

# Thèse de doctorat

Pour obtenir le grade de Docteur de  
L'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE ET  
DE L'INSA HAUTS-DE-FRANCE

Discipline : **Chimie des matériaux**

Présentée et soutenue par :

**Blandine FONTAINE**

Le 21 novembre 2022, à Maubeuge

École doctorale :

École Doctorale Polytechnique Hauts-de-France (ED PHF n°635)

Équipe de recherche, Laboratoire :

Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques (CERAMATHS)

---

## OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS DE CÉRAMIQUES PIÉZOÉLECTRIQUES SANS PLOMB DU TYPE BCTZ PAR MODIFICATION DE LA COMPOSITION ET PAR DOPAGE

---

### JURY

**Présidente du jury :**

**Isabelle LAFFEZ**

Professeure, Université de Tours, GREMAN, Tours

**Rapporteurs :**

**Guy FEUILLARD**

Professeur, INSA centre Val de Loire, GREMAN, Tours.

**Pierre-Eymeric JANOLIN**

Professeur, CentraleSupélec, Paris

**Examineurs :**

**Maria TRAIANIDIS**

Docteur, Belgian Ceramic Research Centre, BCRC, Mons.

**Christian COURTOIS**

Professeur, Université Polytechnique Hauts-de-France, CERAMATHS, Maubeuge  
Directeur de thèse

**Yannick LORGOUILLOUX**

Docteur, Université Polytechnique Hauts-de-France, CERAMATHS, Maubeuge  
Co-encadrant

**Florian JEAN**

Docteur, Université Polytechnique Hauts-de-France, CERAMATHS, Maubeuge  
Co-encadrant

**Mohamed RGUI TI**

Docteur, Université Polytechnique Hauts-de-France, CERAMATHS, Maubeuge  
Co-encadrant



## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Matériaux Céramiques et de Mathématiques (CERAMATHS) de l'Université Polytechnique Hauts-de-France, au sein du Département Matériaux et Procédés. Ce projet a reçu un co-financement par l'Université Polytechnique Hauts-de-France et la Région Hauts-de-France que je tiens à remercier.

Mes remerciements vont ensuite à Monsieur Christian Courtois Professeur des Universités à l'Université Polytechnique Hauts-de-France, directeur du CERAMATHS et directeur de thèse, à qui j'adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire durant ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance dans ce projet, pour le suivi des travaux et tous les conseils apportés tout au long de ma thèse.

Je voudrais adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui a évalué ce travail. Merci à Monsieur Guy Feuillard, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées Centre Val de Loire, ainsi qu'à Monsieur Pierre-Eymeric Janolin, Professeur à CentraleSupélec à Paris, d'avoir apporté leur caution scientifique en acceptant de rapporter ce travail. Je remercie de même Madame Isabelle Monot-Laffez, Professeure à l'Université de Tours, et Madame Maria Traianidis, Docteur au Belgian Ceramic Research Centre à Mons, pour avoir examiné ce travail.

J'aimerais également remercier mes co-encadrants Monsieur Yannick Lorgouilloux, Maître de Conférences à l'Université Polytechnique Hauts-de-France, Monsieur Florian Jean, Ingénieur de Recherche à l'Université Polytechnique Hauts-de-France, et Monsieur Mohamed Rguiti, Maître de Conférences à l'Université Polytechnique Hauts-de-France. Merci à vous pour l'encadrement de cette thèse, pour les échanges et votre disponibilité. Un merci particulier à Yannick, pour le temps passé sur la correction du manuscrit : tu y seras arrivé en peu de temps, encore désolée si tu as eu des maux de tête.

Ces travaux auraient été moins riches sans la collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) de Lens. C'est donc tout naturellement que je souhaite remercier Jean-François Blach, Sébastien Saitzek et Anthony Ferri d'avoir contribué à ces recherches.

Jean-François, merci pour ta confiance, pour ton aide sur la spectroscopie Raman et pour les sept années d'apprentissage, de partage de connaissance et de travail.

Je tiens à dire un grand merci à l'ensemble du personnel du Campus Universitaire de Maubeuge pour leur accueil, leur bonne humeur et leur professionnalisme. Merci particulièrement à Mimi, Gégé et ma petite Carole pour votre bonne humeur, votre oreille attentive et votre gentillesse.

Je voudrais saluer tous les doctorants, post-doctorants, ATER et stagiaires que j'ai pu fréquenter. Merci à Kelly, Élodie, Maxence, Nicolas, Ridvan et le petit dernier Pierre pour votre bonne humeur, votre aide, votre écoute et votre folie. Merci, à Élora, pour ces deux années à tes côtés qui ont rendu ces années de thèse plus belles. J'espère que l'avenir te sourira et que tu trouveras ta voie.

Je terminerai par remercier ma famille et particulièrement mes parents pour leur amour et soutien. Je ne serais jamais arrivée là où j'en suis sans vous et vos sacrifices. Merci pour tout. Merci également à ma belle-famille pour votre soutien, votre écoute et nos moments de bonheur au quotidien.

À la meilleure des amies, Clélia, merci pour ton soutien, ton écoute et ton aide au quotidien ; comme je le dis souvent, tu mets du soleil dans mes journées.

À Kévin, je ne t'ai pas oublié et je te remercie pour le rôle que tu as joué pour mon avenir. Merci pour ta démission, je te souhaite le meilleur pour la suite et vive la raclette.

Je ne pouvais pas terminer ces remerciements sans remercier la personne la plus chère à mes yeux : mon compagnon de vie. Merci à toi Cédric de m'avoir accompagnée depuis le début de la thèse, pour ton soutien, tes encouragements et ton aide. J'ai puisé ma force en toi, et pour ça il n'existe pas assez de mots pour t'exprimer ma gratitude.

# Table des matières

<i>Introduction</i> .....	-1-
<i>Chapitre I : Étude bibliographique</i> .....	- 6 -
<b>1. Généralités sur les céramiques piézoélectriques</b> .....	<b>- 9 -</b>
1.1. La piézoélectricité .....	- 9 -
1.2. La ferroélectricité .....	- 10 -
1.2.1. Définition de la ferroélectricité.....	- 10 -
1.2.2. Les cycles d'hystérésis .....	- 11 -
1.2.3. La température de Curie .....	- 12 -
1.3. Caractéristiques liées à la piézoélectricité, la ferroélectricité et la diélectricité .....	- 13 -
1.4. Histoire des céramiques piézoélectriques.....	- 14 -
1.4.1. La structure pérovskite .....	- 14 -
1.4.2. Les céramiques piézoélectriques à base de plomb (PZT) .....	- 15 -
1.4.3. Le titanate de baryum .....	- 18 -
<b>2. Effet d'un apport en calcium ou en zirconium au titanate de baryum</b> .....	<b>- 20 -</b>
2.1. Ajout du calcium au titanate de baryum.....	- 20 -
2.2. Ajout du zirconium au titanate de baryum .....	- 21 -
<b>3. Les solutions solides quaternaires BaCaTiZrO<sub>3</sub> : les BCTZ</b> .....	<b>- 25 -</b>
3.1. La structure et les caractéristiques des BCTZ .....	- 25 -
3.1.1. La structure des BCTZ .....	- 25 -

3.1.2. Les caractéristiques électriques des BCTZ.....	- 28 -
3.2. Les différents procédés d'élaboration des BCTZ .....	- 31 -
3.2.1. Les différentes voies de synthèse .....	- 31 -
3.2.2. Les différentes techniques de frittage .....	- 33 -
<b>4. Dopage des solutions solides de BCTZ .....</b>	<b>- 35 -</b>
4.1. Utilisation du cuivre comme dopant des BCTZ .....	- 35 -
4.1.1. Les différentes voies de synthèse des BCTZ dopés au cuivre .....	- 35 -
4.1.2. L'influence du cuivre sur la structure et la microstructure des BCTZ .....	- 37 -
4.1.3. L'influence du cuivre sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des BCTZ.....	- 38 -
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>- 40 -</b>

<i>Chapitre II : Partie expérimentale</i> .....	- 42 -
<b>1. Élaboration des céramiques de BCTZ</b> .....	- 44 -
1.1. Synthèse des poudres par voie solide .....	- 44 -
1.1.1. Mélange des précurseurs .....	- 44 -
1.1.2. Traitement thermique .....	- 46 -
1.1.3. Broyage.....	- 46 -
1.2. Mise en forme.....	- 47 -
1.2.1. Pressage uniaxial .....	- 47 -
1.2.2. Pressage isostatique .....	- 48 -
1.3. Frittage.....	- 49 -
1.3.1. Description du principe de frittage .....	- 49 -
1.3.2. Conditions de frittage utilisées .....	- 49 -
<b>2. Techniques de caractérisation</b> .....	- 50 -
2.1. Étude de la structure par diffraction des rayons X .....	- 50 -
2.2. Étude de la structure par spectroscopie Raman .....	- 50 -
2.3. Mesure de la densité par la méthode d'Archimède.....	- 51 -
2.4. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage .....	- 52 -
2.5. Étude de la taille des grains des poudres et des céramiques.....	- 53 -
2.5.1. Mesure de la taille des grains de poudre par granulométrie laser .....	- 53 -
2.5.2. Mesure de la taille des grains dans les céramiques frittées par la méthode des intercepts.....	- 55 -

2.6. Caractérisations diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques.....	- 55 -
2.6.1. Mesure des propriétés ferroélectriques.....	- 56 -
2.6.2. Mesure des propriétés piézoélectriques.....	- 56 -
2.6.3. Mesure des propriétés diélectriques.....	- 57 -

<i>Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium.....</i>	<b>60 -</b>
<b>1. Synthèse des solutions solides de <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> ..</b>	<b>62 -</b>
<b>2. Caractérisation des poudres après calcination .....</b>	<b>63 -</b>
2.1. Étude des microstructures par microscopie électronique à balayage.....	63 -
2.2. Étude de la granulométrie des poudres.....	64 -
2.3. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	65 -
<b>3. Caractérisation structurale et microstructurale des céramiques de composition <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> .....</b>	<b>66 -</b>
3.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	66 -
3.2. Étude la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	68 -
3.1. Étude de la structure par spectroscopie Raman .....	71 -
3.2. Conclusion.....	75 -
<b>4. Caractérisation électrique des céramiques de composition <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> .....</b>	<b>77 -</b>
4.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques.....	77 -
4.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques.....	79 -
4.3. Conclusions .....	82 -
<b>5. Analyses et conclusions .....</b>	<b>84 -</b>

<i>Chapitre IV : Étude de la variation du taux de calcium</i> .....	- 86 -
<b>1. Synthèse des solutions solides de <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> ..</b>	<b>- 88 -</b>
<b>2. Caractérisation des poudres après la calcination</b> .....	<b>- 89 -</b>
2.1. Étude de la morphologie des poudres microscopie électronique à balayage .....	- 89 -
2.2. Étude de la granulométrie des poudres.....	- 89 -
2.3. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	- 91 -
<b>3. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques de composition <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></b> .....	<b>- 92 -</b>
3.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	- 92 -
3.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	- 93 -
3.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman .....	- 96 -
3.4. Conclusions .....	- 100 -
<b>4. Caractérisation électrique des céramiques de composition <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></b> .....	<b>- 101 -</b>
4.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques.....	- 101 -
4.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques.....	- 104 -
4.3. Conclusions .....	- 108 -
<b>5. Analyses et conclusions</b> .....	<b>- 109 -</b>

*Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium*

..... - 111 -

**1. Étude de la variation du taux de zirconium pour des taux de calcium fixes** ..... - 114 -

1.1. Caractérisation des poudres obtenues après synthèse... - 115 -

1.2. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques..... - 117 -

1.2.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage..... - 118 -

1.2.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X ..... - 120 -

1.2.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman ..... - 121 -

1.2.4. Conclusions ..... - 123 -

1.3. Caractérisations électriques des céramiques..... - 124 -

1.3.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques..... - 124 -

1.3.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques. - 127 -

1.3.3. Conclusions ..... - 128 -

**2. Influence de la variation simultanée des taux de calcium et de zirconium** ..... - 129 -

2.1. Caractérisation des poudres obtenues après synthèse... - 129 -

2.2. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques..... - 132 -

2.2.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage..... - 132 -

2.2.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	- 134 -
2.2.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman .....	- 135 -
2.2.4. Conclusions .....	- 137 -
2.3. Caractérisation électrique des céramiques.....	- 138 -
2.3.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques.....	- 138 -
2.3.2. Étude des propriétés diélectriques .....	- 140 -
<b>3. Conclusions .....</b>	<b>- 143 -</b>

*Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ..... - 145 -*

<b>1. Synthèse des solutions solides des <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3</math>.....</b>	<b>- 148 -</b>
<b>2. Influence de l'ajout du cuivre sur les céramiques avec un taux de calcium fixé à 0,15 .....</b>	<b>- 150 -</b>
2.1. Influence de l'ajout du cuivre sur les caractéristiques structurales et microstructurales .....	- 150 -
2.1.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	- 150 -
2.1.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	- 155 -
2.1.3. Conclusions .....	- 157 -
2.2. Influence de l'ajout du cuivre sur les propriétés électriques .....	- 158 -
2.2.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques ....	- 158 -
2.2.2. Étude des propriétés diélectriques.....	- 161 -
2.2.3. Conclusions .....	- 162 -
<b>3. Influence de l'ajout du cuivre sur les céramiques avec un taux de calcium fixé à 0,17 .....</b>	<b>- 164 -</b>
3.1. Influence de l'ajout du cuivre sur les caractéristiques structurales et microstructurales .....	- 164 -
3.1.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.....	- 164 -
3.1.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X .....	- 167 -
3.1.3. Conclusions .....	- 168 -
3.2. Influence de l'ajout du cuivre sur les propriétés électriques .....	- 169 -
3.2.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques ....	- 169 -
3.2.2. Étude des propriétés diélectriques.....	- 171 -
<b>4. Conclusions .....</b>	<b>- 174 -</b>



<i>Annexes</i> .....	- 181 -
<i>Annexe 1 : Images MEB des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 181 -
<i>Annexe 2 : Déconvolution des diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 182 -
<i>Annexe 3 : Spectres Raman des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 183 -
<i>Annexe 4 : Cycles d'hystérésis des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 184 -
<i>Annexe 5 : Permittivité relative et pertes diélectriques</i> .....	- 185 -
<i>Annexe 6 : Images MEB des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></i> .....	- 187 -
<i>Annexe 7 : Déconvolution des diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></i> .....	- 188 -
<i>Annexe 8 : Spectres Raman des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></i> .....	- 189 -
<i>Annexe 9 : Cycles d'hystérésis des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></i> .....	- 190 -
<i>Annexe 10 : Images MEB des céramiques <math>Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> et <math>Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 191 -
<i>Annexe 11 : Diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> et <math>Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 192 -
<i>Annexe 12 : Spectres Raman des céramiques <math>Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> et <math>Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 193 -
<i>Annexe 13 : Cycles d'hystérésis des céramiques <math>Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> et <math>Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 194 -
<i>Annexe 14 : Permittivité relative et pertes diélectriques obtenues sur les céramiques <math>Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math> et <math>Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math></i> .....	- 195 -
<i>Annexe 15 : Images MEB des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math></i> .....	- 196 -

<i>Annexe 16 : Diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3</math>. .....</i>	<i>- 197 -</i>
<i>Annexe 17 : Spectres Raman des céramiques de <math>Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3</math>. .....</i>	<i>- 199 -</i>
<i>Annexe 18 : Diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> et <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3</math> .....</i>	<i>- 200 -</i>
<i>Annexe 19 : Cycles d'hystérésis des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> et <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3</math> .....</i>	<i>- 201 -</i>
<i>Annexe 20 : Pertes diélectriques des céramiques <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> et <math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3</math> .....</i>	<i>- 202 -</i>
<i>Annexe 21 : Diffractogrammes des céramiques <math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{1-y}Zr_yO_3</math>. ....</i>	<i>- 203 -</i>
<i>Annexe 22 : Cycles d'hystérésis des céramiques <math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> et <math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3</math> .....</i>	<i>- 204 -</i>
<i>Annexe 23 : Pertes diélectriques des céramiques <math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3</math> et <math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3</math> .....</i>	<i>- 205 -</i>
<i>Références.....</i>	<i>206</i>

## Liste des abréviations

**BCT** : Titanate de baryum et calcium

**BCTZ** : Titano Zirconate de Baryum et de Calcium

**BT** : Titanate de Baryum

**BT-CT** : BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>

**BTZ** : Titanate de baryum et zirconium

**d<sub>33</sub>** : Coefficient piézoélectrique

**DRX** : Diffraction des rayons X

**E** : Champ électrique

**E<sub>c</sub>** : Champ coercitif

**EDS** : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

**FEG** : Field Emission Gun

**KNN** : Potassium sodium niobate

**k<sub>p</sub>** : Facteur de couplage électromécanique

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**MPB** : Morphotropic Phase Boundary

**NBT** : Titanate de bismuth de sodium

**NBT-BT** : Titanate de bismuth de sodium et titanate de baryum

**ε<sub>r</sub>** : Permittivité relative

**O** : Phase orthorhombique

**P** : Polarisation

**P<sub>r</sub>** : Polarisation rémanente

**P<sub>s</sub>** : Polarisation à saturation

**PVA** : Alcool polyvinylique

**PZT** : Zircono-Titanate de Plomb

**Q** : Phase quadratique

**Q<sub>m</sub>** : Facteur de qualité mécanique

**REACH** : Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemical

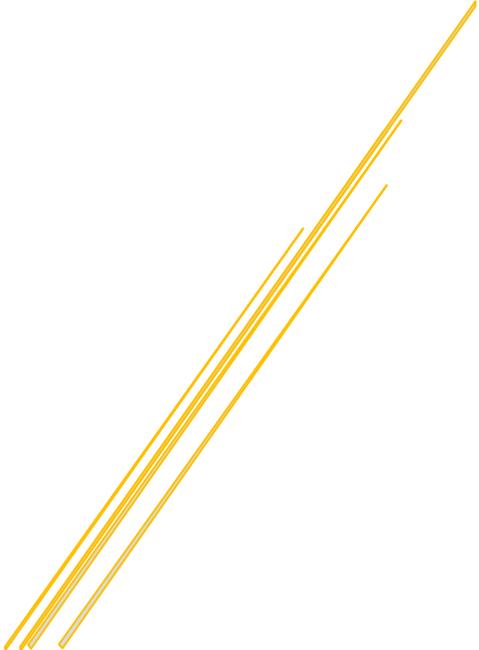
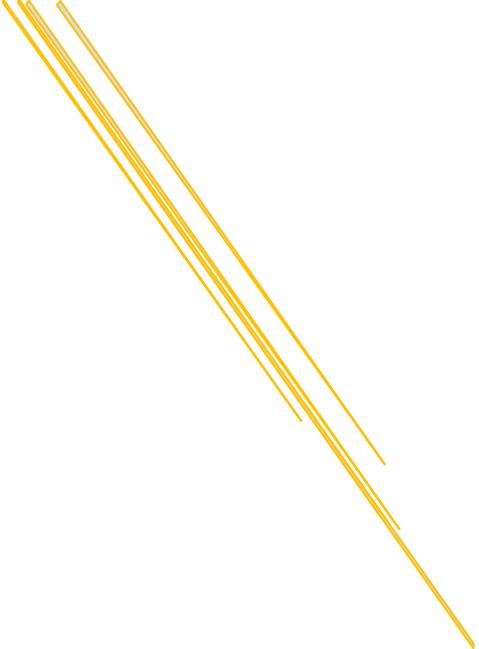
**RoHS** : Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic equipments

**SPS** : Spark Plasma Sintering

**Tan δ** : Pertes diélectriques

**T<sub>c</sub>** : Température de Curie





# *Introduction*

Depuis plusieurs décennies, les céramiques piézoélectriques de type titano-zirconate de plomb, de formule générale  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ , ont été largement étudiées. Ces céramiques sont massivement utilisées dans différentes applications telles que les actionneurs, les capteurs, les sonars ou encore les moteurs à ultrasons.

Les PZT sont des solutions solides avec une zone morphotropique, très modulables en termes de propriétés, ce qui permet de réaliser des matériaux pouvant être utilisés dans un vaste champ d'application. Cependant, depuis 1975, la toxicité du plomb pour la santé de l'Homme et l'environnement a été mise en évidence. L'Union européenne, accompagnée d'autres pays, a mis en place des réglementations (REACH, RoHS) pour désigner le plomb, et plus particulièrement les PZT, comme substance dangereuse. Depuis, de nombreuses recherches ont été menées dans le but de trouver des céramiques piézoélectriques exemptes de plomb et présentant des performances proches de celles des PZT.

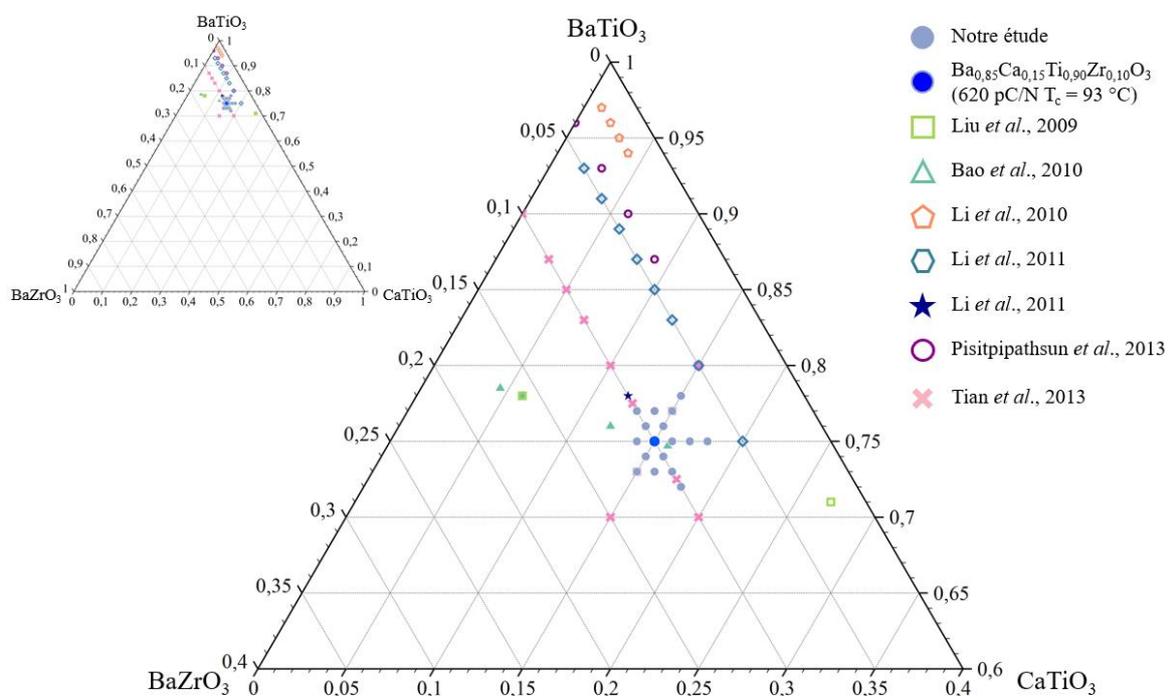
Il n'y a pas une alternative unique aux PZT, mais plutôt un ensemble de matériaux. Les principaux matériaux sans plomb étudiés sont  $BaTiO_3$ ,  $BaCaTiZrO_3$ ,  $BiNaTiO_3$ ,  $BiNaTiO_3-BaTiO_3$  et  $KNaNbO_3$ . Chacun de ces composés présente des propriétés électriques spécifiques, donc des domaines d'applications limités. Parmi ces matériaux, le titano-zirconate de baryum et de calcium (BCTZ) est retenu pour cette étude. En 1999, Jean Ravez *et al.*<sup>1</sup> étudiaient déjà l'effet relaxeur dans ces solutions solides. Mais c'est en 2009 que les recherches concernant le BCTZ ont connu un grand essor à la suite de l'observation par Liu *et al.*<sup>2</sup> de propriétés piézoélectriques élevées pour le BCTZ de composition  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ . Cette composition sera nommée « composition de référence » dans la suite de ce travail. Ce matériau, bien que très intéressant pour remplacer les PZT, présente une température de Curie aux alentours de 80 °C, ce qui limite ses domaines d'applications.

Depuis cette découverte, de nombreux chercheurs ont tenté de comprendre l'origine de ce coefficient piézoélectrique élevé (620 pC/N) et ont tenté de reproduire cette valeur. Cependant, des résultats de recherche plus récents semblent indiquer que le coefficient piézoélectrique est plus faible (400 pC/N) et dépend fortement de la composition. Comme pour les PZT, la présence d'une forte activité piézoélectrique est associée à une zone morphotropique dans le diagramme de phases du BCTZ. La coexistence de plusieurs symétries cristallines non-centrosymétriques favoriserait l'état de polarisation du matériau. Tian *et al.*<sup>3</sup> ont mis en évidence que la composition  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  présente les meilleures propriétés piézoélectriques. Ils ont aussi montré qu'il est possible de faire varier légèrement la température

de Curie en modifiant la stœchiométrie du zirconium sans diminution importante de l'activité piézoélectrique.

