmke, J.E. Blendell, K.J. Bowman, M.J. Hoffman, Correlation Between Piezoelectric Properties and Phase Coexistence in $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 97 (2014) 2885–2891. https://doi.org/10.1111/jace.13047.

[122] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A.M. González, S.O. Rea-López, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejón, Sub-10 µm grain size, $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (x = 0.10 and x = 0.15) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment, Smart Mater. Struct. 24 (2015) 065033. https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/6/065033.

[123] F. Benabdallah, C. Elissalde, U.-C.C. Seu, D. Michau, A. Poulon-Quintin, M. Gayot, P. Garreta, H. Khemakhem, M. Maglione, Structure–microstructure–property relationships in lead-free BCTZ piezoceramics processed by conventional sintering and spark plasma sintering, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 4153–4161. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.030.

[124] Y. Bai, A. Matousek, P. Tofel, V. Bijalwan, B. Nan, H. Hughes, T.W. Button, $(Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3$ lead-free piezoelectric ceramics—The critical role of processing on properties, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 3445–3456. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.05.010.

[125] B. Li, M.C. Ehmke, J.E. Blendell, K.J. Bowman, Optimizing electrical poling for tetragonal, lead-free BZT–BCT piezoceramic alloys, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 3037–3044. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.032.

[126] T. Mitsui, W.B. Westphal, Dielectric and X-Ray Studies of $Ca_xBa_{1-x}TiO_3$ and $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$, Phys. Rev. 124 (1961) 1354–1359. https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.1354.

[127] . Huang, C. Zhao, X. Lv, H. Wang, J. Wu, Multiphase coexistence and enhanced electrical properties in (1-x-y)$BaTiO_3$ - x$CaTiO_3$ - y$BaZrO_3$ lead-free ceramics, Ceramics International. 43 (2017) 13516–13523. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.057.

[128] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Structure-Property Phase Diagram of BaZrxTi1−xO3 System, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 1769–1780. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02442.x.

[129] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1489–1493. https://doi.org/10.1063/1.1487435.

[130] A.K. Kalyani, K. Brajesh, A. Senyshyn, R. Ranjan, Orthorhombic-tetragonal phase coexistence and enhanced piezo-response at room temperature in Zr, Sn, and Hf modified $BaTiO_3$, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 252906. https://doi.org/10.1063/1.4885516.

[131] J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 95 (2012) 1998–2006. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05146.x.

[132] Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, X. Zhao, X. Shan, W. Li, C. Yuan, C. Zhou, Lead-free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$–$CeO_2$ ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering, Ceram. Int. 38 (2012) 4761–4764. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.063.

[133] E. Chandrakala, J. Paul Praveen, A. Kumar, A.R. James, D. Das, Strain-Induced Structural Phase Transition and its Effect on Piezoelectric Properties of (BZT-BCT)-(CeO_2) Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 3659–3669. https://doi.org/10.1111/jace.14409.

[134] M. Jiang, Q. Lin, D. Lin, Q. Zheng, X. Fan, X. Wu, H. Sun, Y. Wan, L. Wu, Effects of MnO_2 and sintering temperature on microstructure, ferroelectric, and piezoelectric properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ lead-free ceramics, J. Mater. Sci. 48 (2013) 1035–1041. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6835-y.

[135] C. Xu, Z. Yao, K. Lu, H. Hao, Z. Yu, M. Cao, H. Liu, Enhanced piezoelectric properties and thermal stability in tetragonal-structured (Ba,Ca)(Zr,Ti)O_3 piezoelectrics substituted with trace amount of Mn, Ceram. Int. 42 (2016) 16109–16115. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.125.

[136] C.K.I. Tan, K. Yao, J. Ma, Effects of LiF on the Structure and Properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 10 (2013) 701–706. https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02771.x.

[137] J. Ma, X. Liu, W. Li, High piezoelectric coefficient and temperature stability of Ga_2O_3-doped $(Ba_{0.99}Ca_{0.01})(Zr_{0.02}Ti_{0.98})O_3$ lead-free ceramics by low-temperature sintering, J. Alloys Compd. 581 (2013) 642–645. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.131.

[138] P. Bharathi, K.B.R. Varma, Grain and the concomitant ferroelectric domain size dependent physical properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics fabricated using powders derived from oxalate precursor route, J. Appl. Phys. 116 (2014) 164107. https://doi.org/10.1063/1.4900494.

[139] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A.M. González, S.O. Rea-López, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejón, Sub-10 µm grain size, $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (x = 0.10 and x = 0.15) piezoceramics processed using a reduced thermal treatment, Smart Mater. Struct. 24 (2015) 065033. https://doi.org/10.1088/0964-1726/24/6/065033.

[140] J.P. Praveen, T. Karthik, A.R. James, E. Chandrakala, S. Asthana, D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 1785–1798. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.010.

[141] A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A.M. González, M.P. Cruz, M.E. Villafuerte-Castrejón, Lead-free $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ piezoelectric ceramics processed below 1300°C, J. Alloys Compd. 584 (2014) 28–33. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.08.165.

[142] T.-H. Hsieh, S.-C. Yen, D.-T. Ray, A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3 nano powders using Pechini polymeric precursor method, Ceram. Int. 38 (2012) 755–759. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.001.

[143] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, J. Zhu, J. Wang, Effect of dwell time during sintering on piezoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ lead-free ceramics, J. Alloys Compd. 509 (2011) L359–L361. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.024.

[144] Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, X. Liu, P. Wang, The effects of soaking time on the grain growth, dielectric and ferroelectric properties of $BaTi_{0.95}Zr_{0.05}O_3$ ceramics prepared by microwave sintering, Vacuum. 101 (2014) 228–232. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.09.004.

[145] P. Mishra, Sonia, P. Kumar, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT–BCT system near MPB, Ceram. Int. 40 (2014) 14149–14157. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.001.

[146] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d33 coefficient of lead-free $(Ba_{0.93}Ca_{0.07})(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ ceramics sintered at optimal temperature, Mater. Sci. Eng. B. 176 (2011) 65–67. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.09.003.

[147] J. Wu, D. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Sintering temperature-induced electrical properties of $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ lead-free ceramics, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1281–1284. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.01.032.

[148] J. Wu, D. Xiao, B. Wu, W. Wu, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Sintering temperature-induced electrical properties of $(Ba_{0.90}Ca_{0.10})(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ lead-free ceramics, Mater. Res. Bull. 47 (2012) 1281–1284. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.01.032.

[149] J.P. Praveen, T. Karthik, A.R. James, E. Chandrakala, S. Asthana, D. Das, Effect of poling process on piezoelectric properties of sol–gel derived BZT–BCT ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 35 (2015) 1785–1798. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.010.

[150] B. Li, M.C. Ehmke, J.E. Blendell, K.J. Bowman, Optimizing electrical poling for tetragonal, lead-free BZT–BCT piezoceramic alloys, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 3037–3044. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.032.

[151] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Composition and poling condition-induced electrical behavior of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ lead-free piezoelectric ceramics, J. Eur. Ceram. Soc. 32 (2012) 891–898. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.003.

[152] S. Su, R. Zuo, S. Lu, Z. Xu, X. Wang, L. Li, Poling dependence and stability of piezoelectric properties of $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ ceramics with huge piezoelectric coefficients, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) S120–S123. https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.01.034.

[153] B. Li, J.E. Blendell, K.J. Bowman, Temperature-Dependent Poling Behavior of Lead-free BZT-BCT Piezoelectrics, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 3192–3194. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04758.x.

[154] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao, X. Ren, A modified lead-free piezoelectric BZT– *x* BCT system with higher T_C, J. Phys. Appl. Phys. 43 (2010) 465401. https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/46/465401.

[155] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d_{33} coefficient in $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature, Mater. Lett. 64 (2010) 2325–2327. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.042.

[156] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Piezoelectric and Dielectric Properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O_3$ Lead-Free Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 2942–2944. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03907.x.

[157] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ lead-free ceramics, Phys. B Condens. Matter. 405 (2010) 4513–4516. https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.08.028.

[158] N. Pisitpipathsin, P. Kantha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, Influence of Ca substitution on microstructure and electrical properties of $Ba(Zr,Ti)O_3$ ceramics, Ceram. Int. 39, Supplement 1 (2013) S35–S39. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.031.

[159] Y. Tian, L. Wei, X. Chao, Z. Liu, Z. Yang, Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 96 (2013) 496–502. https://doi.org/10.1111/jace.12049.

[160] S.-W. Zhang, H. Zhang, B.-P. Zhang, S. Yang, Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(Ba_{0.95}Ca_{0.05})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ ceramics, J. Alloys Compd. 506 (2010) 131–135. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.157.

[161] P. Bharathi, K.B.R. Varma, Grain and the concomitant ferroelectric domain size dependent physical properties of $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics fabricated using powders derived from oxalate precursor route, J. Appl. Phys. 116 (2014) 164107. https://doi.org/10.1063/1.4900494.

[162] X. Chen, Y. Li, J. Zeng, L. Zheng, C.H. Park, G. Li, Phase Transition and Large Electrostrain in Lead-Free Li-Doped $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 99 (2016) 2170–2174. https://doi.org/10.1111/jace.14184.

[163] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Structure, ferroelectric, piezoelectric and ferromagnetic properties of $BiFeO_3$–$Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ lead-free multiferroic ceramics, Ceram. Int. 40 (2014) 1335–1339. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.014.

Chapitre 2 : Techniques instrumentales

Table des matières

Chapitre 2 : Techniques instrumentales 47
I. Protocole de synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium 51
1. Voie de synthèse classique (calcination et frittage conventionnels) 51
2. Voie de synthèse hybride (calcination conventionnelle et frittage par micro-ondes) 52
3. Voie de synthèse par micro-ondes (calcination et frittage) 52
II. Chauffage par micro-ondes 53
1. Interactions micro-ondes / matière 53
2. Dispositif expérimental 53
III. Caractérisation structurale 54
1. Diffraction des rayons X 54
4. Spectroscopie Raman 55
5. Microscopie électronique à balayage 55
IV. Caractérisations électriques 56
1. Propriétés ferroélectriques 56
2. Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques 56
3. Propriétés diélectriques 58

Liste des figures

Figure II-1 : Four à micro-ondes monomode résonant à 2,45 GHz (SAIREM GMP 20 KSM, 2,45 GHz) 54
Figure II-2 : Diffractomètre de rayons X. 55
Figure II-3 : Microscope électronique à balayage de table, modèle JCM-6000 (JEOL). 56
Figure II-4 : Système Piezometer PM200 de PIEZOMETER. 57
Figure II-5 : (a) Porte échantillon (PSU, 25°C - 200°C) (b) enceinte de mesure (AixPES, Aixact). 57

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Fournisseurs et puretés des précurseurs 51
Tableau II-2 : Masse de précurseurs à peser pour la synthèse du BCTZ par voie solide 51

I. Protocole de synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium

1. Voie de synthèse classique (calcination et frittage conventionnels)

La composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ est la composition de référence pour cette étude. Cette formulation présente les meilleures propriétés piézoélectriques de la famille des BCTZ, pouvant aller jusque 620 pC/N pour le d_{33}.

La voie solide est utilisée pour synthétiser ce matériau.

La première étape consiste à broyer un mélange de précurseurs afin de rendre homogène le mélange chimique et la taille des grains des différentes poudres de départ. Pour ce faire, les carbonates de baryum et de calcium, ainsi que les oxydes de titane et de zirconium sont pesés en proportions stœchiométriques de façon à obtenir 0.5 mole de BCTZ de référence après la calcination selon l'équation de la réaction chimique (1).

$$(1-0{,}3x)BaCO_3 + (0{,}8+0{,}2y)TiO_2 + 0{,}3xCaCO_3 + (0{,}2-0{,}2y)ZrO_2 \rightarrow Ba_{(1-0{,}3x)}Ca_{0{,}3x}Ti_{(0{,}8+0{,}2y)}Zr_{(0{,}2-0{,}2y)}O_3 + CO_2 \quad (4)$$

La pureté ainsi que la provenance des précurseurs utilisés sont référencées dans le Tableau II-1.

Précurseurs	Fournisseur	Pureté
TiO_2	Sigma Aldrich	99 %
ZrO_2	Sigma Aldrich	99 %
$CaCO_3$	Alfa Aesar	99 %
$BaCO_3$	Alfa Aesar	99,8 %

Tableau II-1 : Fournisseurs et puretés des précurseurs

Le mélange de précurseurs est mis en suspension dans de l'éthanol absolu. Le volume de la suspension est de 300 mL, volume limite que l'on peut introduire dans l'attriteur (Netzsch) disponible au laboratoire. Les masses des différents précurseurs à peser sont présentées dans le Tableau II-2. La suspension est tout d'abord homogénéisée durant une nuit à l'aide d'un agitateur magnétique. La barbotine est ensuite transférée dans un bol en téflon avec 580 g de billes. Les billes utilisées présentent un diamètre de 1.5 mm environ et sont en zircone stabilisée du cérium (Ce-ZrO_2). Le tout est filmé à l'aide de paraffine (pour éviter l'évaporation du solvant). La suspension subit alors un broyage par attrition d'une durée de 4 heures. Pendant ce traitement, le bol est refroidi par une circulation d'eau afin d'éviter l'échauffement de la barbotine et par conséquent l'évaporation de l'alcool. Une fois l'étape de broyage terminée, la barbotine est séparée des billes à l'aide d'un tamis. La poudre est obtenue en faisant évaporer l'éthanol absolu à 70 °C dans une étuve toute la nuit. Elle est ensuite broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate afin d'éliminer les agglomérats mous.

Précurseurs	Masse à peser
TiO_2	35,58 g
ZrO_2	6,16 g
$CaCO_3$	7.55 g
$BaCO_3$	83.03 g

Tableau II-2 : Masse de précurseurs à peser pour la synthèse du BCTZ par voie solide

Le mélange de précurseurs est ensuite calciné à des températures comprises entre 1200 °C et 1300 °C durant 2 heures. La rampe de chauffage et de refroidissement est de 5 °C/min. L'atmosphère doit être propice au dégagement du dioxyde de carbone généré par la réaction.

Après l'étape de calcination, la poudre est broyée à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate afin de faciliter la mise en suspension de cette dernière. Comme précédemment, la poudre calcinée est mise en suspension dans de l'éthanol absolu et est agitée durant toute la nuit. Le volume total de la barbotine est de 300 mL. La poudre mise en suspension est ensuite transférée dans l'attriteur avec 580 g de billes et est broyée durant 4 heures. La

barbotine et les billes sont séparées à l'aide d'un tamis et l'éthanol est évaporé dans une étuve à 70 °C durant toute une nuit. La poudre séchée est broyée de nouveau à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate.

La poudre céramique est mise en forme par pressage uniaxial en utilisant une matrice de pressage dans le but d'obtenir des pastilles crues de 13 mm de diamètre. Pour ce faire, un premier pressage est réalisé à 2 tonnes durant 60 secondes à l'aide d'une presse (modèle S/N 985 de ICL). Afin d'éliminer la possible orientation préférentielle générée par le pressage uniaxial, un second pressage est réalisé à 2500 bar durant 600 secondes à l'aide d'une presse isostatique à froid, (HP systems). La masse de poudre utilisée pour la réalisation des pastilles est fixée à 1 gramme.

Les pastilles crues sont frittées à des températures comprises entre 1350 °C et 1450 °C durant 3 heures en utilisant une rampe de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min.

2. Voie de synthèse hybride (calcination conventionnelle et frittage par micro-ondes)

La voie hybride consiste en l'élaboration de céramiques BCTZ par l'utilisation de la voie solide et d'un chauffage conventionnel pour la synthèse de la poudre BCTZ et des micro-ondes pour la densification des céramiques. Pour ce faire, le premier et second broyage, la calcination ainsi que la mise en forme sont réalisés de la même manière que dans la partie 1.

Les spécificités du frittage par micro-ondes sont présentées dans le paragraphe II.

Pour l'étude de l'influence du frittage par micro-ondes sur les propriétés électriques du BCTZ, la température de frittage est fixée à 1400 °C, correspondant à la température optimale utilisée lors du frittage conventionnel, et le temps du palier de frittage varie entre 5 minutes et 60 minutes. La vitesse de chauffage est de 200°C/min. La puissance nécessaire pour chauffer l'échantillon à 1400 °C est de 400 W. Le refroidissement se fait de manière naturelle, en 10 minutes environ après l'arrêt total de la puissance.

3. Voie de synthèse par micro-ondes (calcination et frittage)

Le four micro-ondes permet d'appliquer des rampes de chauffage de l'ordre de plusieurs centaines de degrés, à comparer aux quelques dizaines de degrés pour un four conventionnel. Réaliser la totalité de la synthèse du BCTZ par chauffage micro-ondes permettrait de réduire les coûts énergétiques mais aussi de gagner du temps.

Cet axe de recherche s'est inspiré des travaux de recherches de Riquet *et al.* [1]. Afin d'obtenir une phase BCTZ homogène, il a été décidé de réaliser des pastilles à partir du mélange de précurseurs. Ce dernier est broyé selon le protocole mis en place dans la partie 1. La poudre broyée est mise en forme par pressage uniaxial en appliquant une pression de 1,5 tonnes durant 60 secondes avec l'emploi du PVA (acétate de polyvinyle) en tant que liant. Les pastilles sont ensuite pressées par pressage isostatique à froid à 2500 bars durant 600 secondes. Elles sont alors calcinées à 1200 °C avec 1 à 3 cycles de montée successifs comprenant chacun un palier de 5 minutes, avec une rampe de chauffage de 200 °C/minute. La décomposition du traitement de calcination en plusieurs cycles est nécessaire pour éviter la formation de points chauds dans l'échantillon, ce qui pourrait générer l'apparition de phases secondaires. Le frittage est réalisé à 1350 °C durant 20 minutes dans les mêmes conditions que celles présentées pour la voie hybride.

II. Chauffage par micro-ondes

Le chauffage par micro-ondes a pour origine l'interaction directe entre les micro-ondes et le matériau. Il s'agit d'un chauffage dit volumique puisque seul le volume de l'échantillon est chauffé.

1. Interactions micro-ondes / matière

Les charges libres et localisées de la matière sont à l'origine de l'échauffement du matériau. En effet, les charges localisées (dipôles, ions, électrons) vont osciller autour de leur position d'équilibre lors de l'application d'un champ électrique alternatif. En outre, le déplacement des charges libres sous l'action du champ électrique va conduire à une dissipation de la chaleur par effet Joule.

En plus de la contribution thermique du chauffage par micro-ondes sur le frittage des céramiques, une contribution dites « micro-ondes » est généralement reportée. Ainsi le champ électrique serait à l'origine de l'électromigration des espèces chargées alors que le champ magnétique génèrerait une force pondéromotive favorisant les flux de matière responsables de la densification [2] [3] [4]. Des mécanismes de frittage différents de ceux observés lors du frittage conventionnel sont donc généralement supposés lors du frittage par micro-ondes, conduisant à des microstructures et propriétés finales différentes.

Comportement opaque : la profondeur de pénétration des champs électrique et magnétique est inversement proportionnelle à la conductivité électrique. En effet, lorsque les porteurs de charges libres sont présents en grande quantité dans le matériau, ce dernier agit comme un miroir vis-à-vis du rayonnement et réfléchit la quasi-totalité de l'onde incidente. Les matériaux concernés sont généralement métalliques. Dans ce cas, le chauffage par interaction directe ne peut avoir lieu.

Comportement absorbant : L'énergie des micro-ondes est directement absorbée par le matériau. Ce dernier subit donc un chauffage direct du fait de l'interaction directe entre le matériau à traiter et le rayonnement. Les matériaux pouvant être chauffés de manière directe sont des éléments pour lesquelles les pertes diélectriques sont élevées. Ceci concerne généralement des oxydes et des carbures : ZnO, TiO_2, ZrO_2, B_4C, SiC, hydroxyapatite...

Comportement transparent : les matériaux concernés présentent des pertes diélectriques ainsi qu'une conductivité électrique faibles. Ils vont donc interagir faiblement avec le rayonnement micro-ondes. Il s'agit d'un comportement transparent. Les cas de l'alumine Al_2O_3, des nitrures tels que BN peuvent être cités à titre d'exemple.

Le comportement des matériaux face aux micro-ondes influence le type de chauffage qui sera utilisé et donc, la configuration expérimentale. Le chauffage des matériaux opaques par micro-ondes est possible de manière indirecte. Dans ce cas, un suscepteur, généralement en SiC, est utilisé. Ce matériau absorbe très bien les micro-ondes dès la température ambiante (pertes diélectriques élevées). Le suscepteur va donc s'échauffer par interaction micro-ondes / matière puis restituer le rayonnement infra-rouge pour chauffer le matériau de manière radiative. Dans ce cas les bords de l'échantillon sont plus chauds que le cœur.

Les matériaux absorbants subissent un chauffage direct. Dans ce cas, le cœur de l'échantillon est plus chaud que les bords, puisqu'il s'agit d'un chauffage volumique.

Le chauffage hybride permet l'échauffement des matériaux opaques. Dans un premier temps, un suscepteur est utilisé afin d'initier le chauffage de manière radiative. L'augmentation de la température permettant une augmentation des pertes diélectriques, le matériau se met à interagir directement avec les micro-ondes à haute température.

2. Dispositif expérimental

Pour cette étude, un four à micro-ondes monomode résonant à 2,45 GHz a été utilisé (SAIREM GMP 20 KSM, 2,45 GHz) (Figure II-1). Le caractère monomode résonant permet de dissocier les champs électrique et

magnétique. Ainsi, seule la contribution électrique du champ électromagnétique a été utilisée pour chauffer l'échantillon. Les conditions de résonances déterminent la taille de la cavité et donc la taille des échantillons qui peuvent être traités (jusqu'à 40 mm de diamètre).



Figure II-1 : Four à micro-ondes monomode résonant à 2,45 GHz (SAIREM GMP 20 KSM, 2,45 GHz).

L'échantillon est placé dans une boîte isolante en alumine fibreuse qui permet l'isolation thermique, la cavité étant simplement constituée d'aluminium massif. Un anneau en SiC est également placé dans cette boîte et est utilisé en tant que suscepteur. En effet, le manque de connaissance des propriétés diélectriques de BCTZ à 2,45 GHz et en fonction de la température a conduit à l'utilisation d'un chauffage hybride. En outre, cette méthode de chauffage permet un meilleur contrôle de la rampe de montée en température, en limitant l'influence directe des propriétés diélectriques du matériau sur l'interaction micro-ondes / matière (emballement thermique).

La température de l'échantillon est mesurée avec un pyromètre monochromatique (Ircon, Modline5, 350 – 2000 °C) directement sur sa surface via une ouverture dans la boîte d'isolation thermique. L'émissivité du matériau a été fixée à 0,8.

III. Caractérisation structurale

1. Diffraction des rayons X

Les structures cristallines des poudres calcinées et des pastilles frittées sont analysées en utilisant un diffractomètre de rayons X comme celui présenté en Figure II-2 (X'Pert PRO, Panalytical). La source est constituée d'une anticathode au cuivre et émet donc un rayonnement de longueur d'onde λ = 1,5418 Å. Les conditions d'acquisition sont : 20° < 2θ < 110°, pas = 0,02°, temps de comptage = 120 s.

La ou les structures cristallines sont analysées de manière routinière au LMCPA en utilisant ce diffractomètre à rayons X. Dans certains cas, il est difficile de déterminer de façon certaine le nombre de structures cristallines et d'identifier ces dernières. Une collaboration a donc été mise en place avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lens, afin de réaliser des mesures par diffraction des rayons X, à température ambiante et en

température, associée à l'analyse Rietveld au sein de leur laboratoire. Leur diffractomètre est un ULTIMA IV de Rigaku. Les paramètres d'acquisition sont de 10° à 80° par pas 0.02° pour un temps de comptage de 10 s.



Figure II-2 : Diffractomètre de rayons X.

4. Spectroscopie Raman

La structure cristalline est aussi investiguée par spectroscopie Raman (Labram Horiba HR). La longueur d'onde du laser utilisé est de 784 nm. La puissance du laser est fixée à 40 mW, et le temps d'exposition à 2*10 secondes.

5. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des grains composant les différentes poudres est observée par microscopie électronique à balayage en utilisant un FEG (Hitachi SU5000).

Les microstructures des céramiques frittées sont observées par microscopie électronique à balayage en utilisant un MEB de table comme présenté en Figure II-3.



Figure II-3 : Microscope électronique à balayage de table, modèle JCM-6000 (JEOL).

IV. Caractérisations électriques

1. Propriétés ferroélectriques

Afin de pouvoir mesurer les propriétés électriques à température ambiante des échantillons frittés, des électrodes sont posées sur les deux faces des pastilles à l'aide d'une pâte d'argent (Namics Himec DP4986H, Namics Corporation, Japon). Cette dernière est déposée par sérigraphie. L'ensemble est cuit à 700 °C durant 10 minutes.

Les pastilles pourvues d'électrodes sont placées dans une cellule de mesure plongée dans un bain d'huile. Cette cellule est reliée à un générateur de tension pouvant aller jusque 3 kV (modèle SR3-P-300 de Technix). Le bain d'huile a pour but d'éviter l'apparition d'arcs électriques provoqués par le passage d'un courant dans l'air. Les cycles d'hystérésis sont réalisés sous des champs allant de 500 V/mm à 3250 V/mm et à une fréquence de 1000 ms^{-1} à température ambiante.

2. Propriétés piézoélectriques et pyroélectriques

Les céramiques sont ensuite polarisées en utilisant une cellule de mesure, différente de celle utilisée pour les propriétés ferroélectriques, et un générateur de tension pouvant délivrer jusqu'à 30 kV (modèle SR30-P-300 de Technix). La cellule de mesure est plongée dans un bain d'huile. Les échantillons sont polarisés à 3 kV/mm, à température ambiante durant 30 minutes. La constante piézoélectrique d_{33} (effet direct) est mesurée 24 heures après l'application du champ électrique à l'aide d'un piézomètre comme montré en Figure II-4.



Figure II-4 : Système Piezometer PM200 de PIEZOMETER.

Les cycles d'hystérésis de la déformation du matériau en fonction du champ appliqué, permettant de calculer la constante piézoélectrique d_{33}^* (effet indirect), sont quant à eux mesurés en température (AixPES, Aixact) comme montré Figure II-5. Dans cette configuration, la tension maximale applicable est de 4 kV. L'épaisseur moyenne de nos échantillons est de 2 mm (± 0,2 mm). Afin de pouvoir comparer les résultats de l'ensemble des échantillons, il est souhaité de réaliser les mesures sous le même champ, ce dernier étant fixé à 1 kV/mm.

(a) (b)

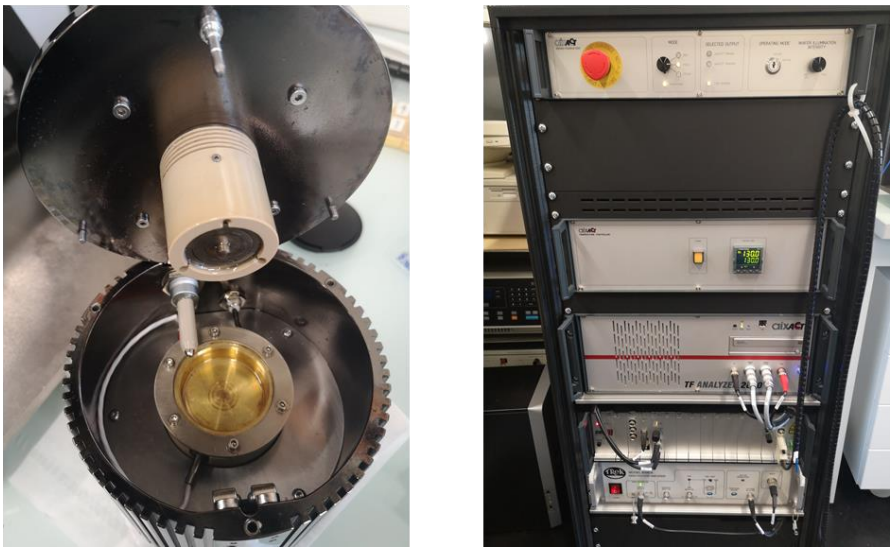


Figure II-5 : (a) Porte échantillon (PSU, 25°C - 200°C) (b) enceinte de mesure (AixPES, Aixact).

Les propriétés pyroélectriques ainsi que les propriétés ferroélectriques sont mesurées en température à partir du même montage. Les mesures pyroélectriques reposent sur le principe selon lequel un matériau présente une variation de polarisation électrique lorsqu'il est soumis à un changement de température. La vitesse de chauffage utilisée dans nos mesures est de 25 °C/min et la plage de température investiguée va de 30 °C à 150 °C. Les mesures doivent être réalisées sur des échantillons polarisées.

Afin d'optimiser le temps de mesure, les propriétés pyroélectriques sont d'abord mesurées, la température dans l'enceinte de la chambre de mesure est maintenue à 150 °C durant 20 minutes environ, le temps que l'échantillon soit à cette température. Les cycles d'hystérésis de la déformation ainsi que de la polarisation du matériau en fonction de la tension appliquée sont mesurés lors du refroidissement de l'échantillon. Les mesures sont réalisées tous les 5 °C de 30 °C jusque 100 °C, tous les 10 °C de 100 °C jusque 150 °C.

3. Propriétés diélectriques

Les céramiques polarisées sont placées dans une cellule de mesure à l'intérieur de laquelle est intercalé un thermocouple de type K. Le tout est placé dans l'enceinte climatique (modèle VT 4002 de Vötsch). La cellule de mesure est reliée à un analyseur d'impédance (modèle 4194A de Hewlett-Packard). L'analyseur ainsi que le thermocouple sont reliés à un ordinateur dans le but d'automatiser la prise de mesure et d'enregistrer la température prise au plus près de l'échantillon.

Différentes valeurs sont mesurées :

- les fréquences de résonance f_r et d'antirésonance f_a en mode radial et épaisseur
- la capacité C_p ainsi que le facteur de dissipation tan δ à 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz

Grâce aux valeurs mesurées, il est possible de calculer la permittivité relative ε_r, et le facteur de couplage électromécanique en mode planaire k_p selon les formules suivantes :

$$\boldsymbol{\varepsilon_r = \frac{C_p * e}{\varepsilon_0 * S}} \quad (5)$$

$$k_p = \sqrt{2.51 * \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right) - \left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)\left(\frac{f_a - f_r}{f_a}\right)} \quad (6)$$

Avec ε_0 la permittivité diélectriques du vide , e l'épaisseur de l'échantillon et S la surface de l'électrode.

Références bibliographiques

[1] G. Riquet, S. Marinel, Y. Breard, C. Harnois, A. Pautrat, Direct and hybrid microwave solid state synthesis of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic: Microstructures and dielectric properties, Ceram. Int. 44 (2018) 15228–15235. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.164.

[2] V.E. Semenov, K.I. Rybakov, Enhanced Mass and Charge Transfer in Solids Exposed to Microwave Fields, in: M. Willert-Porada (Ed.), Adv. Microw. Radio Freq. Process., Springer Berlin Heidelberg, 2006: pp. 472–481.

[3] J. Wang, J. Binner, B. Vaidhyanathan, N. Joomun, J. Kilner, G. Dimitrakis, T.E. Cross, Evidence for the microwave effect during hybrid sintering, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 1977–1984.

[4] T.B. Holland, A.M. Thron, C.S. Bonifacio, A.K. Mukherjee, K. van Benthem, Field assisted sintering of nickel nanoparticles during in situ transmission electron microscopy, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 243106.

Chapitre 3 : Optimisation du procédé céramique du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium.

Table des matières

Chapitre 3 : Optimisation du procédé céramique du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium..... 60

I. Introduction 64

II. Synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par voie solide 64

1. Optimisation de la première étape de broyage..... 64

2. Optimisation du second broyage..... 66

3. Influence de la mise en forme des échantillons sur le frittage du BCTZ..... 67

4. Étude de l'influence de la température de frittage sur les propriétés électriques du BCTZ 69

a) Caractérisations du BCTZ par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman 69

b) Étude de la densité relative et des microstructures 76

c) Étude des propriétés électriques (ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques) à l'échelle macroscopique..... 77

d) Étude du mélange de structure par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en température. 81

e) Mesure des propriétés électriques à l'échelle locale au moyen du mode piézoélectrique de la microscopie à force atomique (PFM)..... 85

III. Conclusion 88

Liste des figures

Figure III-1 : Morphologie des grains du mélange de précurseur broyé (a) durant 2 heures et (b) durant 4 heures 64
Figure III-2 : Imagerie MEB réalisée sur (a) le mélange de précurseurs broyé durant 2 heures et calciné et (b) le mélange de précurseurs broyé durant 4 heures et calciné 65
Figure III-3 : Diffractogramme du mélange de précurseurs broyé durant (a) 2 heures et (b) 4 heures et calcinés à 1300 °C durant 2 heures 66
Figure III-4 : Imagerie MEB des poudres calcinées broyées durant (a) 2 heures et (b) 4 heures. 67
Figure III-5 : Analyse granulométrique de la poudre calcinée broyée durant 4 heures par attrition. 67
Figure III-6 : Fissure observée sur des échantillons frittés dont la poudre calcinée a été broyée durant 2 heures. 68
Figure III-7 : Diffractogrammes normalisés réalisés sur des pastilles frittées à différentes températures. 70
Figure III-8 : Diffractogrammes de rayons X avec un zoom sur la réflexion (222) de la pastille frittée à 1400 °C. 71
Figure III-9 : Affinement structural sur la réflexion (222) de la céramique frittée à 1400 °C a) affinement avec une seule phase P4mm et b) affinement avec deux phases P4mm et Amm2. 72
Figure III-10 : Diffractogrammes des céramiques frittées à différentes température avec un zoom sur la réflexion (222). 73
Figure III-11 : Spectres Raman d'une poudre de BaTiO3 et des trois pastilles de BCTZ frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C 74
Figure III-12 : Analyse des modes normaux de BCTZ 75
Figure III-13 : Microstructures en surface des échantillons frittés à (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) 1450 °C durant 3 heures. 76
Figure III-14 : Cycle d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour des pastilles frittées à différentes températures 77
Figure III-15 : Courbe de la permittivité relative en fonction de la température pour les échantillons frittés à (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) 1450 °C. Évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les échantillons frittés à (d) 1350 °C, (e) 1400 °C et (f) 1450 °C. Notons que seule la courbe réalisée à 1 kHz est représentée pour (f), celles réalisées à 10 et 100 kHz n'étant pas exploitables. Remarque : pour l'échantillon fritté à 1450 °C (f), la courbe des pertes diélectriques à 10 et 100 kHz ne sont pas représentées car le signal est trop bruité. 79
Figure III-16 : Champ coercitif ((a), (b), (c)), polarisation rémanente ((d), (e), (f)) et constante piézoélectrique inverse ((g), (h) , (i)) des échantillons frittés à différentes températures. 81
Figure III-17 : a) Diffractogrammes réalisés à différentes températures sur une pastille frittée à 1400 °C durant 3 heures ; b) zoom autour de la réflexion (013) (la radition $K_{\alpha 2}$ est retirée). 82
Figure III-18 : Cartographies de diffraction de rayons X en fonction de la température pour les réflexions a) (220) ; b) (013) et c) (123). 82
Figure III-19 : Diffractogrammes de rayons X réalisés à 140 °C puis après refroidissement à 20 °C. Ces mesures ont été réalisées sur la céramique frittée à 1400°C. 83
Figure III-20 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température. Passage de la phase quadratique à la phase cubique du BCTZ. 83
Figure III-21 : Spectres Raman réalisés en température sur un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures. 84
Figure III-22 : Evolution en fonction de la température (a) de la position du mode A_1(TO) (≈ 520 cm^{-1}) (b) de l'intensité du mode A_1(LO)/E(LO) à ≈ 725 cm^{-1} pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures 84
Figure III-23 : (a) Image de la morphologie de surface, (b) image PFM en amplitude et (c) image PFM en phase enregistrée simultanément à la surface d'une pastille de BCTZ 86
Figure III-24 : Cycles PFM rémanents (a) en phase et (b) en amplitude mesurés à la surface de céramiques frittées à 1350, 1400 et 1450 °C. 87

Liste des tableaux

Tableau III-1 : Densité relative des échantillons frittés obtenus à partir de poudres broyées pendant différentes durées. 68
Tableau III-2 : Propriétés piézoélectriques des poudres broyées à différents temps puis frittées à différentes températures. 69
Tableau III-3 : Facteurs d'accords associés aux différents affinements Rietveld réalisés sur la poudre BCTZ. 71
Tableau III-4 : Assignation des modes de vibrations aux bandes vibrationnelles du BCTZ. 75
Tableau III-5 : Densité relative obtenue par pesée hydrostatique sur des échantillons frittées à différentes températures. 76
Tableau III-6 : Taille des grains des céramiques frittées à différentes température. 77
Tableau III-7 : Propriétés ferroélectriques issues des cycles d'hystérésis réalisés à 3kV/mm sur des échantillons frittés à différentes températures. 78
Tableau III-8 : Constante piézoélectrique mesurée 24 heures après la polarisation pour les échantillons frittées à différentes températures. 78
Tableau III-9 : Température de Curie des échantillons frittés à différentes températures durant 3 heures. 80

I. Introduction

Le titanate de baryum étant habituellement synthétisé par voie solide, toutes les poudres préparées lors de ce travail l'ont été par voie solide. Typiquement, des précurseurs sont pesés en conditions stœchiométriques, broyés dans un milieu alcoolique. La barbotine est séchée pour être calcinée à haute température. Grâce à une étude de la bibliographie et aux travaux menés précédemment au laboratoire par Naïma Zidi durant sa thèse en co-encadrement avec l'université MOULOUD MAMMERI de TIZI-OUZOU (Algérie), il semble que la température optimale pour obtenir la pérovskite à 4 cations souhaitée soit de 1300 °C. La poudre calcinée peut être ensuite broyée et mise en forme. Le titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium est fritté à une température élevée qui peut être comprise entre 1350 °C à 1600 °C.

Ce chapitre se focalise sur l'optimisation du procédé céramique, notamment par l'étude de l'influence du temps des broyages effectués avant et après calcination et de la variation de la température de frittage sur les propriétés électriques du BCTZ.

II. Synthèse du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par voie solide

1. Optimisation de la première étape de broyage

La composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ est la composition de référence pour cette étude. Cette formulation présente les meilleures propriétés piézoélectriques de la famille des BCTZ, pouvant aller jusque 620 pC/N pour le d_{33} [1].

La première étape de la synthèse consiste à broyer un mélange de précurseurs afin de rendre homogène le mélange chimique et la taille des grains des différentes poudres de départ. Pour ce faire, les carbonates de baryum et de calcium ainsi que les oxydes de titane et de zirconium sont pesés en conditions stœchiométriques selon l'équation de la réaction chimique simplifiée (7).

$$BaCO_3 + TiO_2 + CaCO_3 + ZrO_2 \rightarrow BaCaTiZrO_3 + CO_2 \quad (7)$$

Le mélange de précurseurs est mis en suspension dans de l'éthanol absolu. Après broyage et séchage, la poudre obtenue est broyée au mortier en agate afin d'éliminer les agglomérats mous.

La morphologie des grains composant les mélanges de précurseurs broyés selon différentes conditions est présentée en Figure III-1. Les grains composant les poudres présentent une morphologie similaire et les mélanges de précurseurs sont homogènes dans les deux cas.

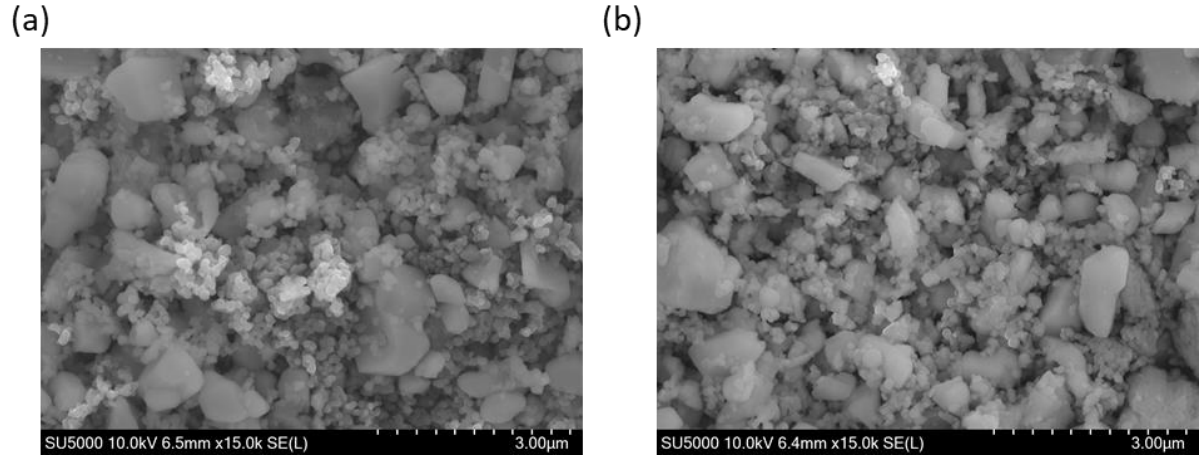


Figure III-1 : Morphologie des grains du mélange de précurseur broyé (a) durant 2 heures et (b) durant 4 heures.

La morphologie des grains des mélanges de précurseurs broyés selon différentes conditions et calcinés à 1300 °C durant 2 heures est observée par MEB et est présentée en Figure III-2. Des morphologies similaires avec des grains de petites tailles (environ 1 µm) parfois associés à des agglomérats de taille plus importante sont observées pour les deux poudres. Ces agglomérats (environ 5 µm) semblent être plus présents pour la poudre broyée pendant 2 heures.

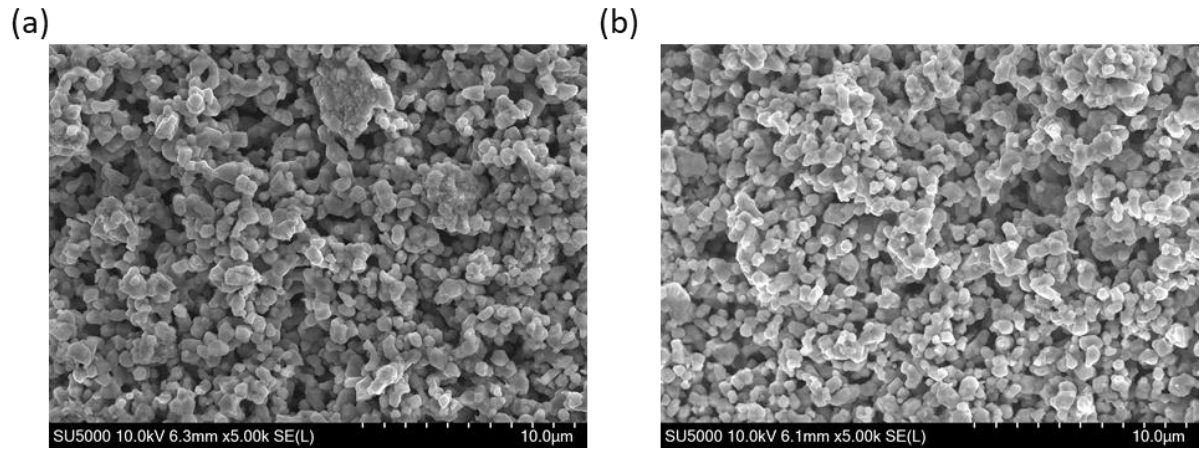


Figure III-2 : Imagerie MEB réalisée sur (a) le mélange de précurseurs broyé durant 2 heures et calciné et (b) le mélange de précurseurs broyé durant 4 heures et calciné.

Les diffractogrammes correspondants aux poudres de mélange de précurseurs broyées sous différentes conditions et calcinées à 1300 °C durant 2 heures sont présentés en Figure III-3. La calcination à 1300 °C pendant 2 heures a permis dans les deux cas l'obtention de pérovskite de type ABO_3 sans l'apparition de phase secondaire détectable. En ce qui concerne la poudre ayant subi un pré traitement de broyage de 2 heures, il est possible d'observer sur la Figure III-3 (a) un dédoublement du pic se situant à 45 ° (dédoublement (002)/(200)), qui n'est pas observé pour la poudre broyée 4 heures.

Pour ces deux poudres, le traitement de calcination est le même (1300 °C durant 2 heures) ; seul diffère le temps de broyage des précurseurs. En broyant plus longtemps le mélange de précurseurs, il est probable que l'interdiffusion provoqué par la calcination soit plus efficace ce qui conduit à l'obtention d'une poudre plus homogène chimiquement. Ce dédoublement de pic ne semble donc pas indiquer de changement de symétrie (quadraticité, rhombohédricité) entre ces deux poudres. De plus, aucun dédoublement significatif du pic (100)/(001) n'est visible.