Ce travail a pour objectif de se concentrer sur cette composition spécifique et de faire varier très légèrement les taux de calcium et de zirconium de façon à trouver une composition présentant la meilleure activité piézoélectrique avec une température de Curie proche de 100 °C. Les poudres ont été synthétisées par voie solide selon un protocole robuste et répétable.

La *Figure 1* présente le domaine de compositions étudiées. La composition de référence est en bleu. En bleu clair sont représentées les compositions spécifiquement étudiées dans ce travail. Enfin, les autres points sont les principales compositions étudiées dans la littérature.



**Figure 1** : Compositions étudiées dans le présent travail et les principales compositions étudiées dans la littérature.

Notre premier axe de recherche a donc porté sur l'étude de légères modifications de la composition autour de la composition de référence de BCTZ. Le but étant de comprendre l'influence de la variation des taux de calcium et de zirconium, d'abord de manière indépendante, puis de façon simultanée, sur les propriétés structurales et électriques du BCTZ. Ces modifications sont réalisées afin de vérifier si de faibles variations du taux de calcium ( $0,13 < x < 0,18$ ) ou de zirconium ( $0,07 < y < 0,12$ ) permettent d'augmenter la température de Curie et/ou les propriétés piézoélectriques.

Le second axe porte sur l'effet d'un ajout limité de cuivre (0,5 % at.). Cet élément est connu en tant qu'ajout de frittage pour sa capacité à générer une phase liquide favorisant les mécanismes de densification des matériaux céramiques. Il peut aussi entrer en solution solide dans le BCTZ. Cet ajout est réalisé soit dès l'étape de la pesée des précurseurs pour optimiser son intégration au BCTZ (effet dopant), soit après synthèse pour bénéficier de ses propriétés d'aide au frittage.

Ce manuscrit se découpe en six parties principales.

Le premier chapitre contextualisera l'étude en mettant l'accent sur la nécessité d'utiliser des céramiques piézoélectriques sans plomb de type BCTZ pour substituer les PZT. Pour commencer, les généralités sur les céramiques piézoélectriques seront décrites en rappelant quelques définitions de base sur la piézoélectricité, la ferroélectricité, ainsi que sur les PZT. Une attention particulière sera donnée à l'état de l'art du BCTZ, de sa maille prototype  $\text{BaTiO}_3$  (BT), pour ensuite comprendre l'effet de la substitution en calcium et zirconium. Enfin, ce chapitre sera clôturé par une synthèse bibliographique concernant les travaux traitant de l'effet d'un faible ajout de cuivre au BCTZ.

Dans un deuxième chapitre, une présentation des méthodes de synthèse et des techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation des poudres synthétisées et des céramiques associées sera effectuée. Le protocole de synthèse par voie solide des poudres de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  pour les différentes compositions étudiées, ainsi que les conditions d'élaboration des céramiques à partir de ces poudres, seront présentés.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'effet de la variation du taux de zirconium dans les céramiques BCTZ. Les caractéristiques des poudres seront présentées puis l'influence de la température de frittage et du taux de zirconium sur les caractéristiques physico-chimiques des céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  (microstructure, densité et structure) sera traitée. Pour terminer, ce chapitre décrira de l'effet de la température de frittage et du taux de zirconium sur les caractéristiques ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques des céramiques de  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ .

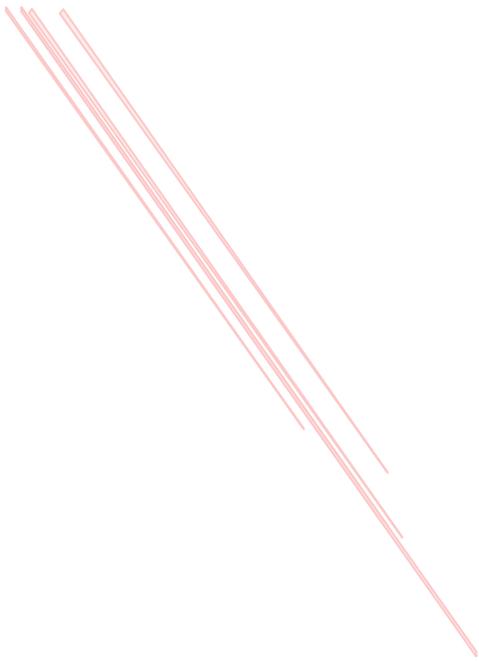
Le quatrième chapitre sera axé sur l'étude de l'effet de la variation du taux de calcium dans les céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ . Ce chapitre est construit de la même manière que le chapitre 3. Il présentera les caractéristiques des poudres, l'influence de la température de frittage et du taux de calcium sur les différentes caractéristiques des céramiques. Et il se

terminera avec l'effet de la température de frittage et du taux de calcium sur les caractéristiques ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques.

Le cinquième chapitre concernera de l'étude de la variation simultanée des taux de calcium et de zirconium dans les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ . Ce chapitre sera divisé en deux parties. La première traitera de la variation du taux de zirconium lorsque le taux de calcium est fixé à deux valeurs. La seconde partie sera consacrée à la variation simultanée du taux de calcium et de zirconium. Les caractéristiques des poudres et des céramiques seront présentées et analysées.

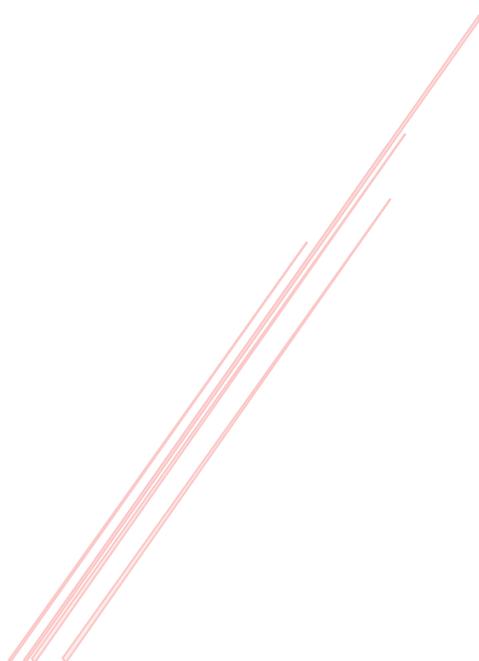
Enfin, le sixième chapitre, plus exploratoire, présentera l'étude d'un ajout limité de cuivre (0,5 % at.) dans les céramiques BCTZ. Deux modes d'ajout du cuivre ont été testés et comparés : l'ajout d'oxyde de cuivre lors de l'étape de préparation des poudres (dopage) et l'ajout d'oxyde de cuivre après synthèse du BCTZ (aide au frittage). Cette étude est réalisée sur quatre compositions spécifiques du BCTZ. Ici aussi, les caractéristiques des céramiques seront présentées et analysées.





# *Chapitre I*

*Étude bibliographique*



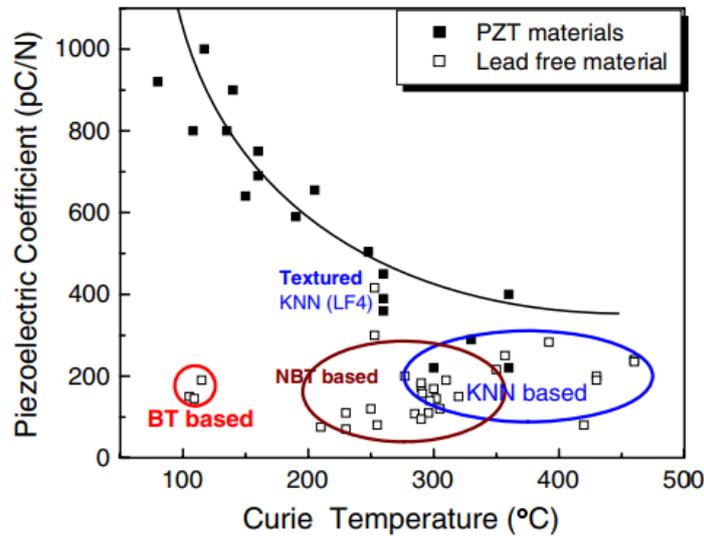
## Chapitre I : Étude bibliographique

Les céramiques piézoélectriques sont connues depuis plusieurs décennies et leurs utilisations ne cessent de croître. Elles se trouvent dans différents domaines d'applications tels que les actionneurs, les capteurs, les générateurs d'ultrasons, les sonars, pour des applications biomédicales (imagerie par ultrasons) ou pour la récupération d'énergie<sup>4</sup>.

Parmi les différents matériaux piézoélectriques existants, les céramiques de structure pérovskite à base de plomb, telles que les titano-zirconates de plomb ( $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ou PZT), sont les plus utilisées à l'heure actuelle. En effet, les PZT présentent des propriétés piézoélectriques élevées, optimales au voisinage de la limite de phase morphotropique et présentent une haute température de Curie, pouvant aller jusqu'à 400 °C, ce qui permet de les utiliser dans une large gamme de températures comprises entre 0 °C et 390 °C<sup>5</sup>. Les PZT ont la grande qualité d'avoir des propriétés facilement modifiables par le biais de dopages multiples, ce qui les rend intéressants pour de nombreuses applications.

Toutefois, les PZT sont associés à des problèmes sanitaires et environnementaux en raison de la toxicité du plomb qu'ils contiennent et de la toxicité liée à l'évaporation de l'oxyde de plomb lors du processus de frittage des céramiques. En 2003, l'Union européenne et d'autres pays, par l'intermédiaire de réglementations telles que REACH et RoHS, ont inclus les PZT dans la liste des substances dangereuses devant être remplacées par d'autres matériaux inoffensifs pour la santé et l'environnement<sup>6,7</sup>. Ainsi, l'enjeu majeur pour les chercheurs est de trouver des matériaux céramiques piézoélectriques sans plomb avec, si possible, des propriétés équivalentes à celles des PZT.

Il n'existe pas d'alternative unique aux PZT. Il existe plutôt un ensemble de matériaux, dits sans plomb, tels que  $\text{KNaNbO}_3$  (KNN)<sup>8,9</sup>,  $\text{NaBiTiO}_3$ <sup>10,11,12</sup> et ceux basés sur  $\text{BaTiO}_3$  (BT), aux propriétés variables qui sont adaptées à certaines applications. En 2007, un premier bilan des alternatives aux PZT a été réalisé et représenté en *Figure 2*.



**Figure 2** : Comparaison des propriétés électriques entre les PZT et les différentes familles de matériaux sans plomb<sup>13</sup>.

Depuis ce bilan de 2007, cet éventail de matériaux sans plomb s'est étoffé. En particulier les titano-zirconates de baryum et de calcium (BCTZ), qui se sont ajoutés à la famille des matériaux basés sur BT. Les BCTZ présentent des propriétés piézoélectriques très prometteuses, mais restent toutefois inutilisables à haute température du fait de leur faible température de Curie (inférieure à 100 °C). En 2009, Liu *et al.*<sup>2</sup> ont mis en évidence un coefficient piézoélectrique très élevé de 620 pC/N, depuis cette découverte, les recherches sur les BCTZ se sont accrues. Cependant, des résultats de recherches plus récentes semblent indiquer que les BCTZ présentent un coefficient piézoélectrique un peu plus faible, dépendant fortement de la composition. En effet, Tian *et al.*<sup>3</sup> ont mis en évidence dans leurs travaux sur la variation de composition, que le BCTZ, de composition  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$ , présente les meilleures propriétés avec un coefficient  $d_{33}$  de 572 pC/N et un facteur de couplage électromécanique  $k_p$  de 57 %.