Pour la suite des recherches, le mélange de précurseurs sera broyé durant 4 heures et calciné à 1300 °C durant 2 heures, la poudre obtenue étant plus homogène.

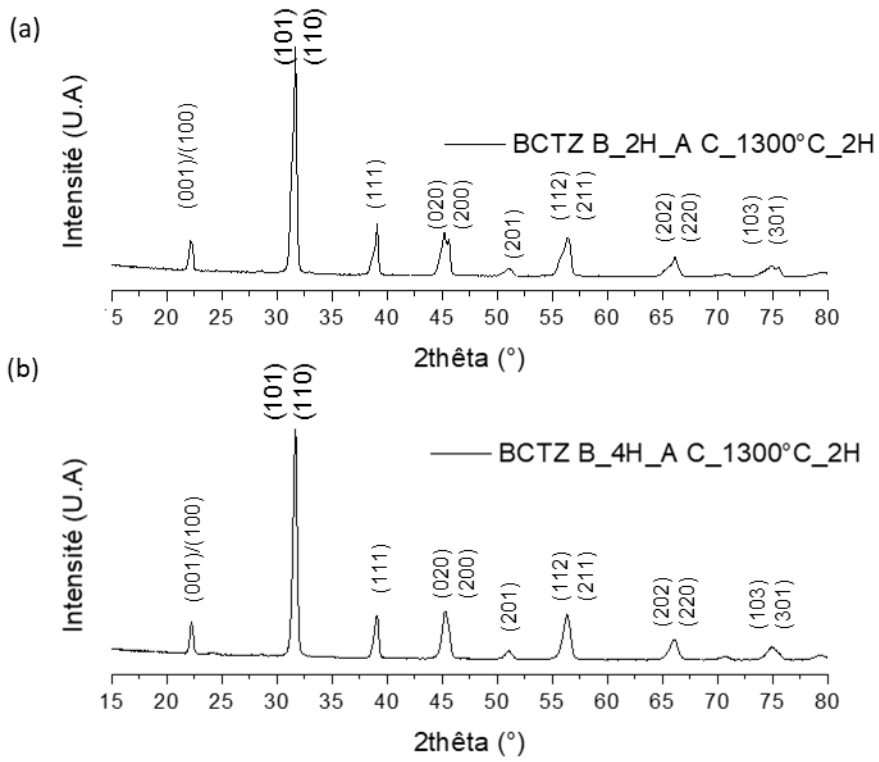


Figure III-3 : Diffractogramme du mélange de précurseurs broyé durant (a) 2 heures et (b) 4 heures et calcinés à 1300 °C durant 2 heures.

2. Optimisation du second broyage

Les poudres calcinées étant légèrement agglomérées, un second broyage est réalisé. Deux lots de poudres calcinées sont réalisés dans les mêmes conditions.

Pour se faire, deux mélanges de précurseurs sont broyés durant 4 heures et calcinés à 1300 °C durant 2 heures. Les poudres céramiques calcinées sont ensuite à nouveau mises en suspension dans les mêmes conditions que précédemment. L'une des barbotines est broyée pendant 2 heures et la seconde pendant 4 heures.

La morphologie des grains des deux poudres obtenues est présentée en Figure III-4. Le fait de broyer la poudre calcinée permet de lisser les arrêtes saillantes des grains. Plus le temps du second broyage augmente, plus les grains présentent des arrêtes lisses. Il semble que les agglomérats aient disparus.

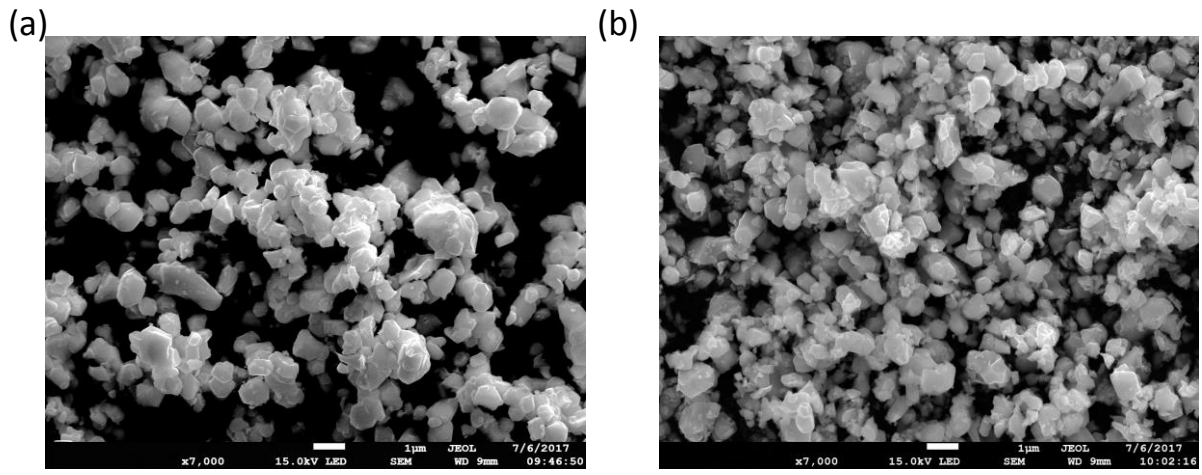


Figure III-4 : Imagerie MEB des poudres calcinées broyées durant (a) 2 heures et (b) 4 heures.

Comme présenté Figure III-5, une distribution bimodale, dont les grains de la première population mesurent 100 nm et ceux de la deuxième population mesurent 1 µm environ, est obtenue dans les deux cas. L'obtention d'une distribution bimodale est classique avec les procédés d'attrition : les grains les plus gros correspondent aux grains formés par fracture, alors que les plus petits, appelés fines, sont le résultat de l'abrasion [2].

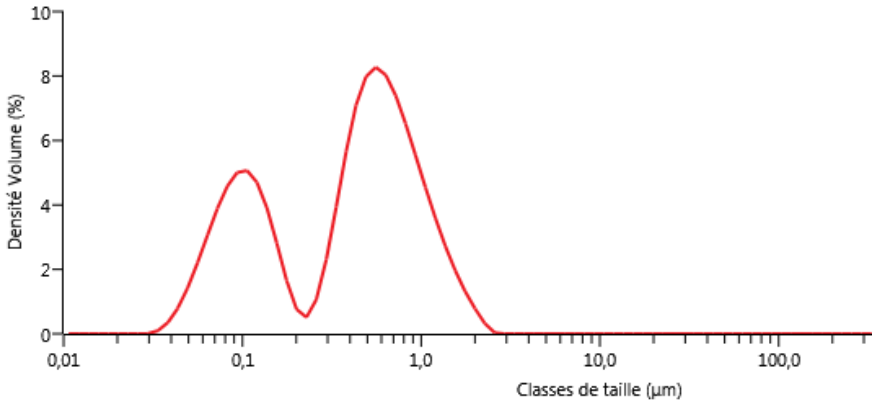


Figure III-5 : Analyse granulométrique de la poudre calcinée broyée durant 4 heures par attrition.

3. Influence de la mise en forme des échantillons sur le frittage du BCTZ

Dans un premier temps, le choix a été fait d'élaborer des pièces par compression isostatique à froid dans des moules en silicone.

Dans le but d'obtenir un nombre d'échantillon conséquent afin de réaliser les caractérisations nécessaires (structurales, microstructurales, propriétés électriques), des barreaux compacts sont réalisés. Les poudres calcinées sont mises dans des moules en élastomère et sont pressées par pressage isostatique froid (CIP : Cold Isostatic Pressing) à 2500 bar durant 10 minutes. Les barreaux pressés mesurent entre 2 et 3 cm de hauteur et 2,5 cm de diamètre. Ils sont ensuite frittés à 1350 °C durant 3 heures. Les massifs sont carottés afin d'obtenir des échantillons parfaitement cylindriques et sont découpés grâce à une tronçonneuse de précision dans le but d'obtenir des pastilles de faible épaisseur. Les échantillons finaux mesurent 1,8 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur. Les densités relatives des pastilles frittées provenant des barreaux réalisés avec des poudres broyées sous différentes conditions sont présentées dans le Tableau III-1.

Concernant la poudre broyée durant 2 heures après calcination et frittée à 1350 °C durant 3 heures, la densité relative est de 93 %. En augmentant la température de frittage, la densité relative augmente légèrement jusqu'aux alentours de 96 %. Il semblerait que la température de frittage la plus basse ne soit pas suffisante pour

densifier au-delà de 95 %. L'ensemble des échantillons réalisés à partir de cette poudre présente des fissures comme présentées en Figure III-6.

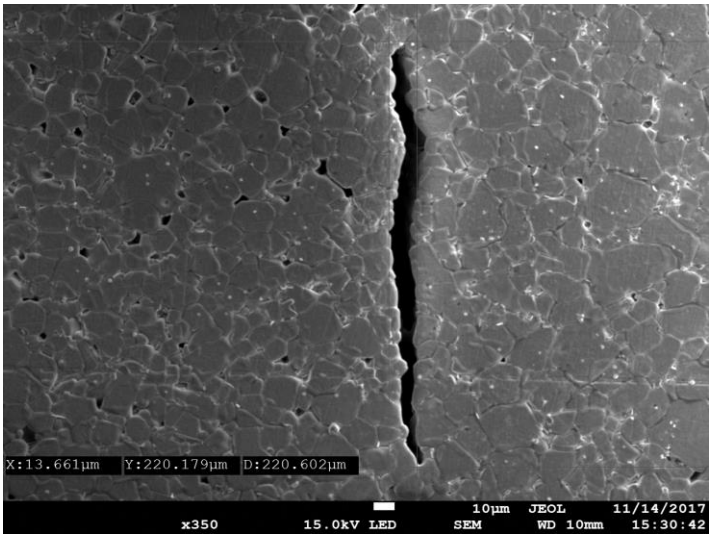


Figure III-6 : Fissure observée sur des échantillons frittés dont la poudre calcinée a été broyée durant 2 heures.

Les densités relatives des pastilles frittées à différentes températures sont déterminées par pesée hydrostatique. La valeur de la densité théorique du $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ prise pour les calculs est 5,68 g/cm^3. En ce qui concerne la poudre broyée durant 4 heures, les échantillons frittés à différentes températures présentent tous des densités relatives de 96 % environ et aucune fissuration n'est observée.

Échantillon	Densité relative
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1350 °C	93 ± 0,1 %
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1400 °C	96,7 ± 0,2 %
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1450 °C	95,7 ± 0,1 %
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1350 °C	95,3 ± 0,1 %
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1400 °C	96,2 ± 0,1 %
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1450 °C	95,2 ± 0,2 %

Tableau III-1 : Densité relative des échantillons frittés obtenus à partir de poudres broyées pendant différentes durées.

La totalité des échantillons est polarisée à 3 kV/mm à température ambiante durant 30 minutes. Dans le Tableau III-2 sont représentées les valeurs de la constante piézoélectrique d_{33} mesurée pour un nombre de pastilles donné. Un grand nombre de pastilles réalisées avec la poudre calcinée et broyée durant 2 heures ont claqué durant l'étape de polarisation, ce qui explique le faible nombre d'échantillons pour lesquels les propriétés piézoélectriques ont été mesurées. Lorsque le barreau est fritté à 1350 °C durant 3 heures, les pastilles présentent un d_{33} de 130 ± 1 pC/N. Pour cette poudre broyée 2 heures, lorsque la température de frittage augmente de 50 °C, le d_{33} diminue jusqu'à atteindre une valeur de 82 pC/N. La constante piézoélectrique atteint 168 ± 25 pC/N lorsque les barreaux sont frittés à 1450 °C. L'analyse de l'influence de la modification de la température de frittage sur les propriétés piézoélectriques des pastilles (dont la poudre calcinée a été broyée durant 2 heures) n'est que purement indicative au vu du faible nombre d'échantillons polarisables.

En ce qui concerne la poudre calcinée et broyée durant 4 heures, un plus grand nombre d'échantillons frittés à différentes températures ont pu être polarisés. Les résultats concernant les propriétés piézoélectriques peuvent donc être exploités comme il se doit. Lorsque le barreau est fritté à 1350 °C durant 3 heures, les pastilles issues de ce dernier présentent une constante piézoélectrique de 104 ± 16 pC/N. En augmentant la température de frittage de 50 °C, le d_{33} augmente pour atteindre une valeur de 287 ± 9 pC/N. En ce qui concerne les échantillons issus d'un barreau fritté à 1450 °C, les propriétés piézoélectriques diminuent, le d_{33} est de 142 ± 49 pC/N.

Échantillon	Nombre de pastilles	d_{33} (pC/N)
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1350 °C	2	130 ± 1
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1400 °C	1	82
Poudre broyée 2 heures_Frittage à 1450 °C	3	168 ± 25
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1350 °C	2	104 ± 16
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1400 °C	3	257 ± 9
Poudre broyée 4 heures_Frittage à 1450 °C	5	142 ± 49

Tableau III-2 : Propriétés piézoélectriques des poudres broyées à différents temps puis frittées à différentes températures.

Cependant, les écart-types sont relativement important ce qui suggère une inhomogénéité au niveau des propriétés piézoélectriques, probablement due à un gradient de température présent au sein du barreau durant le frittage. Il a été fait l'hypothèse que la mise en forme pourrait être à l'origine de ces dispersions de valeurs.

Cette étude a tout de même permis de mettre en avant la présence de défauts majeurs dans les pièces réalisées avec la poudre ayant subie un broyage de 2 heures après la calcination. Il a donc été décidé d'arrêter les investigations concernant la poudre calcinée et broyée durant 2 heures.

La mise en forme a donc été modifiée. La poudre est pressée de façon uniaxiale à 2 tonnes durant une minute avec une matrice de pressage afin de réaliser des pastilles de diamètre 13 mm et d'épaisseur 2 mm. Les échantillons sont ensuite placés dans la presse isostatique à froid et portés à une pression de 2500 bar durant 10 minutes afin d'augmenter au mieux la compacité des pastilles. Cette technique de mise en forme conduit à l'obtention de pastilles avec des caractéristiques répétables en termes de microstructure et de propriétés piézoélectriques notamment. Les densités relatives, la taille des grains ainsi que la constante piézoélectrique d_{33} des échantillons frittés issus de 4 synthèses différentes réalisées dans les mêmes conditions sont présentées en Annexe 1. Il s'avère que pour une synthèse, une constante piézoélectrique plus élevée a été mesurée. L'étude présentée dans la suite de ce chapitre se focalise donc sur les échantillons issus de cette synthèse.

4. Étude de l'influence de la température de frittage sur les propriétés électriques du BCTZ

a) Caractérisations du BCTZ par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

D'après les analyses dilatométriques (courbe présentée en Annexe 2), trois températures de frittage sont étudiées : 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Le temps de frittage est fixé à 3 heures. Les poudres BCTZ sont réalisées dans les conditions optimisées présentées précédemment.

Les diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées à différentes températures sont présentés Figure III-7. Dans un premier temps. En première approximation, le frittage a permis d'obtenir une phase isostructurale à la pérovskite $BaTiO_3$ possédant un groupe d'espace P4mm. Néanmoins, dans le cas d'une phase quadratique pure telle que $BaTiO_3$, une seule réflexion (222) doit être observée dans le diagramme de diffraction des rayons X. En réalisant un zoom sur le pic situé à 83,6 ° (réflexion (222)) sur le diffractogramme de la pastille frittée à 1400°C (Figure III-8), il est possible d'observer plusieurs pics de diffractions :

- deux pics principaux dus à la réflexion (222) induits par les radiations $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$ de l'anticathode de cuivre (à noter que la radiation $K_{\alpha2}$ du cuivre n'a pas été enlevée). Ces pics correspondent à la phase quadratique (P4mm) attendue ;
- deux autres pics de plus faible intensité mise en évidence par des flèches sur la Figure III-8. L'un est situé dans l'épaulement du pic principal et l'autre à 2Θ = 83,78 °. La présence de ces pics supplémentaires permet de confirmer sans ambiguïté la présence de phases secondaires minoritaires au sein de la céramique.

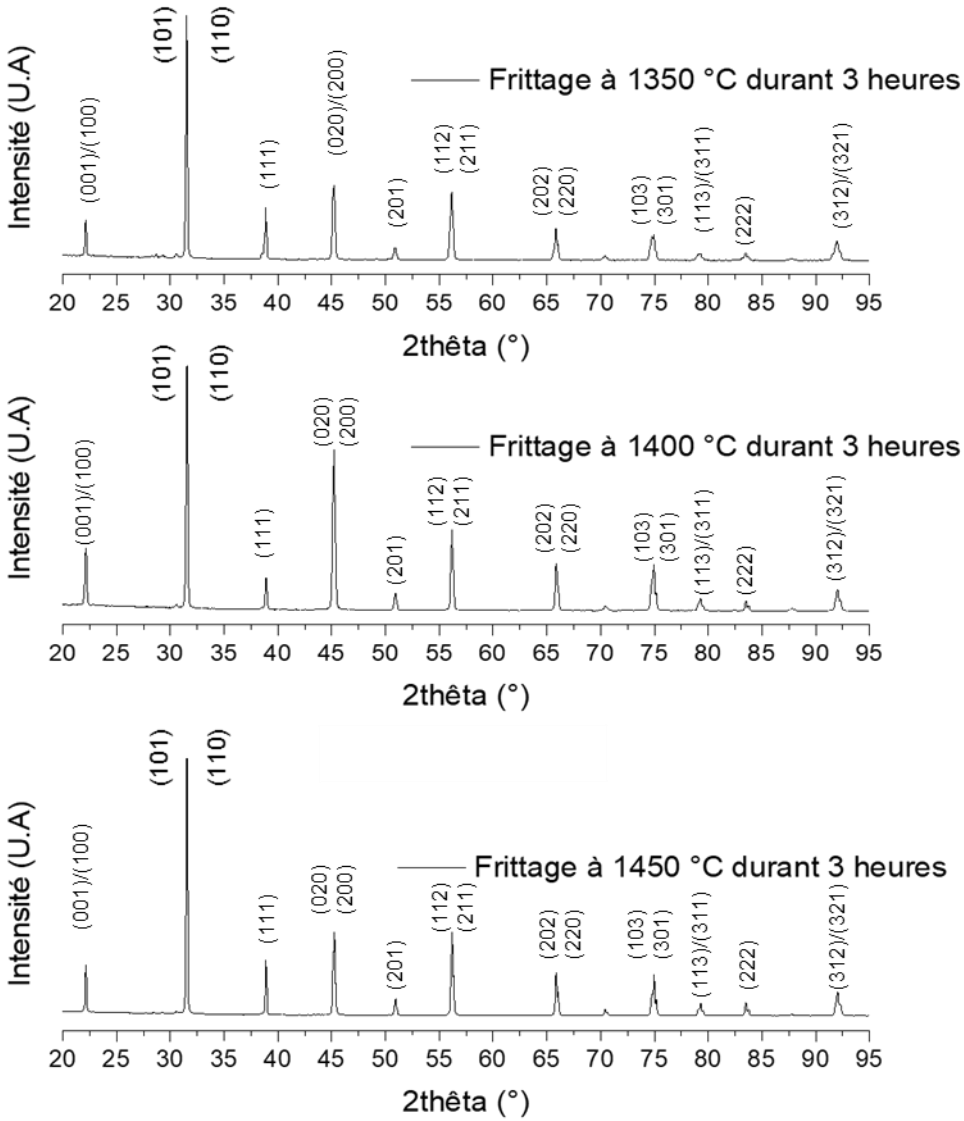


Figure III-7 : Diffractogrammes normalisés réalisés sur des pastilles frittées à différentes températures.

La présence de ces phases secondaires a déjà été soulignée dans la littérature. Brajesh *et al.* indiquent que pour la composition 15/10BCTZ (notre composition de référence), plusieurs phases cristallographiques sont présentes à température ambiante [3]. Ainsi, il est possible d'observer une phase majoritaire présentant une structure quadratique (P4mm) et deux phases minoritaires avec des structures orthorhombique (Amm2) et rhomboédrique (R3m) à température ambiante. Il est important de noter que ces phases ont des plans cristallographiques donnant des réflexions en diffraction de rayon X relativement proches donc difficile à déconvoluer.

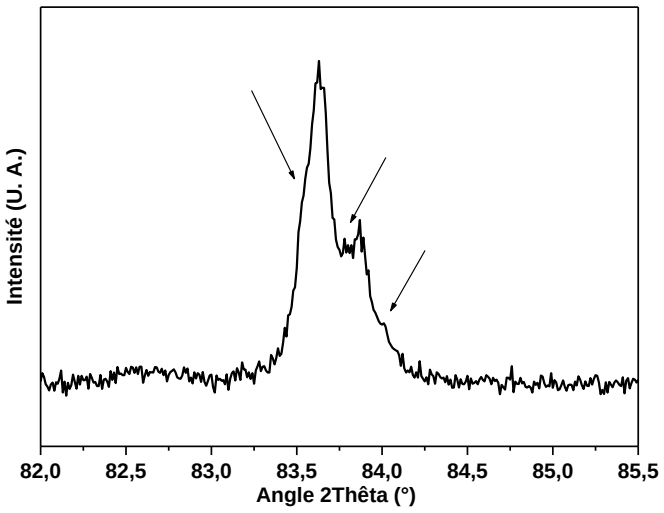


Figure III-8 : Diffractogrammes de rayons X avec un zoom sur la réflexion (222) de la pastille frittée à 1400 °C.

- Affinement sur la poudre calcinée de BCTZ

Afin de vérifier la coexistence de plusieurs de ces phases au sein de notre échantillon, nous avons réalisé un affinement Rietveld sur la poudre BCTZ. Plusieurs affinements ont été réalisés en fixant le groupe d'espace et le nombre de phases présentes. Ainsi, 4 configurations ont été testées :

- une phase unique *P4mm,*
- une phase unique *Amm2,*
- un mélange *P4mm* et *Amm2,*
- un mélange *P4mm, Amm2* et *R3m*.

Les résultats de l'affinement (c'est-à-dire le facteur de fiabilité pondérée (R_{wp}), le facteur de profil attendu (R_{exp}) et le « Goodness of fit » (χ^2)) sont regroupés dans le Tableau III-3. L'affinement est d'autant meilleur que le « Goodness of fit » tend vers 1.

Phase(s)	Rwp %	Rexp %	χ^2
P4mm	11,6	7,14	2,65
Amm2	14,2	7,01	4,11
P4mm + Amm2	11,9	7,50	2,56
P4mm + Amm2 + R3m	9,74	7,15	1,85

Tableau III-3 : Facteurs d'accords associés aux différents affinements Rietveld réalisés sur la poudre BCTZ.

Le meilleur affinement est obtenu pour le cas où la présence d'un mélange de 3 phases (P4mm + Amm2 + R3m) est fixée. Les résultats de l'affinement sont présentés en annexe. Nous pouvons également noter que la phase quadratique est majoritaire vis-à-vis des phases orthorhombique et rhomboédrique.

Généralement, via l'affinement Rietveld, il est possible de réaliser une quantification des phases présentes. Néanmoins, dans le cas présent et au vu des chevauchements des pics de diffraction observés pour les trois phases, l'incertitude est relativement importante. Une estimation de 60-65% de phase quadratique peut être avancée (Annexe 3).

- Affinement sur la pastille BCTZ frittée à 1400 °C

Un affinement Rietveld est réalisé sur la céramique frittée à 1400 °C. Comme indiqué précédemment la réflexion (222) est particulièrement intéressante car dans le cas d'une phase quadratique unique, un seul pic doit être observé (ou un double pic si on considère les radiations $K_{\alpha1}$ et $K_{\alpha2}$ du cuivre). L'affinement est donc réalisé autour

de ce pic selon deux configurations : une phase quadratique dans un premier temps et un mélange quadratique/orthorhombique par la suite. Les résultats sont présentés Figure III-9.

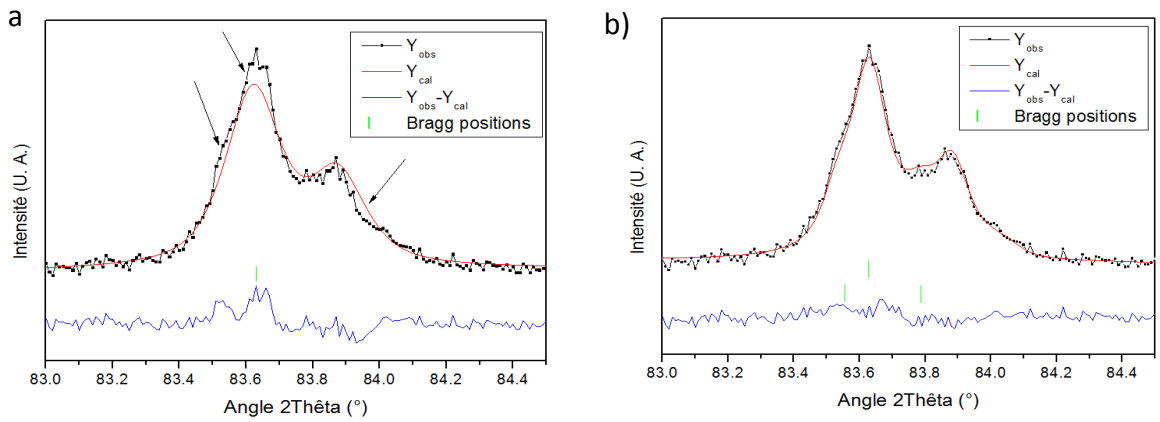


Figure III-9 : Affinement structural sur la réflexion (222) de la céramique frittée à 1400 °C a) affinement avec une seule phase P4mm et b) affinement avec deux phases P4mm et Amm2.

Il est possible de remarquer qu'en réalisant le fit avec une phase quadratique unique, le résultat de ce dernier est très insatisfaisant. Il est observé une mauvaise superposition entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées mise en évidence par des flèches sur la Figure III-9-a. En réalisant le fit avec un mélange quadratique/orthorhombique, les résultats sont plus satisfaisants. Un essai a été réalisé avec le mélange des trois phases, quadratique, orthorhombique et rhomboédrique mais l'affinement n'est pas amélioré comme dans le cas de la poudre. Par conséquent, à température ambiante, nous pouvons conclure sur la présence d'au moins deux phases (Quadratique et Orthorhombique) dans la céramique frittée à 1400 °C.

- Affinement sur les pastilles BCTZ frittées aux autres températures

L'augmentation de la température de frittage entraîne de grandes différences dans la forme des massifs de diffraction (Figure III-10). La céramique frittée à 1350 °C semble être la moins affectée par la présence de ces phases minoritaires et la céramique frittée à 1400 °C présente quant à elle la meilleure cristallinité. Ces différences peuvent avoir plusieurs causes notamment des différences dans les proportions des phases minoritaires. A ce titre, les propriétés physiques de ces céramiques peuvent donc être affectées par la présence de ces phases secondaires. Si la séquence des transitions de phase dans le BCTZ est similaire à celle du composé parent $BaTiO_3$ comme le suggèrent plusieurs références [4], en fonction de la température, trois transitions de phases devraient être observées : *R3m* $\rightarrow$ *Amm2* (R $\rightarrow$ O) ; *Amm2* $\rightarrow$ *P4mm* (O $\rightarrow$ Q) et *P4mm* $\rightarrow$ *Pm3m* (Q $\rightarrow$ C) et induire des modifications dans les courbes de permittivité diélectrique ou dans les comportements piézoélectrique et ferroélectrique de la céramique. Les évolutions de ces paramètres seront discutées plus loin dans ce chapitre.

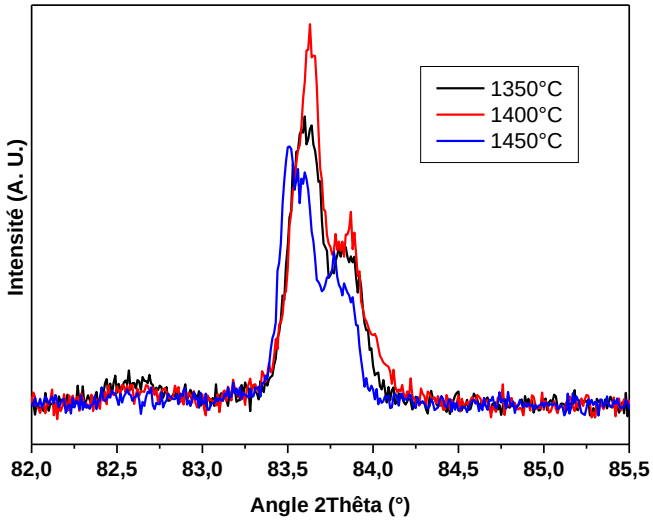


Figure III-10 : Diffractogrammes des céramiques frittées à différentes température avec un zoom sur la réflexion (222).

L'analyse Rietveld a été réalisée sur les diffractogrammes des pastilles frittées à différentes températures. Une première analyse se basant sur la présence d'une phase quadratique unique ayant un groupe d'espace P4mm est réalisée. Cependant, les résultats du fit ne sont pas corrects. Il est possible d'améliorer les valeurs du fit en y incorporant la présence de phases secondaires telles qu'une phase orthorhombique et/ou rhomboédrique. Ce résultat permet de mettre en évidence la présence multiple de structures cristallines pour chacun des échantillons. Il n'est cependant pas possible d'identifier et de quantifier de façon certaine les différentes phases présentes dans les mélanges. Il semblerait tout de même que la phase quadratique soit présente de façon majoritaire dans les pastilles frittées selon différentes conditions.

- Analyse par spectroscopie Raman

Dans le but de confirmer les résultats de la diffraction des rayons X, la même étude est réalisée par spectroscopie Raman.

Dans cette étude, cette technique est utilisée pour mettre en évidence la présence d'un mélange de phases ce qui permettrait de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Il existe par ailleurs dans la littérature des articles où l'identification des structures cristallines est investiguée par spectroscopie Raman du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium préparé selon différentes techniques [5][6][7].

Les spectres Raman des composés de type BCTZ ont été très étudiés ces dernières années par de nombreux groupes. L'analyse des spectres repose sur une analogie avec ceux rencontrés sur le composé $BaTiO_3$ dont les spectres Raman sont très connus [8].

En effet, les composés BCTZ peuvent être considérés pour une étude vibrationnelle comme une matrice $BaTiO_3$ avec une structure pérovskite. Dans le cas de la phase quadratique, les modes actifs sont définis par la décomposition en modes normaux suivante :

$$\Gamma = 3(A_1 + E) + B_1 + E$$

Dans cette représentation, les modes A_1 et E sont actifs en Raman et infrarouge mais le mode B_1 est actif uniquement en Raman. Par ailleurs, la présence de forces électrostatiques à longue portée dans ces matériaux implique une séparation des modes A_1 et E en modes longitudinaux optiques (LO) et transversaux optiques (TO). Nous aboutissons donc à la décomposition en modes normaux suivante :

$$\Gamma = 3(A_1(LO) + A_1(TO)) + B_1 + 4(E(LO) + E(TO))$$

La Figure III-11 représente les spectres Raman mesurés sur une poudre de $BaTiO_3$ et sur trois pastilles de BCTZ frittées respectivement à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C pendant 3 heures.

Le spectre Raman des composés de type BCTZ présente les mêmes types de bandes que celles rencontrées dans le composé $BaTiO_3$. Globalement, il est possible de noter que ce spectre présente des bandes larges attribuées au désordre structural rencontré dans BCTZ [9]. Néanmoins ces bandes diffèrent par leur position par rapport à celles de $BaTiO_3$ à cause de la nature différente des atomes présents dans la maille. De plus, la température de frittage ne modifie pas fondamentalement l'allure des spectres Raman.

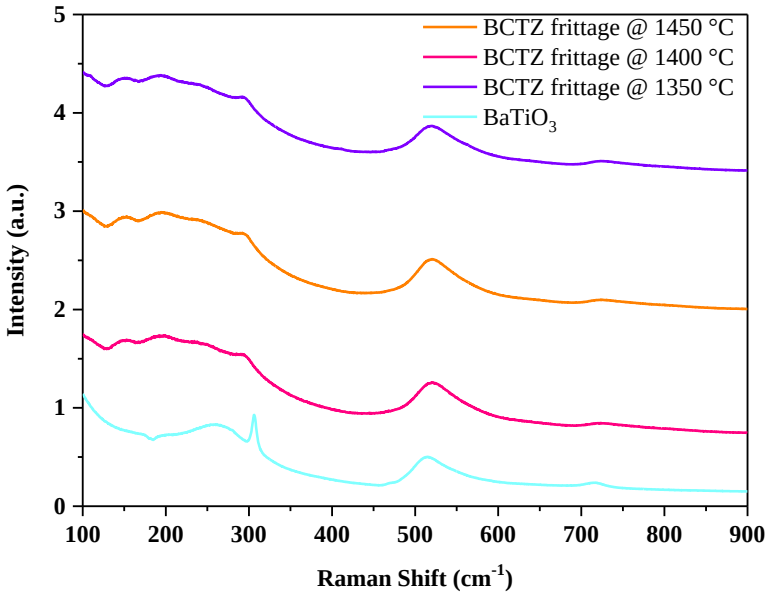


Figure III-11 : Spectres Raman d'une poudre de BaTiO3 et des trois pastilles de BCTZ frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C.

La suite de l'étude par spectroscopie Raman sera centrée sur l'échantillon fritté à 1400 °C dont le spectre est représenté sur la Figure III-132. L'analyse des modes normaux de BCTZ en comparaison avec la littérature [10] nous donne l'assignation suivante :

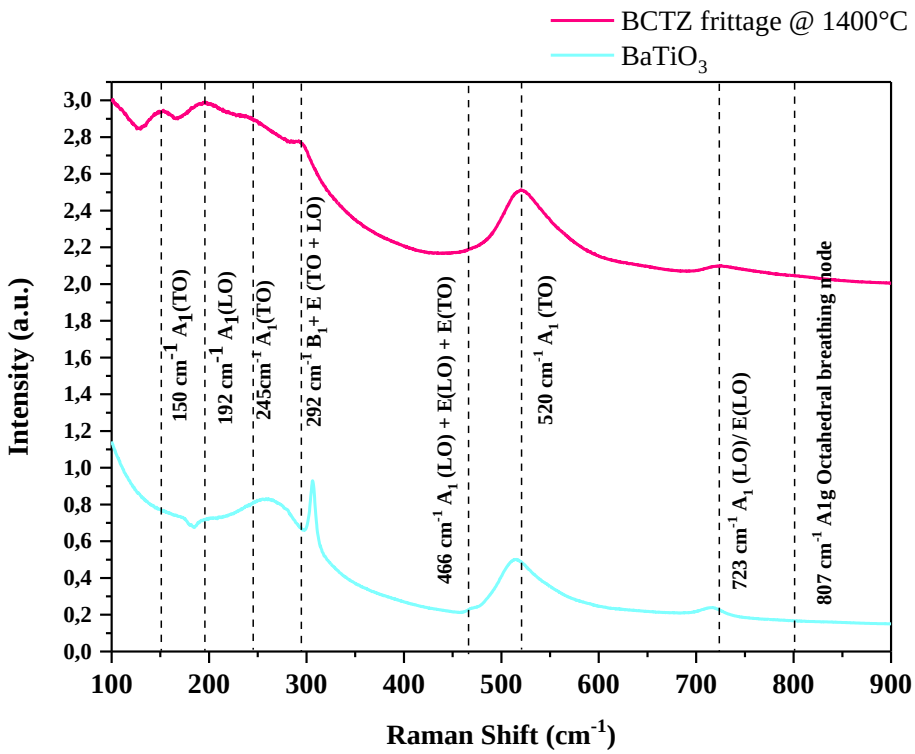


Figure III-12 : Analyse des modes normaux de BCTZ.

L'assignation des modes de vibrations aux bandes vibrationnelles du BCTZ est présentée dans le Tableau III-4.

Bande vibrationnelle (cm^{-1})	Assignation
150	A_1(TO)
192	A_1(LO)
245	A_1(TO)
292	E(TO+LO), B_1
471	E(LO) + A_1(LO) +E(TO)
520	E(TO), A_1(TO)
807	Respiration des cages octaédriques

Tableau III-4 : Assignation des modes de vibrations aux bandes vibrationnelles du BCTZ.

La bande située à 192 cm^{-1} est importante dans les phases rhomboédrique et orthorhombique et n'est pas présente dans la phase quadratique [10–13]. Dans la maille $BaTiO_3$, la bande située à 305 cm^{-1} est caractéristique de la structure quadratique. Dans la maille BCTZ, cette bande est décalée vers les bas nombres d'onde (292 cm^{-1}) et présente une intensité plus faible.

La présence du mode A_1(LO) à 192 cm^{-1} et le décalage du mode A_1(TO) à 245 cm^{-1} suggère la présence d'une phase orthorhombique en plus de la phase quadratique [10]. La présence d'une bande singulière à 183 cm^{-1} peut également être remarquée dans le cas de $BaTiO_3$ avec une forme de trou. Cette bande résulte de l'interférence de phonons A_1(TO) et est attribuée à la phase ferroélectrique [13].

Par ailleurs, il est possible d'observer que les bandes à 514 cm^{-1} et 716 cm^{-1} sont décalées dans le cas de BCTZ par rapport à celles de $BaTiO_3$ vers les hauts nombres d'onde. Ceci s'explique par la différence de rayons ioniques entre Ba^{2+} et Ca^{2+} et également entre Ti^{4+} et Zr^{4+} qui engendre des distorsions de maille et donc des décalages de bandes vibrationnelles.

Il est donc mis en évidence la présence d'un mélange de structures cristallines pour la céramique frittée à 1400 °C durant 3 heures par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman. Ce mélange est composé de façon majoritaire de la structure quadratique et pourrait contenir les structures rhomboédriques et orthorhombique

b) Étude de la densité relative et des microstructures

Les résultats sont présentés Tableau III-5. Les densités relatives des échantillons frittés à différentes températures sont similaires.

Température de frittage	Densité relative
1350 °C	97,1 ± 0,8 %
1400 °C	96,9 ± 0,8 %
1450 °C	96,7 ± 0,4 %

Tableau III-5 : Densité relative obtenue par pesée hydrostatique sur des échantillons frittées à différentes températures.

Les microstructures en surface des échantillons frittés à différentes températures sont présentées en Figure III-13. Des microstructures relativement homogènes et sans porosité notable sont observées. La porosité résiduelle est localisée aux points triples et a une taille de l'ordre du micron. Aucune croissance anormale, ni de séparation pore/joints de grains ne sont observées pour l'ensemble des échantillons. Des éléments de microstructures intergranulaires peuvent être observés. Des analyses X-EDS ont démontré qu'ils étaient composés des cations présents dans le BCTZ.

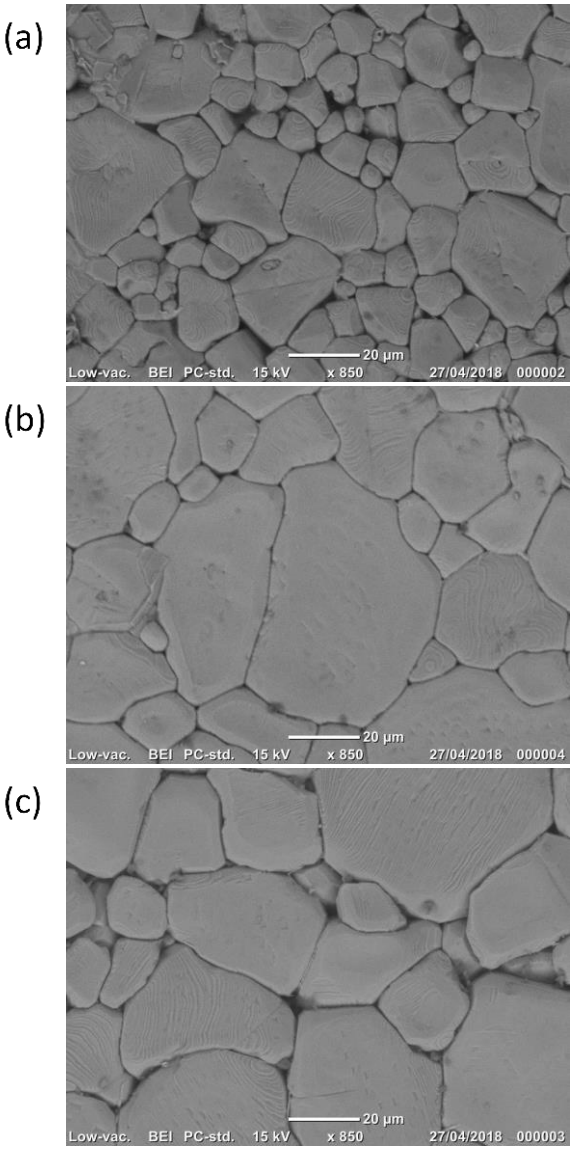


Figure III-13 : Microstructures en surface des échantillons frittés à (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) 1450 °C durant 3 heures.

Une augmentation de la température de frittage implique la croissance granulaire. La taille des grains a été mesurée sur chaque pastille en utilisant la méthode des intercepts. L'étude a été réalisée sur un nombre d'images et de lignes identique pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-6. Les céramiques frittées à 1350 °C ont une taille de grain de 20,5 ± 4 µm. L'augmentation de la température de frittage permet la croissance granulaire et les grains ont une taille de 43,1 ± 8,5 µm lorsque les pastilles sont frittées à 1400 °C. Les échantillons frittés à 1450 °C présentent une taille de grain de 44,7 ± 9,3 µm. L'augmentation de la température de frittage de 1400 °C à 1450 °C ne semble pas faire croître d'avantage les grains en surface.

Température de frittage	Taille de grain
1350 °C	20,5 ± 4,0 µm (± 19,5 %)
1400 °C	43,1 ± 8,5 µm (± 19,8 %)
1450 °C	44,7 ± 9,3 µm (± 20,8 %)

Tableau III-6 : Taille des grains des céramiques frittées à différentes température.

c) Étude des propriétés électriques (ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques) à l'échelle macroscopique

Les propriétés électriques des échantillons sont investiguées. Afin de déterminer le champ optimal de polarisation pour les échantillons frittés à différentes températures, les cycles d'hystérésis sont réalisés à des champs compris entre 500 V/mm et 3250 k/mm, à température ambiante. Les cycles d'hystérésis présentés en Figure III-14 sont réalisés à 3 kV/mm, champ à partir duquel les propriétés ferroélectriques ne varient quasiment plus. Il semble donc qu'au-delà de 3 kV/mm, l'état de polarisation des céramiques ne soit plus amélioré de façon significative. Pour l'ensemble des échantillons, les cycles sont fins ce qui permet de qualifier les céramiques comme des ferroélectriques doux.

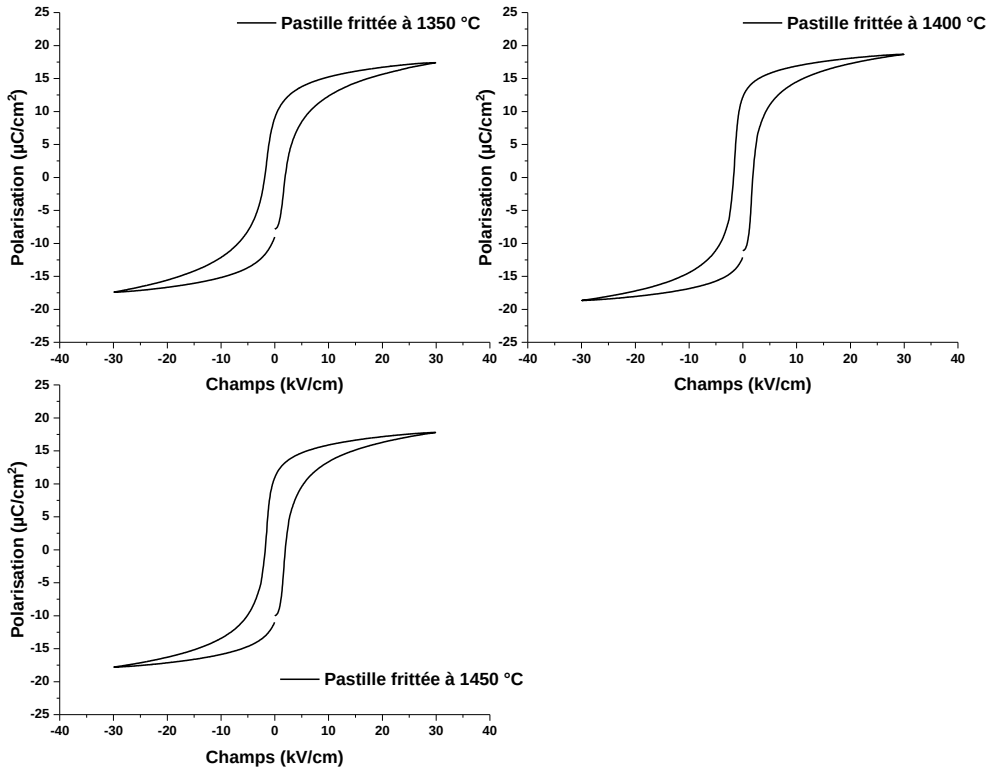


Figure III-14 : Cycle d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour des pastilles frittées à différentes températures.