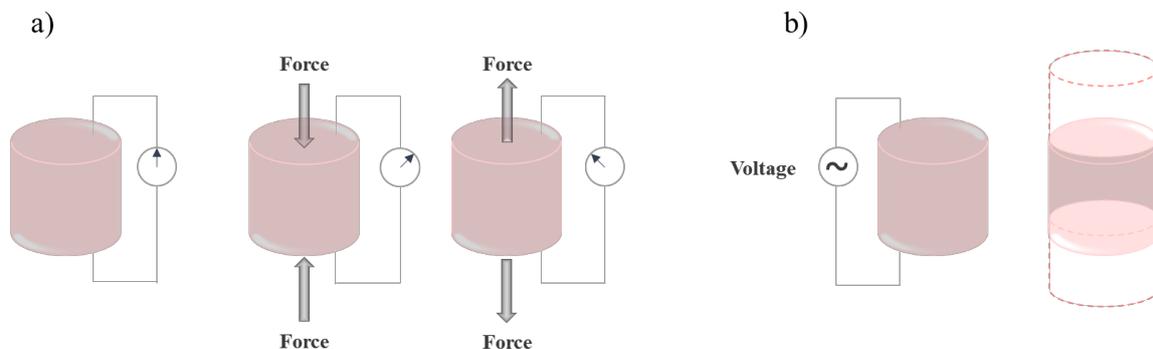
Ce chapitre est divisé en quatre parties. Après un rappel des généralités sur la piézoélectricité et la ferroélectricité, la première partie présente un historique des céramiques piézoélectriques, en particulier les PZT et le BT. Les effets des substitutions en zirconium et calcium sur le matériau modèle BT font l'objet de la deuxième partie, qui mène ainsi à la troisième partie sur les BCTZ. Cette troisième partie développe les méthodes de synthèse et les propriétés des différents BCTZ. Enfin, la quatrième partie traite d'un dopant, le cuivre, et sa capacité à améliorer les propriétés des BCTZ.

## 1. Généralités sur les céramiques piézoélectriques

### 1.1. La piézoélectricité

La piézoélectricité vient de la contraction des mots grecs *piezein* (pression) et *elektron*. Elle traduit l'aptitude de certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à produire une charge électrique sous l'action d'une contrainte mécanique et *vice versa*. C'est en 1880 que la première démonstration de l'effet piézoélectrique direct fut démontrée par les frères Pierre et Jacques Curie<sup>14</sup>. Ils ont observé et expliqué l'effet direct de la piézoélectricité en montrant que le quartz, présentant spontanément ce comportement, une fois soumis à une contrainte, génère des charges électriques. C'est Lippmann qui suggéra théoriquement l'effet inverse, qui fut ensuite confirmé expérimentalement par les frères Curie.

Deux effets piézoélectriques peuvent être donc distingués : l'effet direct et l'effet inverse. L'effet direct est le phénomène d'apparition de charges électriques lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique. L'effet piézoélectrique inverse est le phénomène de déformation mécanique du matériau soumis à l'application d'un champ électrique externe (*Figure 3*).



**Figure 3** : Représentation a) de l'effet direct et b) de l'effet inverse de la piézoélectricité.

La piézoélectricité naît du déplacement des charges positives et négatives de la maille cristalline, provoqué par sa déformation mécanique. Ainsi, l'effet piézoélectrique est directement lié à la symétrie de la maille et une maille possédant un centre de symétrie, appelée maille centrosymétrique, ne peut donner lieu à un cristal piézoélectrique. Parmi les 32 classes cristallines existantes (*Figure 4*), il en existe 21 dépourvues de centre de symétrie (non-centrosymétriques), dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces 20 classes, 10 possèdent une

polarisation en l'absence d'un champ électrique appliqué et sont nommées pyroélectriques. La 21<sup>ème</sup> classe (groupe cubique 432) est non-piézoélectrique bien qu'elle soit non-centrosymétrique.

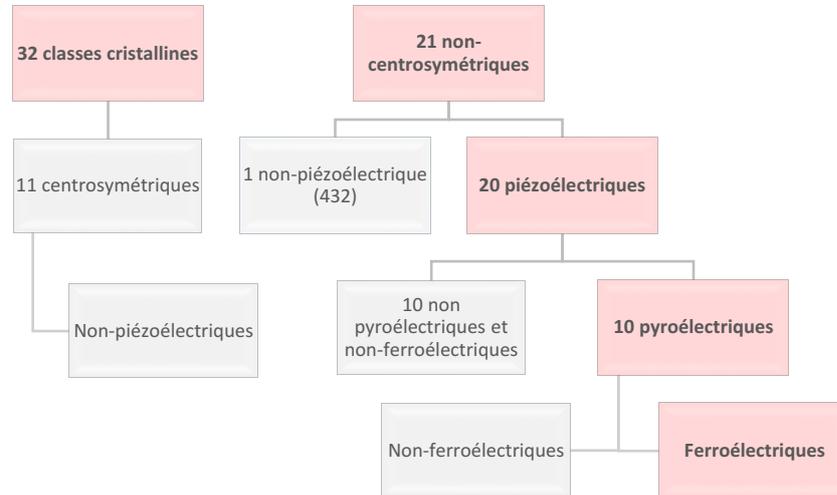


Figure 4 : Les 32 classes cristallines et leurs propriétés électriques.

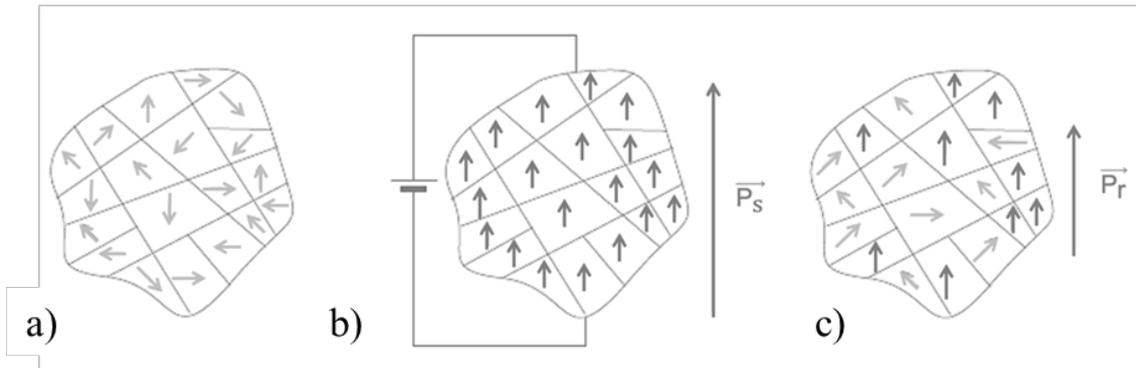
## 1.2. La ferroélectricité

### 1.2.1. Définition de la ferroélectricité

Le ferroélectricité est la propriété de certains matériaux de présenter une polarisation spontanée qui peut être inversée par l'application d'un champ électrique extérieur. Il existe certains matériaux qui ne présentent pas de polarisation macroscopique spontanée, mais pouvant acquérir cette propriété par application d'un champ électrique temporaire : ces matériaux sont appelés matériaux ferroélectriques. L'apparition de ce caractère piézoélectrique macroscopique a conduit à émettre l'hypothèse de la présence de domaines ferroélectriques dans ces matériaux. Cette structuration en domaines peut être modifiée par l'application d'un champ électrique extérieur.

Pour les céramiques ferroélectriques, le caractère ferroélectrique apparaît lorsque le matériau présente une température de Curie (transition ferroélectrique-paraélectrique) en dessous de laquelle le matériau solide voit apparaître un moment dipolaire dans sa maille cristalline et accomode cela en se structurant en un réseau de domaines polaires, chacun d'entre eux possédant une direction de polarisation différente de celles de ses voisins. Le

matériau reste ainsi non-polaire macroscopiquement, mais tout en ayant des domaines polaires. L'éducation électrique consiste à appliquer un champ électrique suffisamment élevé pour aligner les moments dipolaires des divers domaines dans le même sens que le champ appliqué. Après application de ce champ de polarisation, le matériau peut rester dans un état proche de sa polarisation sous champ alors que le champ est supprimé (Figure 5).



**Figure 5** : Schéma de la polarisation des domaines : a) avant polarisation, b) pendant polarisation et c) après polarisation<sup>15</sup>.

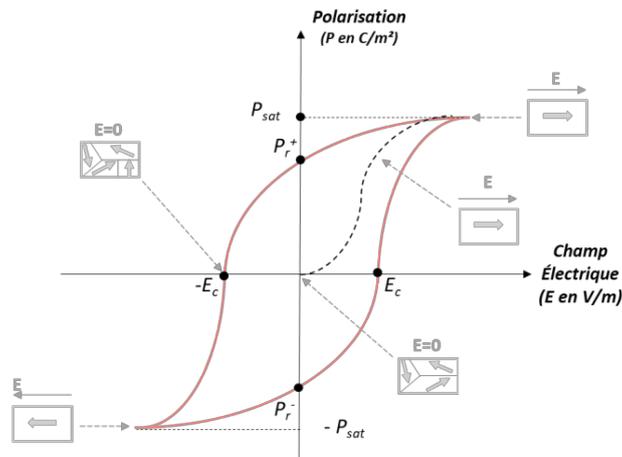
### 1.2.2. Les cycles d'hystérésis

La Figure 6 illustre le comportement non-linéaire de la polarisation en fonction d'un champ électrique appliqué dans la phase ferroélectrique. L'axe des abscisses correspond au champ électrique  $E$  tandis que la polarisation  $P$  (macroscopique) est caractérisée sur l'axe des ordonnées.

Le matériau n'ayant initialement aucune polarisation macroscopique, lorsqu'un champ électrique croissant est appliqué (en partant donc de l'origine du graphique, pointillés noirs), et faible, les domaines possédant des moments dipolaires de direction initialement aléatoires s'orientent dans le même sens que le champ électrique appliqué. La polarisation macroscopique augmente avec le champ électrique. Pour des champs plus importants, cette polarisation devient de plus en plus difficile. Une polarisation maximale est alors obtenue. C'est le stade de saturation pour lequel l'échantillon ferroélectrique est essentiellement constitué de domaines parallèles au champ électrique appliqué. Des champs plus importants ne modifient pas cet état.

Ensuite, lorsque le champ électrique diminue, les domaines se réorientent plus ou moins facilement et la polarisation baisse. Le matériau ferroélectrique peut alors conserver une polarisation,  $P_r \neq 0$ , en l'absence de champ électrique, dite rémanente. Par la suite, la polarisation s'annule lorsque le champ électrique atteint une certaine valeur  $-E_c < 0$  appelée

champ coercitif. De nouveau, lorsque le champ appliqué est suffisamment intense, il est possible de polariser l'échantillon en sens inverse, et ce, de façon symétrique (cycle rouge).

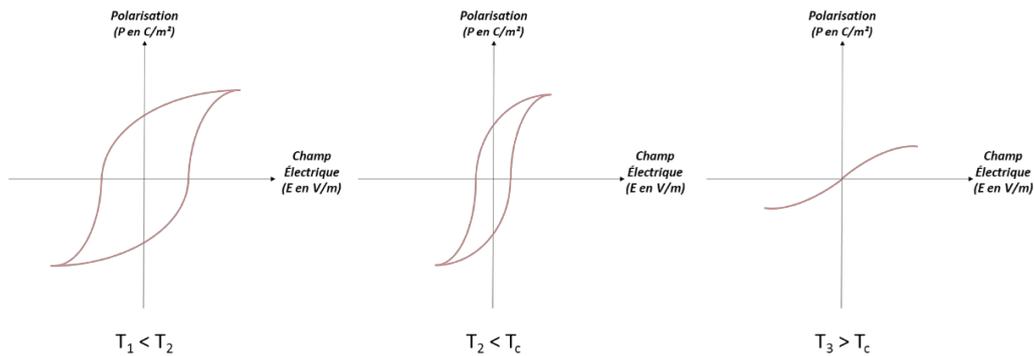


**Figure 6 :** Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique avec  $E_c$  le champ coercitif,  $P_{sat}$  la polarisation à saturation et  $P_r$  la polarisation rémanente.

La forme de ce cycle d'hystérésis est intrinsèquement liée à la mobilité des parois de domaines. Lorsque les parois de domaines sont très mobiles, le cycle est fin et les champs coercitifs sont faibles (ferroélectriques doux). À l'inverse, lorsque les parois de domaines sont peu mobiles, le cycle est large, les champs coercitifs et les pertes sont élevées (ferroélectriques durs). De nombreux paramètres peuvent modifier cette mobilité : température imposée lors du cyclage, microstructure (épinglage des parois aux joints de grains et/ou aux défauts microstructuraux), lacunes, etc.

### 1.2.3. La température de Curie

C'est en 1895 que la température de Curie ( $T_c$ ) a été mise en évidence par Pierre Curie. Il a montré qu'en dessous d'une certaine température,  $T < T_c$ , le matériau est ferroélectrique, ce qui est indiqué par la présence d'un cycle d'hystérésis. Au-dessus de la température de Curie,  $T > T_c$ , le cycle d'hystérésis disparaît (*Figure 7*), le matériau perd alors ses propriétés polaires en passant d'une phase ferroélectrique à une phase paraélectrique non-polaire.