Les valeurs du champ coercitif et des polarisations rémanente et saturante mesurées à 3kV/mm sont présentées dans le Tableau III-7. Pour l'ensemble des échantillons, le champ coercitif est faible, inférieur à 2 kV/cm. Les domaines ferroélectriques s'orientent facilement sous l'action d'un champ continu. Les conditions de frittage ne semblent pas avoir d'influence sur le champ coercitif. Concernant les valeurs de polarisation rémanente, un optimum à 13,3 µC/cm² est atteint pour les échantillons frittés à 1400 °C. La polarisation saturante est sensiblement identique pour les échantillons frittés selon différentes conditions.

Température de frittage	Champ coercitif (kV/cm)	Polarisation rémanente (µC/cm²)	Polarisation saturante (µC/cm²)
1350 °C	1,9 ± 0,04	9,2 ± 0,3	18,7 ± 1,8
1400 °C	1,8 ± 0,04	13,3 ± 1,6	18,8 ± 0,2
1450 °C	1,9 ± 0,00	11,3 ± 0,3	17,9 ± 2,0

Tableau III-7 : Propriétés ferroélectriques issues des cycles d'hystérésis réalisés à 3kV/mm sur des échantillons frittés à différentes températures.

Puisqu'aucune augmentation des propriétés ferroélectriques n'est observée au-delà de 3 kV/mm, l'ensemble des échantillons est polarisé à ce champ, durant 30 minutes à température ambiante. Les constantes piézoélectriques pour la totalité des pastilles, mesurées 24 heures après la polarisation sont présentées dans le Tableau III-8.

Température de frittage	d_{33} (pC/N)
1350 °C	312 ± 2
1400 °C	396 ± 4
1450 °C	378 ± 3

Tableau III-8 : Constante piézoélectrique mesurée 24 heures après la polarisation pour les échantillons frittées à différentes températures.

De bonnes propriétés piézoélectriques, supérieures à 300 pC/N, sont mesurées pour les différents échantillons. Les échantillons frittés à 1350 °C présentent les valeurs de constante piézoélectriques les plus basses, environ 310 pC/N. En augmentant la température de frittage, le d_{33} augmente pour atteindre une valeur aux alentours des 400 pC/N. Cette augmentation est peut-être dû à l'augmentation de la taille des grains observées sur la surface des échantillons frittés. Lorsque la température de frittage atteint 1450 °C, les propriétés piézoélectriques diminuent pour atteindre 380 pC/N environ. La même tendance a été observée pour la polarisation rémanente. D'un point de vue microstructural, les céramiques frittées à 1400 °C et 1450 °C diffèrent peu. La chute des propriétés piézoélectriques ne peut donc pas être attribuée à l'évolution des microstructures. Si l'on se concentre sur l'aspect cristallographique, il subsiste de petites évolutions à la marge. L'analyse Rietveld met en évidence des petites différences mais ces dernières restent difficilement exploitables. En effet, il est nécessaire de réaliser des présupposés pour quantifier/qualifier les phases minoritaires existantes. En spectroscopie Raman, aucune différence majeure n'est observée. Le seul phénomène identifié clairement est qu'avec une température de frittage supérieure à 1400 °C, une diminution significative des propriétés piézoélectriques, et moindre mesure des propriétés ferroélectriques, est observée.

Afin de déterminer la température de Curie des échantillons frittés à différentes températures, la permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques sont mesurées sur une gamme de température allant de 0 °C jusque 130 °C. Les courbes représentant l'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température pour les échantillons frittés à différentes températures sont présentées en Figure III-15.

Dans la littérature, une transition de type ferro-ferro est observée à basse température (≈ 40 °C) pour notre composition. Par identification au titanate de baryum $BaTiO_3$, la plupart des auteurs ont proposé une transition orthorhombique-quadratique [1,6,14,10,15–21]. La diffraction des rayons X à température ambiante montre la présence d'une phase pérovskite, avec des épaulements/déformations de pics suffisamment important pour conclure à un mélange de phases ce qui leur permet de conforter leur hypothèse d'être situé dans la « morphotropic phase boundary » (MPB).

Concernant notre étude, pour les 3 conditions de frittage, deux anomalies électriques sont observables sur les courbes de la permittivité relative en fonction de la température : la première se situe à 38 °C et est considérée

comme étant une transition de type ferro-ferro et la seconde à 82 °C environ correspond à la température de Curie. La transition de type ferro-ferro ne semble pas être affectée par l'augmentation de la température de frittage.

Pour les 3 échantillons, le maximum de la permittivité relative reste à la même température lorsque la fréquence utilisée pour les mesures augmente. Ceci démontre le caractère non relaxeur de ces échantillons. Cependant, le pic de Curie reste très large. Ceci pourrait être expliqué par la transition de chaque structure cristalline ferroélectrique en structure cubique se déroulant à des températures différentes mais très proches.

Concernant les courbes des pertes diélectriques en fonction de la température, il semble y avoir une troisième anomalie électriques située en dessous de 10 °C. Cette dernière n'est pas visible sur les courbes de la permittivité relative. Des auteurs ont pu mettre en évidence l'extrême sensibilité des pertes diélectriques vis-à-vis des variations de l'état électrique interne des pérovskites comparativement à la constante diélectrique [22]. Il est possible d'imaginer que cette première transformation ferro-ferro se fait finement, sans variation importante de la polarisabilité de la céramique (constante diélectrique) avec de petites variations des pertes diélectriques.

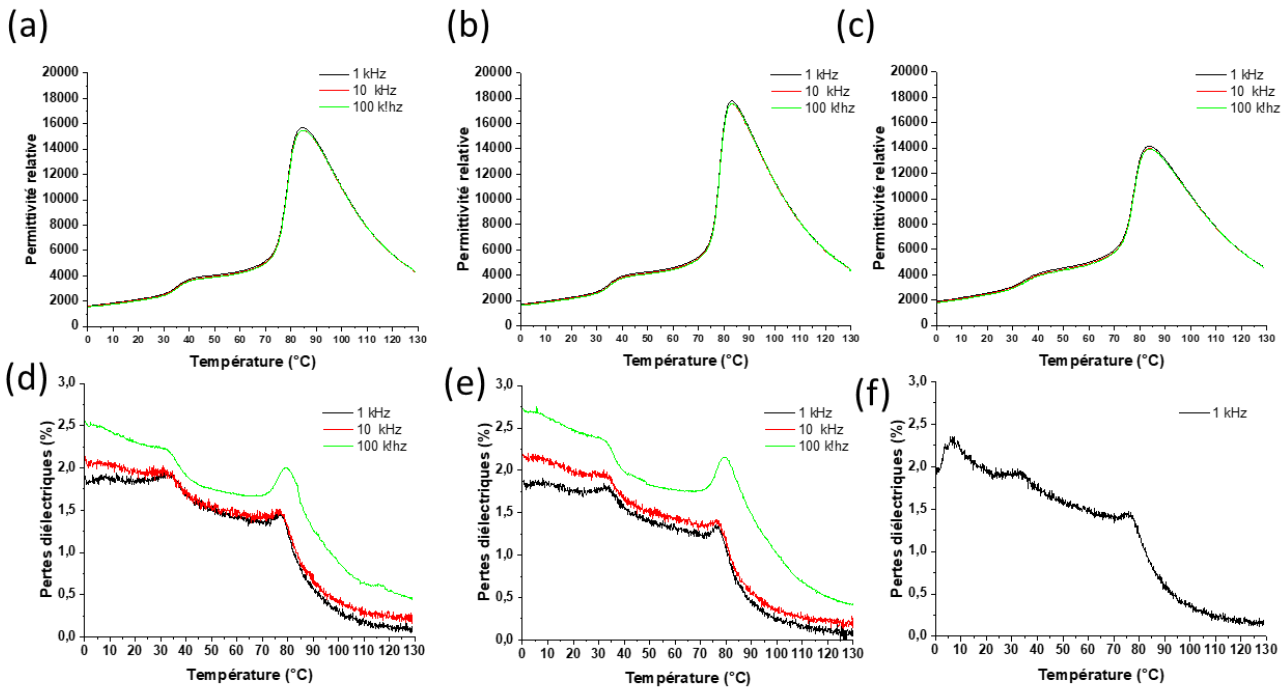


Figure III-15 : Courbe de la permittivité relative en fonction de la température pour les échantillons frittés à (a) 1350 °C, (b) 1400 °C, (c) 1450 °C. Évolution des pertes diélectriques en fonction de la température pour les échantillons frittés à (d) 1350 °C, (e) 1400 °C et (f) 1450 °C. Notons que seule la courbe réalisée à 1 kHz est représentée pour (f), celles réalisées à 10 et 100 kHz n'étant pas exploitables. Remarque : pour l'échantillon fritté à 1450 °C (f), la courbe des pertes diélectriques à 10 et 100 kHz ne sont pas représentées car le signal est trop bruité.

D'autre part, pour l'échantillon fritté à 1350 °C, le pic de Curie est assez large avec une permittivité relative maximale aux alentours des 16 000. Lorsque les échantillons sont frittés à 1400 °C, la permittivité relative maximale est de 18 000. Le pic de Curie s'élargit de nouveau lorsque la température de frittage est de 1450 °C. De plus, la permittivité relative diminue pour atteindre 16 000 environ. Pour les matériaux frittés à 1350 et 1450 °C, il semble que les différentes structures aient des températures de Curie assez éloignées. En revanche, pour une température de frittage intermédiaire, le mélange de structures cristallines semble avoir des températures de Curie assez proches.

Les températures de Curie pour les échantillons frittés à différentes températures sont présentées dans le Tableau III-9.

Température de frittage	Température de Curie
1350 °C	84 °C
1400 °C	83 °C
1450 °C	85 °C

Tableau III-9 : Température de Curie des échantillons frittés à différentes températures durant 3 heures.

La température de frittage ne semble pas affecter la température moyenne de transition ferroélectrique-paraélectrique.

Pour compléter les résultats précédents, les mesures des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques sont aussi mesurées en température, afin de visualiser par d'autres techniques les différentes anomalies électriques observées précédemment. Les résultats de cette étude sont des informations supplémentaires quant aux propriétés ferroélectriques et piézoélectriques de ces matériaux, nécessaires pour être au plus proche des conditions réelles d'utilisation (autres que la température ambiante). Ces mesures sont réalisées à l'IRCER de Limoges. Les résultats sont présentés sur la Figure III-16. L'analyse de ces résultats est divisée en trois parties :

- Évolution du champ coercitif en fonction de la température :

À température ambiante, le champ coercitif est de 0,23 kV/mm pour l'échantillon fritté à 1350 °C. Lorsque la température de polarisation augmente, les valeurs du champ coercitif augmentent avant de diminuer de nouveau, de façon drastique pour atteindre 0,05 kV/mm à 80°C. Le maximum local est atteint à une température de 35 °C. La valeur du champ coercitif associé est de 0,24 kV/mm. Ce maximum local traduit la transition de type ferro-ferro du mélange cristallin. Au-delà des 80 °C, le champ coercitif ne varie quasiment plus. Cette température est caractérisée comme étant la température de Curie.

La même tendance est observée pour les échantillons frittés à plus haute température. Les anomalies électriques se situent aux mêmes températures. Cependant, les valeurs des champs coercitifs sont inférieures à 0,16 kV/mm sur l'ensemble de la gamme de température.

- Évolution de la polarisation rémanente en fonction de la température :

À température ambiante, la polarisation rémanente est de 8.5 µc/cm² pour l'échantillon fritté à 1350 °C et de 9 µC/cm² environ pour les échantillons frittés à plus haute température. Pour la température de frittage la plus faible, les valeurs diminuent une première fois jusque 30 °C avant de diminuer de façon brutale jusque 70 °C environ pour atteindre 3,5 µC/cm². La différence de pente entre les diminutions successives de la polarisation rémanente traduit un changement de l'état électrique interne dans l'échantillon fritté à 1350 °C. Ce phénomène est peu marqué pour les échantillons frittés à plus haute température. La polarisation rémanente à 70 °C de ces échantillons est de 5 µC/cm² environ. Au-delà de cette température, la polarisation rémanente diminue de manière brutale pour tendre vers 0 µC/cm² à partir de 80 °C pour l'ensemble des échantillons.

De manière générale, les valeurs de polarisation rémanente sont plus élevées pour les échantillons frittés à 1400 °C et 1450 °C.

- Évolution de la constante piézoélectrique inverse en fonction de la température :

Concernant l'échantillon fritté à plus basse température, la constante piézoélectrique inverse (d_{33}^{*}) est d'environ 630 pm/V à température ambiante. Il est possible d'observer une légère augmentation suivie d'une diminution de cette constante aux alentours de 35 °C. Le maximum local est de 700 pm/V. Cette anomalie électrique se situe à la même température que celles observées pour la polarisation rémanente et le champ coercitif. Les valeurs diminuent jusque 70 °C pour atteindre 490 pm/V. Au-delà de cette température, le d_{33}^{*} augmente légèrement pour atteindre 500 pm/V à 75 °C et diminue de nouveau de façon plus brutale jusque 180 pm/V à 100 °C. La température de cette seconde anomalie électrique correspond à la température de Curie.

Pour ce qui est des échantillons frittés à 1400 °C et 1450 °C, les valeurs du d_{33}^* sont légèrement plus élevées, 690 pm/V à température ambiante, comparé à l'échantillon fritté à plus basse température. Les courbes présentent la même tendance que celle de l'échantillon fritté à plus basse température.

Il semble que l'échantillon fritté à 1350 °C présente un caractère ferroélectrique moins doux que les échantillons frittés à plus hautes température, du fait d'un champ coercitif plus élevé et d'une constante piézoélectrique plus faible.

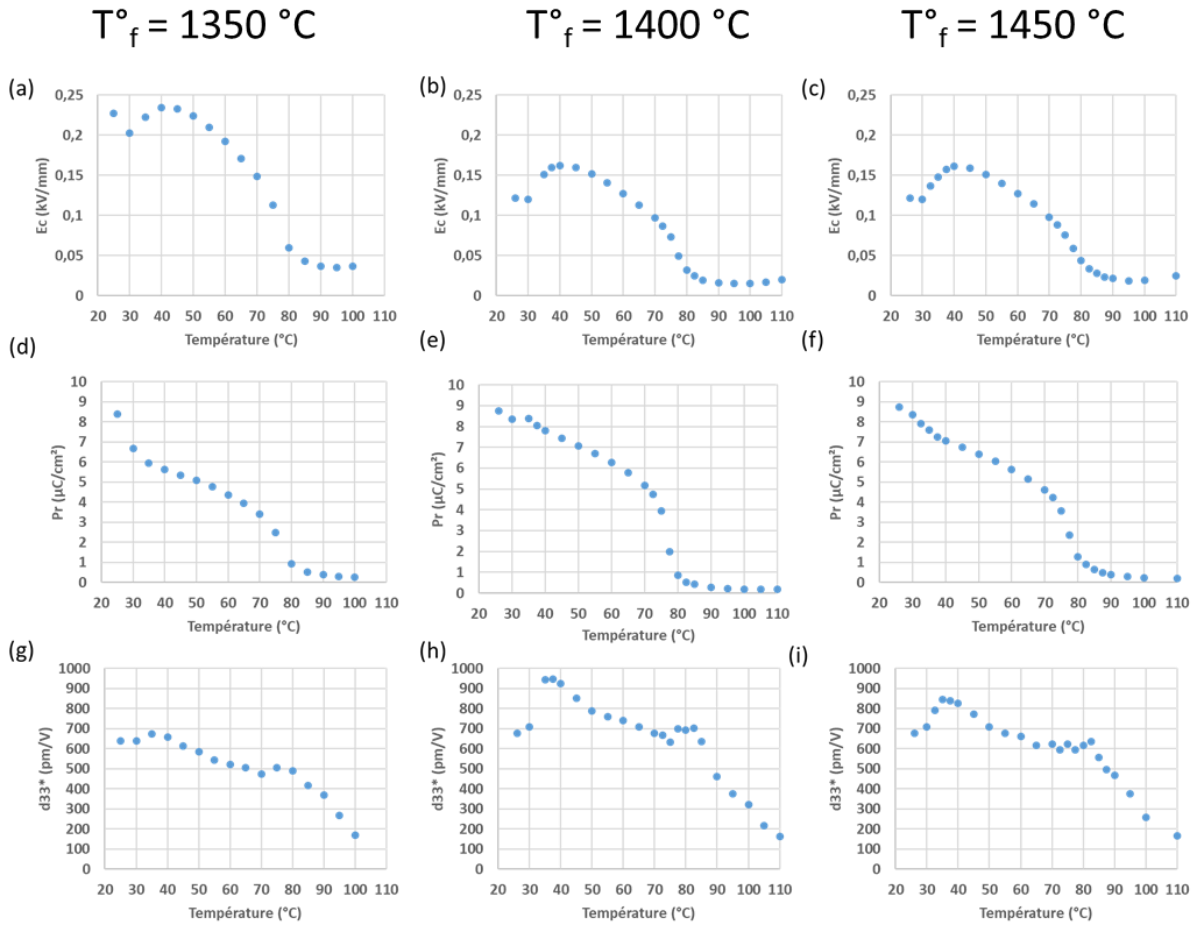


Figure III-16 : Champ coercitif ((a), (b), (c)), polarisation rémanente ((d), (e), (f)) et constante piézoélectrique inverse ((g), (h) , (i)) des échantillons frittés à différentes températures.

d) Étude du mélange de structure par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en température.

Comme vu précédemment, des anomalies électriques sont observées à 35 °C environ pour des échantillons frittés à différentes températures. C'est à cette température que les meilleures propriétés piézoélectriques sont observées. Dans la littérature, aucune explication valable n'est donnée sur ce qu'il se passe durant cette anomalie. Afin de tenter de donner un début de réponse à ce phénomène, des caractérisations par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman en température ont été réalisées sur un échantillon fritté à 1400 °C, température de frittage menant aux matériaux avec les propriétés les plus élevée. La diffraction des rayons X en température a été utilisée sur une gamme allant de la température ambiante jusqu'à 140 °C afin d'observer la transition de phase quadratique vers la phase cubique. La première transition observée sur les courbes de permittivité vers 30 °C est difficilement observable dans nos conditions opératoires (mauvaise régulation du four à température proche de la température ambiante). Néanmoins, l'évolution des diffractogrammes est présentée sur la Figure III-17.

En première approche, les pics peuvent être tous indexés avec une phase quadratique (*P4mm*) et aucune phase secondaire n'est mise en évidence. Afin de mieux observer les évolutions des réflexions cristallographiques en fonction de la température, un zoom a été réalisé sur la réflexion (013). Ce pic est initialement dédoublé car il s'agit d'une phase quadratique où a ≠ c. Par conséquent, les réflexions (013) et (301) ne sont pas équivalentes. Plus la température augmente, plus les plans inter-réticulaires mettant en évidence le caractère quadratique de la phase BCTZ se rapprochent et ils finissent par se regrouper en une seule réflexion équivalente, car il n'existe plus de différence entre les paramètres a et c.

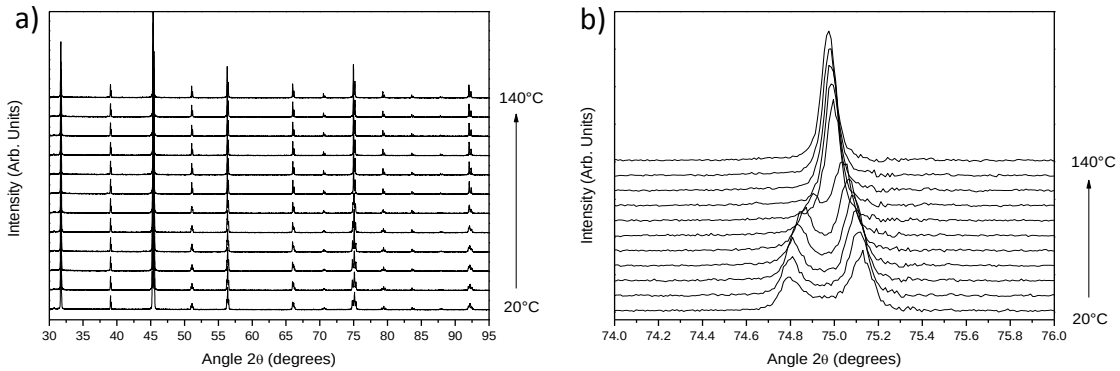


Figure III-17 : a) Diffractogrammes réalisés à différentes températures sur une pastille frittée à 1400 °C durant 3 heures ; b) zoom autour de la réflexion (013) (la radition $K_{\alpha 2}$ est retirée).

De manière plus détaillée, l'évolution de différentes réflexions caractéristiques ((220), (013) et (123)) sont regroupées sur les cartographies présentées sur la Figure III-18. Ce décalage est d'autant plus visible pour les grands angles ou pour des grandes différences dans l'indice *l* du plan réticulaire. En regroupant ces données, nous pouvons mettre en évidence une transition de phase quadratique (ferroélectrique) vers une phase cubique (paraélectrique) vers 80°C.

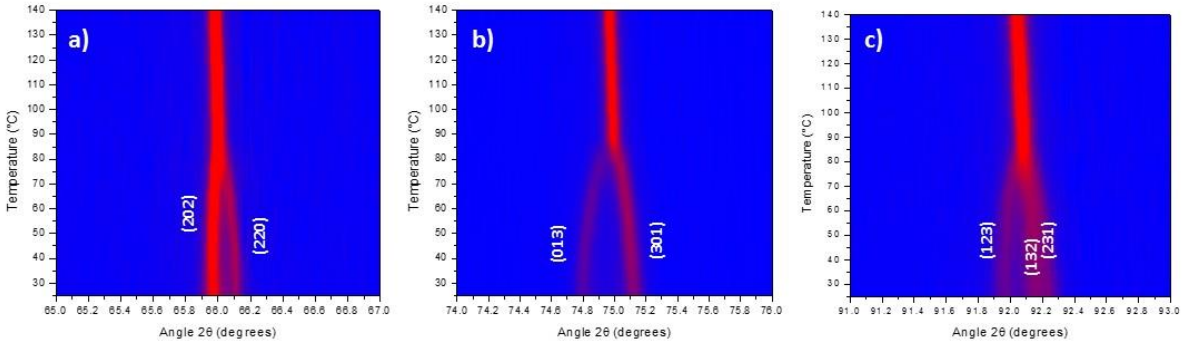


Figure III-18 : Cartographies de diffraction de rayons X en fonction de la température pour les réflexions a) (220) ; b) (013) et c) (123).

Cette transition est réversible comme le montre la Figure III-19. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites sur les courbes de permittivité.

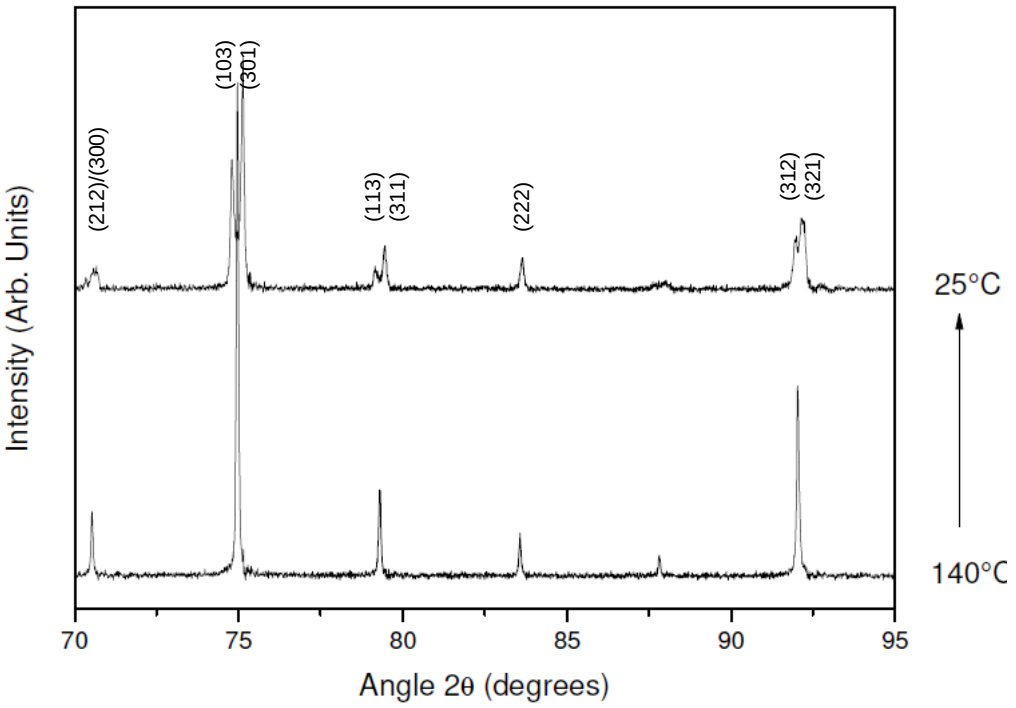


Figure III-19 : Diffractogrammes de rayons X réalisés à 140 °C puis après refroidissement à 20 °C. Ces mesures ont été réalisées sur la céramique frittée à 1400°C.

A partir de ces données, il est également possible d'affiner les paramètres de maille et de suivre leur évolution en fonction de la température. Pour cela, les valeurs des positions de chaque plan cristallographique observé ont été déterminées et l'affinement des paramètres de maille est réalisé en utilisant le logiciel UnitCell [23]. L'évolution de ces paramètres est présentée sur la Figure III-20.

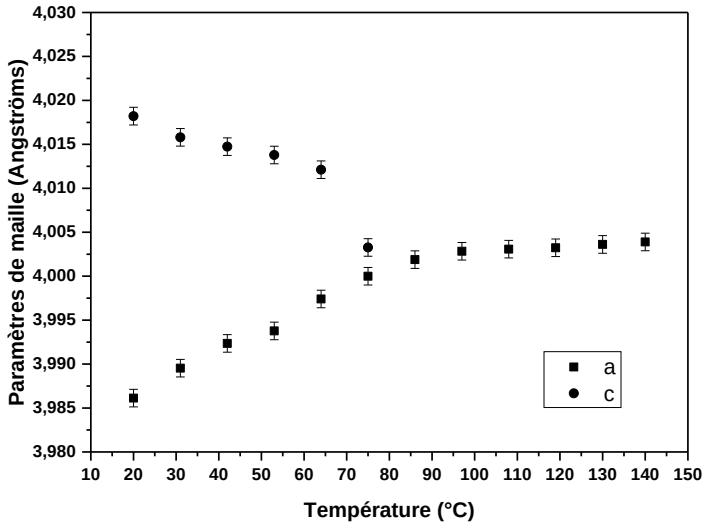


Figure III-20 : Évolution des paramètres de maille en fonction de la température. Passage de la phase quadratique à la phase cubique du BCTZ.

Des mesures de spectroscopie Raman en fonction de la température ont aussi été réalisées, à nouveau dans le but d'identifier les transitions de phases. Pour cela, les spectres Raman de l'échantillon fritté à 1400 °C pendant 3 heures sont réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment et pour une température variant entre 24 °C (297 K) et 127 °C (400 K). Les spectres Raman sont présentés Figure III-21.

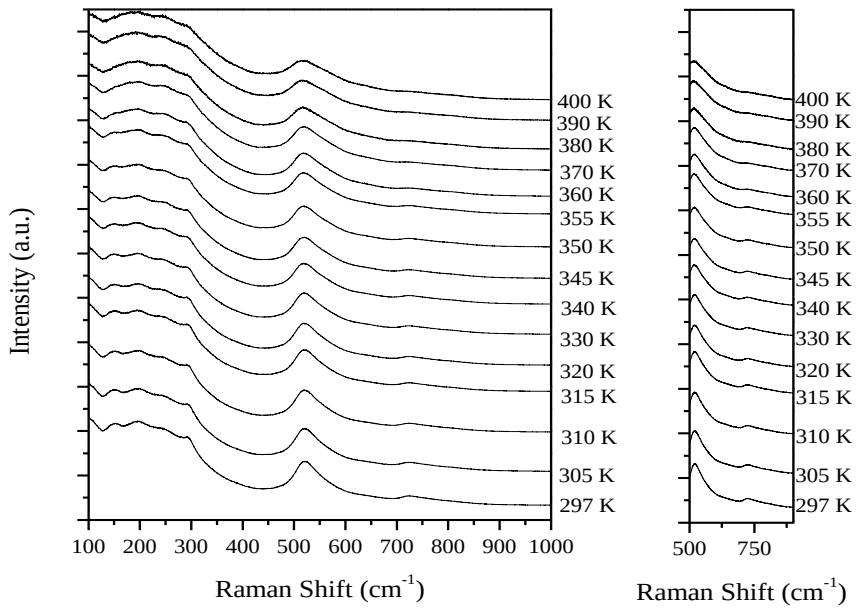


Figure III-21 : Spectres Raman réalisés en température sur un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures.

L'évolutions des bandes Raman avec la température donne des résultats intéressants. On peut noter que certaines bandes ne changent pas de positions lorsque la température évolue, par exemple les bandes à 292 cm^{-1}, 520 cm^{-1} et 723 cm^{-1}. En revanche, les largeurs à mi-hauteur de ces pics augmentent avec la température. Ceci est dû à un assouplissement des règles de sélection de la spectroscopie Raman et reflète le désordre de position des atomes Ti/Zr dans la maille [12]. Sur la Figure III-22 sont représentés deux paramétres, la position du mode A_1(TO) (≈ 520 cm^{-1}) et l'intensité du mode A_1(LO)/E(LO) à 725 cm^{-1}, afin de déterminer les changements structuraux en fonction de la température.

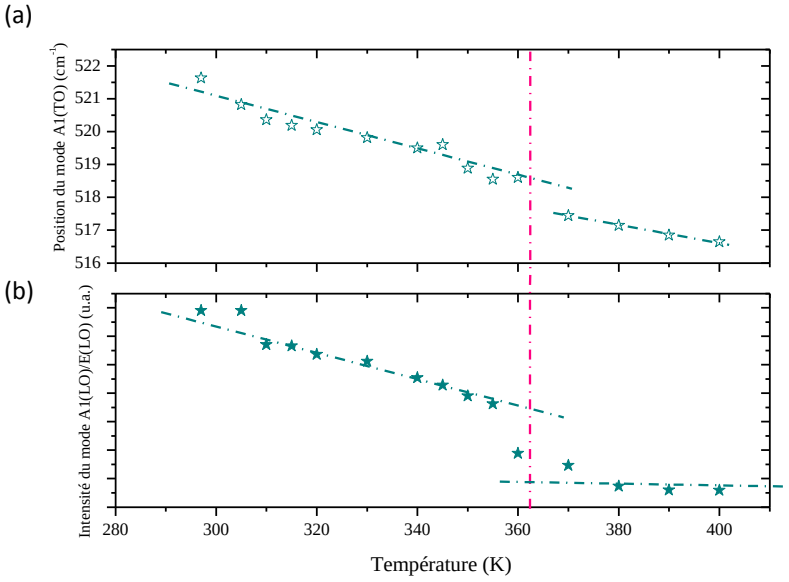


Figure III-22 : Évolution en fonction de la température (a) de la position du mode A_1(TO) (≈ 520 cm^{-1}) (b) de l'intensité du mode A_1(LO)/E(LO) à ≈ 725 cm^{-1} pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures .

Il est possible d'observer un décalage monotone du mode A_1(TO) vers les basses fréquences suivi d'un léger décrochage aux alentours de 90 °C (360-365 K), puis à nouveau une partie linéaire légèrement décroissante. Ceci

est en accord avec les mesures de spectroscopie Raman en fonction de la température réalisées par E. Venkata Ramana *et al.* [24] sur un échantillon de même composition, mais de température de frittage plus élevée. Le changement de comportement identifié par ces auteurs est attribué à un changement de phase quadratique-cubique de nature diffuse. De plus, nous observons également une diminution de l'intensité du mode A_1(LO)/E(LO) avec l'augmentation de la température avec également la présence d'un léger décrochage aux alentours de 87 °C (360 K). L'intensité de cette bande diminue fortement vers 120 °C (400 K) pour être quasiment absente du spectre, ce qui est en accord avec une transition quadratique-cubique.

Ces mesures de spectroscopie Raman en fonction de la température montre donc la présence d'une transition de phase quadratique-cubique aux alentours de 87 °C (360 K), ce qui en accord avec les mesures réalisées en diffraction de rayons X.

e) Mesure des propriétés électriques à l'échelle locale par au moyen du mode piézoélectrique de la microscopie à force atomique (PFM)

Les propriétés piézoélectriques et ferroélectriques ont été étudiées à l'échelle locale au moyen du mode piézoélectrique de la microscopie à force atomique (AFM), nommé Piezoresponse Force Microscopy (PFM). Brièvement, le principe repose sur la mise en contact d'une pointe nanométrique conductrice avec la surface du matériau à étudier, puis de l'application d'une tension électrique excitatrice alternative VAC permettant l'excitation de l'échantillon. Une fois excité, la déformation mécanique de la zone sondée sous la pointe induite par effet inverse de la piézoélectricité (signal PFM en amplitude) ainsi que l'orientation du vecteur de polarisation ferroélectrique (signal PFM en phase) du domaine sondé deviennent accessibles.

L'ensemble des mesures présentées dans ce paragraphe a été réalisé à l'aide d'une pointe, par laquelle est appliquée la tension, dont le revêtement conducteur est constitué de Pt/Ir (type PPP-EFM, NanoSensors) solidaire d'un levier de constante de raideur d'environ 3,8 N/m. La technique PFM est utilisée en mode suivi de fréquence de résonance de contact (ou DFRT pour Dual Frequency Resonance Tracking), où la résonnance de contact du levier est mise à profit afin d'amplifier le signal [25]. Par ailleurs, uniquement la composante hors-du-plan du signal PFM sera détectée. Lors de l'imagerie PFM, une tension VAC de 2 V est appliquée, tandis qu'une rampe de tension continue de ± 60 V y a été superposée dans le cas de la mesure des cycles d'hystérésis locaux (PFM en mode spectroscopique). Ces derniers sont enregistrés en mode rémanent afin de minimiser la contribution électrostatique au profit de l'effet électromécanique (signal PFM) [26].

Des images PFM caractéristiques mesurées à la surface d'une pastille frittée à 1400 °C sont présentées sur la Figure III-23. Les trois images ont été enregistrées simultanément sur une surface de 10×10 µm². L'image de la Figure III-23 (a) représente la morphologie de surface. Sur la Figure III-23 (b), où l'amplitude de déformation PFM est mesurée, une activité piézoélectrique locale est mise en évidence par les zones claires associées à des déformations locales de plus de 100 pm. Ces déformations sont liées à l'effet piézoélectrique inverse et sont engendrées par l'application de la tension électrique via la pointe AFM. Enfin, l'observation de différents contrastes sur l'image PFM en phase de la Figure III-23 (c) démontre l'existence de domaines ferroélectriques. Il est important de noter ici qu'il n'y a aucune corrélation entre les signaux PFM en amplitude et en phase et la topographie, ce qui atteste d'une réponse piézoélectrique et ferroélectrique locale significative. Les domaines ferroélectriques présentent des formes allongées (stripe domains) ou des formes irrégulières, de tailles à la fois nanométriques et micrométriques. La présence de domaines ferroélectriques nanométriques induit une densité de parois de domaines plus importante, ce qui pourrait expliquer l'activité piézoélectrique importante détectée sur cet échantillon à l'échelle macroscopique.

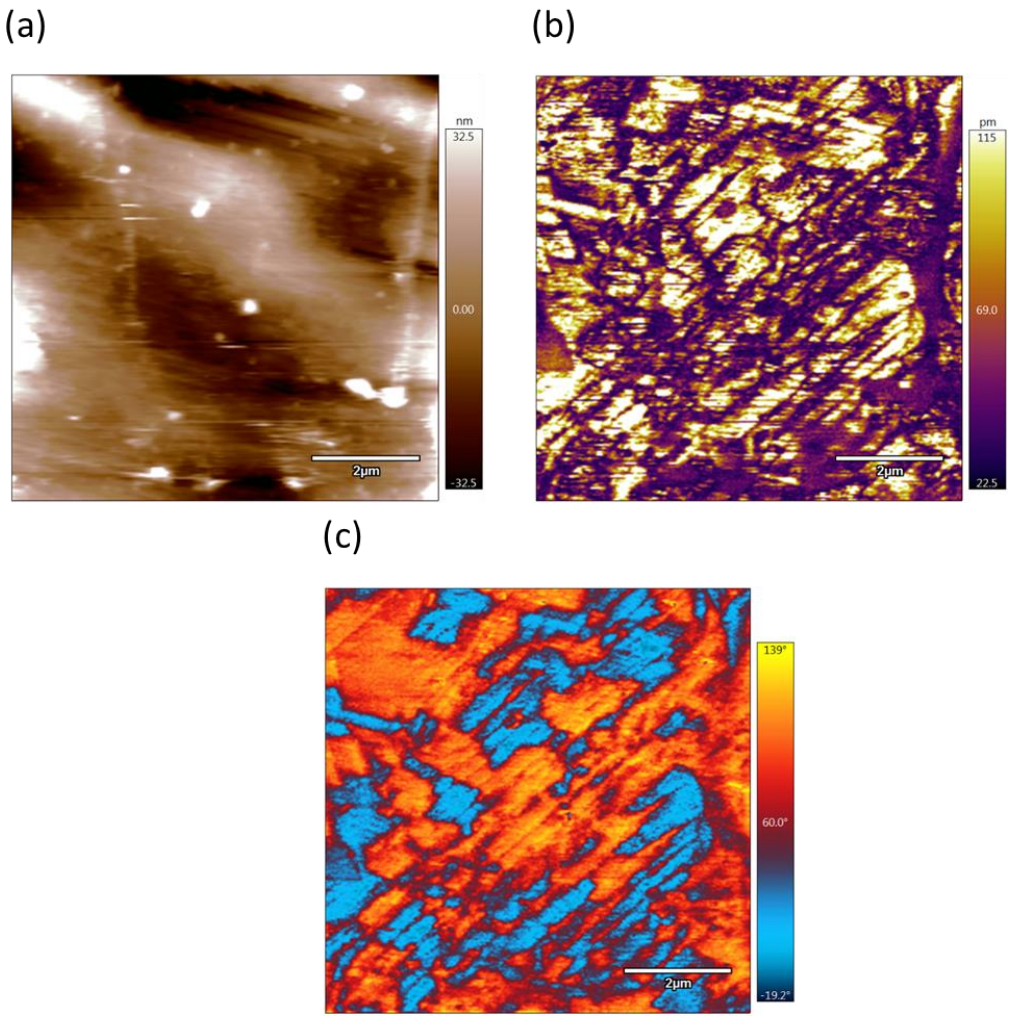


Figure III-23 : (a) Image de la morphologie de surface, (b) image PFM en amplitude et (c) image PFM en phase enregistrée simultanément à la surface d'une pastille de BCTZ.

Afin d'accéder aux propriétés locales de basculement des domaines ferroélectriques, aussi bien qu'à l'activité électromécanique des domaines situés sous la sonde AFM, des cycles d'hystérésis PFM rémanents ont été mesurés en plaçant la pointe AFM de façon statique à la surface des céramiques frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. La Figure III-24 (a) présente les cycles en phase représentatifs de chacun des trois échantillons. Un comportement hystérétique ainsi que la présence de deux états stables de polarisations opposées sont obtenus sur chaque échantillon, ce qui atteste clairement de la ferroélectricité locale. Les cycles locaux en amplitude, simultanément enregistrés avec ceux en phase sur chaque échantillon sont présentés Figure III-24 (b). Une forme en « ailes de papillon » caractéristique des matériaux piézoélectriques est obtenue sur l'ensemble des échantillons. Par ailleurs, les cycles sont saturés et ne présentent pas de partie linéaire, ce qui témoigne d'une forte contribution électromécanique dans le signal PFM mesuré. La céramique frittée à 1350 °C dévoile une réponse électromécanique bien plus faible que celle des deux autres céramiques, en accord avec les résultats obtenus à l'échelle macroscopique et présentés précédemment. La déformation piézoélectrique locale la plus élevée est attribuée à la céramique frittée à 1400 °C. En effet, même si les déformations à saturation sont asymétriques, l'amplitude détectée à une tension de –60 V est la plus importante dans le cas de cet échantillon. Les résultats des mesures de la piézoélectricité à l'échelle nanométrique sont en parfait accord avec les résultats obtenus à l'échelle macroscopique. Ces résultats ont été obtenus à plusieurs reprises sur différentes zones sur l'ensemble des échantillons.

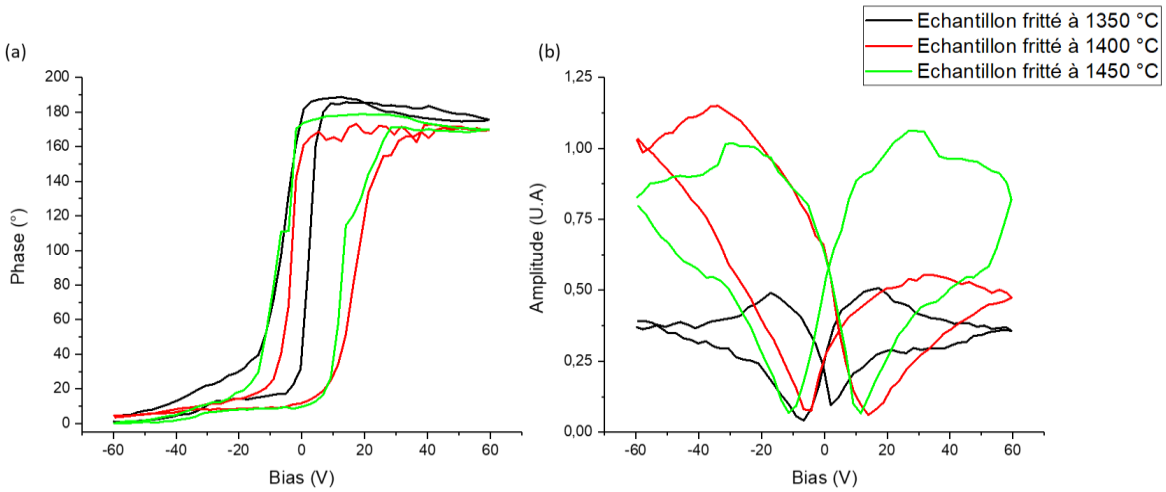


Figure III-24 : Cycles PFM rémanents (a) en phase et (b) en amplitude mesurés à la surface de céramiques frittées à 1350, 1400 et 1450 °C.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, il est montré l'importance d'optimiser le procédé céramique dans le but d'obtenir des céramiques densifiées et ayant des propriétés électriques intéressantes. La première étape de broyage permet l'homogénéisation du mélange de précurseurs au point de vue chimique et granulométrique. Cette étape a une influence très importante sur la diffusion des différents cations lors de la calcination. Dans tous les cas, les agglomérats sont créés durant la calcination. Il a donc été nécessaire de réaliser une seconde étape de broyage dans le but d'homogénéiser la taille de grains. L'obtention d'une population bimodale au niveau de la taille de grains après cette étape de broyage (quelle que soit la durée de ce dernier) ne semble pas être délétère au frittage. Cependant la morphologie des grains de la poudre obtenue semble, quant à elle, avoir un fort impact sur ce deuxième traitement thermique. L'obtention d'arêtes saillantes sur les grains de BCTZ génère des phénomènes de fissuration lors du frittage, ce qui rend compliqué les mesures des propriétés électriques.

La variation de la température de frittage (de 1350 °C à 1450 °C) a permis de mettre en évidence un optimum au niveau des propriétés électriques pour une température intermédiaire (1400 °C). Ceci aurait pu être corrélé à une augmentation de la taille des grains dans les céramiques frittées. Cependant au-delà de 1400 °C, la taille des grains ne varie plus et les propriétés électriques diminuent lorsque les échantillons sont frittés à 1450 °C.