**Figure 7 :** Évolution du cycle d'hystérésis ferroélectrique en fonction de la température.

À basse température, la maille est polaire et le matériau est structuré en domaines ferroélectriques. Les parois sont peu mobiles et le cycle assez large. Lorsque la température augmente, tout en restant en dessous de la température de Curie, la mobilité des parois de domaines augmente, le cycle s'affine. Parallèlement, la structure cristalline tend vers la structure cubique tout en restant non-symétrique, faisant évoluer son caractère polaire. À partir de  $T_c$ , la maille est cubique et le matériau devient non-polaire.

### 1.3. Caractéristiques liées à la piézoélectricité, la ferroélectricité et la diélectricité

Dans la littérature, afin de comparer les différents matériaux piézoélectriques entre eux, plusieurs paramètres sont importants. Les céramiques piézoélectriques ont souvent des propriétés diélectriques intéressantes. Les matériaux diélectriques étant des matériaux ne contenant pas de charges électriques susceptibles de se déplacer macroscopiquement parlant, ils sont définis comme isolants. Ils peuvent être caractérisés par leur permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et leur perte diélectrique ( $\tan \delta$ ). La permittivité relative également appelée constante diélectrique est très utilisée dans le domaine des semi-conducteurs et des circuits intégrés. Les matériaux présentant une faible permittivité sont utilisés comme pour des applications d'isolation électrique et ceux présentant une permittivité très élevée et de faibles pertes diélectriques sont utilisés dans les condensateurs et peuvent servir pour le stockage d'énergie. Les valeurs sont de quelques unités pour les matériaux non-ferroélectriques et jusqu'à 3 000 pour les ferroélectriques à température ambiante.

Pour les céramiques piézoélectriques, les paramètres mesurés pour caractériser la ferroélectricité sont les polarisations à saturation, rémanente et le champ coercitif (respectivement  $P_s$ ,  $P_r$ ,  $E_c$ ) décrits précédemment (Figure 5). En ce qui concerne le caractère

piézoélectrique d'un matériau, il est surtout caractérisé par sa constante piézoélectrique  $d_{33}$  qui traduit la quantité de charges générées par le matériau lorsqu'il est soumis à une déformation selon l'axe  $z$ , axe parallèle à celui de la polarisation (effet direct). Les matériaux piézoélectriques peuvent se présenter sous différentes natures telles que les monocristaux naturellement piézoélectriques (comme le quartz,  $d_{33} = 2$  pC/N), les céramiques très répandues en raison de leur facilité de fabrication ( $d_{33} = 50 - 600$  pC/N), les polymères plus souples, mais avec des coefficients piézoélectriques plus faibles ( $d_{33} = 5 - 20$  pC/N) ou encore les composites possédant un coefficient piézoélectrique intermédiaire.

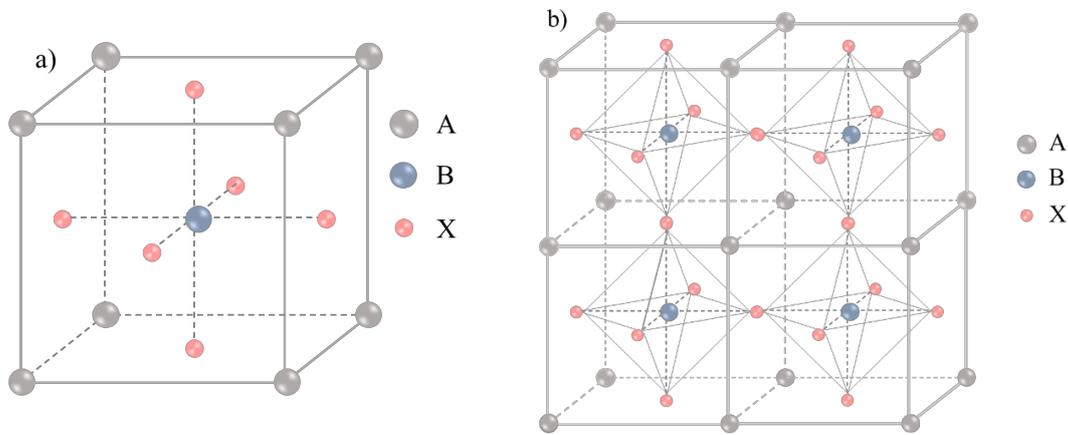
Un dernier paramètre intéressant pour les matériaux piézoélectriques est le facteur de couplage ( $k_p$ ). C'est un coefficient sans dimension qui est très utile pour la description des matériaux piézoélectriques en termes de conversion de l'énergie sous l'action d'une action mécanique ou électrique. Il définit la capacité d'un matériau piézoélectrique à transformer l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Il traduit une adaptation entre les deux formes d'énergie du matériau : en effet, plus le coefficient de couplage est élevé, mieux le matériau convertit l'énergie électrique en énergie mécanique et inversement. Par exemple, le quartz possède un  $k_p$  de 0,1 tandis que les céramiques de BaTiO<sub>3</sub> et des PZT ont un  $k_p$  de 0,52 et 0,60 respectivement<sup>16</sup>.

### 1.4. Histoire des céramiques piézoélectriques

#### 1.4.1. La structure pérovskite

Certaines céramiques piézoélectriques possèdent une structure pérovskite de type ABX<sub>3</sub>, dont le terme a pour origine un minerai composé d'oxyde de calcium et de titane de formule CaTiO<sub>3</sub>. Ce minerai a été étudié pour la première fois par Gustav Rose<sup>17</sup>, en 1839, qui le nomma en l'honneur du minéralogiste Lev Aleksevich von Perovski. De nos jours, le terme pérovskite désigne un ensemble de composés possédant le même arrangement atomique ABX<sub>3</sub>, décrit idéalement par une maille cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (Figure 8, a)<sup>18</sup>. Cette structure se caractérise par l'association de cations A (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) possédant un rayon ionique élevé avec un nombre de coordination de 12 et de cations B plus petits avec une coordination de 6. Ces cations sont positionnés aux sommets et au centre de la maille. Les anions X sont généralement l'ion oxygène O<sup>2-</sup> ou fluorure F<sup>-</sup> et occupent le centre des faces de la maille. Généralement, les pérovskites sont représentées par un empilement

d'octaèdres  $BX_6$  (Figure 8, b) liés entre eux par leurs sommets où les cations A sont localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par huit octaèdres  $BX_6$ <sup>19</sup>.



**Figure 8** : Représentation a) de la maille élémentaire et b) du réseau tridimensionnel d'octaèdres pour la pérovskite simple  $ABX_3$ .

En fonction du type d'atome occupant les sites A et B, il est possible de distinguer deux types de structures pérovskites :

- Les structures  $ABX_3$  dans lesquelles les sites A et B sont chacun occupé par un seul type d'atome. Ces structures constituent les pérovskites simples.
- Les structures où au moins l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, constituant les pérovskites complexes.

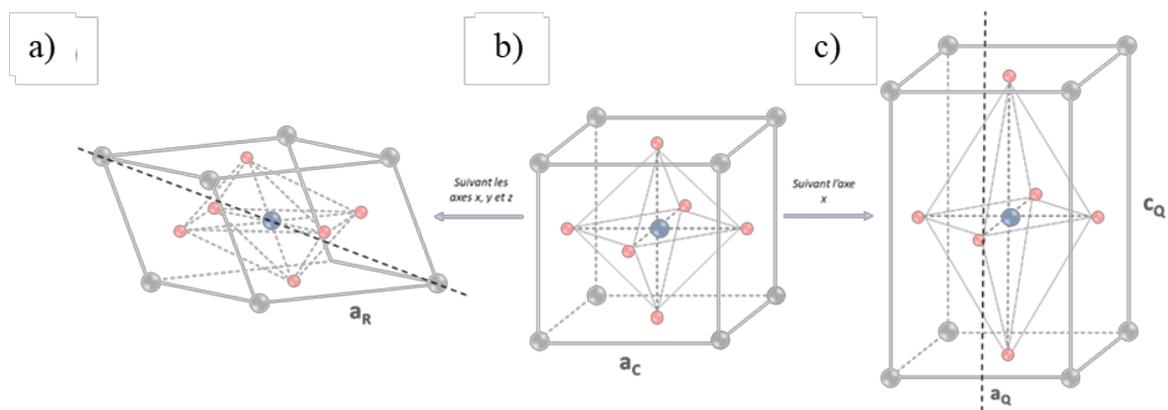
#### 1.4.2. Les céramiques piézoélectriques à base de plomb (PZT)

En 1954, les premiers matériaux piézoélectriques à base de titano-zirconate de plomb  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  (PZT) ont été élaborés à l'université de technologie de Tokyo<sup>20</sup>. Ce sont des solutions solides formées à partir de titanate de plomb  $PbTiO_3$  ferroélectrique et de zirconate de plomb  $PbZrO_3$  antiferroélectrique. Les PZT présentent des caractéristiques piézoélectriques et diélectriques très largement supérieures aux autres matériaux piézoélectriques (Tableau 1). Les propriétés sont optimales au voisinage de  $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ , correspondant à la transition de phases entre deux structures cristallographiques<sup>21</sup>.

**Tableau 1** : Comparaison des principales caractéristiques des PZT avec celles d'autres céramiques piézoélectriques.

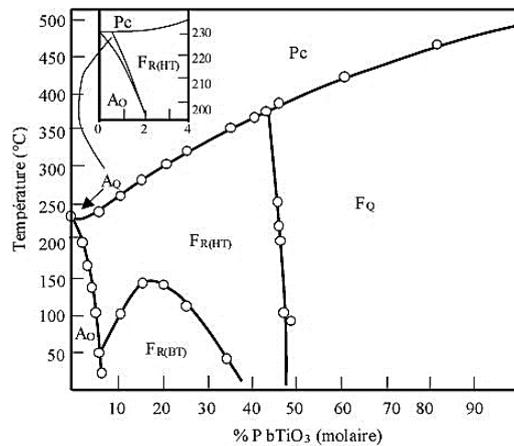
Matériaux	$d_{33}$ (pC/N)	$T_c$ (°C)	$k_p$ (%)	$\epsilon_r$	Tan $\delta$	Réf
BaTiO <sub>3</sub>	85-190	120	36	3000	0,01	[22-23-24]
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )NbO <sub>3</sub>	80 - 160	> 400	35	/	0,04	[23-25-26]
(1-x)Na <sub>0,5</sub> Bi <sub>0,5</sub> TiO <sub>3</sub> - xBaTiO <sub>3</sub>	85 - 100	> 280	49	1657	0,03	[23-25-27]
PZT-4	225	330	58	1400	0,05	
PZT-5A	350	360	49	1600	0,02	[28]
PZT-5H	585	190	60	3400	0,02	

Concernant la structure cristallographique des PZT, elle dépend à la fois de la fraction molaire ( $x$ ) de PbTiO<sub>3</sub> et de la température. À haute température, les PZT cristallisent dans une structure cubique, quelle que soit la composition chimique. En dessous de la température de Curie, la structure cubique se distord (*Figure 9*) suivant l'axe x (structure quadratique) ou les axes x, y et z (structure rhomboédrique).



**Figure 9** : Distorsion de la structure cubique de PZT : a) structure rhomboédrique ; b) structure cubique et c) structure quadratique.

Jaffe *et al.*<sup>29,22</sup> ont proposé un diagramme de phases du système binaire  $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$  en fonction du pourcentage molaire de  $\text{PbTiO}_3$  (Figure 10), montrant ainsi que les PZT présentent des structures cristallines différentes en fonction du rapport  $\text{PbZrO}_3/\text{PbTiO}_3$ .



**Figure 10** : Diagramme de phases des solutions solides  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ <sup>22</sup>.

Selon cette Figure 10, la maille pérovskite peut se présenter sous quatre formes suivant le rapport Zr/Ti et la température. Pour les hautes températures, la phase est de symétrie cubique quel que soit le rapport Zr/Ti. En dessous de  $T_c$ , pour les compositions très riches en Zr, le matériau est antiferroélectrique. Pour les compositions plus riches en Ti, il est possible d'observer une frontière de phases morphotopiques (morphotopic phase boundary MPB) divisant la phase ferroélectrique en deux régions :

- Pour  $x$  inférieur à  $\sim 50$  % at. de  $\text{PbTiO}_3$ , la région est de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace :  $R3m$ ) et la pérovskite piézoélectrique est riche en zirconium.
- Pour  $x$  supérieur à  $\sim 50$  % at. de  $\text{PbTiO}_3$ , la région est riche en titane et de symétrie quadratique ( $P4mm$ ).