Afin de tenter de mieux comprendre la raison de ce maximum au niveau des propriétés électriques, une étude cristallographique par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman a été entreprise en collaboration avec l'UCCS de Lens. Cette étude a été réalisée à température ambiante et en faisant varier la température sur l'échantillon fritté à 1400 °C. Il a été mis en évidence la présence d'un mélange cristallin dont la phase majoritaire est la phase quadratique. Au vu des faibles différences des paramètres de maille entre les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique, il est compliqué de déterminer avec précision les phases minoritaires en présence dans le matériau à température ambiante.

Les mesures des propriétés électriques en température ont permis de mettre en évidence la présence de plusieurs transitions cristallographiques à 40 °C et 80 °C environ. Par analogie au titanate de baryum ($BaTiO_3$), plusieurs auteurs attribuent la transition à 40 °C au passage de la structure orthorhombique à la quadratique (transition ferro-ferro) et celle à 80 °C au passage de la phase quadratique à la cubique (transition ferro-para). Cependant, nous avons pu démontrer la présence d'un mélange cristallin à température ambiante. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman en température n'ont pas pu mette en évidence de transition de phase à 40 °C probablement à cause des faibles différences de paramètres de maille entre les phases quadratique, orthorhombique et rhomboédrique et du contrôle approximatif des températures de mesure sur les deux appareillages. Cependant, la transition du type ferro-para à 80 °C a clairement été observée.

Même si les études structurales n'ont pas permis d'identifier et de quantifier clairement les phases, la modification de la température de frittage entraîne des modifications observables de la cristallinité du matériau, ce qui pourrait être l'origine de la variation des propriétés électriques.

Les meilleures propriétés électriques ont été mesurées pour l'échantillon fritté à 1400 °C. Sa constante piézoélectrique atteint la valeur élevée de 396 ± 4 pC/N. Sa température de Curie n'est en revanche pas affectée par la modification de la température de frittage.

Les résultats des mesures de propriétés électriques à l'échelle locale sont en adéquation avec ceux obtenus à l'échelle macroscopique. Il a été relevé un maximum des propriétés piézoélectriques à l'échelle locale pour l'échantillon fritté à 1400 °C. La visualisation des domaines ferroélectriques par PFM a permis de mettre en évidence la présence de domaines ferroélectriques de tailles nanométriques et micrométriques. La présence de domaines nanométriques pourrait expliquer l'amélioration des propriétés électriques.

Les propriétés électriques sont donc dépendantes en partie du mélange cristallin, lui-même dépendant de l'histoire (thermique, entre autres) du matériau, et donc de son procédé de fabrication.

Références bibliographiques

[1] W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, Physical Review Letters. 103 (2009). doi:10.1103/PhysRevLett.103.257602.

[2] K. Shinohara, B. Golman, T. Uchiyama, M. Otani, Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill, Powder Technology. 103 (1999) 292–296. doi:10.1016/S0032-5910(99)00042-X.

[3] K. Brajesh, K. Tanwar, M. Abebe, R. Ranjan, Relaxor ferroelectricity and electric-field-driven structural transformation in the giant lead-free piezoelectric (Ba, Ca)(Ti, Zr)O3, Physical Review B. 92 (2015). doi:10.1103/PhysRevB.92.224112.

[4] Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric behavior of $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ single crystals, Journal of Applied Physics. 88 (2000) 410–415. doi:10.1063/1.373674.

[5] G. Herrera-Pérez, I. Castillo-Sandoval, O. Solís-Canto, G. Tapia-Padilla, A. Reyes-Rojas, L.E. Fuentes-Cobas, Local piezo-response for lead-free $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ electro-ceramic by switching spectroscopy, Materials Research. (2018). doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0605.

[6] D. Damjanovic, A. Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh, J. Trodahl, Elastic, dielectric, and piezoelectric anomalies and Raman spectroscopy of $0.5Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ -$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$, Applied Physics Letters. 100 (2012) 192907. doi:10.1063/1.4714703.

[7] A. Jalalian, A.M. Grishin, X. Wang, S.X. Dou, Fabrication of Ca, Zr doped $BaTiO_3$ ferroelectric nanofibers by electrospinning, Physica Status Solidi (c). 9 (2012) 1574–1576. doi:10.1002/pssc.201200010.

[8] M. DiDomenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, R.P. Bauman, Raman Spectrum of Single-Domain $BaTiO_3$, Phys. Rev. 174 (1968) 522–530. doi:10.1103/PhysRev.174.522.

[9] V. Pal, O.P. Thakur, R.K. Dwivedi, Structural investigation of Ca/Zr co-substituted $BaTiO_3$ through XRD and Raman spectroscopy, Journal of Alloys and Compounds. 741 (2018) 707–714. doi:10.1016/j.jallcom.2018.01.152.

[10] N. Chaiyo, D.P. Cann, N. Vittayakorn, Lead-free (Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3 ceramics within the polymorphic phase region exhibiting large, fatigue-free piezoelectric strains, Materials & Design. 133 (2017) 109–121. doi:10.1016/j.matdes.2017.07.063.

[11] C.J. Xiao, Z.H. Chi, W.W. Zhang, F.Y. Li, S.M. Feng, C.Q. Jin, X.H. Wang, X.Y. Deng, L.T. Li, The phase transitions and ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics fabricated by pressure assisted sintering, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 68 (2007) 311–314. doi:10.1016/j.jpcs.2006.11.014.

[12] G. Singh, V. Sathe, V.S. Tiwari, Investigation of orthorhombic-to-tetragonal structural phase transition in $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ ferroelectric ceramics using micro-Raman scattering, Journal of Applied Physics. 115 (2014) 044103. doi:10.1063/1.4863303.

[13] J. Mayamae, W. Vittayakorn, U. Sukkha, T. Bongkarn, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, High piezoelectric response in lead free $0.9BaTiO_3$ -(0.1-x)$CaTiO_3$ - x$BaSnO_3$ solid solution, Ceramics International. 43 (2017) S121–S128. doi:10.1016/j.ceramint.2017.05.252.

[14] K. Brajesh, M. Abebe, R. Ranjan, Structural transformations in morphotropic-phase-boundary composition of the lead-free piezoelectric system $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3 - (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$, Physical Review B. 94 (2016). doi:10.1103/PhysRevB.94.104108.

[15] X. Chen, Y. Li, J. Zeng, L. Zheng, C.H. Park, G. Li, Phase Transition and Large Electrostrain in Lead-Free Li-Doped (Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3 Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 99 (2016) 2170–2174. doi:10.1111/jace.14184.

[16] D. Fu, Y. Kamai, N. Sakamoto, N. Wakiya, H. Suzuki, M. Itoh, Phase diagram and piezoelectric response of $(Ba_{1-x}Ca_x)(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ solid solution, Journal of Physics: Condensed Matter. 25 (2013) 425901. doi:10.1088/0953-8984/25/42/425901.

[17] Y. Huang, C. Zhao, X. Lv, H. Wang, J. Wu, Multiphase coexistence and enhanced electrical properties in (1-x-y)$BaTiO_3$ - x $CaTiO_3$ - y$BaZrO_3$ lead-free ceramics, Ceramics International. 43 (2017) 13516–13523. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.057.

[18] P. Wang, Y. Li, Y. Lu, Enhanced piezoelectric properties of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O_3$ lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature, Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011) 2005–2012. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.023.

[19] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, X. Ren, Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ -$50(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary, Journal of Applied Physics. 109 (2011) 054110. doi:10.1063/1.3549173.

[20] L. Zhang, M. Zhang, L. Wang, C. Zhou, Z. Zhang, Y. Yao, L. Zhang, D. Xue, X. Lou, X. Ren, Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ -x$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ lead-free solid solution, Applied Physics Letters. 105 (2014) 162908. doi:10.1063/1.4899125.

[21] Y. Zhang, J. Glaum, C. Groh, M.C. Ehmke, J.E. Blendell, K.J. Bowman, M.J. Hoffman, Correlation Between Piezoelectric Properties and Phase Coexistence in $(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$ Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. 97 (2014) 2885–2891. doi:10.1111/jace.13047.

[22] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, Losses in ferroelectric materials, Materials Science and Engineering: R: Reports. 89 (2015) 1–48. doi:10.1016/j.mser.2015.01.002.

[23] T.J.B. Holland, S.A.T. Redfern, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics, Mineral. Mag. 61 (1997) 65–77. doi:10.1180/minmag.1997.061.404.07.

[24] V.R. E., A. Mahajan, M.P.F. Graça, S.K. Mendiratta, J.M. Monteiro, M.A. Valente, Structure and ferroelectric studies of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ piezoelectric ceramics, Materials Research Bulletin. 48 (2013) 4395–4401. doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.108.

[25] B.J. Rodriguez, C. Callahan, S.V. Kalinin, R. Proksch, Dual-frequency resonance-tracking atomic force microscopy, Nanotechnology. 18 (2007) 475504. doi:10.1088/0957-4484/18/47/475504.

[26] D. Martin, J. Müller, T. Schenk, T.M. Arruda, A. Kumar, E. Strelcov, E. Yurchuk, S. Müller, D. Pohl, U. Schröder, S.V. Kalinin, T. Mikolajick, Ferroelectricity in Si-Doped HfO_2 Revealed: A Binary Lead-Free Ferroelectric, Advanced Materials. 26 (2014) 8198–8202. doi:10.1002/adma.201403115.

Chapitre 4 : Élaboration du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par l'utilisation du chauffage micro-ondes pour la calcination et/ou le frittage.

Table des matières

Chapitre 4 : Élaboration du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par l'utilisation du chauffage micro-ondes pour la calcination et/ou le frittage. 91

I. Introduction 95

II. Étude de l'influence du frittage micro-ondes sur les structures, microstructures et propriétés électriques du titanate de baryum dopé au calcium et zirconium. 95

1. Étude de l'influence du temps de frittage par micro-ondes sur la densité relative et le développement des microstructures. 95

2. Étude de la cristallinité du BCTZ fritté par micro-ondes. 98

3. Étude des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques à température ambiante 100

4. Détermination des températures de transition par la mesure en température des propriétés diélectriques 102

5. Étude des propriétés ferroélectriques et pyroélectriques en fonction de la température 105

a) Mesures pyroélectriques 105

b) Mesure des propriétés ferroélectriques 108

III. Emploi du chauffage par micro-ondes pour la calcination et le frittage du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium 111

1. Étude de la calcination réalisée par micro-ondes 111

a) Introduction 111

b) Mise en forme du mélange de précurseurs 111

c) Étude par diffraction des rayons X des pastilles calcinées par micro-ondes. 111

d) Évolution de la microstructure et de la densité 112

2. Etude du frittage par micro-ondes après calcination par micro-ondes 114

a) Cycle thermique 114

b) Étude du l'influence du frittage par micro-ondes sur la densité relative et le développement des microstructures 114

c) Étude de la cristallinité du BCTZ fritté par micro-ondes 115

d) Étude des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques 116

IV. Conclusion 120

Liste des figures

Figure IV-1 : Microsctructures des échantillons frittés par micro-ondes et de façon conventionnelle observées par microscopie électronique à balayage..... 97
Figure IV-2 : Diffraction des rayons X réalisée sur les échantillons frittés à 1400 °C par micro-ondes durant (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 25 min, (f) 30 min, (g) 40 min, (h) 50 min, (i) 60 min à 1400 °C de façon conventionnelle durant 3 h (j)..... 99
Figure IV-3 : Focus sur certains pics de diffractions. 100
Figure IV-4 : Constante piézoélectrique (effet inverse) mesurée à 30 °C en fonction du temps de palier de frittage par micro-ondes. La ligne discontinue rouge représente la valeur mesurée pour l'échantillon fritté de façon conventionnelle. 102
Figure IV-5 : (a) Evolution de la permittivité relative en fonction de la température pour les échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions, (b) zoom de la première anomalie électrique pour les échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions 104
Figure IV-6 : Evolution des pertes diélectriques mesurées à 1 kHz en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes. 105
Figure IV-7 : Evolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures de façon conventionnelle. 106
Figure IV-8 : Evolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 5 minutes par micro-ondes. 107
Figure IV-9 : Evolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes. 108
Figure IV-10 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champ réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures de façon conventionnelle. 109
Figure IV-11 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champs réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 5 minutes par micro-ondes. 110
Figure IV-12 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champs réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes. 110
Figure IV-13 : Diffractogrammes réalisés sur des pastilles de mélange de précurseurs ayant subi jusqu'à 3 calcinations successives. 112
Figure IV-14 : Microstructures observées par MEB des pastilles calcinées (a) une fois, (b) deux fois et (c) trois fois. 113
Figure IV-15 : Cycles thermiques réalisés par micro-ondes : une étape de déliantage, (a) une calcination suivie d'un frittage, (b) deux calcinations successives suivies d'un frittage, (c) trois calcinations successives suivies d'un frittage..... 114
Figure IV-16 : Micrographies MEB réalisées sur les échantillons (a) calciné 1 fois puis fritté ; (b) calciné 2 fois puis fritté ; (c) calciné 3 fois puis fritté. 115
Figure IV-17 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles ayant été calcinées sous différentes conditions et frittées par micro-ondes. 116
Figure IV-18 : Cycles d'hystérésis réalisés à 2 kV/cm pour des échantillons (a) calciné 1 fois et fritté, (b) calciné 2 fois et fritté et (c) calciné 3 fois et fritté par micro-ondes. 117
Figure IV-19 : Évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour des échantillons (a) calciné 1 fois et fritté, (b) calciné 2 fois et fritté et (c) calciné 3 fois et fritté par micro-ondes. 118

Listes des tableaux

Tableau IV-1 : Densité relative des échantillons frittés de façon conventionnelle et par micro-ondes. 95
Tableau IV-2 : Tailles de grains mesurées en surface des échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions et de façon conventionnelle. 98
Tableau IV-3 : Propriétés électriques du BCTZ fritté de façon conventionnel et par micro-ondes sous différentes conditions. 102
Tableau IV-4 : Température de Curie des échantillons obtenus par frittage par micro-ondes et conventionnel. ND : non déterminée à cause du bruit ; NO : non observée. 103
Tableau IV-5 : Densité relative des échantillons calcinés sous différentes conditions et frittés par micro-ondes. 114
Tableau IV-6 : Champs de polarisation et constante piézoélectrique pour les échantillons obtenus sous différentes conditions de calcination par micro-ondes. 117

I. Introduction

L'un des buts majeurs de nos recherches est d'augmenter la température de Curie du BCTZ, notamment par la modification de la composition. Cependant, ceci se fait au détriment des propriétés électriques. L'étude bibliographique (Chapitre 1) a permis de mettre en lumière l'effet bénéfique de l'utilisation des micro-ondes lors du frittage du titanate de baryum sur les propriétés électriques. Nous nous sommes donc intéressés à l'effet des traitements thermiques par micro-ondes.

Ce chapitre se concentre dans un premier temps sur l'étude de l'influence du frittage par micro-ondes sur les caractéristiques structurales et microstructurales, ainsi que sur les propriétés électriques, du matériau de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. La composition de référence est synthétisée par le protocole de synthèse établi dans le chapitre 3 et les résultats obtenus de manière conventionnelle sont comparés à ceux obtenus pour les échantillons frittés par micro-ondes. Ces derniers étant prometteurs, l'étude de l'influence de l'utilisation des micro-ondes comme technique de chauffage a été étendue à la calcination. La deuxième partie de ce chapitre se focalise donc sur l'étude de l'influence de l'utilisation des micro-ondes comme technique de chauffage à la fois pour la calcination et pour le frittage du BCTZ de référence sur les structures, microstructures et propriétés électriques de ce matériau.

II. Étude de l'influence du frittage micro-ondes sur les structures, microstructures et propriétés électriques du titanate de baryum dopé au calcium et zirconium.

L'étude est réalisée sur la composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. Les précurseurs sont pesés en proportions stœchiométriques. Ils sont mis en suspension dans l'éthanol absolu et broyés par attrition durant 4 heures. Après séchage de la barbotine, la poudre est calcinée à 1300 °C durant 2 heures et est broyée de nouveau durant 4 heures par attrition, conditions identiques au procédé optimisé dans le chapitre précédent.

1. Étude de l'influence du temps de frittage par micro-ondes sur la densité relative et le développement des microstructures.

La poudre calcinée et broyée est mise en forme par pressage uniaxial, puis isostatique. Une partie des pastilles crues sont frittés de manière conventionnelle durant 3 heures et les autres parties sont frittées par micro-ondes. La température de frittage choisie pour les deux méthodes est 1400 °C, température pour laquelle les meilleures propriétés électriques ont été obtenues par frittage conventionnel (Cf. Chapitre 3). Différents paliers de frittage micro-ondes allant de 5 minutes à 60 minutes sont étudiés. Une large gamme de paliers a été définie dans le but d'étudier l'influence du temps de frittage réalisé par micro-ondes sur l'état structural, les microstructures et les propriétés électriques obtenus.

Les conditions de frittage testées ainsi que les valeurs de densité relative sont présentées dans le Tableau IV-1.

Les échantillons présentent tous une densité relative située aux alentours de 94 %, et ceci quels que soient la méthode et le temps de frittage choisis.

Technique de frittage	Frittage conventionnel	Frittage micro-ondes à 1400 °C								
Temps	3 h	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Densité rel. (%)	95,1	93,4	93,3	94,6	94,1	94,8	94,7	94,8	94,7	95
Écart-type	0,4	1,3	0,6	0,9	0,6	0,4	0,8	0,8	0,4	0,6

Tableau IV-1 : Densité relative des échantillons frittés de façon conventionnelle et par micro-ondes.

La surface des pastilles est analysée par microscopie électronique à balayage. Les images des microstructures sont présentées sur la Figure IV-1.

L'ensemble des échantillons sont denses et ne présentent pas de croissance anormale des grains. Les échantillons frittés par micro-ondes présentent des microstructures plus fines par rapport à ceux frittés par voie conventionnelle. Une faible porosité localisée au point triple est observée dans les échantillons frittés de manière conventionnelle. Il semble également y avoir dans ces derniers de petites ségrégations situées aux joints de grain. Une cartographie EDS n'a pas permis d'identifier une quelconque différence de composition.

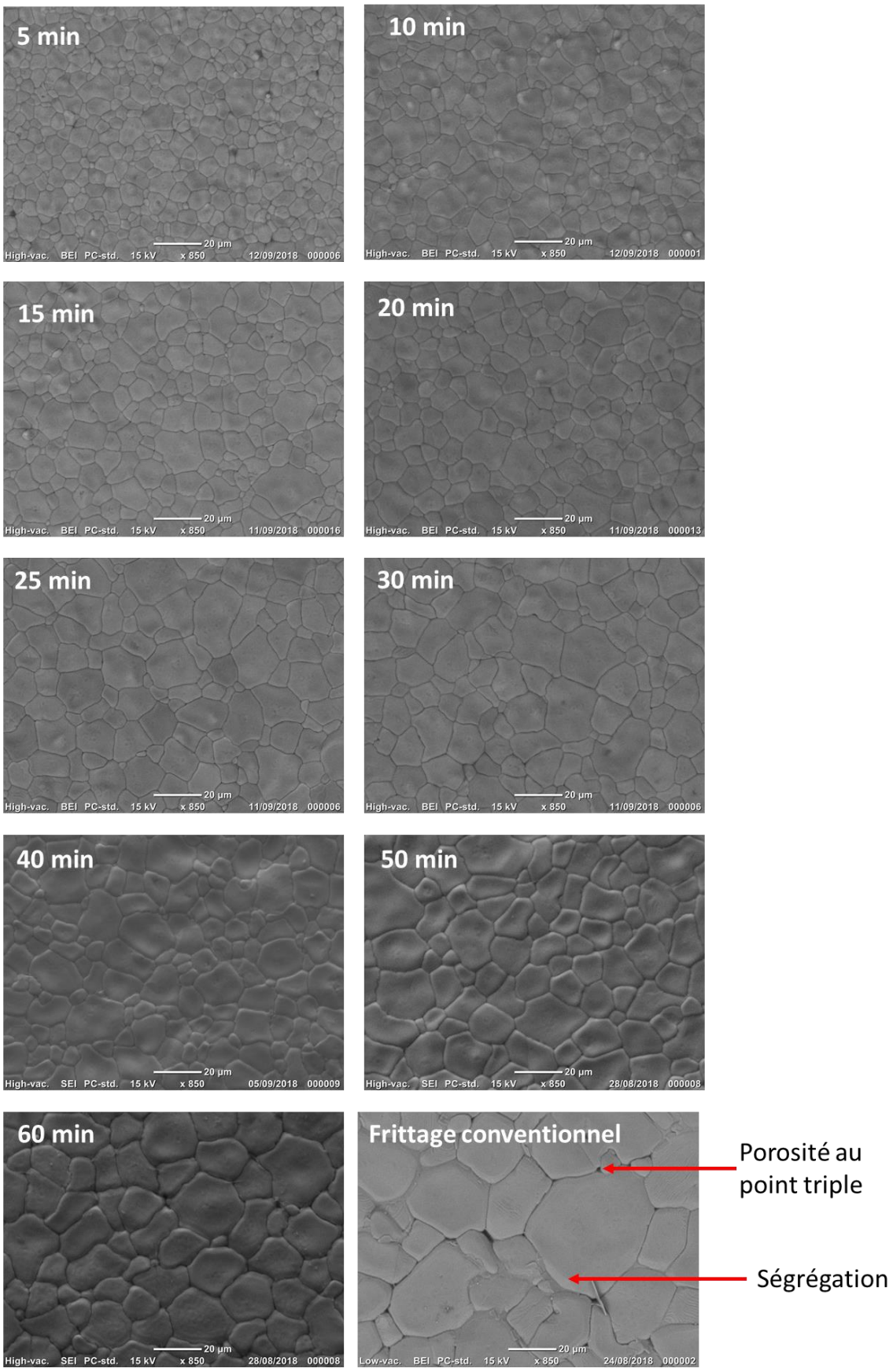


Figure IV-1 : Microsctructures des échantillons frittés par micro-ondes et de façon conventionnelle observées par microscopie électronique à balayage.

La taille des grains est calculée par la méthode des intercepts. Le résultat de cette étude réalisée sur tous les échantillons est présenté Tableau IV-2. Les pastilles frittées de manière conventionnelle présentent une taille de grain de 42,1 ± 14,2 µm. Comme mentionné précédemment, l'utilisation des micro-ondes permet l'obtention de microstructures plus fines. Pour un palier de frittage de 5 minutes, les grains mesurent 9,0 ± 0,9 µm et croissent jusqu'à atteindre une taille de 24,1 ± 4,8 µm pour le temps de frittage le plus long.

Technique de frittage	Frittage conventionnel	Frittage micro-ondes à 1400 °C								
Temps	3 h	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Taille de grain (µm)	42,1	9,0	11,3	12,2	14,9	16,1	17,3	18,4	22,6	24,1
Écart-type	14,2	0,9	1,3	1,8	2,3	2,4	3,0	3,0	4,4	4,8

Tableau IV-2 : Tailles de grains mesurées en surface des échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions et de façon conventionnelle.

Pour conclure d'un point de vue microscopique (densité, microstructure), le frittage par micro-ondes a permis d'obtenir des céramiques denses à microstructures homogènes et fines. Le frittage rapide joue sur les cinétiques de frittage et favorise de façon significative la densification par rapport à la croissance granulaire [1].

2. Étude de la cristallinité du BCTZ fritté par micro-ondes.

La diffraction des rayons X a été réalisée sur chacune des pastilles frittées par micro-ondes et de façon conventionnelle. Les diffractogrammes sont présentés sur la Figure IV-2. L'ensemble des échantillons présentent une structure pérovskite ABO_3 et aucune phase secondaire n'a été détectée.

Pour les échantillons frittés de façon conventionnelle, une étude complète des diffractogrammes a été présentée dans le Chapitre 3. Un mélange de structures cristallines, composé de la phase quadratique en proportion majoritaire et d'une ou plusieurs phases cristallines minoritaires non identifiées, a été observé.

Les intensités relatives ainsi que l'asymétrie de certains pics de diffraction sont modifiées par l'augmentation du temps de palier de frittage micro-ondes. Les pics concernés sont ceux situés à 21°, 45° et 75° (Figure IV-3), correspondant aux réflexions (100), (200)/(002) et (103/(301)/(310) respectivement. Un calcul du facteur de Lotgering selon la durée de frittage par micro-ondes n'a fait apparaître aucun signe d'une éventuelle orientation préférentielle qui pourrait expliquer ces variations d'intensité de pics. Le temps de frittage semble donc plutôt influencer la proportion des différentes structures cristallines. Vue l'impossibilité d'identifier clairement les phases et de les quantifier dans les échantillons obtenus par voie conventionnelle, malgré la grande quantité de caractérisations menées (Chapitre 3), aucune étude cristallographique plus poussée n'a été réalisée sur les échantillons frittés par micro-ondes.

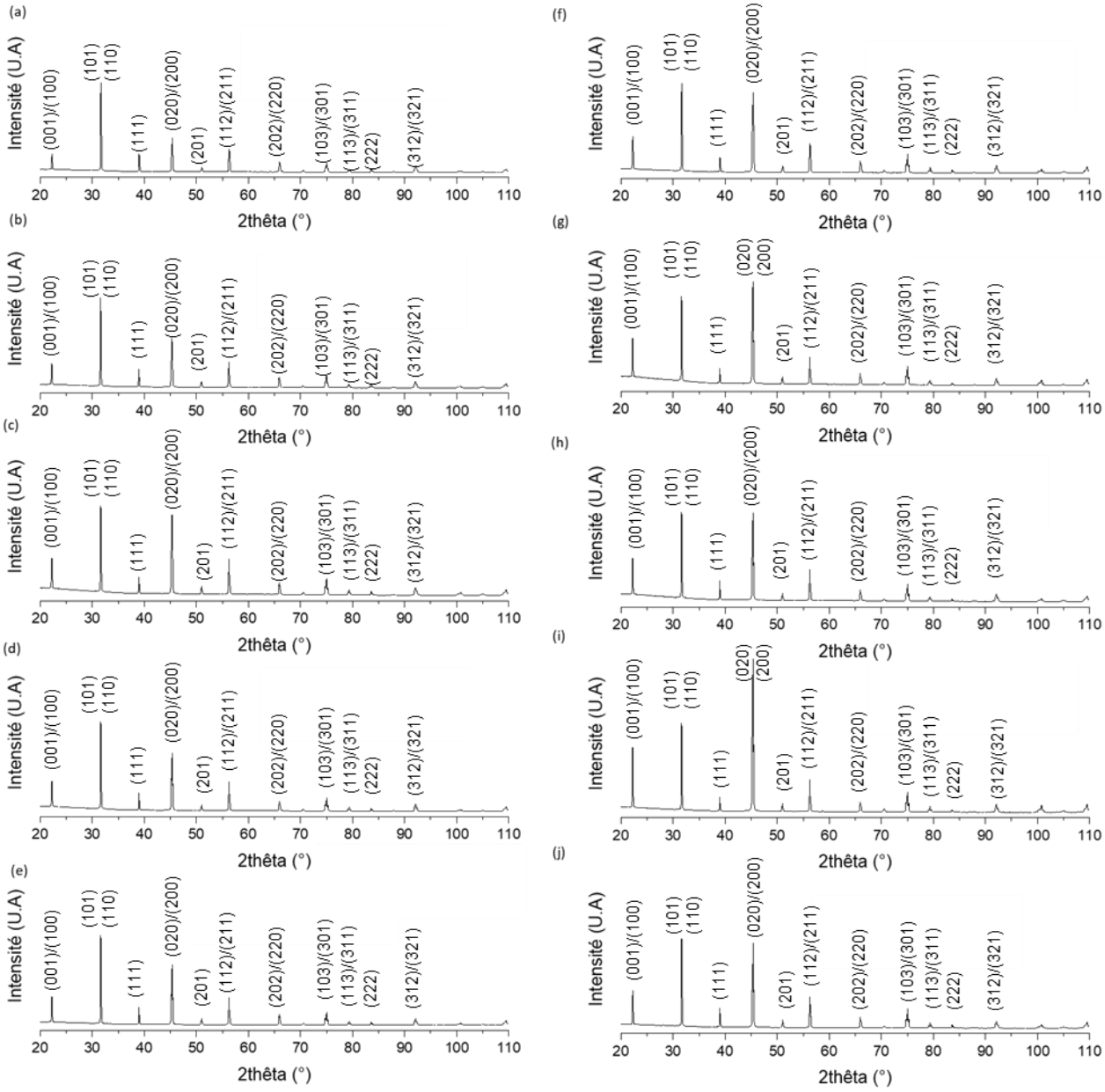


Figure IV-2 : Diffraction des rayons X réalisée sur les échantillons frittés à 1400 °C par micro-ondes durant (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min, (e) 25 min, (f) 30 min, (g) 40 min, (h) 50 min, (i) 60 min à 1400 °C de façon conventionnelle durant 3 h (j).

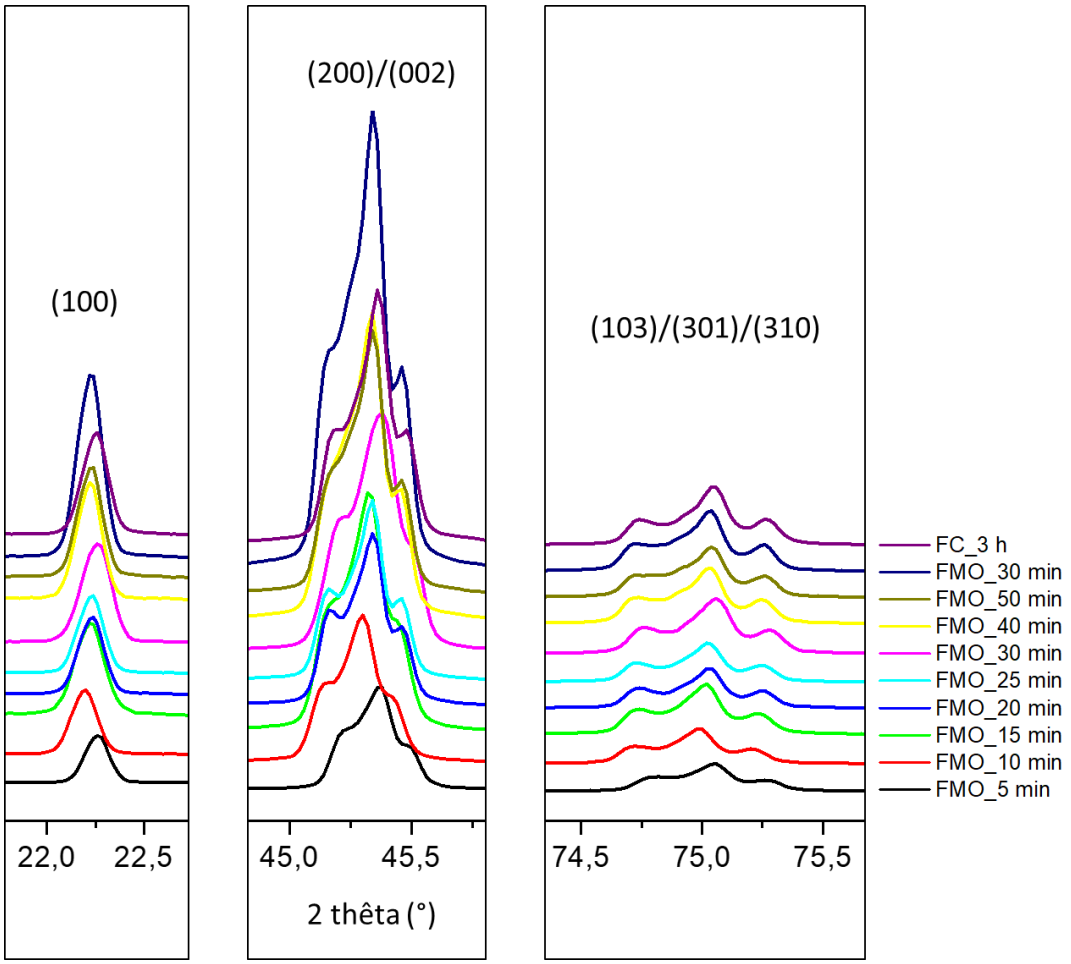


Figure IV-3 : Focus sur certains pics de diffractions.

3. Étude des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques à température ambiante

Les propriétés ferroélectriques ont été mesurées sur l'ensemble des échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-3. Les valeurs sont issues des cycles d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm. Le champ coercitif est très faible, en dessous de 2,4 kV/cm, ce qui nous permet de penser que les échantillons seront facilement polarisables. Avec l'augmentation du temps de palier lors du frittage par micro-ondes, les valeurs de la polarisation rémanente (P_r) augmentent de 4,8 µC/cm² pour un frittage par micro-ondes de 5 minutes à une valeur de 9,1 µC/cm² pour un palier de frittage de 60 minutes. Cette dernière valeur est équivalente à celle mesurée pour un échantillon fritté de façon conventionnelle. La même tendance est observée pour la polarisation saturante (P_s).

Ainsi, une augmentation du temps de palier de frittage micro-ondes conduit à une augmentation des polarisations rémanente et à saturation. Ces variations pourraient être dues en parties aux différences de densité, mais les pastilles sont toutes comparables en termes de densité relative entre 93,3 et 95,0 % d'après la pesée hydrostatique). Par ailleurs, la variation de la taille des grains pourrait expliquer les variations de polarisation, par un phénomène d'épinglage des parois de domaines, qui rendrait la structuration en domaines ferroélectriques plus difficile dans les céramiques aux microstructures les plus fines. Toutefois, même les céramiques les plus fines de cette étude présentent tout de même une taille de grains supérieure à 9 µm, taille largement suffisante pour ne pas avoir d'impact sur la structuration en domaine. Une troisième explication pourrait être liée à une homogénéisation de la composition lorsque la durée de frittage augmente (avec entre autres le phénomène de « nettoyage » du matériau lorsque les joints de grains se déplacent, ce qui aurait une

influence sur la structure cristalline des phases dans les céramiques [2]). Cette modification de la structure est d'ailleurs visible sur les diffractogrammes de rayons X, comme décrit précédemment.

Les échantillons obtenus par frittage conventionnel sont polarisés à 3kV/mm durant 30 minutes à température ambiante. La constante piézoélectrique, d_{33}, est mesurée 24 heures plus tard. Un d_{33} de 333 ± 3 pC/N a été mesurée. Cette valeur est légèrement inférieure à celle présentée dans le chapitre 3.

En ce qui concerne les pastilles frittées par micro-ondes, il n'a pas été possible de réaliser la polarisation à 3 kV/mm sans qu'un claquage électrique ne survienne. Une des hypothèses pourrait être la présence de contraintes internes trop importantes engendrées par le frittage rapide et ses vitesses de rampes de chauffage et de refroidissent en température très élevées. En effet, on pourrait parler de trempe thermique au refroidissement.

Un recuit à 1000 °C durant 1 heure est donc réalisé sur tous les échantillons frittés par micro-ondes afin de libérer les contraintes présentes dans ces échantillons. L'effet de ce recuit sur les microstructures et les structures cristallines a été investigué par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage ce qui a permis d'observer qu'elles n'ont pas été modifiées par cette nouvelle étape.

Après l'étape de recuit, tous les échantillons ont pu être polarisés à 3 kV/mm durant 30 minutes à température ambiante, hormis les échantillons frittés durant 30 minutes par micro-ondes. Étonnamment, ces échantillons frittés 30 minutes ont en effet tous claqués lors des essais de polarisation (et ce sont les seuls) avant d'atteindre cette valeur de champ électrique. Ils ne sont donc pas polarisés dans les mêmes conditions que les autres échantillons, et certaines propriétés mesurées sur ces échantillons frittés 30 minutes sont à considérer avec précaution. Les valeurs de la constante piézoélectrique sont reportées dans le Tableau IV-3. Pour des temps de palier de frittage par micro-ondes très courts, 5 minutes par exemple, il est possible de mesurer un d_{33} de 235 ± 7 pC/N, valeur plus que correcte au vu du temps du frittage. En augmentant le temps du palier de frittage, les valeurs des constantes piézoélectriques augmentent jusqu'à atteindre une valeur de 339 ± 20 pC/N pour un temps de palier de 60 minutes. Ces valeurs sont sensiblement identiques à celles obtenues grâce à un frittage conventionnel (333 ± 3 pC/N). Sun *et al.* ont synthétisé un BCTZ de composition similaire ($Ba_{0,82}Ca_{0,18}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$) par voie solide et fritté les échantillons par micro-ondes [3]. Une constante piézoélectrique d_{33} de 327 p/CN a été mesurée à 55 °C pour des céramiques calcinées à 1200 °C et frittées à 1320 °C. Leurs conditions d'élaboration et de mesure étant différentes de celles de l'étude présente, il est toutefois difficile de comparer ces valeurs.

Il est probable que les écart-types importants des valeurs de d_{33} soient liés à la qualité du contrôle manuel des rampes de chauffage et de refroidissement ainsi que de la température de palier. Lors des temps de palier de frittage importants, il est en effet compliqué de maintenir une température constante. Cette dernière peut s'éloigner de ka température de consigne de +/- 10 °C pendant quelques secondes à quelques minutes. Il est donc possible que pour des échantillons censés avoir été frittés dans des conditions identiques, il y ait de petites différences de propriétés physico-chimiques dans la céramique, ce qui entrainerait des écarts au niveau du d_{33} pour des pastilles frittées durant un temps identique.

Les mesures des propriétés diélectriques à température ambiante sont réalisées sur les échantillons polarisés. En ce qui concerne la permittivité relative mesurée à 25 °C et à 1 kHz, elle diminue avec l'augmentation du temps du palier de frittage pour le micro-ondes, pour atteindre avec un palier de frittage de 60 minutes une valeur (2554) assez proche de celle obtenue par frittage conventionnel (2623). Pour l'ensemble des échantillons, les pertes diélectriques mesurées à 25 °C et à 1 kHz n'excèdent pas les 3,5 %. La variation des conditions de frittage n'influence pas cette propriété de façon significative. Le facteur de couplage électromécanique est également mesuré pour les échantillons issus des deux techniques de frittage. Concernant le frittage par micro-ondes, pour les pastilles frittées durant 5 minutes, un k_p de 30 % est mesuré. Lorsque le temps de palier augmente, le k_p augmente lui aussi jusqu'à atteindre une valeur de 48 %. Ce dernier résultat est identique à celui observé pour les pastilles frittées de manière conventionnelle.

Technique de frittage	Frittage conventionnel	Frittage micro-ondes 1400 °C								
Temps	3 H	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
d_{33} (pC/N)	333 ± 3	235 ± 7	270 ± 24	292 ± 8	294 ± 34	309 ± 3	247 ± 11	316 ± 22	342 ± 19	339 ± 20
d_{33}^* (pm/V)	622	590	630	679	671	666	682	699	708	656
Ec (kV/cm)	2,4	1,9	2	1,9	1,8	1,9	1,7	1,8	1,8	1,8
Pr (µC/cm²)	9	4,8	5,8	6,4	6,5	7,4	7,7	8,2	8,2	9,1
Ps (µC/cm²)	16,6	15,5	16,3	16,2	16,7	16,9	17,3	17,2	17,1	17,6
k_p (%)	48	30	33	40	43	42	30	43	46	48
ε_r	2623	2962	2958	2921	2941	2805	2701	2778	2795	2554
tan(δ) (%)	2,8	2	1,7	2,3	3,5	1,6	2,1	1,8	1,5	1,8

Tableau IV-3 : Propriétés électriques du BCTZ fritté de façon conventionnel et par micro-ondes sous différentes conditions.

Sur la Figure IV-4 sont représentés les coefficients piézoélectriques en effet inverse d_{33}^* des échantillons frittés par micro-ondes. Sachant que la tension maximale applicable lors de ces mesures est de 4 kV et que l'épaisseur des échantillons est aux alentours de 2 mm, il a été décidé de réaliser les mesures avec un champ de 1 kV/mm dans le but de pouvoir comparer les résultats. Les valeurs présentées sont des valeurs moyennes obtenues à partir de 5 cycles d'hystérésis de déformation en fonction du champ. La constante piézoélectrique inverse augmente fortement avec la durée de frittage pour les échantillons ayant subi un palier de frittage compris entre 5 et 15 minutes. Au-delà de 15 minutes de palier, elle augmente en moindre mesure jusqu'à 708 pm/V pour un palier de frittage de 50 minutes. Finalement, elle diminue un peu jusqu'à 656 pm/V pour un palier de frittage de 60 minutes. Concernant les échantillons frittés de façon conventionnelle, le d_{33}^* moyen est de 622 pm/V, similaire à ceux mesuré pour les échantillons frittés durant 10 minutes.

Le frittage par micro-ondes permet donc d'améliorer les propriétés piézoélectriques en effet inverse. Il est probable que la morphologie ainsi que la taille des domaines ferroélectriques soient impactés par l'utilisation de cette technique de frittage. L'imagerie de ces domaines ferroélectriques devraient amener des réponses.

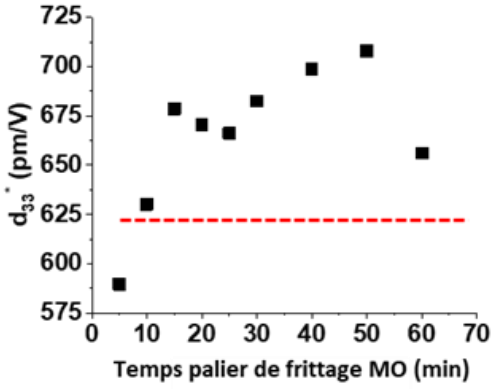


Figure IV-4 : Constante piézoélectrique (effet inverse) mesurée à 30 °C en fonction du temps de palier de frittage par micro-ondes. La ligne discontinue rouge représente la valeur mesurée pour l'échantillon fritté de façon conventionnelle.

4. Détermination des températures de transition par la mesure en température des propriétés diélectriques

Sur la Figure IV-5 est représentée l'évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour les échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions. Ces courbes ont été réalisées à 1 kHz. Il est possible d'observer deux anomalies électriques pour l'ensemble des échantillons. La première anomalie se déroule aux alentours de 38 °C et correspond à une transition de type ferro-ferro. Pour les échantillons qui ont été frittés durant 5 et 10 minutes, cette anomalie semble plus diffuse (voir Figure IV-5 (b)). En augmentant le temps des paliers de frittage, cette anomalie électrique est mieux définie.

Pour ce qui est de la seconde anomalie électrique, correspondant à la transition de phase ferro-para et donc la température de Curie, la position du pic ne semble pas être affectée par la méthode de frittage utilisée, ni par le temps de frittage par micro-ondes (Tableau IV-4). En revanche, la hauteur du pic représentant cette transition augmente. De plus, il est possible d'observer un affinement de ce pic avec l'augmentation du temps de palier.

	Technique de frittage	Frittage conventionnel	Frittage micro-ondes 1400 °C								
	Temps	3 H	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	40 min	50 min	60 min
A partir de la permittivité relative	T° ferro-ferro (1)	40	41	40	40	38	40	39	40	41	40
	T° Curie (°C)	82	79	79	79	78	80	80	80	81	81
A partir des pertes diélectriques	T° ferro-ferro (1)	35	ND	ND	36	ND	36	35	35	38	37
	T° ferro-ferro (2)	45	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	47	48
	T° Curie (°C)	78	72	73	75	73	75	75	75	78	77

Tableau IV-4 : Température de Curie des échantillons obtenus par frittage par micro-ondes et conventionnel. ND : non déterminée à cause du bruit ; NO : non observée.

La totalité des échantillons ne présente pas de caractère relaxeur puisque qu'en augmentant la fréquence, la température correspondant au maximum de la permittivité n'est pas modifiée.

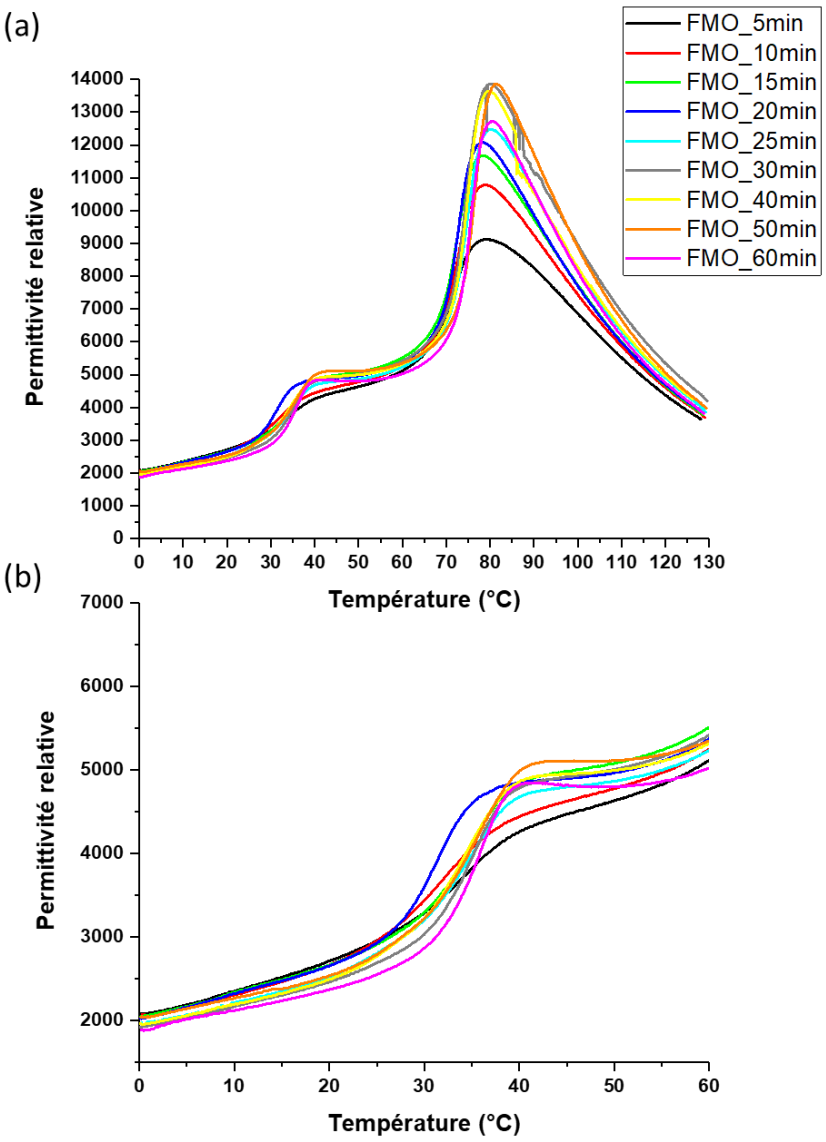


Figure IV-5 : (a) Évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour les échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions, (b) zoom de la première anomalie électrique pour les échantillons frittés par micro-ondes sous différentes conditions

En étudiant la courbe des pertes diélectriques en fonction de la température pour l'échantillon fritté par micro-ondes pendant 60 minutes (Figure IV-6), il est possible d'observer différentes anomalies électriques. Celles représentées par une flèche rouge correspondent aux transitions de type ferro-ferro (1) et ferro-para mises en évidence sur les courbes de la permittivité relative (Figure IV-5) en fonction de la température. L'anomalie électrique symbolisée par la flèche verte sur la Figure IV-6 n'est en revanche pas visible sur la courbe de la permittivité. Les pertes diélectriques sont en effet plus sensibles à certaines transitions que la permittivité relative [4]. Ces résultats indiquent la présence d'un composé polyphasé dont certaines phases subissent une transition cristallographique à des températures autres que celles observées classiquement (38 °C). Ce phénomène est visualisé en moindre mesure pour l'échantillon fritté de façon conventionnelle et celui fritté par micro-ondes durant 50 minutes. Les courbes des pertes diélectriques en fonction de la température pour ces échantillons sont présentées en annexe (Annexe 4).

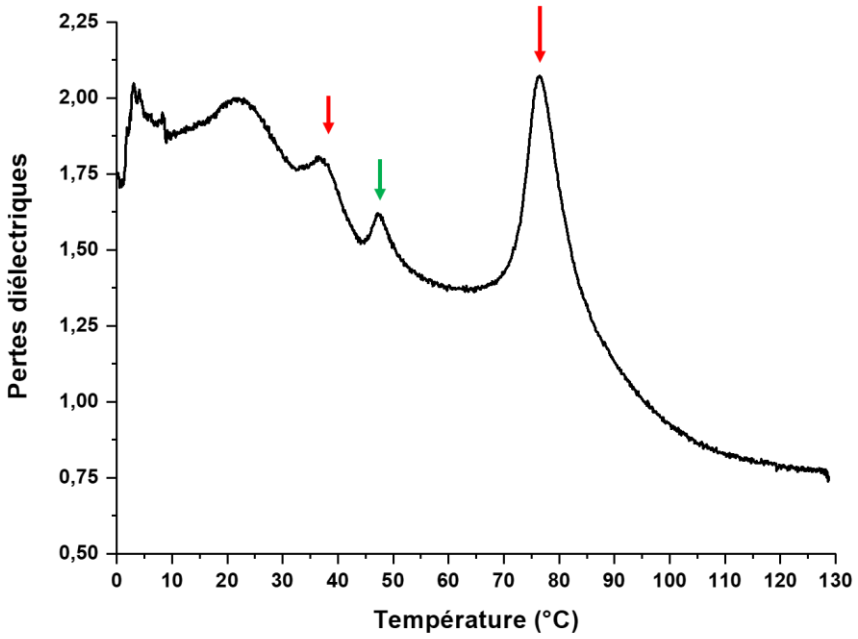


Figure IV-6 : Évolution des pertes diélectriques mesurées à 1 kHz en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes.

5. Étude des propriétés ferroélectriques et pyroélectriques en fonction de la température

Les propriétés électriques (ferroélectriques et pyroélectriques) ont été mesurées en fonction de la température à l'IRCER de Limoges.

Le but de cette étude est de :

- vérifier les températures des différentes transitions par d'autres méthodes
- confirmer le caractère diffus de la transition ferro-ferro pour les échantillons frittés entre 5 et 10 minutes par micro-ondes
- étudier le comportement électrique des pastilles frittées par micro-ondes à des températures plus proches de leur température d'utilisation supposée.

Les résultats obtenus pour les pastilles frittées par micro-ondes sont comparés à ceux obtenus pour les pastilles obtenues par voie conventionnelle.

a) Mesures pyroélectriques

Le comportement pyroélectrique est étudié pour les échantillons polarisés afin d'essayer de confirmer les positions des différentes transitions cristallographiques. Il s'agit de mesurer le courant généré par l'échantillon suite à une variation de température. La gamme de température étudiée va de 30 °C à 150 °C avec une vitesse de chauffage fixée dans un premier temps à 25 °C/min. Comme expliqué précédemment pour la mesure du d_{33}^*, les échantillons sont polarisés avec un champ de 1 kV/mm.

Concernant l'échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures de façon conventionnelle, 2 pics de courant sont observés (Figure IV-7). Le premier intervient à 45 °C, correspondant à la transition ferro-ferro observée à 38 °C sur la courbe de la permittivité relative en fonction de la température (Figure IV-5). Le second pic (95 °C) est

associé à la transition ferro-para du matériau (82 °C d'après les mesures de permittivité). Les décalages en température sont dus à la vitesse de montée en température élevée nécessaire à la mesure.

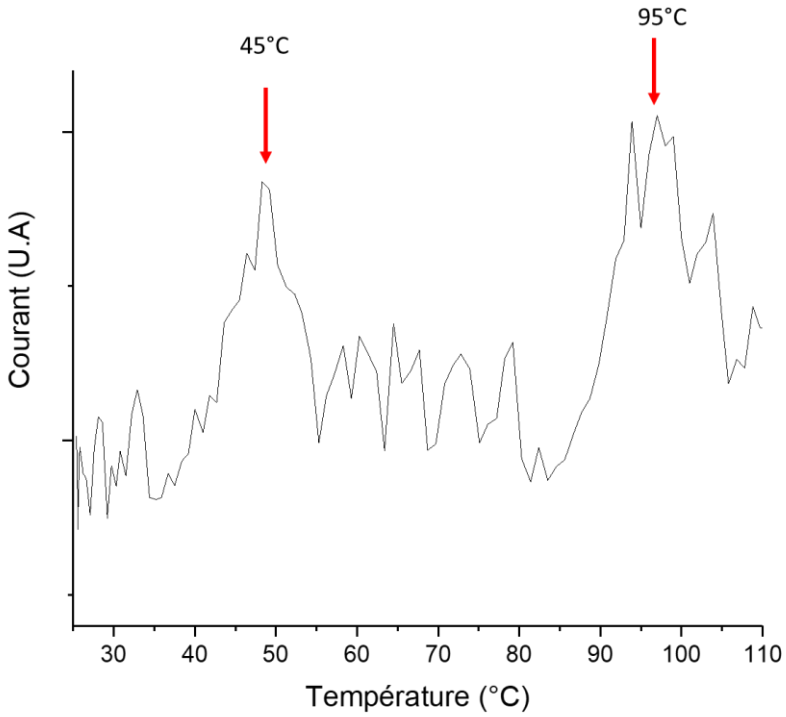


Figure IV-7 : Évolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures de façon conventionnelle.

Afin d'améliorer le signal pyroélectrique, la vitesse de chauffage a été augmentée jusqu'à 40 °C/min. Seuls les résultats des échantillons frittés à 5 minutes et 60 minutes par micro-ondes sont présentés dans la suite.

Concernant l'échantillon fritté durant 5 minutes par micro-ondes, 2 signaux sont observés (Figure IV-8). Le premier signal est visualisé aux alentours des 40 °C et peut être corrélé à la transition ferro-ferro. Cette dernière n'est pas aussi marquée que celle observée pour l'échantillon fritté de façon conventionnelle. Le deuxième signal s'étend sur une gamme de température allant de 55 °C à 80 °C. Ce dernier est associé à la transition de type ferro-para. Ces résultats peuvent être corrélés à ceux observés sur les courbes de permittivité relative en fonction de la température. En effet sur la Figure IV-5, la transition ferro-ferro est moins marquée pour cet échantillon (ainsi que pour celui fritté durant 10 minutes) que pour les autres. De plus, le pic de Curie est assez large et peu intense. Ces résultats permettent de mettre en évidence des transitions diffuses, probablement dues à une hétérogénéité chimique et/ou cristallographique à l'échelle locale de l'échantillon provoquée par des temps de frittage très courts.

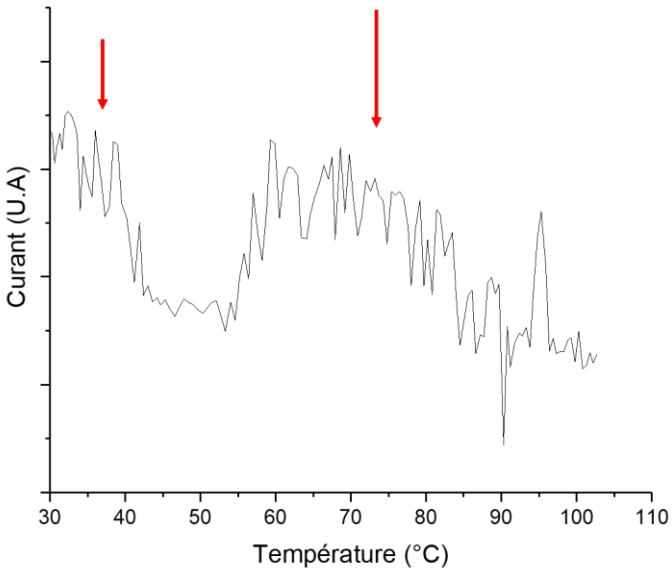


Figure IV-8 : Évolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 5 minutes par micro-ondes.

La mesure pyroélectrique est aussi réalisée sur l'échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes (Figure IV-9). Comme pour l'échantillon fritté de façon conventionnelle, deux pics de courant sont observés. Le premier se situe à 45 °C et le second à 90 °C. Ces températures correspondent respectivement à la transition ferro-ferro et à la température de Curie du matériau. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la courbe de la permittivité relative en fonction de la température (Figure IV-5). Aucun caractère diffus au niveau des transitions n'a été observé.

Cependant, il est possible d'observer un petit pic se situant à 65 °C environ. Cette anomalie électrique supplémentaire peut être associée à celle observée aux environs de 50 °C sur la courbe des pertes diélectriques en fonction de la température (Figure IV-6).

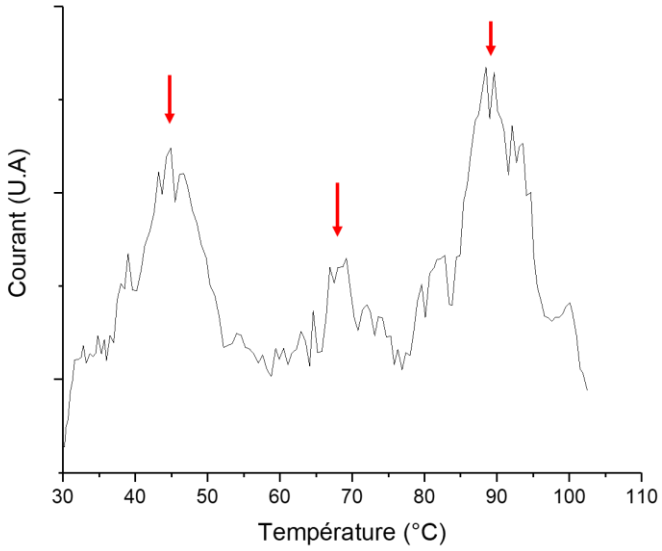


Figure IV-9 : Évolution du courant créé par effet pyroélectrique en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes.

b) *Mesure des propriétés ferroélectriques*

Sur la Figure IV-10 sont représentés les cycles de déformation et de la polarisation en fonction du champ réalisés à 3 températures différentes (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour l'échantillon obtenu par frittage conventionnel. Ces cycles sont réalisés à 1 kV/mm. A 30 °C et 60 °C, la forme des cycles d'hystérésis de la polarisation ainsi que de la déformation en fonction du champ est caractéristique d'un matériau ferroélectrique et piézoélectrique [5]. Ces résultats confirment bien que les anomalies électriques visualisées aux alentours de 35 °C par différentes techniques (permittivité relative, pertes diélectriques, champ coercitif en fonction de la température) sont provoqués par la transformation cristallographique du mélange cristallin ferroélectrique en un potentiel autre mélange cristallin qui est toujours ferroélectrique. De plus, l'augmentation de la température de 30 °C à 60 °C entraîne une diminution de l'amplitude des cycles d'hystérésis, qui pourrait en partie être due à une dégradation des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques lors de cette transition ferro-ferro.

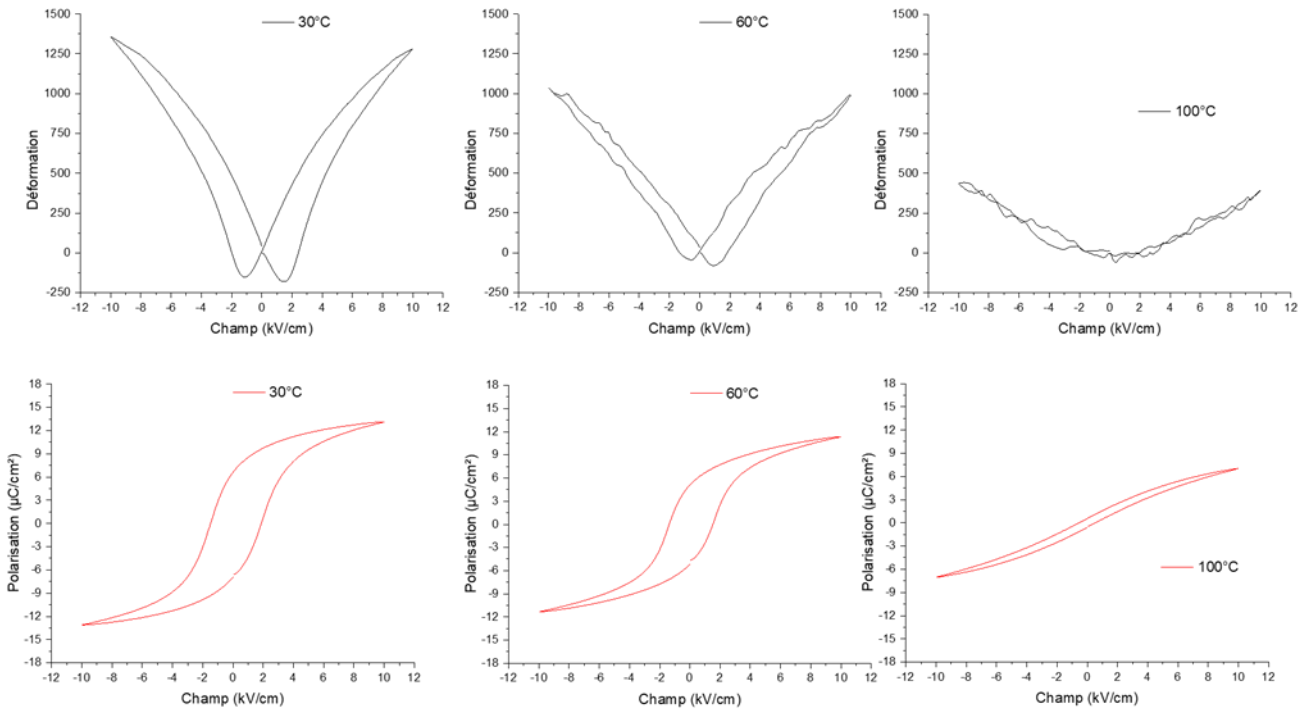


Figure IV-10 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champ réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures de façon conventionnelle.

Le cycle de déformation en fonction du champ à 100 °C est caractéristique d'un matériau présentant un caractère électrostrictif. Le cycle d'hystérésis de la polarisation présente de faibles amplitudes et ouverture ce qui est la signature d'un matériau paraélectrique. Ces résultats mettent en évidence la transition de type ferro-para se situant aux alentours des 80 °C (transition visualisée par les anomalies électriques observées sur les mesures des propriétés diélectriques en température). Les cycles d'hystérésis de la déformation et de la polarisation réalisés à 30 °C, 60 °C et 100 °C sont similaires pour les échantillons frittés par micro-ondes durant 5 minutes et 60 minutes. Ces cycles sont présentés ci-après (Figure IV-11 et Figure IV-12 respectivement).

Il est cependant important de noter ici une faible amplitude des cycles (de déformation et de polarisation) pour l'échantillon fritté par micro-ondes durant 5 minutes. L'amplitude de ces cycles est augmentée par l'augmentation du palier de frittage par micro-ondes. Comme observé précédemment (Tableau IV-3), le caractère ferroélectrique (et piézoélectrique) augmente bien avec la durée de frittage.

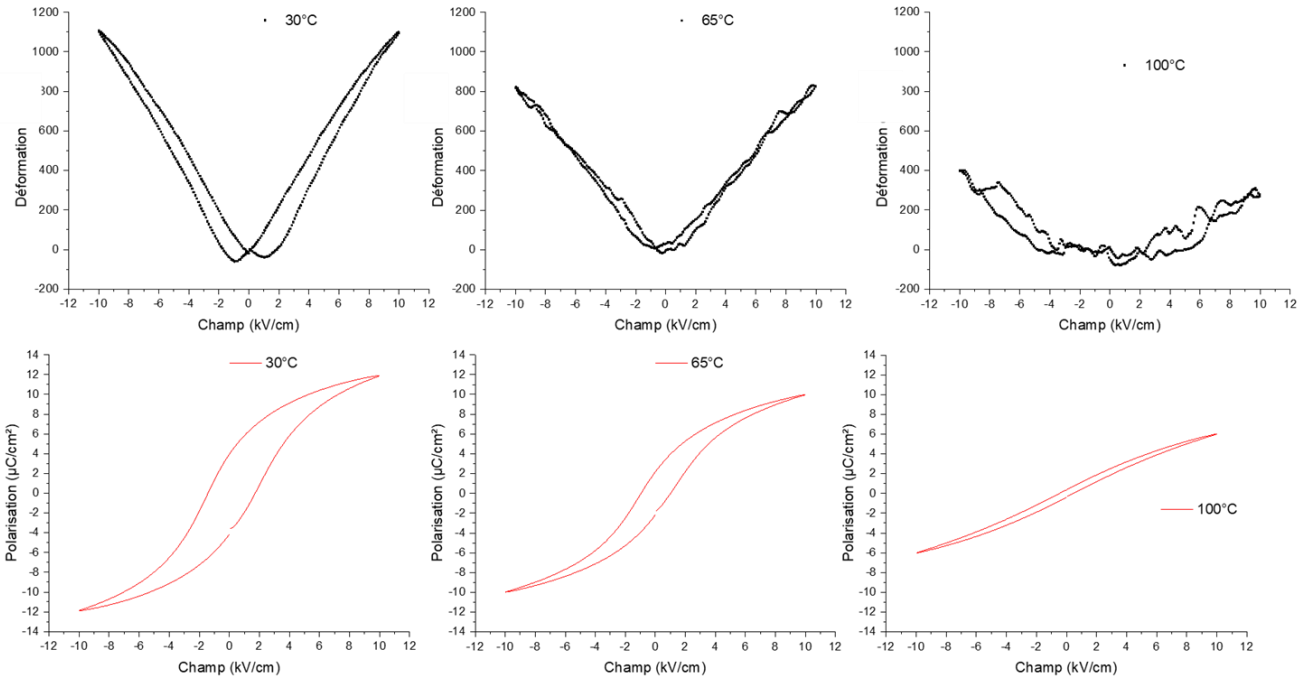


Figure IV-11 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champs réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 5 minutes par micro-ondes.

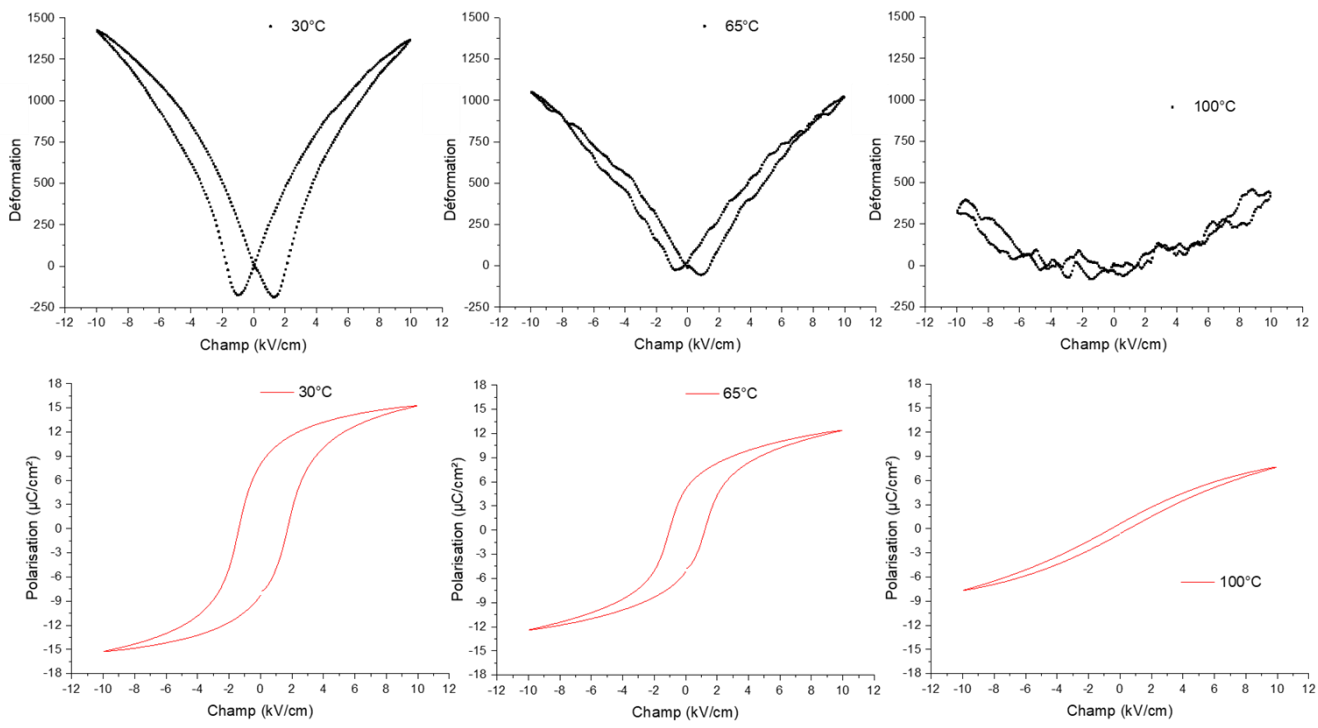


Figure IV-12 : Cycles de déformation et de polarisation rémanente en fonction du champs réalisés à 3 températures (30 °C, 60 °C et 100 °C) pour un échantillon fritté à 1400 °C durant 60 minutes par micro-ondes.

III. Emploi du chauffage par micro-ondes pour la calcination et le frittage du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium

1. Étude de la calcination réalisée par micro-ondes

a) Introduction

Il a été vu précédemment que l'utilisation des micro-ondes pour le frittage des céramiques BCTZ permet l'obtention de matériaux denses avec des propriétés électriques similaires (voire supérieures) à ceux obtenus par voir classique et ceci de façon plus économique en termes d'énergie et de temps. Dans cette partie, nous avons cherché à investiguer le procédé de calcination par chauffage micro-ondes afin d'amplifier cet avantage en termes de gain de temps et d'énergie consommée.

A notre connaissance, aucune étude portant sur l'influence de la calcination et du frittage par micro-ondes sur les propriétés électriques du BCTZ n'a été publiée. Il nous est donc impossible de comparer nos résultats avec la littérature.

b) Mise en forme du mélange de précurseurs

La méthode de calcination s'est inspirée des travaux de Riquet *et al.* concernant la synthèse par micro-ondes de matériaux à haute permittivité relative [6].

Comme pour les synthèses décrites auparavant, la composition étudiée est $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. Les précurseurs sont pesés en proportions stœchiométriques et broyés durant 4 heures selon les conditions habituelles.

Des pastilles du mélange de précurseurs sont alors réalisées. Il est en effet nécessaire de mettre en forme les poudres sous forme de pastilles pour pouvoir effectuer la calcination par micro-ondes. Le pressage est donc employé ici avant la calcination, alors que lors des précédentes synthèses, la poudre était mise en forme par pressage après la calcination. La poudre étant très fine après le broyage par attrition, le protocole de pressage uniaxial n'est plus adapté. Il est nécessaire d'ajouter de l'acétate de polyvinyle (PVA) en tant que liant et la pression exercée est fixée à 1,5 tonnes (contre 2 tonnes précédemment). En sortie de pressage, les pastilles crues présentent des fissures en surface. Ces dernières sont éliminées grâce au pressage isostatique à froid réalisé dans les conditions habituelles.

Il est espéré que la calcination, par ses retraits volumiques et ses dégagements gazeux, ne modifie pas de façon délétère l'état de compaction de la pastille calcinée qui devra ensuite se réarranger et se densifier lors de l'étape de frittage.

c) Étude par diffraction des rayons X des pastilles calcinées par micro-ondes.

Un palier de déliantage est réalisé à 400 °C durant environ 2 minutes afin d'éliminer le PVA. Afin d'éviter la présence de points chauds au sein de l'échantillon lors de la calcination, ce qui entraînerait la présence de phases secondaires, des calcinations successives avec des temps très courts sont réalisées [6]. Dans notre étude, le temps des calcinations est fixé à 5 minutes, la température à 1200 °C et le nombre de calcination est compris entre 1 et 3. Les diffractogrammes réalisés sur les pastilles calcinées sont représentés sur la Figure IV-13.

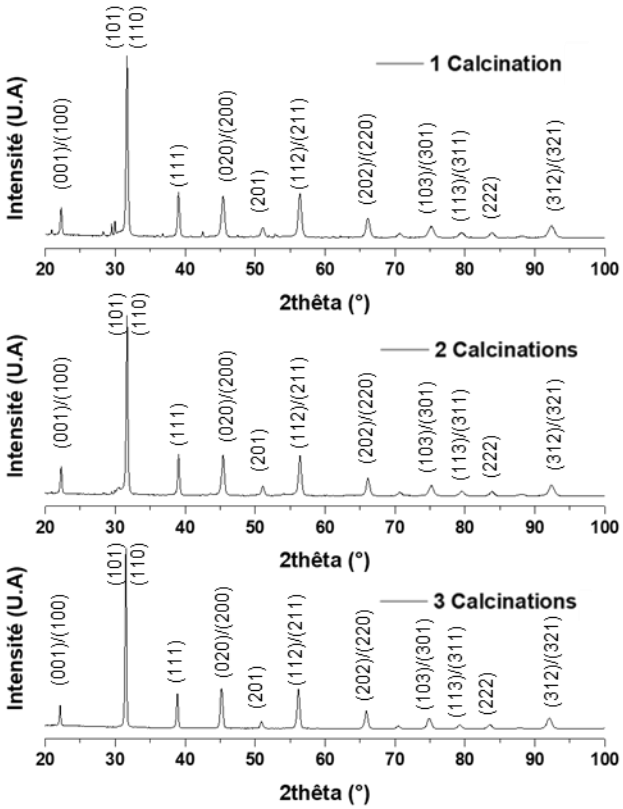


Figure IV-13 : Diffractogrammes réalisés sur des pastilles de mélange de précurseurs ayant subi jusqu'à 3 calcinations successives.

Lorsque les pastilles subissent une seule calcination à 1200 °C durant 5 minutes, une pérovskite de type ABO_3 est obtenue avec la présence de phases secondaires, probablement des précurseurs qui n'ont pas eu le temps de réagir. En augmentant le nombre de calcinations, l'intensité des pics représentatifs des phases secondaires diminuent jusqu'à disparaître lorsque 3 calcinations sont réalisées de façon successive.

d) Évolution de la microstructure et de la densité

La surface des pastilles calcinées sous différentes conditions a été observée par MEB (Figure IV-14).

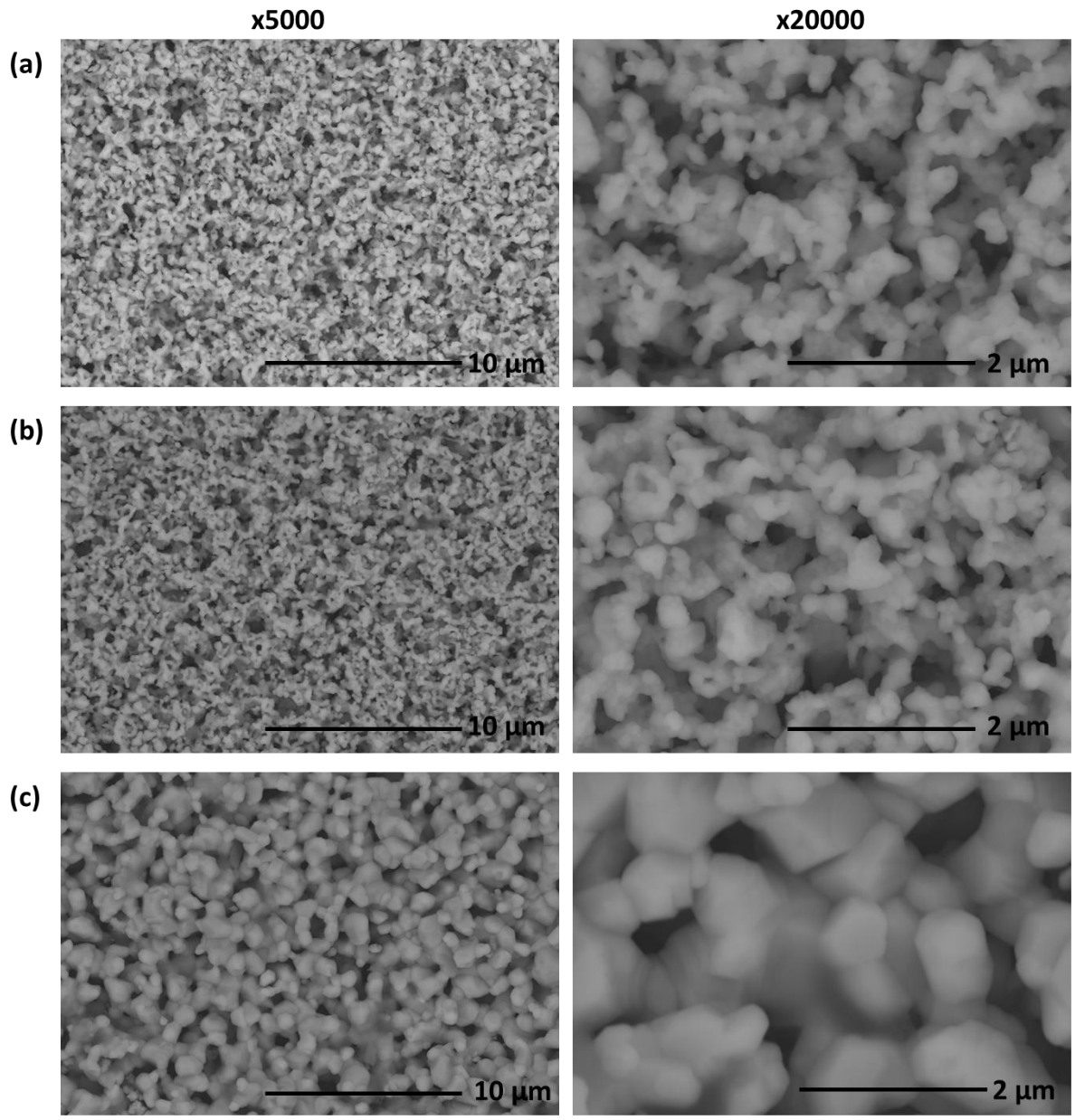


Figure IV-14 : Microstructures observées par MEB des pastilles calcinées (a) une fois, (b) deux fois et (c) trois fois.

Après une calcination micro-ondes de 5 minutes, il est possible d'observer un début de cohésion par la création de ponts entre les grains. La microstructure est fine (0,1 – 0,5 µm). Remarquons que les poudres calcinées de façon conventionnelle présentent une granulométrie voisine du micron. Une seule calcination par micro-ondes permet donc la transformation quasi-complète des précurseurs en phase pérovskite tout en conservant des grains de petites tailles. Après 2 traitements de calcination, la microstructure est très proche de celle après un traitement. En revanche, l'emploi d'une 3ème calcination s'accompagne d'un grossissement granulaire important, avec des tailles de grains de l'ordre du micron. Dans tous les cas, l'empilement granulaire est homogène et un début de cohésion entre les grains est visible.

Par ce procédé, il est donc possible d'obtenir un BCTZ assez compact, cohésif et avec des petits grains, mais avec une porosité importante présentant une taille similaire à la taille des grains. L'étape de frittage risque de ne pas être suffisante pour combler la porosité générée par la ou les calcinations successives.

2. Étude du frittage par micro-ondes après calcination par micro-ondes

a) Cycle thermique

Il est possible d'obtenir un BCTZ sans phase secondaire avec des temps de calcination très courts grâce aux micro-ondes. Afin de réduire la porosité présente dans les échantillons, une étape de densification est réalisée par micro-ondes. Les échantillons sont frittés à 1350 °C durant 20 minutes. Les cycles thermiques sont présentés sur la Figure IV-15. Pour ces essais, l'étape de densification est simplement ajoutée à l'étape de calcination qui peut être simple, double ou triple, en laissant l'échantillon dans le four. Il s'agit donc d'un procédé couplé de synthèse/frittage.

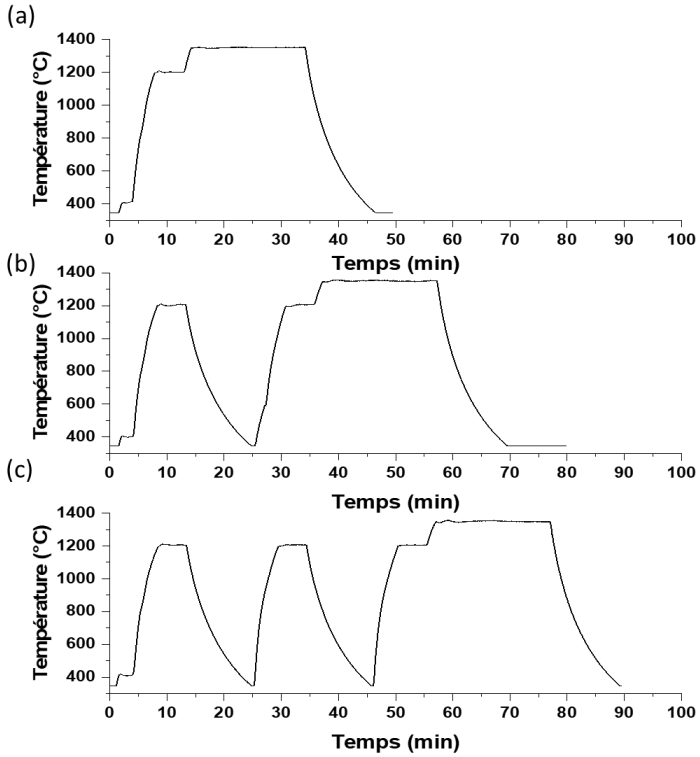


Figure IV-15 : Cycles thermiques réalisés par micro-ondes : une étape de déliantage, (a) une calcination suivie d'un frittage, (b) deux calcinations successives suivies d'un frittage, (c) trois calcinations successives suivies d'un frittage.

b) Étude du l'influence du frittage par micro-ondes sur la densité relative et le développement des microstructures

Après frittage, les densités relatives sont déterminées par pesée hydrostatique. Les valeurs sont présentées dans le Tableau IV-5. Pour rappel, la valeur de la densité théorique du $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ prise pour les calculs est de 5,68 g/cm^3. Les densités relatives sont de l'ordre de 86-87 % pour l'ensemble des échantillons.

Échantillons	Densité relative
1 calcination et frittage à 1350 °C/20 min	86,6 ± 2,6 %
2 calcinations et frittage à 1350 °C/20 min	85,6 ± 4,2 %
3 calcinations et frittage à 1350 °C/20 min	86,7 ± 2,0 %

Tableau IV-5 : Densité relative des échantillons calcinés sous différentes conditions et frittés par micro-ondes.

Des images obtenues par MEB des surfaces des échantillons sont présentées sur la Figure IV-16. L'étape de frittage a permis à l'ensemble des échantillons de densifier, de diminuer la porosité et de faire croître les grains. Ces derniers présentent un facettage qui semble être de plus en plus marqué en fonction de l'augmentation du nombre de calcinations.

La densification n'est cependant pas totale. La porosité initiale semble trop importante pour pouvoir être éliminée facilement même avec un temps de frittage par micro-ondes de 20 minutes. Les microstructures semblent cohérentes avec les densités mesurées, c'est-à-dire des densités relatives comprises entre 85 et 90 %. Nous sommes au seuil de percolation et il est probable que ces échantillons seront difficiles à polariser sans création d'arc électrique.

Lorsque les pastilles de BCTZ sont obtenues en utilisant la méthode conventionnelle pour la calcination et que le frittage est réalisé par la méthode conventionnelle et/ou micro-ondes, les échantillons présentent une teinte marron. En revanche, quand le BCTZ est calciné et fritté par micro-ondes, les pastilles ne présentent pas de coloration.

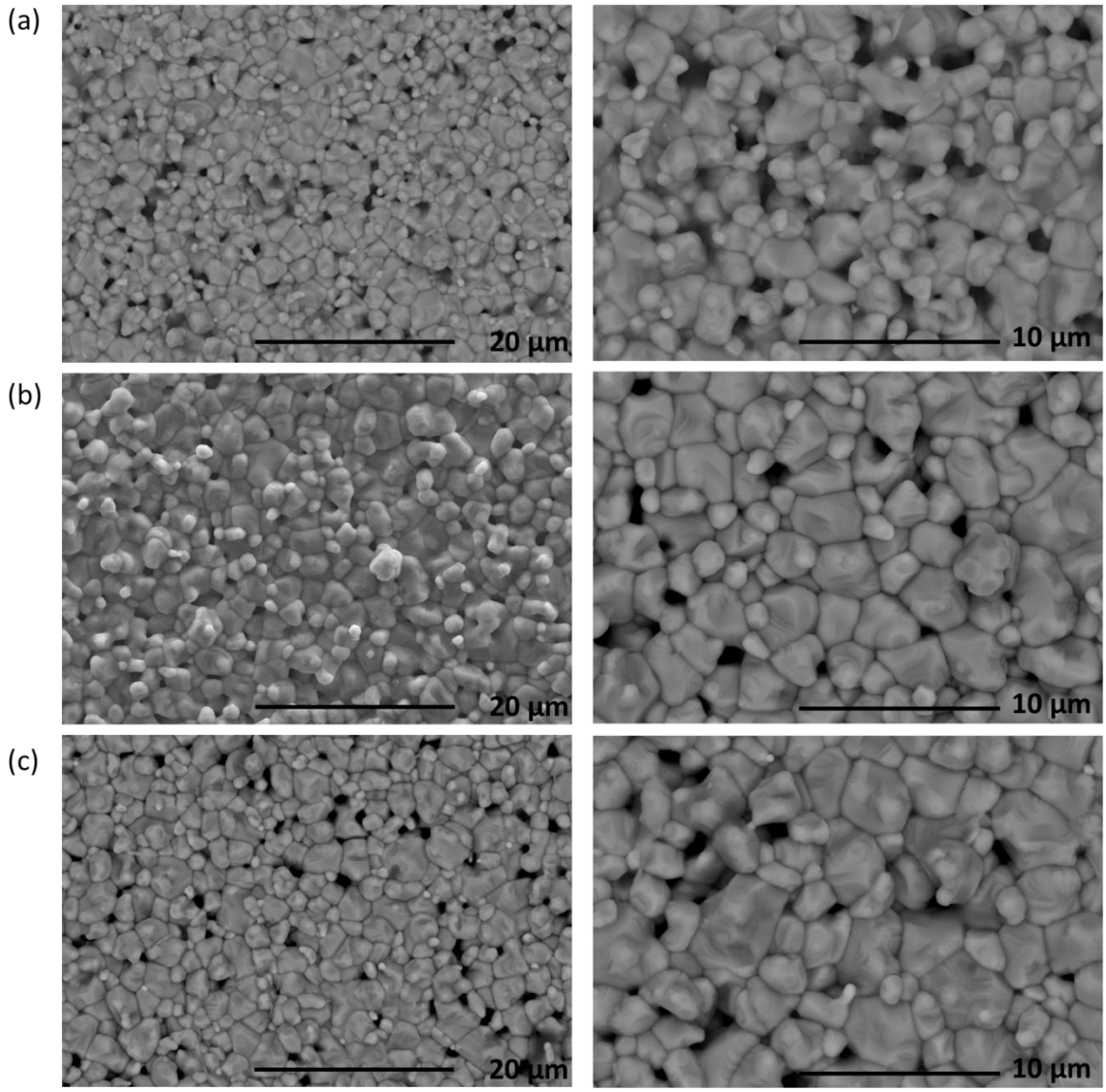


Figure IV-16 : Micrographies MEB réalisées sur les échantillons (a) calciné 1 fois puis fritté ; (b) calciné 2 fois puis fritté ; (c) calciné 3 fois puis fritté.

c) *Étude de la cristallinité du BCTZ fritté par micro-ondes*

Une caractérisation par diffraction des rayons X est réalisée sur la gamme d'échantillons (Figure IV-17). L'étape de frittage permet l'élimination de phases secondaires observées lorsque les pastilles composées du mélange de précurseurs ont été calcinées une et deux fois par micro-ondes. Il est possible d'observer un affinement des pics de diffraction pour l'échantillon ayant subi 3 calcinations successives et un frittage. Les différentes conditions de calcination ainsi que l'étape de frittage ont permis d'obtenir un titanate de baryum dopé au calcium et au

zirconium sans autre pérovskite détectable avec des temps très courts, soit 90 minutes pour les conditions de calcination les plus longues. Rappelons ici que le temps des processus de calcination et de frittage par voie conventionnelle excède la dizaine d'heure. De plus, le fait de réaliser la calcination et le frittage aux micro-ondes permet d'éliminer une étape au niveau du protocole de synthèse, ce qui limite les pollutions potentielles et permet de consommer moins d'énergie et de gagner du temps, facteur non négligeable dans le monde industriel.