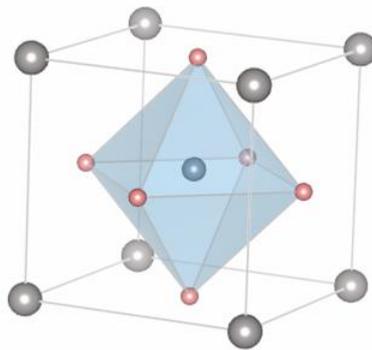
La MPB correspond à la transition de phase entre les phases ferroélectriques quadratique et rhomboédrique suite à une variation de la composition, c'est dans cette zone que le matériau présente des propriétés exacerbées. À température ambiante, cette frontière se situe au voisinage du rapport Zr/Ti égal à 52/48, où les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont maximales<sup>29,30</sup>. Mishra *et al.*<sup>31</sup> ont mis en évidence la présence d'un mélange de phases quadratique/rhomboédrique à la frontière de phases morphotopiques pour un taux molaire de zirconium compris entre 49 % et 55 %.

La nature exacte des phases cristallines dans cette zone morphotrope est complexe. Il est probable que ce soit un mélange de phases pseudo-cubiques non-centrosymétriques très proches d'un point de vue cristallographique (monoclinique, quadratique, rhomboédrique<sup>21</sup>). De nombreuses discussions ont eu lieu sur ce mélange avec comme problématique la capacité des sondes (RX, Raman) à discriminer ces phases très proches cristallographiquement les unes des autres.

La multiplicité de possibilités d'orientations (phases multiples) et leur proximité cristallographique procurent aux matériaux une facilité d'orientation polaire au passage de la température de Curie conduisant à une exacerbation du comportement piézoélectrique.

#### 1.4.3. Le titanate de baryum

De nombreuses recherches ont été menées ces dernières années pour développer de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb possédant des propriétés comparables à celles des PZT. Parmi les différents matériaux pérovskites, le titanate de baryum (BT) est l'une des premières céramiques piézoélectriques sans plomb. C'est en 1946 que les propriétés ferroélectriques de BT ont été mises en évidence par Wul et Goldman<sup>32</sup>. Le BT présente des propriétés ferroélectriques intéressantes avec trois transitions de phases : rhomboédrique à orthorhombique à environ -90 °C, orthorhombique à quadratique à environ 5 °C, et quadratique à cubique à environ 120 °C<sup>33</sup>. Au-dessus de 120 °C, le matériau cristallise dans une structure cubique (*Figure 11*) de symétrie  $Pm\bar{3}m$  et de paramètre de maille  $a = 4,006 \text{ \AA}$ <sup>34,35</sup>.



*Figure 11* : Structure cubique de  $BaTiO_3$ .

Le BT est communément synthétisé par voie solide. La synthèse consiste à calciner un mélange de carbonate de baryum ( $BaCO_3$ ) et d'oxyde de titane ( $TiO_2$ )<sup>36</sup> à des températures comprises entre 600 °C et 800 °C pendant une ou deux heures. Après calcination, la poudre est

broyée et, en général, pressée afin d'obtenir des pastilles, qui seront ensuite frittées sous air à des températures comprises entre 900 °C et 1350 °C pendant deux à quatre heures<sup>42,44</sup>.

Pendant plusieurs décennies, les céramiques BT pures, fabriquées par la méthode conventionnelle (réaction solide), ont présenté un faible coefficient  $d_{33}$  par rapport aux PZT<sup>37</sup>, atteignant 190 pC/N au maximum (*Tableau 1*). Ces dernières années, des propriétés piézoélectriques élevées s'approchant de celles des PZT ont toutefois été recensées<sup>38,39,40</sup>. Par exemple, Zhang *et al.*<sup>41</sup> ont observé, dans des céramiques BT à gros grains (5,6  $\mu\text{m}$ ), des coefficients piézoélectriques plus importants avec un  $d_{33}$  égal à 485 pC/N. Wang *et al.*<sup>42</sup> ont travaillé sur la relation entre la taille de grain et le coefficient piézoélectrique. Ils ont mis en évidence que les céramiques de BT possédant une taille de grain d'environ 1  $\mu\text{m}$  peuvent avoir un  $d_{33}$  maximal de 501 pC/N.

Ces découvertes indiquent que le BT pourrait présenter un potentiel en tant que matériau piézoélectrique sans plomb. Cependant, les résultats bibliographiques sont assez variés et il semble assez difficile de reproduire certains résultats. Cette difficulté vient probablement de la complexité à produire le titanate de baryum. En effet, en frittage naturel, le titanate de baryum est sensible à la croissance exagérée des grains, croissance exagérée, exacerbée par de très faibles écarts locaux à la stœchiométrie et par une distribution granulométrique initiale très étalée. Sa stœchiométrie doit être la plus précise possible (assurée à 0,1 % voire 0,01 % en ratio Ba/Ti)<sup>43</sup>. Il doit être densifié à plus de 98 % et ses microstructures doivent être microniques et homogènes.

Par ailleurs, la température de Curie de BT est relativement faible, aux alentours de 120 °C (*Tableau 1*). Cette faible  $T_c$  combinée au fait que la plupart des valeurs de  $d_{33}$  rapportées pour BT pur sont inférieures à 200 pC/N font de BT pur un substitut aux PZT peu envisageable.

## 2. Effet d'un apport en calcium ou en zirconium au titanate de baryum

---

Les propriétés limitées de  $\text{BaTiO}_3$  ont conduit les chercheurs à trouver d'autres alternatives basées sur des solutions solides à base de titanate de baryum. Dans ces solutions solides, il est possible d'utiliser différents dopants sur les sites A ( $\text{Ca}^{44,45,46}$ ,  $\text{Sn}^{47,48}$ ,  $\text{La}^{49,50}$ ) et B ( $\text{Nb}^{51,52}$ ,  $\text{Ta}^{53}$ ,  $\text{Zr}^{31,32,33}$ ) afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques. Cette partie aborde l'influence du calcium et du zirconium sur les propriétés électriques du BT.

Dans cette partie, seuls des ajouts de  $\text{Ca}^{2+}$  uniquement, ou de  $\text{Zr}^{4+}$  uniquement, donnant lieu à des solutions solides de type  $\text{BaCaTiO}_3$  ou  $\text{BaZrTiO}_3$ , seront étudiés.

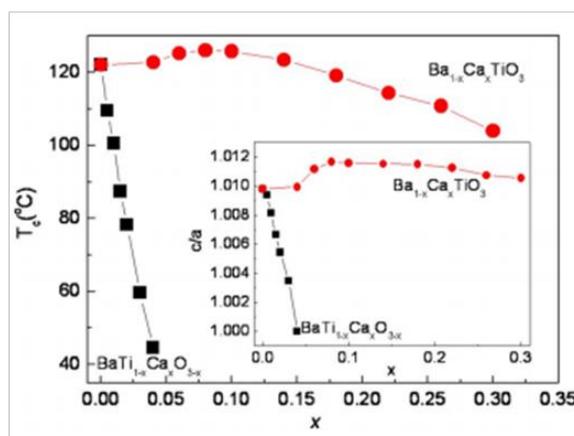
### 2.1. Ajout du calcium au titanate de baryum

Le calcium est l'un des dopants les plus souvent utilisés pour doper les céramiques de titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ). L'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , dont le rayon ionique est égal à 0,99 Å, a la particularité de pouvoir occuper à la fois les sites A ( $\text{Ba}^{2+}$ , 1,35 Å) et B ( $\text{Ti}^{4+}$ , 0,68 Å) de la pérovskite  $\text{ABX}_3$ <sup>54, 55, 56</sup>.

Devries et Roy<sup>57</sup> ont étudié les relations de phases dans le système  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  (BT-CT). L'étude de leur diagramme de phases montre que jusqu'à 27 % at. (18 % mass.),  $\text{CaTiO}_3$  forme une solution solide homogène avec  $\text{BaTiO}_3$  à 1400 °C. Kuper *et al.*<sup>58</sup> se sont aussi intéressés au diagramme de phases de BT-CT. Ils ont mis en évidence que l'ajout de  $\text{CaTiO}_3$  diminue la température de Curie (98 °C pour 7 % at. (4 % mass.)).

Des études sur les propriétés diélectriques ont été menées par Mitsui *et al.*<sup>59</sup>. Ils ont montré que la température de Curie n'est pas très sensible à la variation du taux calcium. La  $T_c$  est maximale pour  $x = 0,8$  % at. et diminue ensuite. Elle passe de 130 °C pour le  $\text{BaTiO}_3$  pur à 136 °C lorsque 8 % at. de  $\text{CaTiO}_3$  est ajouté au BT, puis la température de Curie diminue à 123 °C lorsque la concentration en calcium augmente jusqu'à 0,24<sup>59</sup>. Berlincourt et Kulesar<sup>60</sup> ont étudié deux taux de calcium (8 % at. (5 % mass.) et 11 % at. (7 % mass.)) et ont observé que l'incorporation de calcium à ces deux taux dans la céramique BT n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de température de Curie, mais diminue fortement la température de transition quadratique-orthorhombique, permettant l'amélioration de la stabilité des propriétés piézoélectriques. L'étude de Zhang *et al.*<sup>61</sup> montre que la substitution du site A par  $\text{Ca}^{2+}$  dans

$Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  entraîne l'amélioration de la  $T_c$  jusqu'à  $x = 0,08$ , avec une  $T_c = 140$  °C contre 130 °C pour BT pur, ce qui a également été rapporté par Tiwari *et al.*<sup>62</sup> et confirme l'étude de Mitsui *et al.*<sup>59</sup>. Zhang *et al.*<sup>61</sup> ont en plus étudié l'effet de la substitution du titane par le calcium. Cette substitution de  $Ca^{2+}$  dans le site  $Ti^{4+}$  nécessite une compensation de charge en créant des lacunes d'oxygène. Dans cette étude, ils montrent qu'une faible quantité de  $Ca^{2+}$  sur le site B ( $\leq 4$  % at.) dans BT a un effet néfaste sur la  $T_c$  (Figure 12, courbe noire).



**Figure 12** : Courbe de la  $T_c$  en fonction du taux de calcium  $x$  pour  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$  (BCT, courbe rouge) et  $BaTi_{1-x}Ca_xO_3$  (BTC, courbe noire) BT et BTC avec  $x = 0,01$  ;  $0,02$  ;  $0,03$  ;  $0,04$ <sup>61</sup>.

Fu *et al.*<sup>63</sup> se sont intéressés aux propriétés ferroélectriques des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$   $0 < x < 33$  % at.. Ils ont obtenu une valeur de polarisation à saturation proche de  $14 \mu C/cm^2$ , sachant que pour BT pur la polarisation à saturation est de  $15 \mu C/cm^2$ . Ils ont également obtenu un champ coercitif d'environ  $4$  kV/cm lorsque  $x < 10$  % at. contre  $5$  kV/cm pour BT pur. Ils ont donc mis en évidence que l'ajout de calcium dans la céramique de BT ne provoque pas de grandes variations au niveau des propriétés ferroélectriques. Puli *et al.*<sup>64</sup> confirment les résultats obtenus par Fu *et al.*<sup>63</sup>. Pour  $x = 0,3$  % at., ils ont observé un cycle ferroélectrique avec une polarisation rémanente et saturante de  $4,4 \mu C/cm^2$  et  $16,8 \mu C/cm^2$  ainsi qu'un champ coercitif de  $9,1$  kV/cm. Les propriétés piézoélectriques n'ont pas été abordées dans ces études.

## 2.2. Ajout du zirconium au titanate de baryum

Le zirconium est utilisé pour substituer partiellement le site B ( $Ti^{4+}$ ) dans  $BaTiO_3$  pour former des solutions solides  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ).

Récemment, une étude DRX a été réalisée par Nanakorn *et al.*<sup>65</sup> et a montré que les céramiques BTZ avec  $x = 0$  ;  $0,02$  ;  $0,05$  et  $0,08$  possèdent une structure pérovskite quadratique à température ambiante pour toutes ces compositions. De plus, leurs travaux ont permis de mettre en évidence que les pics de diffraction se déplaçaient vers les bas angles lors de

l'augmentation de la teneur en Zr. Ceci provient de la différence de rayon ionique entre  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$ , le rayon ionique de  $Zr^{4+}$  (0,80 Å) étant plus grand que celui de  $Ti^{4+}$  (0,68 Å). Ainsi, d'après Cheng *et al.*<sup>66</sup>, la substitution de  $Ti^{4+}$  par  $Zr^{4+}$  permet l'augmentation des paramètres de maille de la pérovskite.