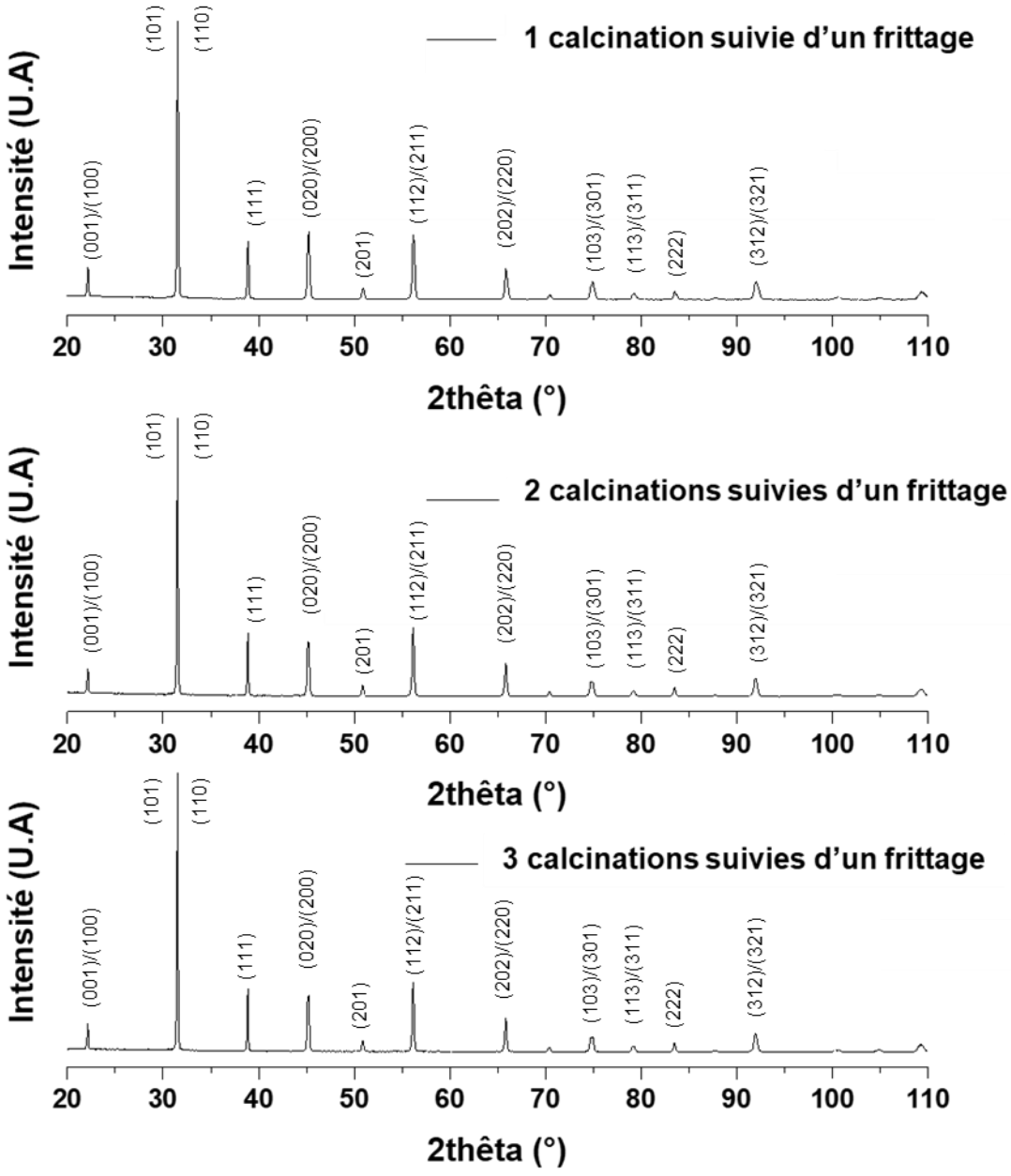


Figure IV-17 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles ayant été calcinées sous différentes conditions et frittées par micro-ondes.

d) Étude des propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques

Les propriétés électriques ont été mesurées sur l'ensemble des échantillons. Les cycles d'hystérésis permettant d'étudier les propriétés ferroélectriques sont présentés sur la Figure IV-18. Pour l'ensemble des échantillons, les cycles sont larges et ne présentent pas de saturation. Le champ coercitif est bien au-delà des valeurs mesurées pour des échantillons obtenus par voie conventionnelle et pour ceux obtenus par voie hybride (calcination conventionnelle et frittage par micro-ondes). En ce qui concerne les valeurs de la polarisation saturante des

différents échantillons, il est difficile de donner une valeur exacte puisque aucun palier de saturation n'est présent sur les cycles d'hystérésis. La polarisation rémanente peut varier entre 5 et 20 µC/cm² pour les échantillons obtenus avec des conditions différentes. Rappelons ici qu'une polarisation rémanente de 6,46 µC/cm² a été mesurée pour un échantillon calciné et fritté de façon conventionnelle [7].

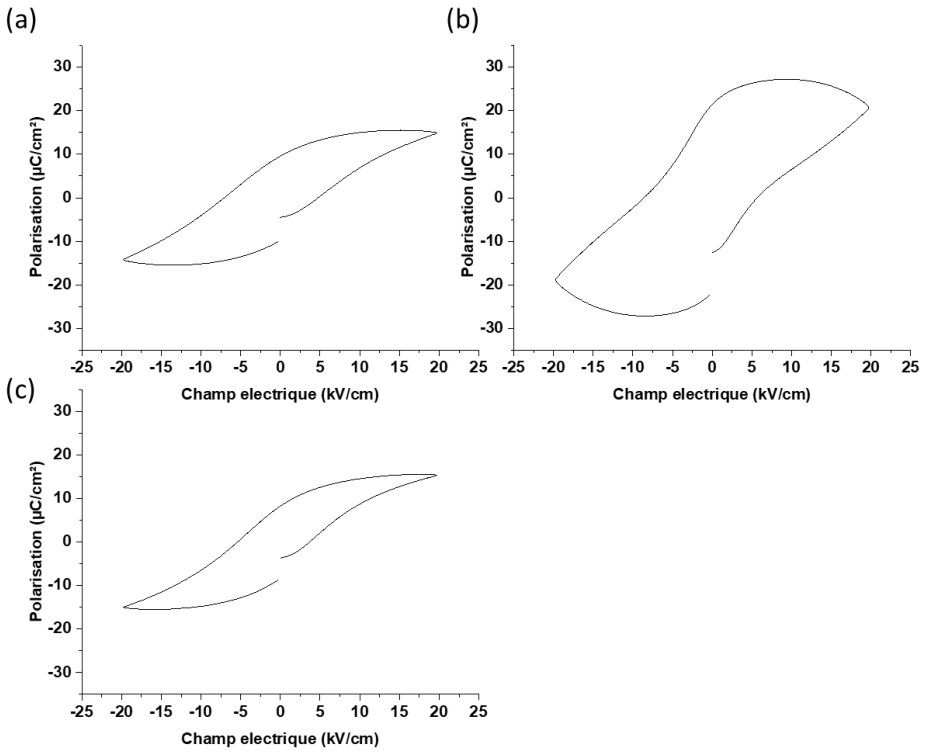


Figure IV-18 : Cycles d'hystérésis réalisés à 2 kV/cm pour des échantillons (a) calciné 1 fois et fritté, (b) calciné 2 fois et fritté et (c) calciné 3 fois et fritté par micro-ondes.

Aucun échantillon n'a pu être polarisée à 3 kV/mm, champ utilisé pour polariser les échantillons obtenus par voie classique et par voie hybride. Les échantillons ont été polarisés durant 30 minutes, à température ambiante et à différents champs répertoriés dans le Tableau IV-6. Pour chaque condition, deux échantillons ont été caractérisés. Le champ appliqué n'excède les 2,8 kV/cm. Des fuites de courant sont à l'origine de la forme élargie et ouverte des cycles d'hystérésis.

Échantillon	Champ de polarisation (kV/cm)	d_{33} (pC/N)
1 Calcination + frittage n°1	2,1	45
1 Calcination + frittage n°2	1,9	55
2 Calcinations + frittage n°1	1,9	43
2 Calcinations + frittage n°2	2,5	60
3 Calcinations + frittage n°1	2,7	58
3 Calcinations + frittage n°2	2,8	43

Tableau IV-6 : Champs de polarisation et constante piézoélectrique pour les échantillons obtenus sous différentes conditions de calcination par micro-ondes.

Il est probable que la porosité résiduelle soit à l'origine de ces effets ferroélectriques. À la limite de la percolation, des courants de fuite apparaissent pour des champs appliqués assez faibles. La polarisation de la matrice BCTZ est donc partielle ce qui conduit à des caractéristiques piézoélectriques dégradées. Ces dernières, mesurées 24 heures après polarisation et présentées dans le Tableau IV-6 : les valeurs de d_{33} varient aux alentours de 50

pC/N. Ces courants de fuite sont aussi à l'origine de la forme élargie et ouverte des cycles d'hystérésis. À ce stade, il est impossible de dégager une tendance concernant l'influence du nombre de calcinations et de la porosité sur les propriétés piézoélectriques du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium obtenu par une synthèse 100 % micro-ondes.

Les propriétés diélectriques ont été mesurées sur les échantillons issues du micro-ondes. Les mesures de la permittivité relatives et des pertes diélectriques sont réalisées à 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz afin de vérifier le caractère relaxeur ou non des échantillons. Les courbes représentant la permittivité relative en fonction de la température réalisées à 1 kHz sont présentées en Figure IV-19. Pour l'ensemble des échantillons, deux anomalies électriques sont visibles. La première est peu marquée et se situe aux alentours de 40 °C et la deuxième, représentant le passage du matériau ferroélectrique en matériau paraélectrique, se situe aux environs de 90 °C. De plus, cette seconde anomalie est sous la forme d'un pic très large comparé à celui observé pour des échantillons obtenus par voie classique et par voie hybride. Le maximum de permittivité au niveau du pic de Curie est aux alentours de 4500 pour tous les échantillons obtenus par micro-ondes. Les transitions, plus diffuses, traduisent l'hétérogénéité de la solution solide BCTZ.

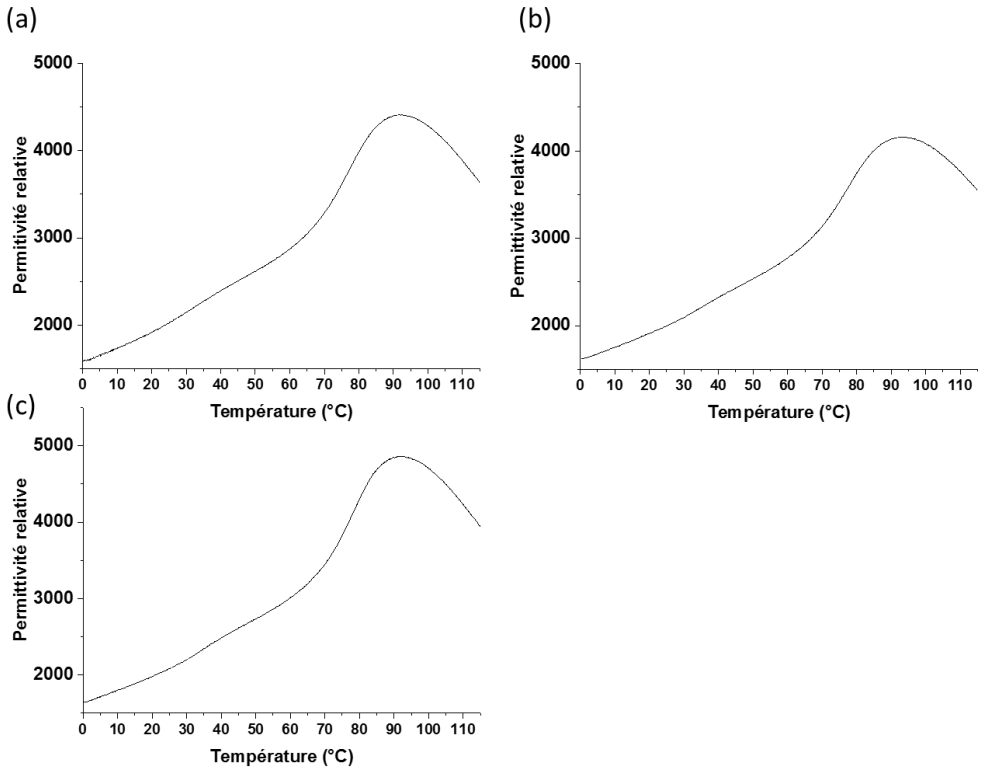


Figure IV-19 : Évolution de la permittivité relative en fonction de la température pour des échantillons (a) calciné 1 fois et fritté, (b) calciné 2 fois et fritté et (c) calciné 3 fois et fritté par micro-ondes (fréquence de mesure : 1 kHz).

Il a été montré la possibilité d'obtenir des échantillons en un temps très faible grâce à l'utilisation des micro-ondes pour la calcination et le frittage. Cependant, la porosité importante présente dans les échantillons obtenus sous différentes conditions de calcination entraîne des fuites de courant, ce qui rend difficile la polarisation et génère des propriétés piézoélectriques peu intenses.

Il faut donc réduire cette porosité afin de pouvoir mesurer les propriétés électriques des céramiques polarisées avec un champ optimal. Il est possible d'envisager une étape intermédiaire entre la calcination et le frittage. Cela peut être une étape de pressage (isostatique à froid à 2500 bar durant 10 minutes) réalisée sur les pastilles calcinées ou un broyage suivi d'un pressage avant l'étape de frittage. Notons tout de même que l'ajout de cette

étape intermédiaire fait perdre l'intérêt d'un procédé de synthèse en une seule étape. Cependant, le temps d'élaboration reste tout de même réduit par rapport aux méthodes conventionnelle et hybride.

D'autres essais de frittage micro-ondes à plus hautes températures devraient aussi pouvoir diminuer la porosité, accroître la taille des grains des pastilles calcinées. Ces pastilles pourraient être aussi frittées de manière conventionnelle afin de visualiser l'influence de la technique de calcination sur les propriétés électriques. Pour ce faire, des pastilles de mélange de précurseurs pourront être calcinées à 1200 °C durant 2 heures et frittées dans un four conventionnel à 1350 °C voire 1400 °C durant 3 heures.

IV. Conclusion

Cette étude s'est focalisée sur le frittage par micro-ondes du composé $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. Le frittage par micro-ondes étant un frittage rapide, cette méthode de chauffage permet de réduire de manière drastique le temps de ce traitement thermique. La température de frittage choisie pour cette étude est de 1400°C, température pour laquelle le meilleur des propriétés électriques est mesuré. Cette température a été maintenue entre 5 minutes et 60 minutes.

Par comparaison aux échantillons obtenus par frittage classique, les échantillons frittés par micro-ondes présentent des microstructures plus fines, la taille des grains étant comprise entre 9 µm et 27 µm pour le frittage micro-ondes contre 42 µm pour le frittage conventionnel.

Rappelons qu'un mélange de structure cristalline a été mis en évidence pour les échantillons frittés de façon conventionnelle à 1400 °C durant 3 heures. L'augmentation du palier de frittage micro-ondes a probablement modifié les proportions des différentes structures cristallines, ce qui s'est traduit par une variation des intensités et des asymétries des pics de diffractions à température ambiante.

L'augmentation du temps du palier de frittage permet d'augmenter les valeurs des constantes piézoélectriques (d_{33} et d_{33}^*) et des polarisations saturante et rémanente mais n'a pas impacté les valeurs du champ coercitif, ni la température de Curie. Pour les temps de frittage micro-ondes les plus longs (à partir de 40 minutes), des constantes piézoélectriques d_{33} aux alentours de 335 pC/N ont été mesurées. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées pour les échantillons frittés de façon conventionnelle (333 ± 3 µm). Concernant la constante piézoélectrique en effet inverse d_{33}^*, le maximum a été obtenu pour les échantillons frittés durant 50 minutes. Les valeurs atteignent 708 pm/V avec ces conditions, à comparer avec les 622 pm/V mesurés pour les pastilles obtenues par frittage conventionnel. Le frittage micro-onde a donc permis d'augmenter certaines caractéristiques électriques.

Comme pour les échantillons préparés par la voie conventionnelle, la mesure de la permittivité relative en température a permis de mettre en évidence la présence de 2 anomalies électriques, la première à 40 °C et la seconde à 80 °C environ. Pour des faibles temps de frittages (5 et 10 minutes), ces transitions se font de manière diffuse. Ceci se traduit par des pics élargis, et de faible intensité. L'augmentation du temps de frittage micro-ondes permet d'éliminer le caractère diffus de ces transitions.

Au vu des résultats encourageants obtenus avec le frittage micro-ondes, il a été décidé de réaliser la synthèse du BCTZ, calcination et frittage compris en utilisant les micro-ondes comme seule technique de chauffage. Le mélange de précurseur est broyé dans les conditions habituelles, mais par la suite, le protocole diffère de la voie solide. La poudre est mise en forme par pressage uniaxial et isostatique avant calcination. Les pastilles sont ensuite calcinées dans un four micro-ondes à 1200 °C. Des calcinations successives avec des temps courts, 5 minutes, doivent être réalisées afin d'éviter la formation de phases secondaires durant le traitement thermique. Le nombre de calcinations testé a été compris entre 1 et 3. Avec 1 et 2 calcinations successives, l'ensemble des précurseurs n'a pas eu le temps de réagir. Avec 3 calcinations successives, aucune phase secondaire n'a été détectée. Une grande porosité a été observée pour les pastilles calcinées selon différentes conditions. La température de frittage a été fixée à 1350 °C et a été maintenue durant 20 minutes. Pour l'ensemble des échantillons frittés, aucune phase secondaire n'a été détectée par diffraction des rayons X. L'étape de frittage n'a cependant pas permis de combler la porosité induite par la calcination. Des densités relatives de l'ordre de 85-90% ont été mesurées sur tous les échantillons. Cette porosité entraîne des fuites de courant lors de la polarisation. Il en résulte des cycles d'hystérésis élargis et des constantes piézoélectriques d_{33} de l'ordre de 50 pC/N, donc bien plus faibles que pour les autres procédés d'élaboration.

La porosité devra donc être diminuée pour pouvoir polariser les échantillons de façon optimale. Par exemple, une étape intermédiaire de pressage pourra être réalisée après la calcination (soit entre les deux traitements thermiques). Il pourra aussi être envisagé de broyer les pastilles calcinées, puis de les remettre en forme et de les fritter par micro-ondes. Quoi qu'il en soit ce travail constitue la première étude mettant en évidence la

possibilité de réaliser une pérovskite BCTZ piézoélectrique par l'utilisation d'un chauffage micro-ondes comme seule technique de chauffe pour la calcination et le frittage.

Références bibliographiques

[1] D.K. Agrawal, Microwave processing of ceramics, Current Opinion in Solid State and Materials Science. 3 (1998) 480–485. doi:10.1016/S1359-0286(98)80011-9.

[2] GerMan/Messing, Sintering Technology, CRC Press, 1996.

[3] Z. Sun, Y. Pu, Z. Dong, Y. Hu, P. Wang, X. Liu, Z. Wang, Impact of fast microwave sintering on the grain growth, dielectric relaxation and piezoelectric properties on $Ba_{0.18}Ca_{0.02}Ti_{0.09}Zr_{0.10}O_3$ lead-free ceramics prepared by different methods, Materials Science and Engineering: B. 185 (2014) 114–122. doi:10.1016/j.mseb.2014.02.016.

[4] G. Liu, S. Zhang, W. Jiang, W. Cao, Losses in ferroelectric materials, Materials Science and Engineering: R: Reports. 89 (2015) 1–48. doi:10.1016/j.mser.2015.01.002.

[5] W. Bai, D. Chen, J. Zhang, J. Zhong, M. Ding, B. Shen, J. Zhai, Z. Ji, Phase transition behavior and enhanced electromechanical properties in $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_xTi_{1-x})O_3$ lead-free piezoceramics, Ceramics International. 42 (2016) 3598–3608. doi:10.1016/j.ceramint.2015.11.023.

[6] G. Riquet, S. Marinel, Y. Breard, C. Harnois, A. Pautrat, Direct and hybrid microwave solid state synthesis of $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic: Microstructures and dielectric properties, Ceramics International. 44 (2018) 15228–15235. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.164.

[7] G. Martínez-Ayuso, M.I. Friswell, H. Haddad Khodaparast, J.I. Roscow, C.R. Bowen, Electric field distribution in porous piezoelectric materials during polarization, Acta Materialia. 173 (2019) 332–341. doi:10.1016/j.actamat.2019.04.021.

Chapitre 5 : Étude de la variation de la composition du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium

Table des matières

Chapitre 5 : Étude de la variation de la composition du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium 123

I. Introduction 127

II. Synthèse de la composition de référence (protocole modifié) 127

III. Synthèse des poudres céramiques 130

IV. Caractérisation des céramiques frittées 136

1. Étude des densités et microstructures 136

2. Étude de la diffraction des Rayons X 139

a) Effet de la variation du ratio Ba/Ca sur le développement des structures cristallines du BCTZ ... 139

b) Effet de la variation du ratio Ti/Zr sur le développement des structures cristallines du BCTZ 140

3. Étude des propriétés électriques 142

a) Propriétés ferroélectriques 142

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés ferroélectriques du BCTZ 142

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés ferroélectriques du BCTZ 144

b) Propriétés piézoélectriques 145

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés piézoélectriques du BCTZ 145

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés diélectriques du BCTZ 145

c) Propriétés diélectriques 146

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés diélectriques du BCTZ 146

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés diélectriques du BCTZ 148

V. Conclusion 151

Table des figures

Figure V-1 : Imagerie MEB (a) du mélange de précurseurs broyé durant 4 heures, (b) de la poudre calcinée à 1200 °C durant 2 heures et (c) de la poudre calcinée et broyée durant 4 heures. 128
Figure V-2 : Diffractogrammes réalisés sur (a) la poudre calcinée à 1200 °C durant 2 heures et (b) la pastille frittée à 1350 °C durant 3 heures. 129
Figure V-3 : Microstructure en surface du BCTZ de référence calciné à 1200 °C pendant 2 heures et fritté à 1350 °C durant 3 heures observée par MEB. 129
Figure V-4 : Morphologie des grains observée par MEB des mélanges de précurseurs pour les différentes compositions. Les images encadrées en rouge représentent le mélange de précurseurs de la composition de référence. 131
Figure V-5 : Morphologie des grains observée par MEB des poudres calcinées de différentes compositions. Les images encadrées en rouge représentent la poudre calcinée de la composition de référence. 132
Figure V-6 : Morphologie des grains observée par MEB des poudres calcinées de différentes compositions broyées par attrition. Les images encadrées en rouge représentent la poudre calcinée broyée de la composition de référence. 134
Figure V-7 : Diffractogrammes réalisés sur les poudres calcinées de différentes compositions broyées par attrition. Les images encadrées en rouge représentent le diffractogramme de la composition de référence. . 135
Figure V-8 : Microstructure en surfaces pour les échantillons de différentes compositions frittés à 1350 °C durant 3 heures, observe par MEB. Les images encadrées en rouge représentent la microstructure de la composition de référence. 137
Figure V-9 : Cartographie MEB-EDS de l'échantillon fritté de composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. A noter que seul l'élément calcium est représenté ici. La raie L_α du baryum chevauche la K_α du titane, situées respectivement à 4465 eV et 4510 eV. Il est donc compliqué de discerner correctement les deux. 138
Figure V-10 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles la quantité de calcium varie entre 10 à 20 % at. 139
Figure V-11 : Zoom sur la zone 72-78 ° des diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles le rapport Ba/Ca varie. 140
Figure V-12 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles la quantité de zirconium varie entre 5 et 10 % at. 141
Figure V-13 : Effet de l'augmentation de la quantité de zirconium sur le split des pics de diffraction. 142
Figure V-14 : Cycles d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour les échantillons dont le ratio Ba/Ca est modifié. 143
Figure V-15 : Cycles d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr a été modifié.... 144
Figure V-16 : Courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à 3 fréquences différentes en fonction de la température pour les compositions (a) $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, (b) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ et (c) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. 147
Figure V-17 : Courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à 3 fréquences différentes en fonction de la température pour les compositions (a) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, (b) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$ et (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$. 149

Liste des tableaux

Tableau V-1 : Densité relative, taille des grains, propriétés ferroélectriques et piézoélectriques pour des échantillons calcinés et frittés à différentes températures. 130
Tableau V-2 : Compositions investiguées..... 131
Tableau V-3 : Densité relative des pastilles frittées de différentes compositions. 136
Tableau V-4 : Taille de grain calculée à partir de la méthode des interceptes pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr est modifié. 138
Tableau V-5 : Taille de grain calculée à partir de la méthode des intercepts pour les échantillons dont le ratio Ba/Ca est modifié. 138
Tableau V-6 : Champ coercitif et polarisations saturante et rémanente des échantillons dont le ration Ba/Ca est modifié. 143
Tableau V-7 : Champ coercitif, polarisations saturante et rémanente des échantillons dont le ration Ti/Zr est modifié. 145
Tableau V-8 : Constante piézoélectrique mesurée sur des pastilles frittées pour lesquelles le rapport Ba/Ca est modifié. 145
Tableau V-9 : Constante piézoélectrique mesurée sur des pastilles de composition pour lesquelles le rapport Ti/Zr est modifié 146
Tableau V-10 : Permittivité relative, pertes diélectriques et température de Curie des pastilles dont le rapport Ba/Ca varie (valeurs mesurées avec une fréquence d'1 kHz). 148
Tableau V-11 : Permittivité relative, pertes diélectriques et température de Curie des pastilles dont le rapport Ti/Zr varie (valeurs mesurées avec une fréquence d'1 kHz). 150

I. Introduction

Les propriétés piézoélectriques très intéressantes du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium de composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ ont été démontrées précédemment. Cependant, ce matériau présente une température de Curie située aux alentours de 80 °C ce qui limite son utilisation à 70 °C. Afin d'élargir cette gamme de température dans le but d'utiliser le BCTZ dans un domaine d'application nécessitant des températures de l'ordre de 100 °C, la variation de la composition est investiguée. Il a été montré notamment que le zirconium est responsable de la diminution de la température de Curie [1] [2].

Dans ce chapitre, la variation de la composition est étudiée. Pour cela, le protocole de synthèse élaboré dans le chapitre 3 est utilisé. Dans un premier temps, le ratio Ti/Zr est fixe tandis que le ratio Ba/Ca varie. Ensuite le rapport Ba/Ca est constant tandis que le ratio Ti/Zr varie.

II. Synthèse de la composition de référence (protocole modifié)

Dans le but de comprendre l'effet de la variation du taux de calcium ou du zirconium, les résultats concernant les densités relatives, les microstructures, les structures cristallines et les propriétés électriques sont comparés à ceux obtenus pour la composition de référence.

Différentes compositions sont synthétisées en utilisant le protocole de synthèse optimisé et présenté dans le chapitre 3. Cependant, pour 3 des 5 compositions investiguées (décrites dans les parties III et IV de ce chapitre), il s'avère que la température (1300 °C) utilisée pour la calcination est trop élevée, ce qui génère un début de frittage des agglomérats de poudre lors de ce traitement thermique. Ce phénomène engendre des difficultés concernant la mise en suspension pour le broyage à réaliser après la calcination. Il a donc été décidé de diminuer la température de calcination à 1200 °C pour l'ensemble des compositions. Afin de s'assurer que la diminution de cette température ne détériore pas les propriétés électriques du matériau et pour pouvoir la comparer avec les nouvelles compositions, la composition de référence est aussi à nouveau synthétisée et calcinée à cette température de 1200 °C. La morphologie des grains des poudres obtenues après chaque étape de la synthèse, puis la microstructure et les propriétés électriques de la céramique frittée seront comparées à celles obtenues pour des échantillons préparés avec le protocole optimisé dans le chapitre 3.

Le mélange de précurseurs est donc broyé durant 4 heures dans les conditions habituelles. La poudre obtenue est calcinée à 1200°C durant 2 heures et est de nouveau broyée durant 4 heures. La morphologie des grains après chacune de ces 3 étapes est présentée Figure V-1. La morphologie et la répartition des précurseurs est identique aux mélanges réalisés précédemment. La calcination a permis l'obtention de grains facettés dont la taille est inférieure à 5 µm. La granulométrie de la poudre semble identique à celle observée pour les poudres calcinées à 1300 °C durant 2 heures. Cependant, aucun agglomérat dont les grains sont frittés n'a été observé. La seconde étape de broyage a pour effet l'obtention de particules de taille micronique avec des résidus d'attrition de taille submicronique. Des tests granulométriques ont permis de vérifier ces observations.

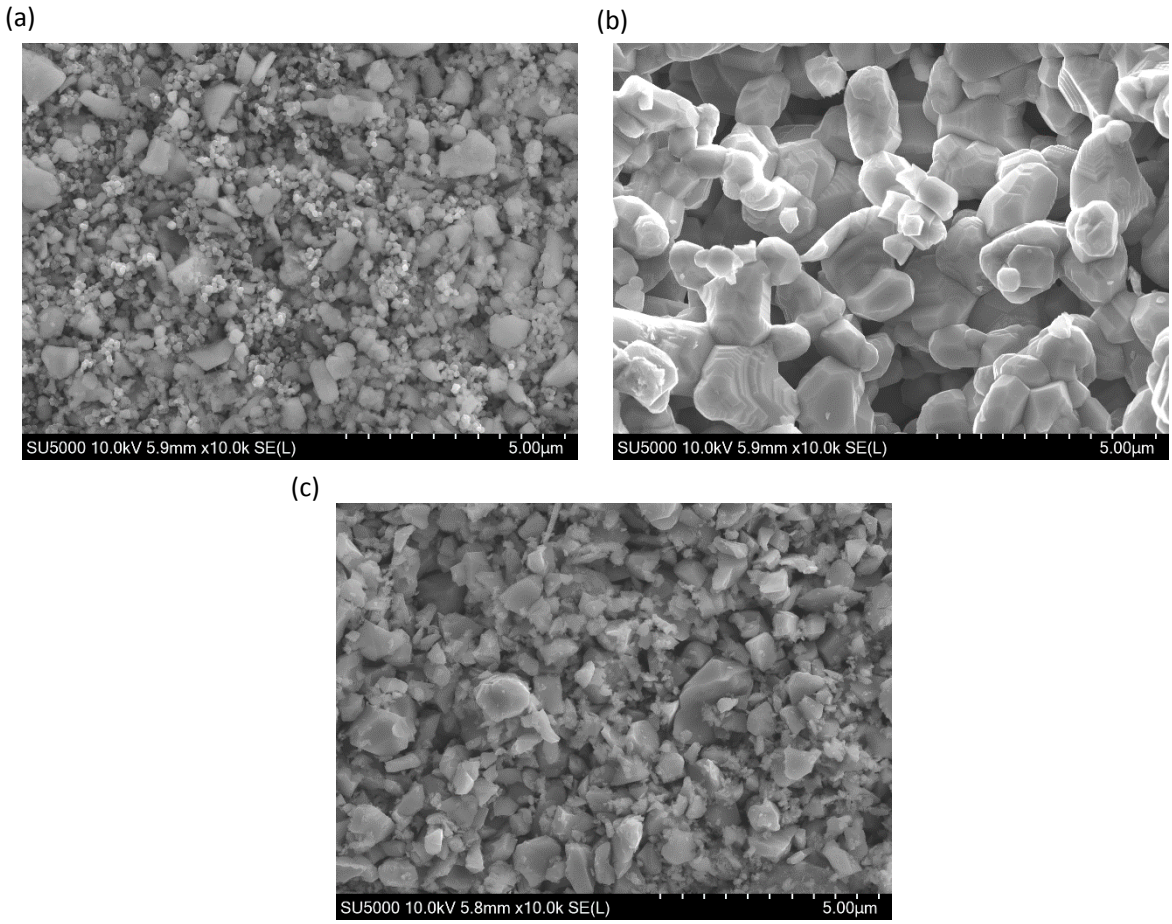


Figure V-1 : Imagerie MEB (a) du mélange de précurseurs broyé durant 4 heures, (b) de la poudre calcinée à 1200 °C durant 2 heures et (c) de la poudre calcinée et broyée durant 4 heures.

En réalisant des pastilles dans les conditions habituelles, ces dernières se scindent en deux au niveau de la tranche lors du pressage uniaxial. Les paramètres de mise en forme utilisés pour les poudres calcinées à plus haute température ne sont donc pas adaptés pour la poudre calcinée à 1200 °C. La pression a alors été diminuée jusqu'à 1,5 tonnes environ durant 60 secondes. Un liant est ajouté à la poudre. Il s'agit du polyvinyle acrylate (PVA). Lorsque la première étape de pressage est terminée, les pastilles présentent des fissures seulement en surface qui sont éliminées grâce au pressage isostatique réalisé dans les conditions habituelles (2500 bar, 600 secondes).

Une seule température de frittage est investiguée. La poudre calcinée et broyée étant plus fine que celle du chapitre 3, la température de frittage a été diminuée à 1350 °C et la durée de palier est maintenue durant 3 heures. La diffraction des rayons X est réalisée sur la poudre calcinée ainsi que sur les pastilles frittées. Les diffractogrammes sont présentés Figure V-2.

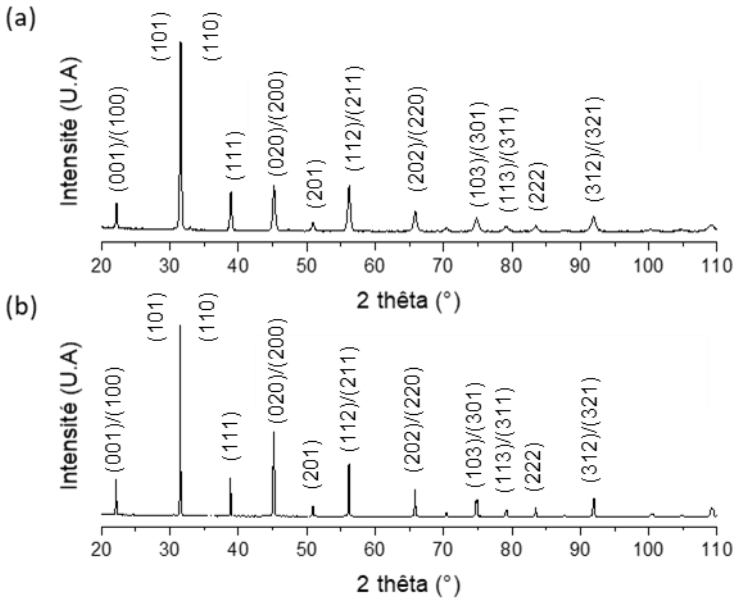


Figure V-2 : Diffractogrammes réalisés sur (a) la poudre calcinée à 1200 °C durant 2 heures et (b) la pastille frittée à 1350 °C durant 3 heures.

Pour la poudre calcinée, une phase de type ABO_3 est obtenue et aucune phase secondaire n'est détectée. La température de calcination choisie est suffisante pour permettre la diffusion des éléments et l'obtention d'une phase pérovskite.

Le frittage conduit à un affinement des pics de la structure pérovskite traduisant un mécanisme diffusionnel pendant le frittage provoquant une homogénéisation et une augmentation de la taille des cristallites.

La microstructure est relativement homogène (Figure V-3). La porosité est localisée aux points triples, sans séparation pore joints de grains (donc porosité uniquement intergranulaire). Ces conditions permettent donc un frittage presque complet (densité apparente 95 %) avec une croissance normale.

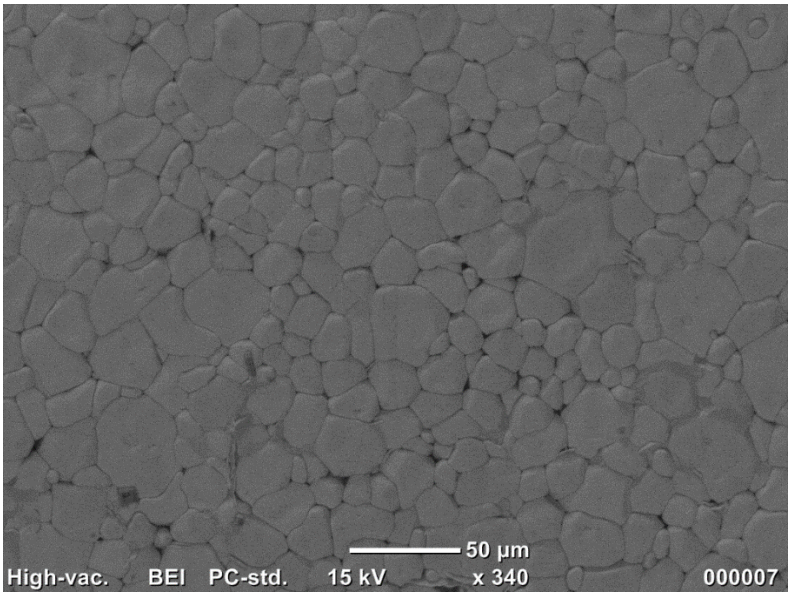


Figure V-3 : Microstructure en surface du BCTZ de référence calciné à 1200 °C pendant 2 heures et fritté à 1350 °C durant 3 heures observée par MEB.

Dans le Tableau V-1 sont présentées les valeurs de la densité relative, taille de grains, propriétés ferroélectriques et piézoélectriques pour la synthèse réalisée à plus basse température. Dans le but de faciliter la comparaison avec les résultats présentés précédemment, les résultats obtenus pour une synthèse dont la température de calcination est de 1300 °C et la température de frittage de 1400 °C sont aussi présentés dans le Tableau V-1.

En termes de densité, le nouveau protocole conduit à l'obtention d'une densité équivalente pour des températures de calcination et de frittage plus faibles avec pour conséquence une microstructure plus fine.

Concernant les propriétés ferroélectriques, les valeurs du champ coercitif et les polarisations saturante et rémanente sont identiques pour les échantillons obtenus avec des conditions de calcination et de frittage différentes. La valeur de la constante piézoélectrique est même légèrement supérieure pour la synthèse réalisée à plus basse température.

Échantillon	Densité relative (%)	Taille des grains (µm)	E_c (kV/cm)	P_r (µC/cm²)	P_s (µC/cm²)	d_{33} (pC/N)
Calcination 1200°C et Frittage 1350 °C	95,6 ± 0,7	29,40 ± 4,4	1,9 ± 0,1	8,7 ± 0,3	16,9 ± 0,3	346 ± 7
Calcination 1300°C et Frittage 1400 °C	95,1 ± 0,4	42.1 ± 14,2	2.4	9	16.6	332 ± 3

Tableau V-1 : Densité relative, taille des grains, propriétés ferroélectriques et piézoélectriques pour des échantillons calcinés et frittés à différentes températures.

Le fait d'avoir diminué la température de calcination, et par conséquent la température de frittage, a permis d'obtenir des propriétés piézoélectriques similaires, voire légèrement meilleures que ce qui a pu être mesuré auparavant.

Même si les propriétés finales dépendent de l'histoire thermique du matériau, les résultats du Tableau V-1 montrent qu'il existe une fenêtre de températures de calcination et de frittage pour laquelle les propriétés électriques de BCTZ varient très peu. Pour les deux protocoles testés, la taille de la microstructure n'a probablement pas d'influence notable puisque la taille des grains est bien supérieure à 10 µm.

III. Synthèse des poudres céramiques

Les poudres de nouvelles compositions sont synthétisées selon le protocole suivant :

- un premier broyage par attrition de 4 heures est réalisé dans l'éthanol absolu dans le but d'homogénéiser la taille des grains des différents précurseurs et le mélange chimique
- la calcination s'effectue à 1200 °C durant 2 heures
- un second broyage de 4 heures par attrition dans l'éthanol absolu est employé pour uniformiser la taille des grains des poudres calcinées
- les poudres céramiques sont pressées de façon uniaxiale à 1,5 tonnes durant 60 secondes suivi d'un pressage isostatique à froid à 2500 bar durant 600 secondes.
- une seule température de frittage est investiguée dans cette étude. Elle est fixée à 1350 °C et est maintenue pendant 3 heures.

L'ensemble des compositions testées est retranscrit dans le Tableau V-2.

Composition
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ (référence)
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,.10}O_3$
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$

Tableau V-2 : Compositions investiguées

La morphologie des grains de chaque mélange de précurseurs est étudiée par microscopie électronique à balayage et est présentée en Figure V-4.

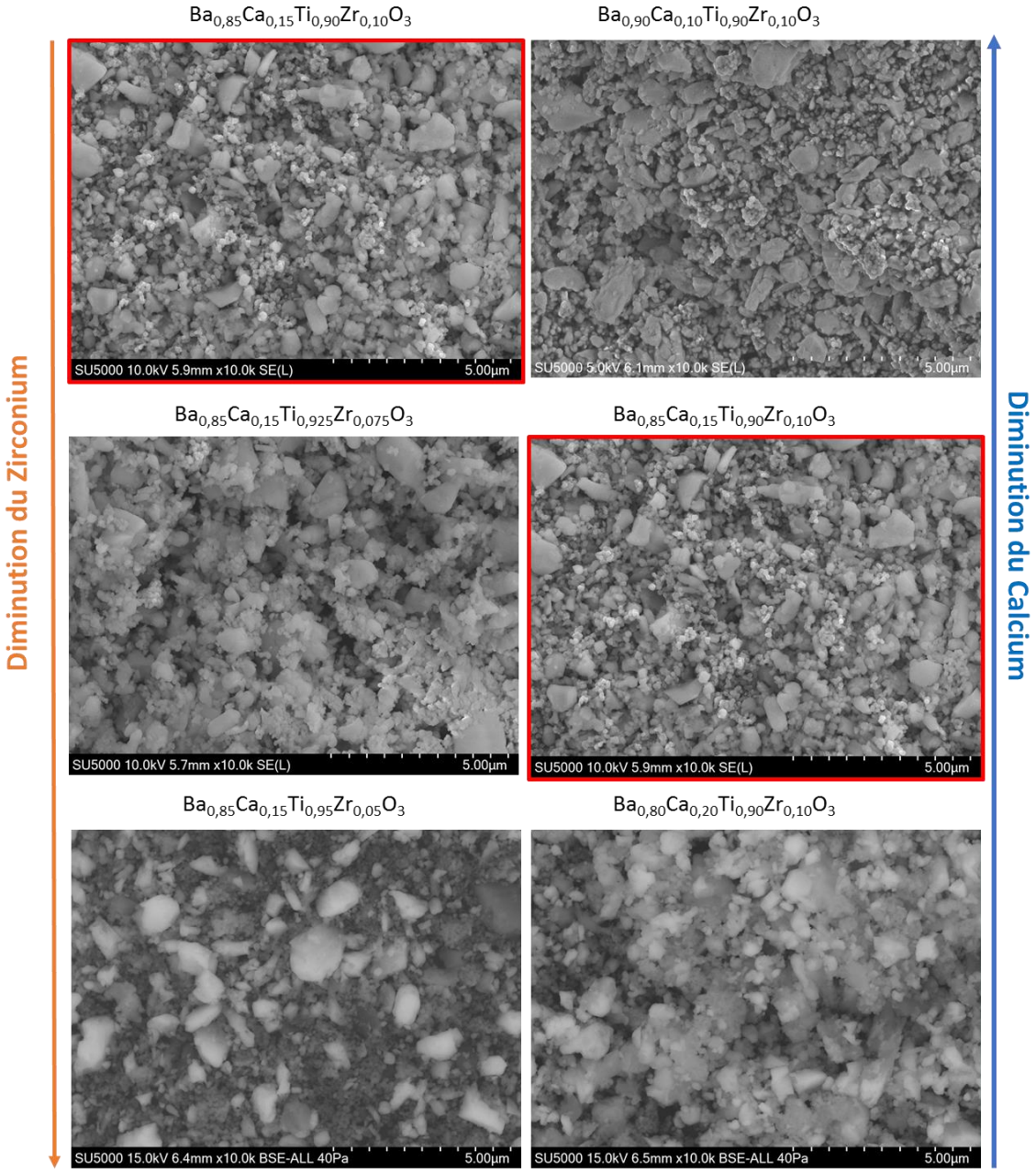


Figure V-4 : Morphologie des grains observée par MEB des mélanges de précurseurs pour les différentes compositions. Les images encadrées en rouge représentent le mélange de précurseurs de la composition de référence.

Pour l'ensemble des poudres, les grains présentent la même morphologie et semblent présenter une taille similaire. Les quatre précurseurs sont répartis de façon homogène.

Les poudres sont ensuite calcinées à 1200 °C durant 2 heures. Sur la Figure V-5 sont représentées les images de la morphologie des poudres céramiques observée par MEB. Ces images ont été réalisées au même grossissement afin de faciliter la comparaison entre les différentes poudres.

De manière générale, pour l'ensemble des poudres, les grains présentent des facettes. La distribution granulométrique est hétérogène. La taille des grains de la population majoritaire est de l'ordre du micron et peut atteindre 5 µm.

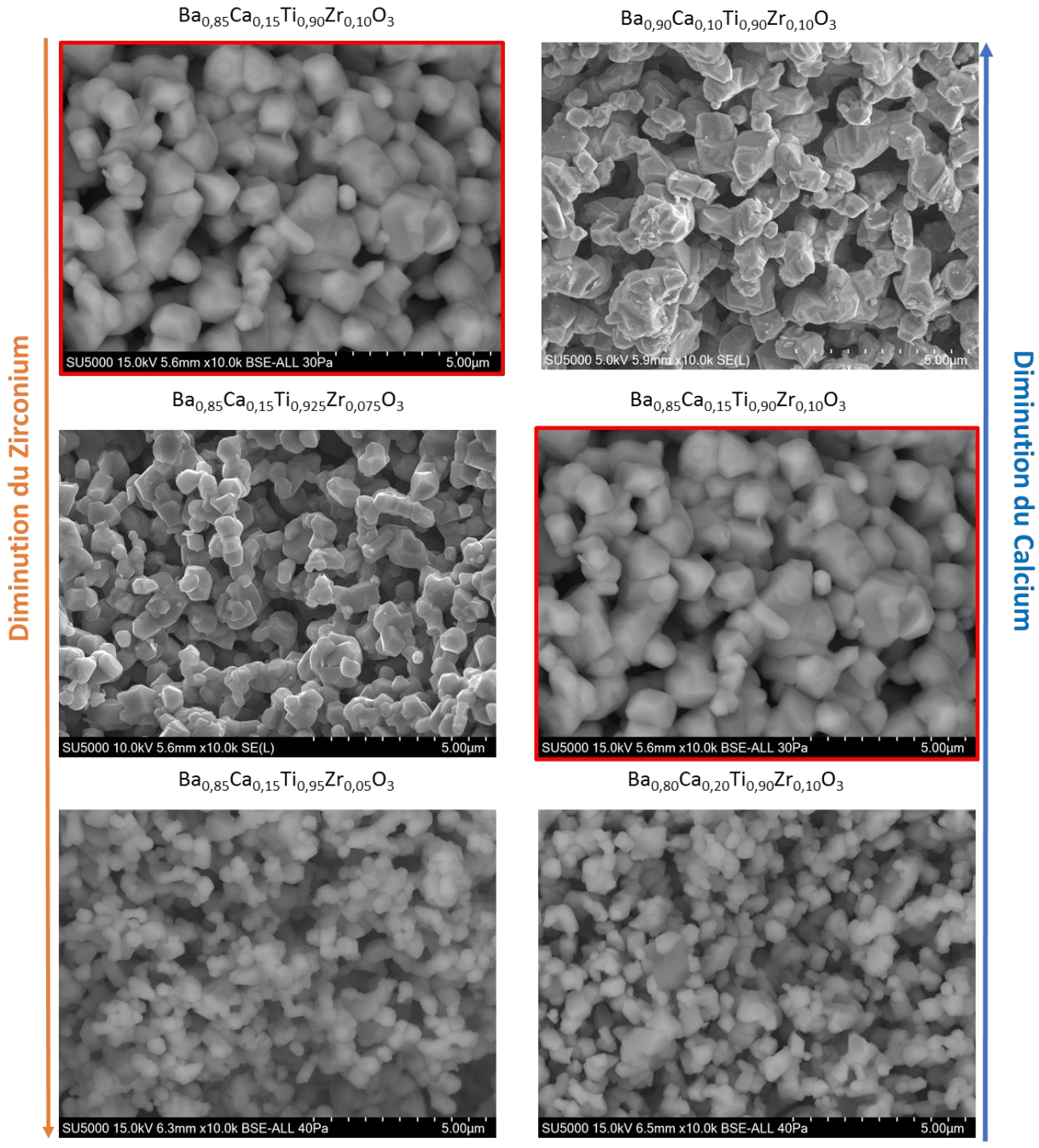


Figure V-5 : Morphologie des grains observée par MEB des poudres calcinées de différentes compositions. Les images encadrées en rouge représentent la poudre calcinée de la composition de référence.

Des poudres de plus en plus fines sont obtenues après calcination lorsque la quantité de zirconium présente dans le mélange de précurseurs diminue.

Concernant la composition avec le taux de calcium le plus faible, $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, il semble que les grains présentent des angles plus saillants et ont une taille légèrement plus élevée, en comparaison à la composition de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. La poudre calcinée contenant le plus de calcium, de composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ semble présenter une taille de grains hétérogène et plus fine que pour la composition de référence.

Les poudres céramiques sont ensuite mises en suspension et broyées durant 4 heures par attrition dans les mêmes conditions que pour la composition de référence.

Les poudres sont observées par MEB et les images sont présentée en Figure V-6. Pour l'ensemble des poudres, des grains de différentes tailles sont observés. Une population dont la taille est submicronique correspond aux débris d'attrition. La population pour laquelle la taille est de quelques microns (1-3 µm) correspond aux grains de BCTZ présents de manière majoritaire. Cette étape de broyage a eu pour but de réduire la taille des grains des poudres calcinées, mais elle a aussi permis de diminuer de façon drastique la présence de facettes au niveau des grains.

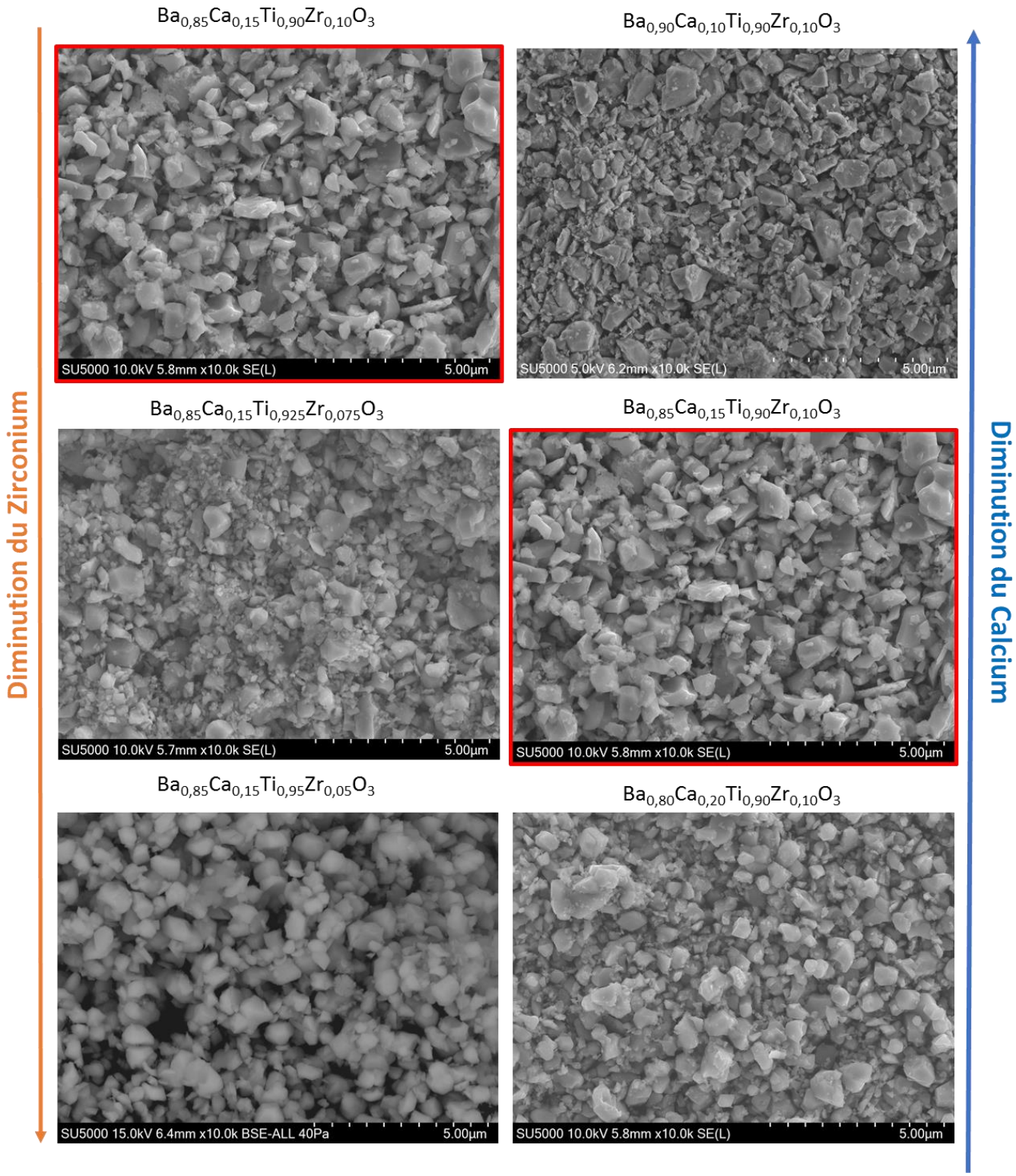


Figure V-6 : Morphologie des grains observée par MEB des poudres calcinées de différentes compositions broyées par attrition. Les images encadrées en rouge représentent la poudre calcinée broyée de la composition de référence.

Les diffractogrammes des poudres de compositions différentes sont présentés en Figure V-7. Une phase pérovskite de type ABO_3 est obtenue pour chaque synthèse réalisée.

Une phase secondaire est observée concernant la poudre de composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, soit celle avec le plus haut taux de calcium. La présence d'une phase secondaire lors de la synthèse de cette composition a déjà été mentionnée dans la littérature [3]. Il s'agirait d'une composition « limite » pour laquelle seule une partie de

la quantité de calcium peut s'insérer dans la pérovskite ABO_3. Un composé BCTZ de composition appauvrie en calcium avec une phase secondaire, très probablement du type titanate de calcium $CaTiO_3$.

Concernant les autres compositions, aucune phase secondaire n'a été détectée. Seules de légères différences au niveau des intensités relatives de certains pics sont observables. L'étude de ces diffractogramme à ce stade de la réalisation (poudre calcinée broyée) n'a pas été approfondie.

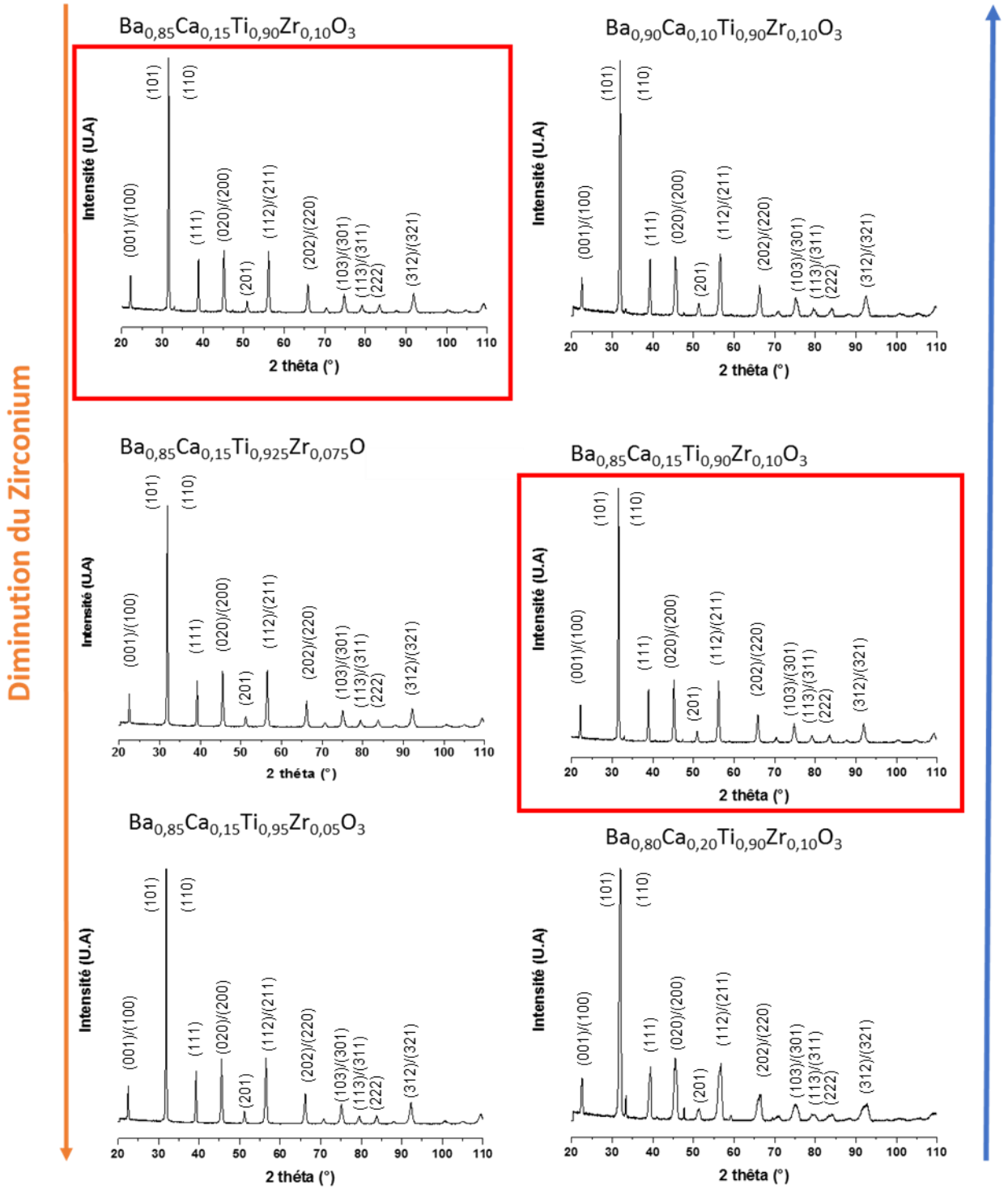


Figure V-7 : Diffractogrammes réalisés sur les poudres calcinées de différentes compositions broyées par attrition. Les images encadrées en rouge représentent le diffractogramme de la composition de référence.

IV. Caractérisation des céramiques frittées

1. Étude des densités et microstructures

Les poudres céramiques sont mises en forme selon le protocole établi dans ce chapitre pour la poudre de composition de référence. Les pastilles sont ensuite frittées à 1350 °C durant 3 heures. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-3. La valeur de la densité théorique utilisée dans les calculs est identique pour toutes les compositions et est fixée à 5,68 g/cm^3. Les densités relatives sont supérieures à 95 % pour toutes les compositions. Il semble que la température de frittage choisie soit suffisante pour obtenir des céramiques denses quelle que soit la composition.

Composition	Densité relative (%)
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ (référence)	95,6 ± 0,7
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	95,7 ± 0,1
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$	95,4 ± 0,5
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	98,9 ± 0,3
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	96,4 ± 0,5

Tableau V-3 : Densité relative des pastilles frittées de différentes compositions.

Les microstructures en surface des échantillons de différentes compositions frittés à 1350 °C durant 3 heures sont présentées Figure V-8.

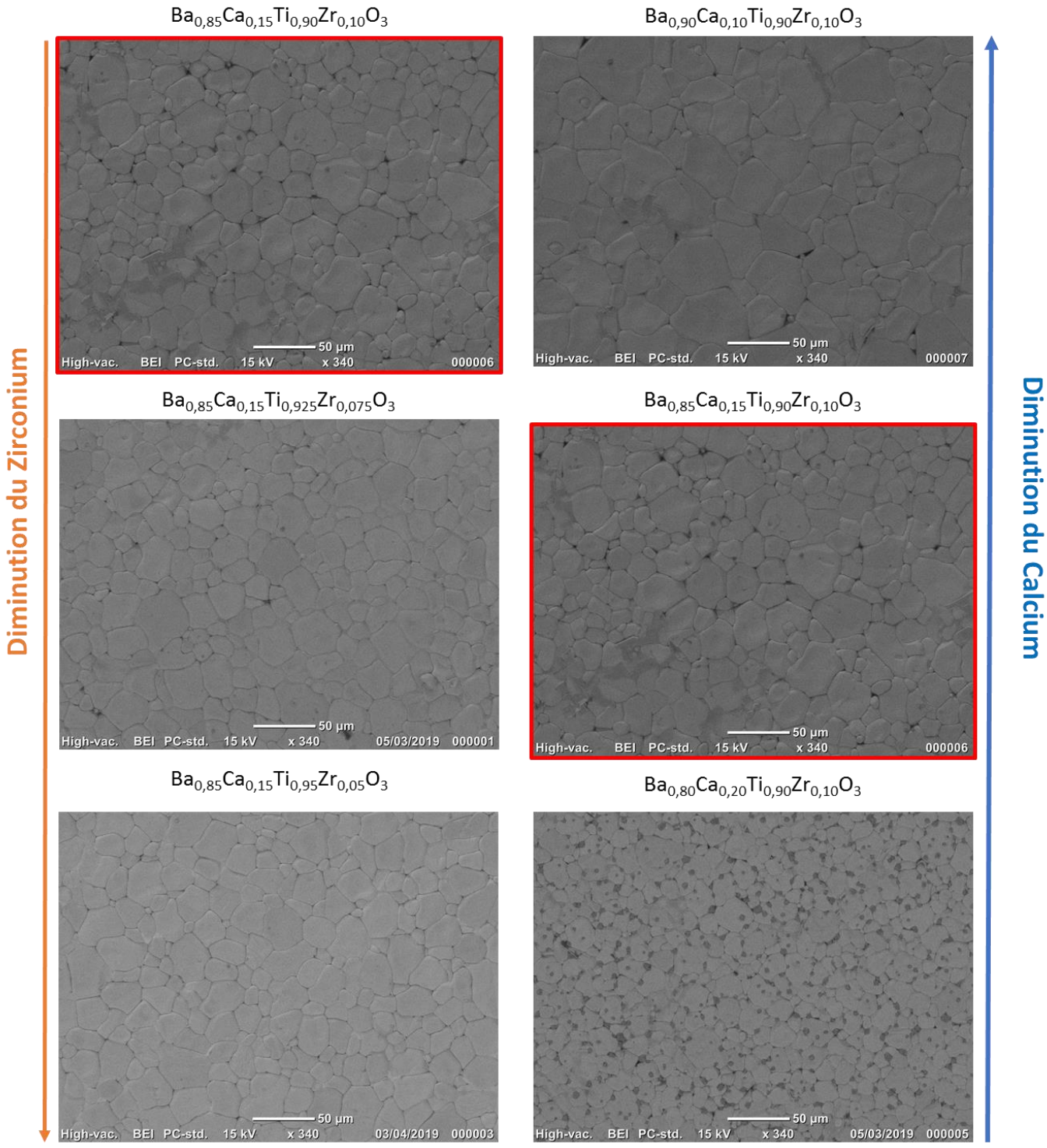


Figure V-8 : Microstructure en surfaces pour les échantillons de différentes compositions frittés à 1350 °C durant 3 heures, observe par MEB. Les images encadrées en rouge représentent la microstructure de la composition de référence.

- Variation du taux de zirconium :

La taille des grains des céramiques frittées est déterminée à partir de la méthode des intercepts. Concernant les compositions où la quantité de zirconium varie, les tailles de grains sont présentées dans le Tableau V-4. Il est possible d'observer une légère augmentation de la taille des grains avec la diminution du taux de zirconium. La taille de grains varie de 29,4 ± 4,4 µm jusqu'à 34,2 ± 6,3 µm pour des taux de zirconium de 10 % et 5 %at. (atomique) respectivement.

Composition	Taille de grain (µm)
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	29,4 ± 4,4
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$	31,1 ± 4,9
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	34,2 ± 6,3

Tableau V-4 : Taille de grain calculée à partir de la méthode des interceptes pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr est modifié.

- Variation du taux de calcium :

La taille des grains pour les compositions dont le taux de calcium est modifiée est présentée Tableau V-5. Concernant les compositions $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ et $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, des microstructures avec des tailles de grains homogènes sont observées. Une légère porosité intergranulaire peut être visualisée pour ces échantillons. Aucune croissance granulaire anormale est observée. En diminuant la quantité de calcium dans la pérovskite, la taille des grains augmente. Il semble donc que l'insertion du calcium dans la maille ABO_3 ne soit pas propice à la croissance granulaire.

La microstructure de la composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ est très particulière. Il semble y avoir deux populations de grains de compositions différentes (les images sont réalisées en électrons rétrodiffusés). Par cartographie X-EDS, il apparait que les grains les plus sombres et les plus petits sont composés essentiellement de calcium et de titane et sont fortement déficitaires en baryum et en zirconium. La composition de cette phase secondaire serait donc proche de $CaTiO_3$. La population la plus petite a une taille comprise entre 1 et 5 µm et la seconde dont la taille est plus importante, de l'ordre de la dizaine de microns, est associé au BCTZ appauvri en calcium et en titane (par rapport à la composition théorique prévue).

Composition	Taille de grain (µm)
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	47,1 ± 8,8
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	29,4 ± 4,4
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	Non mesurée

Tableau V-5 : Taille de grain calculée à partir de la méthode des intercepts pour les échantillons dont le ratio Ba/Ca est modifié.

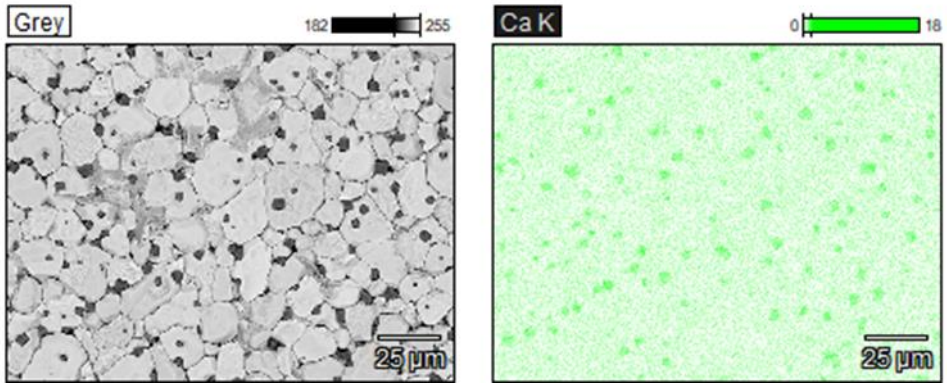


Figure V-9 : Cartographie MEB-EDS de l'échantillon fritté de composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. A noter que seul l'élément calcium est représenté ici. La raie L_α du baryum chevauche la K_α du titane, situées respectivement à 4465 eV et 4510 eV. Il est donc compliqué de discerner correctement les deux.

En conclusion, il y a peu d'effet de la composition sur la taille des grains et l'état de densification dans les matériaux frittés. Les résultats de la diffraction des rayons X sont confirmés pour la composition

$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. Il s'agit d'une composition limite pour laquelle on a atteint le maximum de solubilité en calcium dans la structure pérovskite.

2. Étude de la diffraction des Rayons X

L'ensemble des diffractogrammes obtenus sur les échantillons de compositions différentes sont acquis dans les mêmes conditions et ont été normalisés de la même manière.

a) Effet de la variation du ratio Ba/Ca sur le développement des structures cristallines du BCTZ

Sur la Figure V-10 sont représentés les diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles le ratio Ba/Ca a été modifié.

Pour la composition $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, il est possible d'observer la présence d'une phase secondaire identifiée comme étant un titanate de calcium $CaTiO_3$, qui est déjà présente dans les échantillons après calcination. L'étape de frittage n'a pas permis la diffusion complète du calcium dans la maille BCTZ. Il en résulte donc une phase majoritaire BCTZ appauvrie en calcium et en titane. Concernant les compositions $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ et $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, aucune phase secondaire n'est observée.

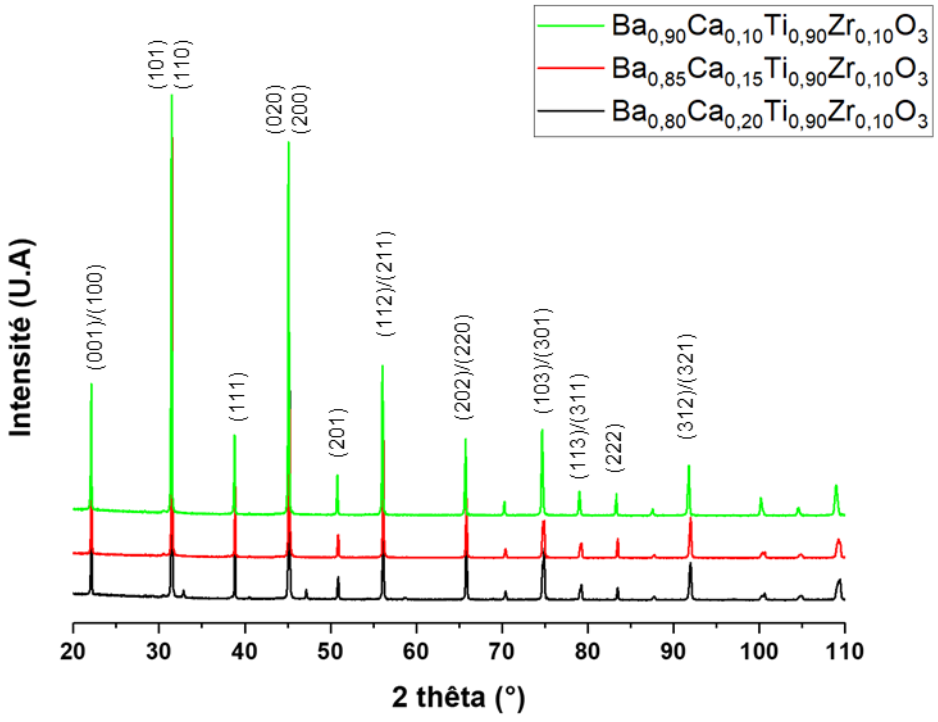


Figure V-10 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles la quantité de calcium varie entre 10 à 20 %at.

Cependant, les épaulements visualisés sur les compositions pour lesquelles la quantité de calcium est supérieures ou égales à 15 % at. sont atténués et deviennent presque imperceptibles lorsque le taux de calcium est de 10 %at. Un agrandissement du pic situé à 74,5 ° est présenté en Figure V-11 et permet d'illustrer l'influence de la diminution de la quantité de calcium dans la pérovskite.

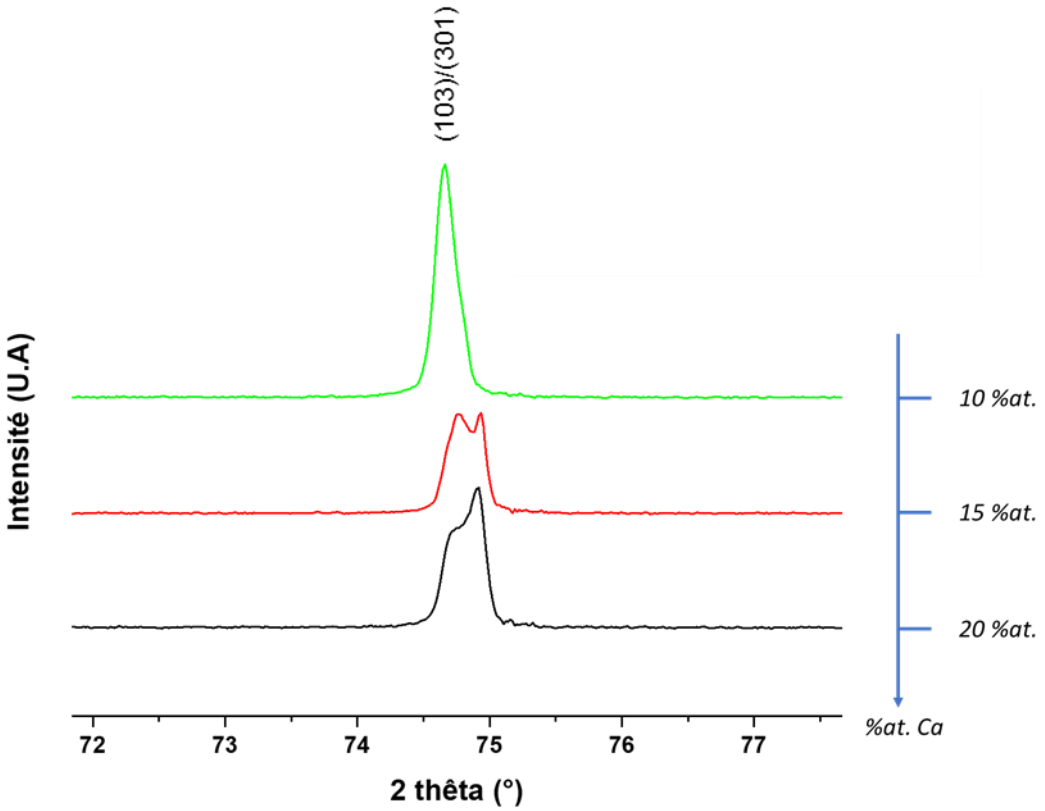


Figure V-11 : Zoom sur la zone 72-78 ° des diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles le rapport Ba/Ca varie.

Dans la littérature, la variation du rapport Ba/Ca a été étudiée. Tian et *al.* ont réalisé une étude complète de la variation de la composition du BCTZ [3]. Il a pu être mis en évidence la présence d'une phase secondaire $CaTiO_3$ lorsque la quantité de calcium est de 20 % at. En dessous de 20 %at., il est observé des dédoublements de pics de diffraction de la phase pseudocubique. Un mélange cristallographique est observé lorsque la proportion en calcium varie entre 15 et 20 %at. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans nos recherches.

Pour la composition comprenant 10 %at. de calcium, ces auteurs observent une phase rhomboédrique proche de la « MPB » avec un pic à 74,5 ° légèrement épaulé. Dans notre cas, l'épaulement n'est clairement pas visible.

b) Effet de la variation du ratio Ti/Zr sur le développement des structures cristallines du BCTZ

Sur la Figure V-12 sont représentés les diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles le ratio Ti/Zr a été modifié.

Comme exposé dans le chapitre 3 et dans la partie précédente, un mélange de structures cristallines très proches les unes des autres est visualisé pour la composition de référence sans phase secondaire détectée par DRX. La diminution de la quantité de zirconium provoque le dédoublement de la majorité des pics de diffraction. Ces dédoublements multiples sont probablement la signature d'une structure quadratique.

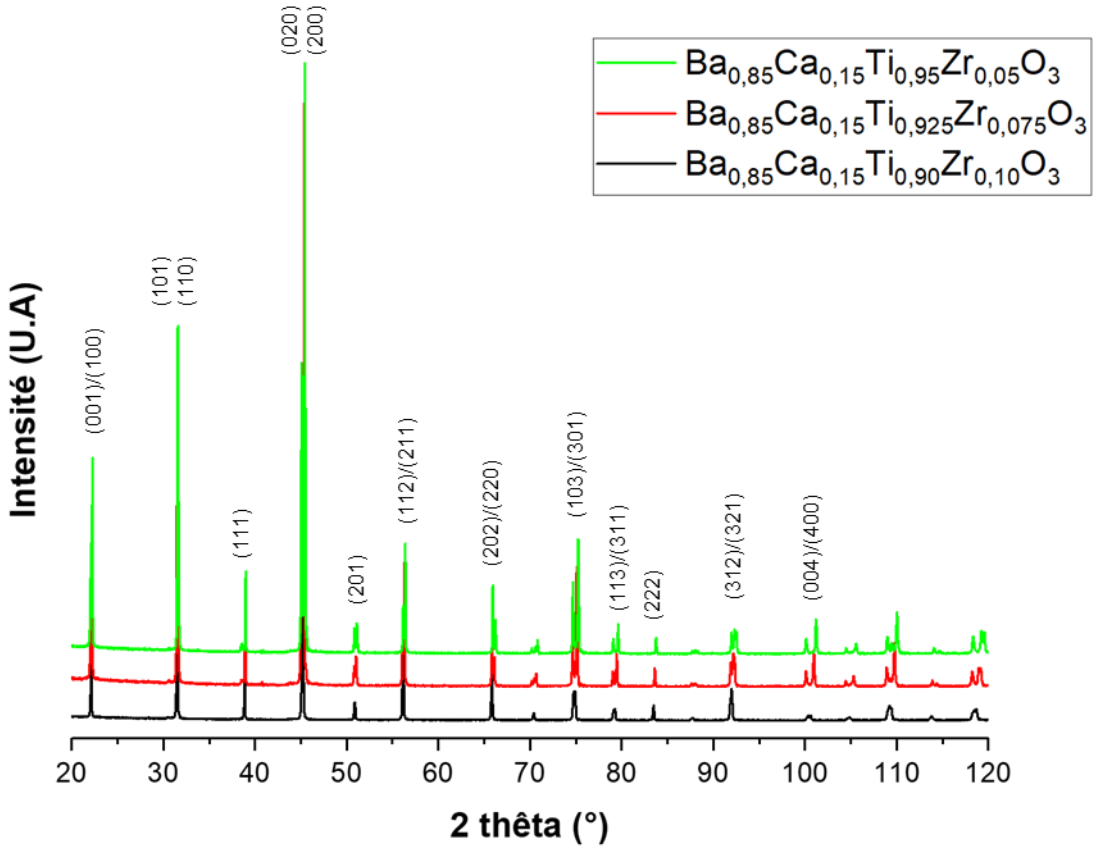


Figure V-12 : Diffractogrammes réalisés sur les pastilles frittées pour lesquelles la quantité de zirconium varie entre 5 et 10 %at.

L'étude de la variation du ratio Ti/Zr a été entreprise à plusieurs reprises [3] [4] [5]. Il a été montré la présence d'une structure quadratique pour le composé sans zirconium $Ba_{0,85}Ca_{0,15}TiO_3$. D'après Huang *et al*. [4] et Wu *et al*. [5], en insérant le zirconium en site B dans la pérovskite, la maille se déforme pour donner une structure rhomboédrique pour une quantité de zirconium inférieure à 10 % at. Cette interprétation diffère de l'étude réalisée par Tian et *al*. [3]. En effet, pour Tian, lorsque la quantité de zirconium augmente, il est possible d'observer un rétrécissement de l'écart des doublets quadratiques. La quadraticité diminue donc lorsque la quantité de zirconium augmente, mais le matériau reste tout de même quadratique. Les diffractogrammes présentés Figure V-13 confirment les résultats de Tian *et al.*

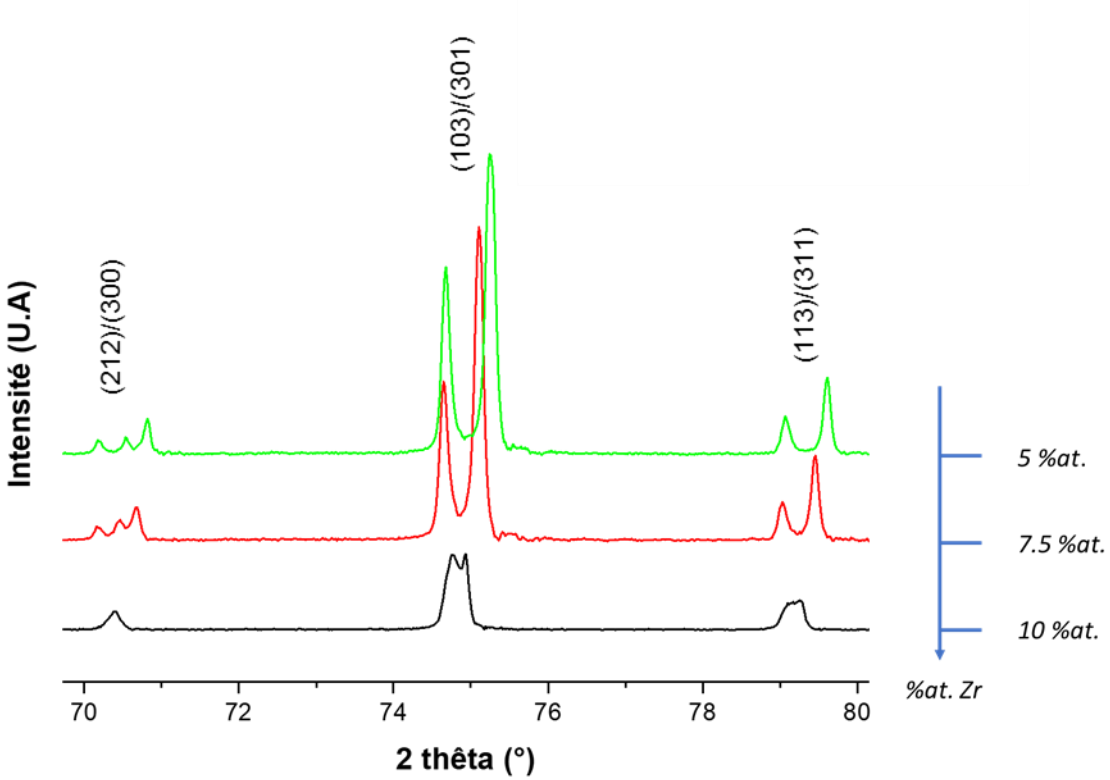


Figure V-13 : Effet de l'augmentation de la quantité de zirconium sur le split des pics de diffraction.

3. Étude des propriétés électriques

a) Propriétés ferroélectriques

Les cycles d'hystérésis sont réalisés à des champs compris entre 500 V/mm et 3750 V/mm à température ambiante pour tous les échantillons

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés ferroélectriques du BCTZ

Sur la Figure V-14 sont représentés les cycles d'hystérésis, réalisés à 3 kV/mm, des échantillons pour lesquels le ratio Ba/Ca est modifié. La diminution du taux de calcium dans le site A dans la pérovskite BCTZ permet l'affinement de ces cycles et la saturation de ces derniers. Les céramiques avec les plus bas taux de calcium sont les plus douces. Elles sont facilement polarisables et dépolarisables.

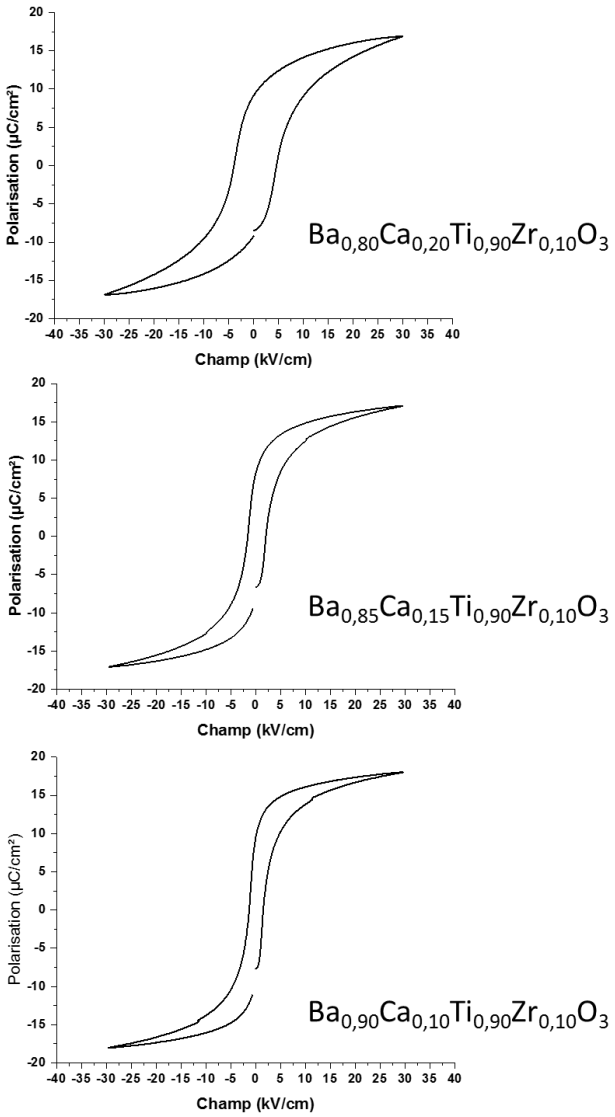


Figure V-14 : Cycles d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour les échantillons dont le ratio Ba/Ca est modifié.

Les valeurs du champ coercitif et des polarisations saturante et rémanente pour ces sont présentées dans le Tableau V-6.

Composition	Ec (kV/cm)	Pr (µC/cm²)	Ps (µC/cm²)
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	1,4 ± 0,1	10,2 ± 0,1	18,1 ± 0,1
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	1,9 ± 0,1	8,7 ± 0,3	16,9 ± 0,3
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	3,1 ± 1,6	7,5 ± 2,4	16,33 ± 0,8

Tableau V-6 : Champ coercitif et polarisations saturante et rémanente des échantillons dont le ration Ba/Ca est modifié.

Comme mentionné précédemment, c'est pour le taux de calcium le plus élevé que le matériau est le plus dur. C'est pourquoi la valeur du champ coercitif est la plus élevée (3,1 ± 1,6 kV/cm) et les valeurs des polarisations rémanente et saturante sont les plus faibles, respectivement de 7,5 ± 2,4 µC/cm² et 16,33 ± 0,8 µC/cm². A noter que pour cet échantillon contenant 20 %at. de calcium, les écart-types sont assez importants. Ainsi la présence de la phase $CaTiO_3$ génère des hétérogénéités au niveau des propriétés ferroélectriques.

Pour les autres compositions (15 %at. et 10 %at.), la diminution du taux de calcium conduit à une diminution du champ coercitif et une augmentation des polarisations saturante et rémanente.

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés ferroélectriques du BCTZ

Les cycles d'hystérésis réalisés à 3kV/mm à température ambiante de ces compositions sont présentées en Figure V-15. Il est possible d'observer un élargissement des cycles avec la diminution du taux de zirconium. La polarisation saturante augmente lorsque que la quantité de zirconium varie de 10 %at à 7,5 %at de zirconium.

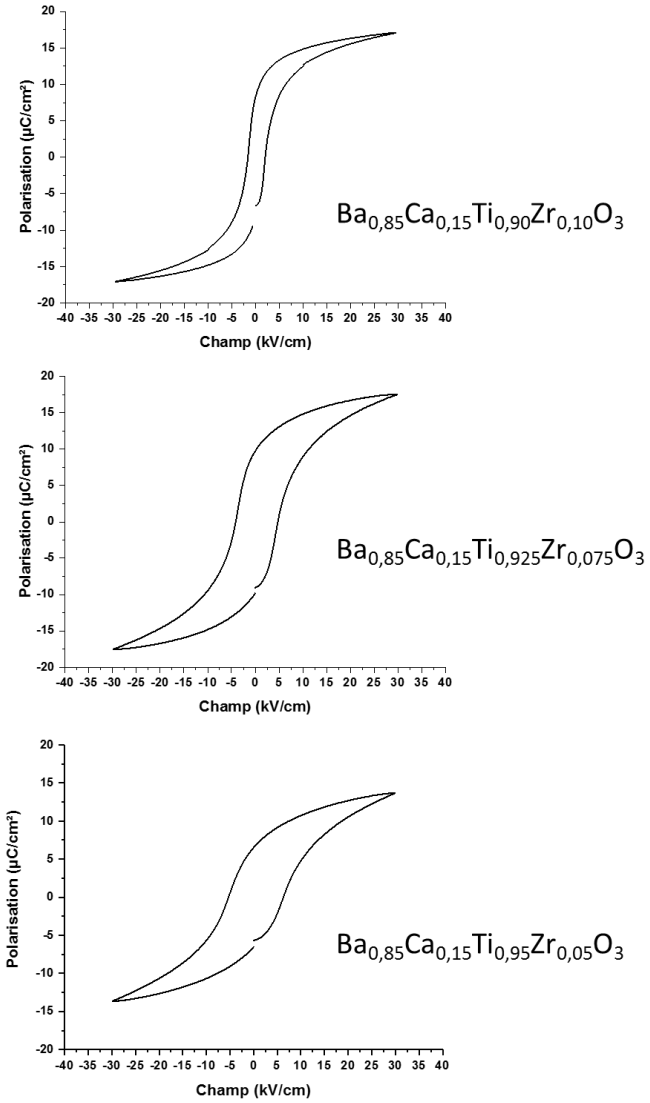


Figure V-15 : Cycles d'hystérésis réalisés à 3 kV/mm pour les échantillons dont le ratio Ti/Zr a été modifié.

Les valeurs du champ coercitif et des polarisations saturante et rémanente des pastilles pour lesquelles le taux de zirconium varie sont présentées dans le Tableau V-7. Comme observé sur les courbes, la diminution de la quantité de zirconium a pour effet l'augmentation du champ coercitif, ce qui signifie que la polarisabilité des pastilles est impactée par la variation du ratio Ti/Zr. Les valeurs des polarisations rémanente et saturante les plus élevées sont obtenues pour la composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$. Lorsque la quantité de zirconium diminue, les valeurs des polarisations rémanente et saturante diminuent drastiquement jusqu'à 6,5 ± 0,1 µC/cm² et 13,6 ± 0,1 µC/cm² respectivement.

Composition	Ec (kV/cm)	Pr (µC/cm²)	Ps (µC/cm²)
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	1,9 ± 0,1	8,7 ± 0,3	16,9 ± 0,3
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$	4,6 ± 0,2	9,5 ± 0,3	17,3 ± 0,4
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	5,80 ± 0,0	6,5 ± 0,1	13,6 ± 0,1

Tableau V-7 : Champ coercitif, polarisations saturante et rémanente des échantillons dont le ration Ti/Zr est modifié.