Dans leur étude, Yu *et al.*<sup>67</sup> se sont intéressés au diagramme de phases de  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  (Figure 13). Lorsque la teneur en zirconium est augmentée dans le BT, les trois transitions de phases correspondant aux transitions rhomboédrique/orthorhombique, orthorhombique/quadratique et quadratique/cubique ( $T_2 = -80$  °C,  $T_1 = 10$  °C et  $T_c = 120$  °C pour BT pur), sont modifiées. Les deux températures de transitions les plus basses ( $T_1$  et  $T_2$ ) augmentent, tandis que la température de Curie diminue ( $T_c = 114$  °C, 110 °C et 100 °C pour  $x = 0,03$  ; 0,05 et 0,08 respectivement). Au-delà d'une teneur en zirconium de 0,15, les transitions fusionnent et seul un large pic noté  $T_m$  est observé ( $T_m = 65$  °C ; 32 °C ; -5 °C et -40 °C pour  $x = 0,15$  ; 0,2 ; 0,25 et 0,3 respectivement). Ces résultats ont également été rapportés précédemment par Hennings et Schnell<sup>68</sup> ainsi que par Neirman<sup>69</sup>.

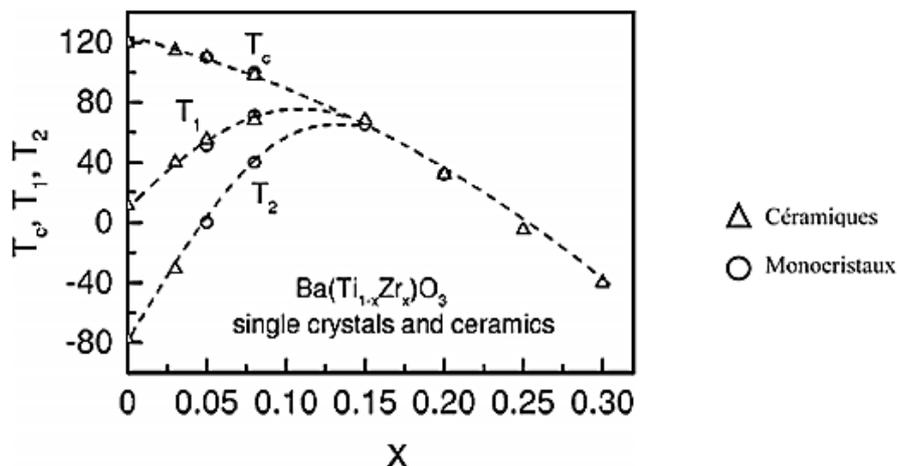
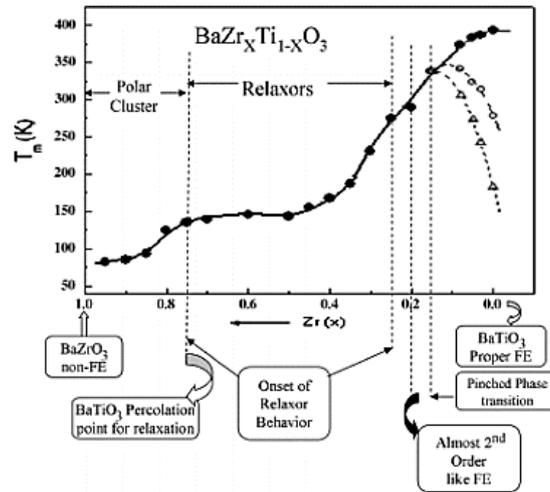


Figure 13 : Diagramme de phases de BTZ pour  $x$  compris entre 0 et 0,3. Données prises à 1 kHz<sup>68</sup>.

Maiti *et al.*<sup>70</sup> se sont également intéressés au diagramme de phases de  $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$  pour  $x$  compris entre 0 et 1, en se basant sur les travaux de Zhi *et al.*<sup>71</sup>, pour les compositions comprises entre 0 et 0,30. Le diagramme de phases (Figure 14) montre qu'avec l'augmentation de la quantité de zirconium, les trois températures de transitions convergent pour  $x = 0,15$ , comme mentionné précédemment. Pour  $x < 0,15$ , BTZ est ferroélectrique, comme le BT pur. Pour  $0,15 < x < 0,25$ , le comportement de BTZ change progressivement pour passer à un comportement relaxeur. Ce comportement est conservé jusqu'à  $x = 0,75$ . Enfin, lorsque  $x > 0,75$ , le matériau devient diélectrique linéaire. À noter que pour  $x > 0,2$ , comme observé par

Yu *et al.*<sup>67</sup>, la température de transition de phases (unique) devient inférieure à la température ambiante. Le comportement relaxeur n'est donc observé qu'aux basses températures.



**Figure 14** : Diagramme de phases de BTZ pour les compositions en zirconium comprises entre 0 et 1 sur la base des mesures de permittivité diélectrique<sup>71</sup>.

Enfin, Karan *et al.*<sup>72</sup> ont effectué des mesures par spectroscopie micro-Raman à température ambiante sur  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  riche en Zr ( $x$  compris entre 0,5 et 1), donc de symétrie cubique. Ils ont observé que la structure locale autour des octaèdres  $\text{BO}_6$  s'écarte de la symétrie cubique parfaite. Leur étude vient appuyer les hypothèses de Maiti *et al.*<sup>70</sup> sur le comportement diélectrique de BTZ. L'incorporation progressive de  $\text{BaTiO}_3$  (polaire) dans le diélectrique  $\text{BaZrO}_3$  (non-polaire) se traduit par la présence de nano-régions polaires riches en titane dans une matrice non-polaire riche en zirconium. Le comportement macroscopique reste diélectrique jusqu'à une limite, pour  $x \leq 0,75$ , où la taille et la densité de ces clusters polaires atteignent des valeurs critiques. Le BTZ présente alors un comportement macroscopique relaxeur.

Concernant les propriétés diélectriques et ferroélectriques, Nanakorn *et al.*<sup>65</sup> ont étudié les propriétés du système  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  avec  $0 < x < 0,08$ . Ils ont observé que l'ajout du zirconium à  $\text{BaTiO}_3$  entraîne la diminution de la température de Curie : elle passe de 117 °C pour  $x = 0$  à 90 °C pour  $x = 0,08$ . Le dopage au zirconium entraîne également des variations au niveau des propriétés ferroélectriques. Les polarisations rémanente et saturante ainsi que le champ coercitif augmentent fortement avec l'ajout du zirconium. Pour BT pur, les polarisations saturante et rémanente sont égales à 35,86  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 4,42  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  contre 63,32  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 29,00  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  lorsque  $x = 0,08$ . Le champ coercitif augmente également, passant de 0,70 kV/cm pour  $x = 0$  à 1,34 kV/cm pour  $x = 0,08$ . Yu *et al.*<sup>67</sup> ont, en plus des propriétés diélectriques et ferroélectriques, étudié les propriétés piézoélectriques des céramiques  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  avec

$0 < x < 0,3$ . Ils confirment la diminution de la température de Curie avec l'ajout de zirconium pour les mêmes compositions que celles étudiées par Nanakorn *et al.*<sup>65</sup>. Concernant les propriétés diélectriques jusqu'à  $x = 0,08$ , ils observent également une augmentation des polarisations, qui sont toutefois plus faibles que celles obtenues par Nanakorn *et al.*<sup>65</sup>. Lorsque  $x \geq 0,08$ , les polarisations diminuent ; par exemple pour  $x = 0,08$ ,  $P_s$  et  $P_r$  sont égales à  $30,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $18,0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  alors que pour  $x = 0,2$ , elles sont égales à  $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Enfin, pour les propriétés piézoélectriques, Yu *et al.*<sup>67</sup> ont mesuré le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  et le facteur de couplage  $k_p$  pour  $0,03 \leq x \leq 0,08$ . L'ajout de zirconium à BT permet l'amélioration de ces deux coefficients, avec les valeurs maximales  $236 \text{ pC}/\text{N}$  et  $56,5 \%$  atteintes pour  $x = 0,05$ .

En conclusion, le  $\text{BaTiO}_3$  peut être dopé au calcium ou au zirconium. L'ajout du calcium ne permet pas d'améliorations significatives au niveau des propriétés électriques. La température de Curie, les polarisations rémanente et saturante et le champ coercitif ne sont pas modifiés avec l'ajout de calcium. À l'inverse, le dopage au zirconium a un effet négatif sur la température de Curie qui diminue d'environ  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais il permet l'augmentation des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques. Dans la suite, l'effet de l'ajout simultané du zirconium et du calcium à BT sera étudié.

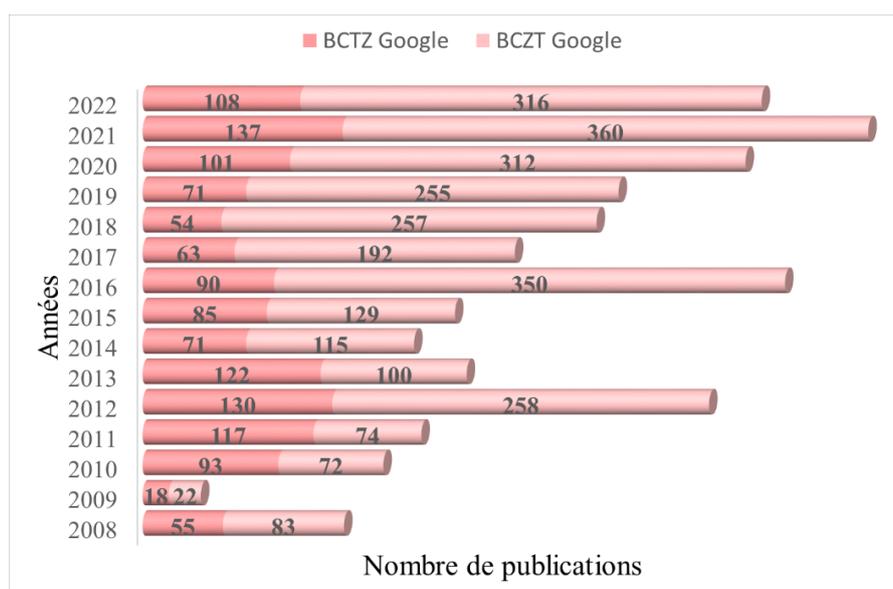
### 3. Les solutions solides quaternaires BaCaTiZrO<sub>3</sub> : les BCTZ

La céramique BT peut être co-dopée au calcium et au zirconium. Les composés obtenus ont, par exemple, été utilisés auparavant pour la fabrication de condensateurs<sup>73,74</sup>. En effet, le dopage du BT au calcium et au zirconium améliore ses propriétés diélectriques. De plus, les solutions solides de type (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> sont aussi apparues comme des matériaux piézoélectriques sans plomb très prometteurs, présentant un intérêt en tant qu'alternative sans plomb aux PZT. Ainsi, la plupart des études se concentrent sur les propriétés piézoélectriques élevées des BCTZ.

#### 3.1. La structure et les caractéristiques des BCTZ

##### 3.1.1. La structure des BCTZ

Les solutions solides Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> ont initialement été étudiées par McQuarrie *et al.*<sup>75</sup> en 1954 pour leurs propriétés diélectriques. En 2009, Liu *et al.*<sup>2</sup> ont rapporté, pour les céramiques sans plomb de composition (Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>)(Ti<sub>0,90</sub>Zr<sub>0,10</sub>)O<sub>3</sub>, un coefficient piézoélectrique d<sub>33</sub> supérieur à 600 pC/N, ce qui est supérieur à celui des PZT. À l'issue de cette découverte majeure réalisée sur les céramiques sans plomb, le nombre de publications a augmenté considérablement (*Figure 15*).



**Figure 15** : Nombre de publications sur les BCTZ en fonction des années.

Les différentes compositions des BCTZ peuvent être représentées dans le système pseudo-ternaire (Figure 16) entre BaTiO<sub>3</sub>, CaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub><sup>76</sup>.