Des résultats similaires concernant l'évolution du champ coercitif et des polarisations saturante et rémanente des échantillons dont le taux de zirconium est modifié sont observés dans la littérature. Wu et *al.* [6] ont pu mettre en évidence l'amélioration des propriétés ferroélectriques lorsque le taux de calcium est fixé à 15 %at. et le taux de zirconium à 10 %at. Dans cette étude où la quantité de zirconium varie entre 0 %at. et 20 %at, la polarisation saturante ainsi que la polarisation rémanente augmentent jusqu'à atteindre une valeur maximale lorsque 10 %at de zirconium sont insérés dans la maille ABO_3. Au-delà de cette valeur, les polarisations saturante et rémanente diminuent. Dans notre étude, la variation de la quantité de zirconium est faible. Le taux de zirconium pour lequel les propriétés ferroélectriques sont optimales est 7,5 %at. Cette différence concernant ce taux par rapport à l'étude citée précédemment peut être due aux protocoles de synthèse qui diffèrent et qui pourrait mener à des compositions finales légèrement différentes. En particulier, nos microstructures sont plus grossières pour les taux de zirconium les plus faibles, comparées à celles obtenues par Wu *et al.* [6]. Les propriétés ferroélectriques sont par ailleurs comparables.

b) Propriétés piézoélectriques

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés piézoélectriques du BCTZ

L'ensemble des pastilles est polarisé à 3 kV/mm durant 30 minutes dans un bain d'huile à température ambiante. La constante piézoélectrique est mesurée 24 heures après l'étape de polarisation. Les valeurs de la constante piézoélectrique des pastilles pour lesquelles le ratio Ba/Ca varie sont présentées dans le Tableau V-8.

Composition	d_{33} (pC/N)
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	240 ± 5
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	346 ± 7
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	288 ± 56

Tableau V-8 : Constante piézoélectrique mesurée sur des pastilles frittées pour lesquelles le rapport Ba/Ca est modifié.

Le d_{33} augmente de 240 ± 5 pC/N à 346 ± 7 pC/N pour des taux de calcium de 10 %at. à 15 %at. respectivement. Lorsque la quantité de zirconium est de 20 %at., la constante piézoélectrique diminue pour atteindre 288 ± 56 pC/N. Cette chute de la constante piézoélectrique ainsi que l'écart-type important associé peuvent être expliqués par la présence de la phase secondaire $CaTiO_3$ et un appauvrissement en calcium et en titane de la phase majoritaire dans ces céramiques. La solubilité maximale du calcium serait comprise entre 15 %at. et 20 %at., comme mentionné dans la littérature et précédemment dans ce chapitre.

Il serait intéressant de tester des compositions pour trouver celle à la limite de solubilité du calcium dans le BCTZ, puisque les valeurs de la constante piézoélectrique mesurées semblent indiquer un optimum pour un taux de calcium qui pourrait être légèrement supérieur à 15 %at. Dans la littérature, il a été mis en évidence l'obtention d'une constante piézoélectrique maximale lorsque la quantité de calcium est de 15 %at. (pour un ratio Ti/Zr = 90/10) [7].

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés diélectriques du BCTZ

Les pastilles pour lesquelles le ratio Ti/Zr varie sont polarisées de la même manière que les précédentes. La constante piézoélectrique des différentes compositions est présentée dans le Tableau V-9. Pour la composition de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, composition pour laquelle la quantité de zirconium est la plus élevée, le d_{33}

est maximal et atteint une valeur de 346 ± 7 pC/N. Lorsque la quantité de zirconium est réduite à 7,5at., la constante piézoélectrique diminue légèrement pour atteindre une valeur de 319 ± 14 pC/N.

Concernant la composition de zirconium est la plus faible, $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, la constante piézoélectrique diminue encore pour atteindre une valeur de 186 ± 2 pC/N.

Composition	d_{33} (pC/N)
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	346 ± 7
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$	319 ± 14
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	186 ± 2

Tableau V-9 : Constante piézoélectrique mesurée sur des pastilles de composition pour lesquelles le rapport Ti/Zr est modifié.

En conclusion, le calcium a un effet majeur sur l'amélioration des propriétés piézoélectriques (à condition de pas atteindre la limite de solubilité). L'effet de la légère diminution (2,5 %at.) du taux de zirconium est plus faible concernant les valeurs de la constante piézoélectrique. Par ailleurs, le zirconium est connu comme favorisant la diminution de la température de Curie (l'effet du calcium est plus négligeable). Une piste d'amélioration du BCTZ pourrait donc être de formuler des céramiques BCTZ à « faible » taux de zirconium avec une température de Curie plus élevée et des caractéristiques piézoélectriques peu impactées.

c) Propriétés diélectriques

i. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ba/Ca sur les propriétés diélectriques du BCTZ

Les courbes représentant la variation de la permittivité relative ainsi que des pertes diélectriques en fonction de la température sont présentées en Figure V-16. Concernant la composition avec le plus haut taux de calcium, $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, une seule anomalie électrique, correspondant à la transition du mélange ferroélectrique en phase paraélectrique, est observée sur la courbe de la permittivité relative. Une anomalie électrique supplémentaire est observée aux alentours de 10 °C sur la courbe des pertes diélectriques.

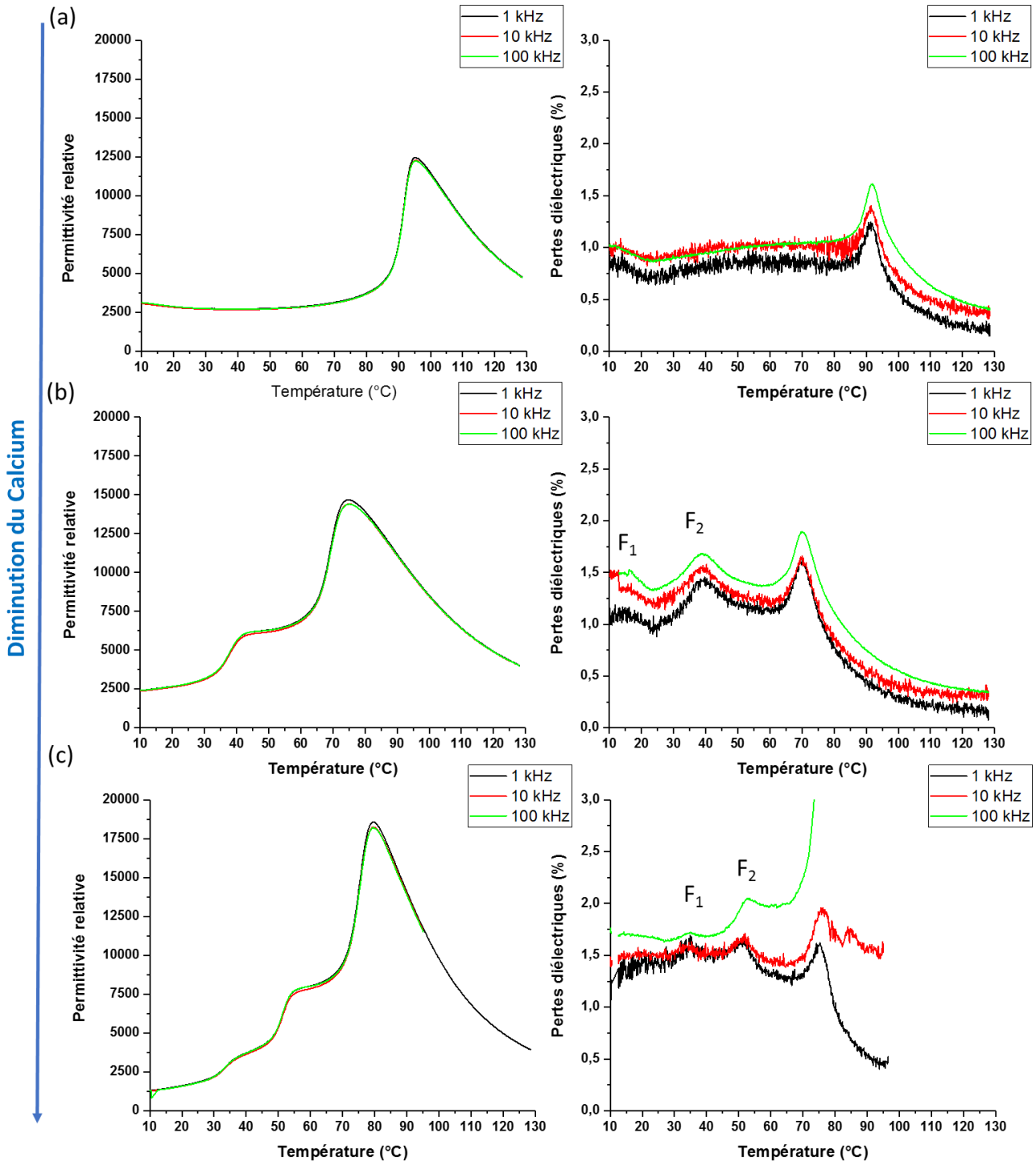


Figure V-16 : Courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à 3 fréquences différentes en fonction de la température pour les compositions (a) $Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, (b) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ et (c) $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$.

Il est possible d'observer deux transitions ferro-ferro notées F_1 et F_2 pour des taux de calcium de 15 %at. et 10 %at. Par analogie au $BaTiO_3$, Tian *et al.* ont attribué la transition F_1 à la transition $R \rightarrow O$ et F_2 à la transition $O \rightarrow Q$ (avec R : Rhomboédrique, O : Orthorhombique, Q : Quadratique). Avec la diminution du taux de calcium, les transitions F_1 et F_2 sont décalées vers la température de Curie.

Les valeurs de la permittivité relative, les pertes diélectriques mesurées à 1 kHz ainsi que la température de Curie pour ces compositions sont retranscrites dans le Tableau V-10. Pour la composition $Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, la

température de Curie est de 80 °C. L'augmentation de la quantité de calcium provoque la diminution de cette dernière jusqu'à 75 °C pour la composition de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. Lorsque le taux de calcium inséré dans la pérovskite est de 20 %at., la température de Curie est de 95 °C. L'augmentation de cette température peut être due à la présence de la phase secondaire $CaTiO_3$ et aussi, par conséquent à la modification des ratios Ba/Ca et Ti/Zr de la phase BCTZ principale.

Composition	ε_r	tan(δ)	Température de Curie
$Ba_{0,90}Ca_{0,10}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	1849	1,4 %	80 °C
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	2853	1,0 %	75 °C
$Ba_{0,80}Ca_{0,20}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	2781	0,8 %	95 °C

Tableau V-10 : Permittivité relative, pertes diélectriques et température de Curie des pastilles dont le rapport Ba/Ca varie (valeurs mesurées avec une fréquence d'1 kHz).

ii. Étude de l'influence de la variation de la proportion Ti/Zr sur les propriétés diélectriques du BCTZ

Les courbes représentant la variation de la permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques en fonction de la température sont présentées Figure V-17.

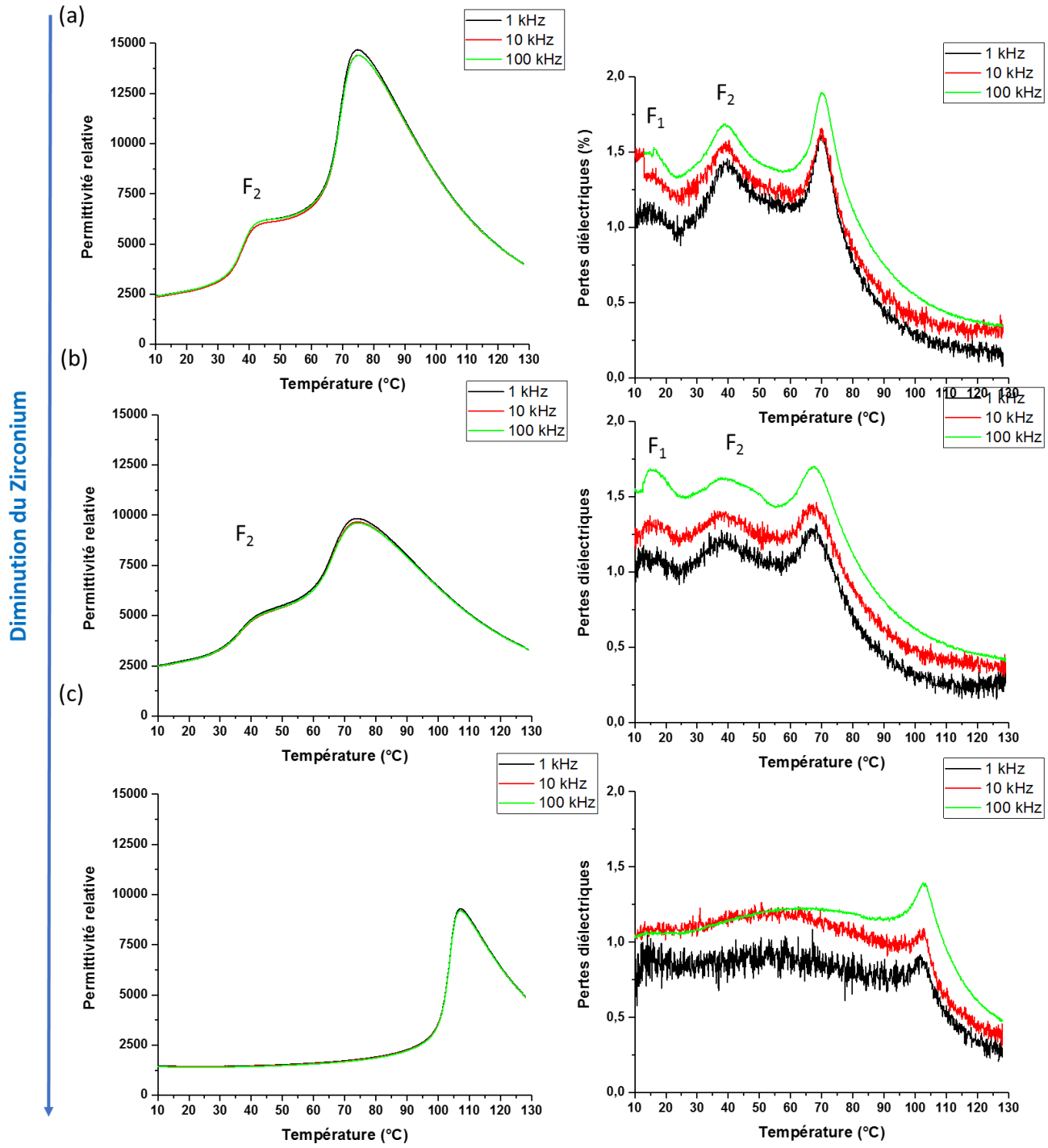


Figure V-17 : Courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à 3 fréquences différentes en fonction de la température pour les compositions (a) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, (b) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$ et (c) $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$.

Pour les compositions comprenant 7,5 %at. et 10 %at. de zirconium, deux transitions de type ferro-ferro, notées F_1 et F_2, sont observées sur la courbe des pertes diélectriques. Ces transitions se déroulent respectivement à 15 °C et 40 °C. Par analogie au $BaTiO_3$, Tian *et al.* ont attribué la transition F_1 à la transition $R \rightarrow O$ et F_2 à la transition $O \rightarrow Q$ (avec R : Rhomboédrique, O : Orthorhombique, Q : Quadratique).

Pour la composition comprenant 5 %at. de zirconium, une seule anomalie électrique est observée sur les courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction de la température. Cette transition correspond

à la transition de type ferro-para et se déroule à 107 °C. Le maximum de la permittivité relative est d'environ 9000. Il est probable que les transitions F_1 et F_2 se déroulent à des températures négatives. Cette hypothèse a été mise en évidence dans l'étude de Tian *et al.* Dans cet article, il a été montré le décalage vers la température de Curie des transitions F_1 et F_2, la diminution de l'écart en température entre ces deux transitions ferro-ferro et la diminution de la température de Curie avec l'augmentation de la quantité de zirconium dans le BCTZ. Cependant il semblerait qu'il n'y ait pas beaucoup de différences concernant les températures des transitions et la température de Curie pour des taux de 7,5 %at et 10 %at. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés précédemment.

Même si aucune différence concernant les températures des anomalies électriques n'est observée entre les échantillons avec 7,5 %at. et 10 %at., il doit être mis en évidence l'aspect diffus des transitions F_1 et F_2 et du pic du Curie pour un taux de zirconium de 7,5 %at. Ceci est traduit par un élargissement des pics observés sur la courbe des pertes diélectriques.

Les températures des différentes transitions ainsi que les valeurs de la permittivité relative et des pertes diélectriques sont présentées dans le Tableau V-11. Rappelons que pour la composition de référence $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$, la température de Curie est 75 °C. En diminuant légèrement la quantité de zirconium, la température de Curie n'est pas affectée. En revanche, cette variation de composition a pour effet d'augmenter les pertes diélectriques (Figure V-17) et la permittivité relative mesurées à température ambiante et à 1 kHz. La diminution de 2,5% de la quantité de zirconium est plutôt négative, puisqu'elle n'a pas permis l'augmentation de la température de Curie et a détérioré les propriétés piézoélectriques (voir Tableau V-9) ainsi que la polarisabilité de ces céramiques.

Concernant la composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$, la température de Curie est de 107 °C. La diminution plus importante du taux de zirconium permet donc d'augmenter la stabilité thermique du matériau. Des pertes diélectriques très faibles, 0,8 %, sont mesurées à 1 kHz. La permittivité relative mesurée à température ambiante est plus faible (1599) pour cette composition comparée aux deux autres (2798 pour la composition de référence et 3963 pour la composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$).

L'augmentation de la température de Curie se fait au détriment des propriétés piézoélectriques et ferroélectriques.

Composition	ε_r	tan(δ)	Température de Curie
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$	2798	1 %	75 °C
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,925}Zr_{0,075}O_3$	3963	1 %	74 °C
$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$	1599	0.8 %	107 °C

Tableau V-11 : Permittivité relative, pertes diélectriques et température de Curie des pastilles dont le rapport Ti/Zr varie (valeurs mesurées avec une fréquence d'1 kHz).

V. Conclusion

Dans le but de comprendre l'influence des taux de calcium et de zirconium sur le développement des structures et microstructures et sur les propriétés électriques du BCTZ, la composition a été modifiée.

Le protocole de synthèse a aussi dû être modifié. En effet, la température de calcination utilisée précédemment semble trop élevée, car les poudres de nouvelles compositions frittent pendant ce traitement thermique. Les températures de calcination et de frittage ont alors été diminuées respectivement à 1200 °C et 1350 °C. En revanche, les étapes de broyage n'ont pas été modifiées.

Trois compositions avec des taux de zirconium compris entre 5 %at. et 10 %at. ont été investiguées. La variation du taux de zirconium n'a pas d'influence sur le développement des microstructures.

Pour le composé avec 10 %at. de zirconium (composition de référence), un mélange de structures cristallines a été mis en évidence à température ambiante par diffraction des rayons X. En diminuant la quantité de zirconium dans le BCTZ, le mélange cristallin tend vers la phase quadratique seule.

La diminution du taux de zirconium (de 10 %at. à 7,5 %at.) n'a pas influencé la température des différentes transitions cristallographiques mais a causé un élargissement des pics des anomalies électriques, ainsi qu'une diminution en intensité de ces derniers. Les 2 transitions ferro-ferro ainsi que la transition ferro-para se déroulent respectivement à 15 °C, 40 °C et 75 °C pour la composition de référence. La diminution du taux de zirconium (de 7,5 %at. à 5 %at.) a entraîné l'augmentation de la température de Curie (jusque 107 °C pour la composition avec 5 %at.) au détriment des propriétés électriques (346 ± 7 pC/N pour la composition de référence ; 186 ± 2 pC/N pour la composition avec 5 %at. de zirconium). Les 2 transitions ferro-ferro sont quant à elles décalées vers les basses températures (inférieures à 0 °C).

Trois compositions avec des taux de calcium compris entre 10 %at. et 20 %at. ont été étudiées. La composition comprenant 20 %at. de calcium est une composition à la limite de la solubilité du calcium. Une phase secondaire $CaTiO_3$ est formée dès l'étape de calcination. Ce résultat a pu être mis en évidence par diffraction des rayons X et cartographie MEB-EDS. La présence de la phase $CaTiO_3$ a généré des hétérogénéités au niveau des propriétés électriques. La température de Curie de ce BCTZ appauvri en calcium et en titane est de 95 °C et sa constante piézoélectrique est 288 ± 56 pC/N.

La composition comprenant 15 %at. correspond au matériau de référence. En diminuant le taux de calcium à 10 %at., une diminution de la constante piézoélectrique (240 ± 5 pC/N) et une légère augmentation de la température de Curie (75 °C pour la composition de référence contre 80 °C pour la composition à 10 %at.) sont observées.

Pour la composition avec 10 %at, deux transitions de type ferro-ferro sont visibles à 40 °C et 50 °C. Il semblerait qu'avec la diminution du taux de calcium, ces transitions aient été décalées vers les basses températures.

Il faudrait modifier la composition du BCTZ plus finement afin de mieux comprendre l'impact du calcium et du zirconium sur les structures cristallographiques et les anomalies électriques. Grâce à cette étude, il semblerait possible d'obtenir un BCTZ avec une température de Curie aux alentours des 100°C sans trop diminuer les propriétés électriques. Il pourra de plus être envisagé d'utiliser les micro-ondes pour le frittage de ce matériau de nouvelle composition afin d'étudier l'effet de cette technique de chauffage sur ses propriétés piézoélectriques.

Références bibliographiques

[1] Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Orientation dependence of the ferroelectric and piezoelectric behavior of Ba(Ti1−xZrx)O3 single crystals, Applied Physics Letters. 77 (2000) 1535–1537. doi:10.1063/1.1308276.

[2] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Structure-Property Phase Diagram of $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ System, Journal of the American Ceramic Society. 91 (2008) 1769–1780. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02442.x.

[3] Y. Tian, L. Wei, X. Chao, Z. Liu, Z. Yang, Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. (2012) n/a-n/a. doi:10.1111/jace.12049.

[4] Y. Huang, C. Zhao, X. Lv, H. Wang, J. Wu, Multiphase coexistence and enhanced electrical properties in (1-x-y)$BaTiO_3$-x$CaTiO_3$-y$BaZrO_3$ lead-free ceramics, Ceramics International. 43 (2017) 13516–13523. doi:10.1016/j.ceramint.2017.07.057.

[5] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Composition and poling condition-induced electrical behavior of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Journal of the European Ceramic Society. 32 (2012) 891–898. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.003.

[6] J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Composition and poling condition-induced electrical behavior of $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ lead-free piezoelectric ceramics, Journal of the European Ceramic Society. 32 (2012) 891–898. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.003).

[7] Y. Tian, L. Wei, X. Chao, Z. Liu, Z. Yang, Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ Ceramics, Journal of the American Ceramic Society. (2012) n/a-n/a. doi:10.1111/jace.12049.

Conclusion Générale

Les principaux objectifs de cette thèse étaient d'établir un protocole de synthèse optimisé et répétable du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium (BCTZ) et, dans le but d'étendre le domaine d'utilisation de ce matériau, de faire varier sa composition, afin qu'il conserve ses propriétés piézoélectriques jusqu'à une température limite (température de Curie) plus élevée.

Ces travaux se sont divisés en trois parties. La première partie concerne l'optimisation du procédé céramique classique, c'est-à-dire avec une synthèse par voie solide et un frittage conventionnel ; la deuxième porte sur l'étude de l'influence de l'utilisation du chauffage micro-ondes pour la calcination et/ou le frittage sur le développement des structures, microstructures, ainsi que sur les propriétés électriques du BCTZ ; la dernière partie se concentre sur l'étude de la variation de la composition du BCTZ.

Les bilans de chacun de ces trois chapitres peuvent être résumés comme suit :

Optimisation du procédé céramique du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium

Le titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium de composition $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ a été synthétisé par voie solide puis densifié par frittage conventionnel. Chaque paramètre d'élaboration a été optimisé afin d'obtenir un protocole de synthèse donnant lieu à des céramiques à hautes constantes piézoélectriques et ceci de façon répétable. Il a été montré l'importance d'optimiser les étapes de broyage réalisées avant et après la calcination, la première influençant la diffusion des différents cations lors de la calcination et la seconde influençant la capacité du matériau à fritter correctement. Les broyages réalisés durant 4 heures avant et après calcination, ainsi qu'une calcination à 1300 °C durant 2 heures, permettent d'aboutir à une poudre bimodale sans partition chimique détectée. Le frittage, effectué à différentes températures comprises entre 1350 °C et 1450 °C, permet d'obtenir des céramiques denses avec des densités relatives supérieures à 95 %. Une constante piézoélectrique de 400 pC/N a pu être mesurée pour un échantillon fritté à 1400 °C. Ce résultat a permis de mettre en évidence un protocole de synthèse menant à des matériaux à haut potentiel piézoélectrique. Les analyses structurales réalisées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X ont montré la présence d'un mélange cristallin composé de la structure quadratique en proportion majoritaire pour l'ensemble des échantillons.

Les différences observées sur les diffractogrammes et spectres Raman sont très subtiles et l'écart entre les différents paramètres de maille des structures quadratique, rhomboédrique et orthorhombique est très faible, toutes ces structures pseudo-cubiques étant très proches structuralement les unes des autres. Il n'a donc pas été possible d'identifier la ou les phases minoritaires présentes dans les céramiques ni d'expliquer les différences observées sur les diffractogrammes obtenus à partir des échantillons frittés à différentes températures. Des analyses par diffraction des rayons X à haute résolution (Synchrotron) seront nécessaires. L'étude des domaines ferroélectriques par PFM (piezoresponce force microscopy) est en cours et pourrait apporter un début de réponse sur l'origine de la piézoélectricité élevée de ces céramiques.

Élaboration du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium par l'utilisation du chauffage micro-ondes pour la calcination et/ou le frittage

Cette étude s'est focalisée sur le frittage par micro-ondes du composé $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$. La température de frittage choisie était de 1400°C, température pour laquelle les meilleures propriétés électriques ont été mesurées. Cette température a été maintenue entre 5 minutes et 60 minutes. Il a été démontré la possibilité d'obtenir des céramiques denses (densité relative ≈ 95 %) avec des propriétés électriques équivalentes à celles mesurées pour des échantillons frittés de façon conventionnelle, et ceci en réduisant drastiquement le temps de l'étape de frittage. Ce frittage rapide conduit à des céramiques très contraintes ce qui nécessite un recuit de « relaxation » à haute température (1000 °C). Il serait appréciable, à terme, d'éliminer cette étape de recuit, par exemple en diminuant la vitesse de refroidissement micro-ondes. La variation de la température de frittage est envisagée afin de réduire le temps de palier de frittage.

Dans le but de réduire encore plus le temps de synthèse, la calcination a aussi été effectuée par micro-ondes. Des pastilles réalisées à partir du mélange de précurseurs ont été calcinées durant 5 minutes et ceci de façon répétée, le nombre de calcinations étant compris entre 1 et 3. L'étape de frittage a été réalisée à 1350 °C durant 20 minutes sans que les échantillons ne soient sortis du four. La calcination et le frittage par micro-ondes ont permis l'obtention de céramiques présentant une porosité d'environ 12% et une structure pérovskite ABO_3. Des constantes piézoélectriques de l'ordre de 50 pC/N ont été mesurées sur l'ensemble des échantillons. L'importante porosité générée par les différents traitements thermiques doit être réduite afin d'éliminer les problèmes, induits par cette porosité, lors de la polarisation. Il n'a donc pas pu être réalisé un compact par synthèse en voie solide par micro-ondes sans éviter une certaine consolidation de celui-ci. Cet état empêche le réarrangement des grains lors du frittage et conduit alors à une céramique partiellement densifiée. Il faudra accepter d'ajouter au minimum une étape intermédiaire de pressage.

Étude de la variation de la composition du titanate de baryum dopé au calcium et au zirconium

Dans le but de comprendre l'influence des taux de calcium et de zirconium sur le développement des structures et microstructures et sur les propriétés électriques du BCTZ, la composition a été modifiée. Il a pu être démontré dans cette étude la limite de solubilité du calcium dans la maille BCTZ pour un taux de 20 %at. Une phase secondaire de $CaTiO_3$ a été formée pour ce taux. Il a été montré que l'augmentation de la température de Curie était due à la diminution de la quantité de zirconium, pour des taux inférieurs à 5 %at. Ceci se fait au détriment des propriétés électriques. La variation des taux de calcium et de zirconium, et ceci de manière indépendante, génère des modifications aux niveaux des transitions cristallographiques des matériaux, modifiant leur potentiel piézoélectrique en température. Il est envisagé de modifier plus finement la composition et de réaliser différents dopages afin d'obtenir un matériau présentant le meilleur compromis entre température de Curie et propriétés électriques. Le frittage par micro-ondes pourra être par ailleurs envisagé pour les nouvelles compositions, dopées ou non, présentant les meilleures caractéristiques.

Annexes :

Annexe 1 :

Plusieurs synthèses de poudres de composition de référence sont réalisés selon les protocoles de synthèse et de frittage optimisé afin de vérifier leur reproductibilité. Les poudres sont calcinées à 1300 °C pendant 2 heures et les pastilles crues sont frittées à 1400 °C pendant 3 heures. Les densités relatives, la constante piézoélectrique d_{33} ainsi que la taille des grains mesurée sur les échantillons frittés sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Synthèse	Densité relative	d_{33} (pC/N)	Taille de grain
1	96 %	331 ± 1	Non mesuré
2	97 %	396 ± 4	43,1 ± 8,5 µm
3	94 %	337 ± 3	Non mesuré
4	95 %	332 ± 3	42,1 ± 14.2 µm

Tableau 1-1 : Densité relative, constante piézoélectrique d_{33} et taille de grains pour des échantillons frittés à 1400 °C durant 3 heures.

Les échantillons issus de 4 synthèses différentes présentent des densités relatives. Pour 3 synthèses, une constante piézoélectrique de 330 pC/N environ est mesurée. Concernant la synthèse n° 2, cette constante atteint 396 pC/N. La taille des grains mesurée sur les pastilles frittées issues des synthèses 2 et 4 est aux alentours de 43 µm.

Annexe 2 :

Des essais de dilatométrie ont été réalisés sur un massif cru de BCTZ de composition de référence. Les courbes d'évolution de la température et de la dilatation de l'échantillon en fonction du temps sont représentées ci-dessous. Il apparait que le frittage de l'échantillon débute vers 1250 °C. Au-delà de 1400 °C, l'échantillon ne prend plus de retrait. Le palier à 1500 °C provoque une dédensification de l'échantillon sans doute due à une croissance anormale des grains. Suite à ces résultats, il a été décidé d'étudier 3 températures de frittage : 1350 °C, 1400°C et 1450 °C

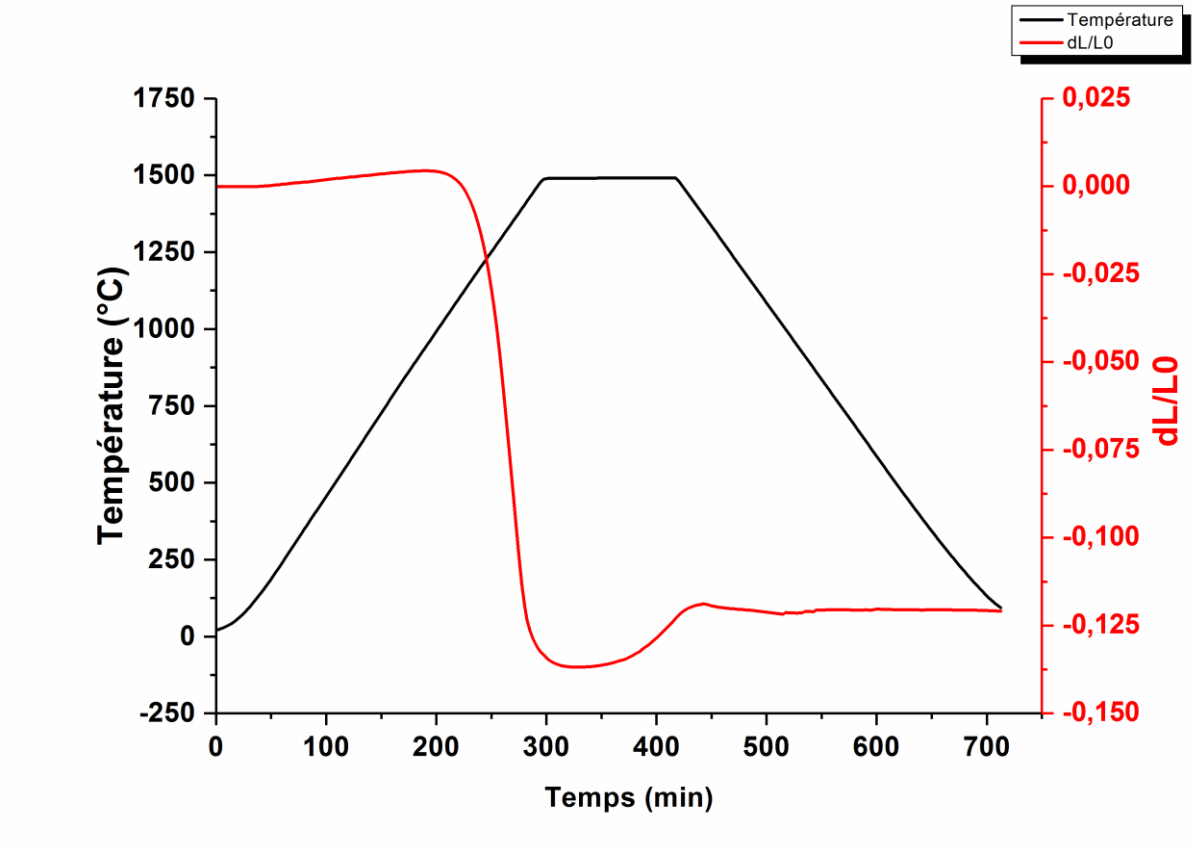


Figure 2-1 : Essai de dilatométrie réalisé sur un massif cru de BCTZ de composition de référence.

Annexe 3 :

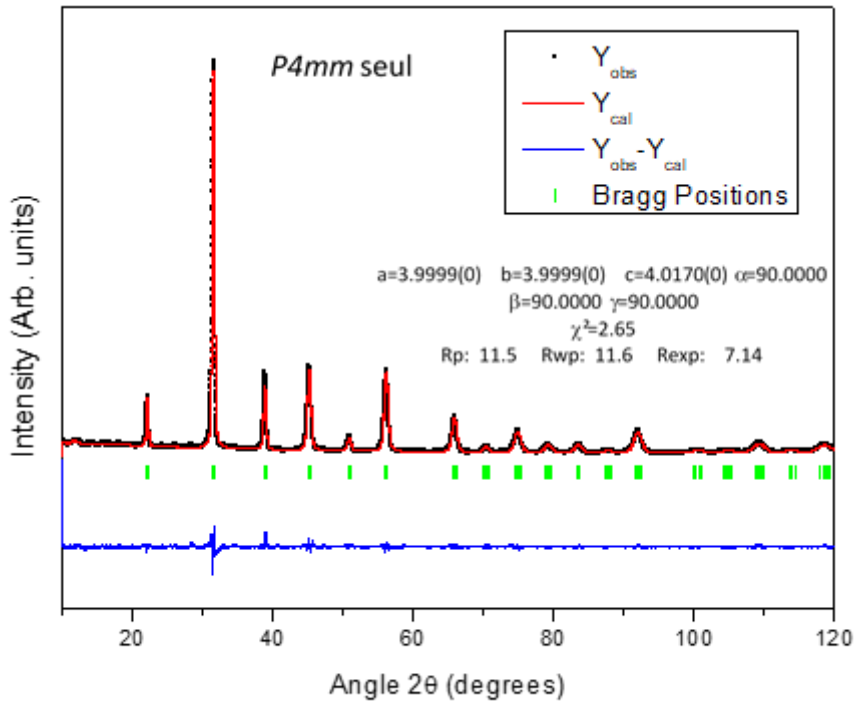


Figure 3-1 : Affinement Rietveld avec une phase quadratique P4mm unique de la poudre calcinée et broyée.

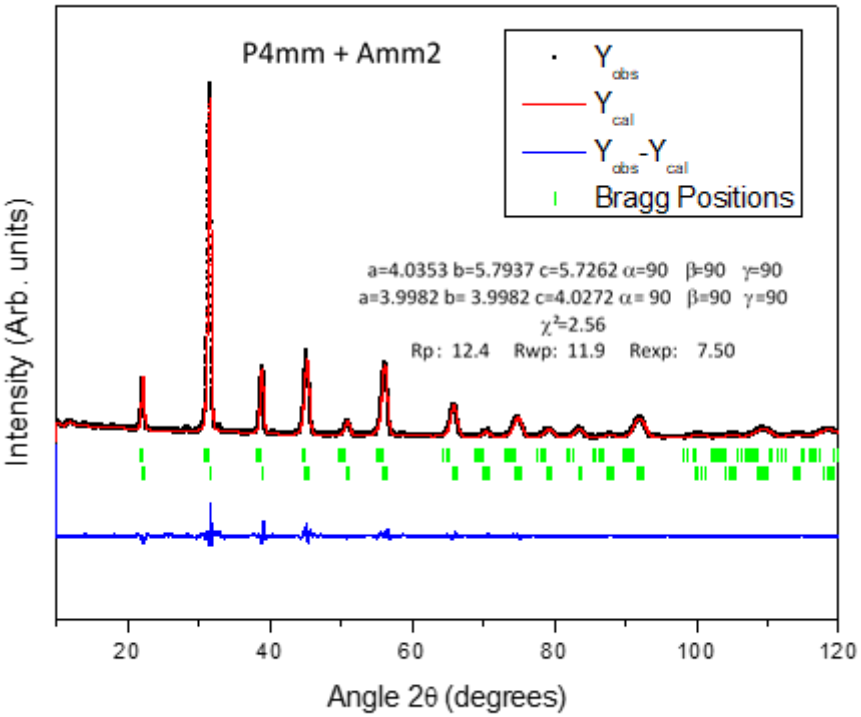


Figure 3-2 : Affinement Rietveld avec des phases P4mm + Amm2 de la poudre calcinée et broyée.

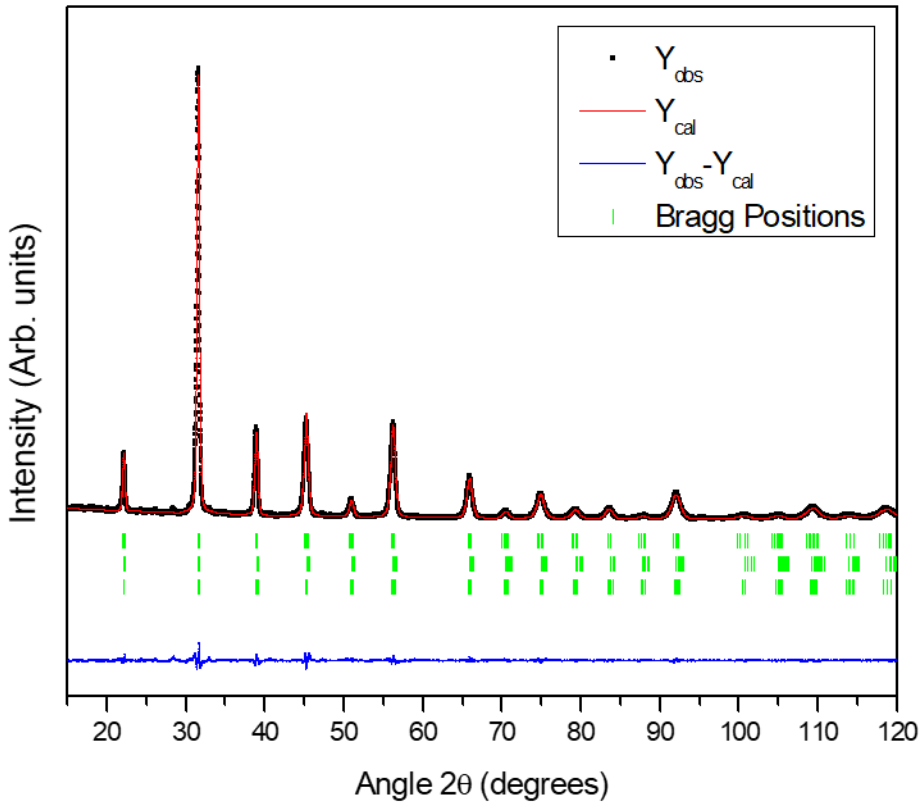


Figure 3-3 : Affinement Rietveld avec des phases P4mm + Amm2 + R3m de la poudre calcinée et broyée.

Tableau 3-1 : Résultats de l'affinement Rietveld.

	P4mm				Amm2				R3m			
Atomes	x	y	z	B(Å²)	x	y	z	B(Å²)	x	y	z	B(Å²)
Ba/Ca	0.000	0.000	0.1384	0.140(8)	0.000	0.000	0.018(3)	0.427(1)	0.000	0.000	0.000	0.85(5)
Ti/Zr	0.500	0.500	0.580(3)	0.096(1)	0.500	0.000	0.508(6)	0.089(7)	0.000	0.000	0.477(8)	0.256(0)
O1	0.500	0.500	0.030(8)	0.564(5)	0.000	0.000	0.6027(3)	0.505(4)	0.312(0)	0.181(0)	0.653(5)	0.12(0)
O2	0.500	0.000	0.53(4)	0.06(2)	0.500	0.242(5)	0.2881(7)	0.454(1)				
	a = 4.0015 b =4.0015 c = 4.0290 α=90 β=90 γ=90 %(Phase) =60%				a = 3.9776 b = 5.6695 c = 5.6460 α= 90 β=90 γ=90 %(Phase)=17%				a = 5.6769 c = 6.9253 α= 90 β=90 γ = 120 %(Phase)=23%			
	χ^2=1.85 Rp=9.61 Rwp=9.74 Rexp=7.15											

Annexe 4 :

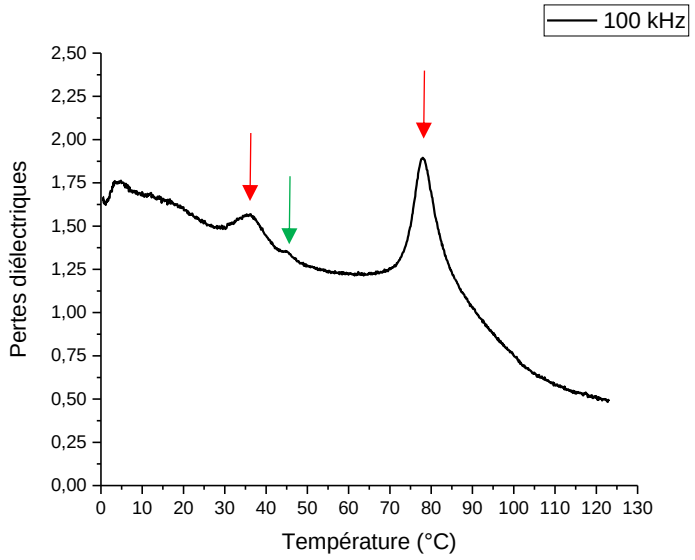


Figure 4-1 : Evolution des pertes diélectriques mesurées à 1 kHz en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 3 heures dans un four conventionnel (fréquence de mesure : 1 kHz).

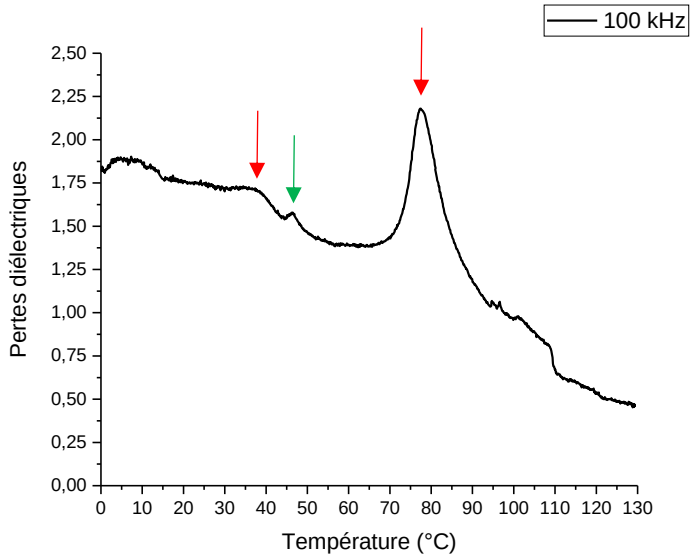


Figure 4-2 : Evolution des pertes diélectriques mesurées à 1 kHz en fonction de la température pour l'échantillon fritté à 1400 °C durant 50 minutes par micro-ondes (fréquence de mesure : 1 kHz).