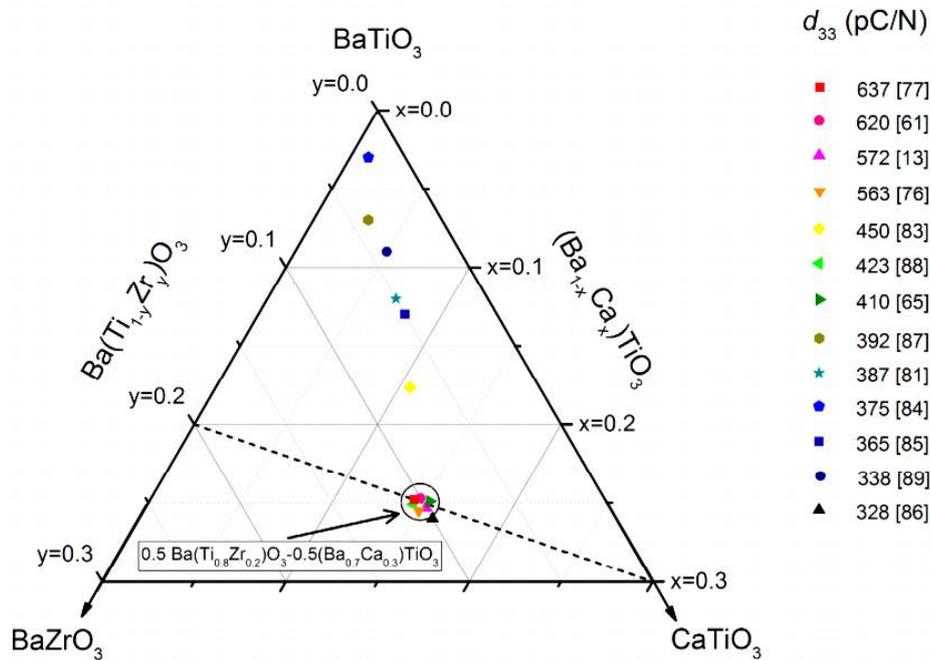


Figure 16 : Diagramme pseudo-ternaire de BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> ainsi que les coefficients piézoélectriques<sup>76</sup>.

Souvent, afin de simplifier la représentation, ce diagramme pseudo-ternaire est remplacé par un diagramme binaire du même type que celui utilisé pour les PZT (Figure 10, par exemple). Ce diagramme de phases considère alors des mélanges entre les deux pérovskites à trois cations BCT (généralement Ba<sub>0,70</sub>Ca<sub>0,30</sub>TiO<sub>3</sub>) et BTZ (le plus souvent BaTi<sub>0,80</sub>Zr<sub>0,20</sub>O<sub>3</sub>). Le diagramme ainsi obtenu pour BCTZ est similaire à celui des PZT. Toutefois, une différence existe entre les deux diagrammes et se situe au niveau de la limite de phase morphotropique. Pour les PZT, cette limite est presque verticale et se situe entre les phases rhomboédrique et quadratique, alors que pour les BCTZ, cette limite est dépendante de la température<sup>77</sup>. Liu *et al.*<sup>2</sup> ont proposé un premier diagramme (Figure 17) pour la solution solide  $x(\text{Ba}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{TiO}_3)-(1-x)(\text{BaZr}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{O}_3)$  composé de trois régions : une région cubique ( $Pm\bar{3}m$ ) paraélectrique ainsi que deux régions rhomboédrique ( $R3m$ ) et quadratique ( $P4mm$ ) ferroélectriques<sup>2</sup>.

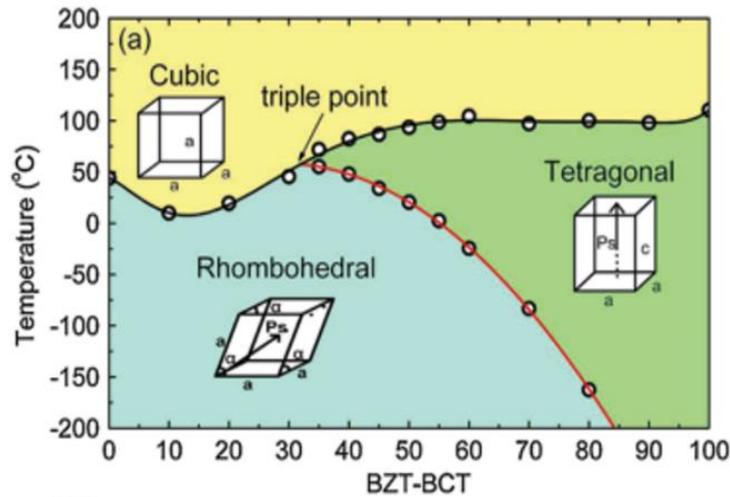


Figure 17 : Premier diagramme de phases de BCTZ<sup>2</sup>.

Il est possible de résumer les transitions de phases en fonction de la fraction molaire  $x$  de BCT comme suit : *i*) Pour  $x$  inférieur à 0,34, une première transition de phases est observée à basse température, il s'agit du passage d'une phase rhomboédrique à basse température à une phase cubique à haute température. *ii*) Pour  $x$  compris entre 0,34 et 0,84, deux transitions de phases sont observées. D'une part, il y a une transition entre la phase rhomboédrique et quadratique à basse température et d'autre part une transition entre la phase quadratique et cubique à plus haute température. *iii*) Pour  $x$  supérieur à 0,84, une seule transition de la phase quadratique à la phase cubique est observée. Entre *i*) et *ii*), les trois transitions de phases (cubique-quadratique, cubique-rhomboédrique et quadratique-rhomboédrique) coïncident en un point triple ( $x = 0,34$  et  $T = 50$  °C)<sup>2</sup>. À température ambiante, les meilleures propriétés piézoélectriques sont observées pour  $x$  proche de 0,50 ( $d_{33} = 620$  pC/N). En effet, à cette température, la MPB, c'est-à-dire la transition entre les phases rhomboédrique et quadratique, correspond à cette composition.

Cependant, Keeble *et al.*<sup>78</sup> ont proposé un diagramme plus complexe (Figure 18), montrant l'existence d'une phase intermédiaire se situant entre les phases rhomboédrique et quadratique correspondant à une région orthorhombique de groupe d'espace  $Amm2$ <sup>79</sup>. De plus, ils ont mis en évidence la présence d'une zone dite « critique », appelée zone de convergence, qui se situerait à des fractions molaires  $Zr/(Zr + Ti)$  comprises entre 0,120 et 0,136. C'est dans cette zone que les quatre phases (cubique, quadratique, rhomboédrique et orthorhombique) convergent. Cette découverte complète le diagramme de phases proposé par Liu *et al.*<sup>2</sup>.

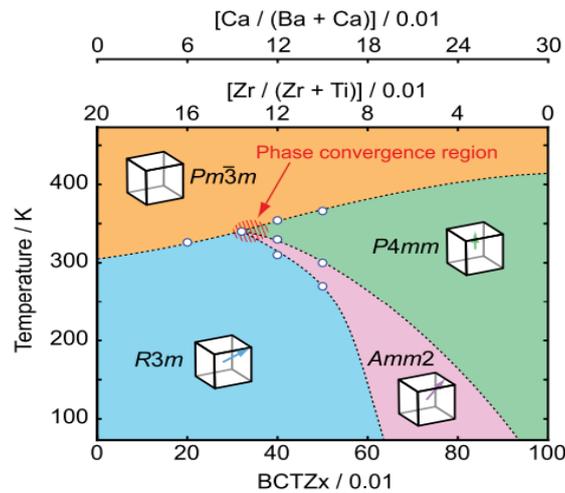


Figure 18 : Diagramme de phases des BCTZ proposé par Keeble et al.<sup>78</sup>.

De nombreux chercheurs ont mené des travaux sur les céramiques au voisinage de cette zone de convergence, certains ayant confirmé la présence de la phase rhomboédrique<sup>79,80</sup> énoncée par Keeble *et al.*<sup>78</sup>. D'autres ont affirmé qu'il n'existait pas de preuve de l'existence de cette phase intermédiaire, rendant ainsi compliquée la compréhension de l'origine de la forte piézoélectricité dans les céramiques de BCTZ<sup>81,82</sup>.

### 3.1.2. Les caractéristiques électriques des BCTZ

Liu *et al.*<sup>2</sup> ont signalé un effet piézoélectrique important ( $d_{33}$  d'environ 560-620 pC/N) dans le système  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ , en particulier pour  $x = 0,15$  et  $y = 0,10$ . Cette composition  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$  sera nommée dans la suite composition de référence. De plus, Xue *et al.*<sup>83</sup> ont déterminé un ensemble complet de constantes élastiques, diélectriques et piézoélectriques pour la céramique de cette composition de référence en utilisant une méthode de résonance. Ils ont observé un coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  égal à 546 pC/N. En revanche, de nombreuses autres études sur la composition de référence présentent des valeurs de  $d_{33}$  nettement plus faibles, comprises entre 200 – 450 pC/N<sup>84,85</sup>.

Li *et al.*<sup>86</sup> ont réalisé de nombreuses études sur les BCTZ. Dans un premier temps, ils ont rapporté un coefficient piézoélectrique de 328 pC/N dans la céramique  $(\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ , de composition très proche de la composition de référence, avec une coexistence de phases rhomboédrique et orthorhombique. Puis, ils ont modifié simultanément les quantités de calcium et de zirconium dans  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  et ont étudié les compositions suivantes :  $(\text{Ba}_{0,92}\text{Ca}_{0,08})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_{0,93}\text{Ca}_{0,07})(\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05})\text{O}_3$  et  $(\text{Ba}_{0,99}\text{Ca}_{0,01})(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ . Ils ont mesuré des coefficients piézoélectriques  $d_{33}$  compris entre

325 pC/N et 387 pC/N<sup>87</sup>. Par exemple, en divisant par deux les taux de calcium et de zirconium ((Ba<sub>0,92</sub>Ca<sub>0,08</sub>)(Ti<sub>0,95</sub>Zr<sub>0,05</sub>)O<sub>3</sub>), ils ont mesuré un d<sub>33</sub> de 365 pC/N, avec dans ce cas une MPB entre les phases orthorhombique et quadratique<sup>88</sup>. En diminuant encore les quantités de calcium et zirconium ((Ba<sub>0,99</sub>Ca<sub>0,01</sub>)(Ti<sub>0,98</sub>Zr<sub>0,02</sub>)O<sub>3</sub>), ils ont obtenu une céramique avec une température de Curie relativement élevée égale à 115 °C (contre 65 °C pour la première composition étudiée<sup>86</sup>) tout en atteignant un coefficient piézoélectrique élevé de 387 pC/N<sup>89</sup>.

Comme Li *et al.*<sup>86</sup>, Tian *et al.*<sup>3</sup> se sont également intéressés aux variations de composition dans le système (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>. Leur étude est plus complète, car ils se sont intéressés à de plus larges variations de calcium et de zirconium. La variation du calcium dans les céramiques (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0,90</sub>Zr<sub>0,10</sub>)O<sub>3</sub> avec  $0 < x \leq 0,2$  ( $x = 0,03 ; 0,05 ; 0,07 ; 0,10 ; 0,125 ; 0,15 ; 0,175 ; 0,20$ ) a un impact limité sur la température de Curie : elle passe de 100 °C à 83 °C pour  $x = 0,03$  et  $0,05$  respectivement. Elle reste aux alentours de 80 °C jusqu'à  $x = 0,07$  puis atteint des valeurs proches de 90 °C sur toute la gamme de  $x$  allant de  $0,10$  à  $0,20$ . Tian *et al.*<sup>3</sup> ont observé une augmentation lente du coefficient piézoélectrique jusqu'à  $x = 0,05$  puis, jusqu'à  $x = 0,15$ , le d<sub>33</sub> augmente plus vite pour atteindre une valeur maximale (572 pC/N) et enfin lorsque  $x > 0,15$ , le d<sub>33</sub> diminue. Le facteur de couplage suit la même tendance que le d<sub>33</sub> et est maximal pour  $x = 0,15$  (57 %). Comme le d<sub>33</sub> et le k<sub>p</sub>, la permittivité relative augmente jusqu'à  $x = 0,15$  ( $\epsilon_r = 4821$ ) puis se stabilise au-delà. Concernant la variation du taux de zirconium dans les céramiques (Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>,  $0 \leq y \leq 0,15$  ( $y = 0 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,10 ; 0,12 ; 0,15$ ), l'ajout de zirconium entraîne une diminution de la température de Curie. Elle passe de 100 °C pour  $y = 0,05$  à 60 °C pour  $y = 0,15$ . Leur étude sur la variation du taux de zirconium n'a pas permis de montrer d'augmentation des valeurs du d<sub>33</sub> et du k<sub>p</sub>. Comme pour la variation du taux de calcium, c'est également pour la composition (Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>)(Ti<sub>0,90</sub>Zr<sub>0,10</sub>)O<sub>3</sub> qu'ils sont maximaux (572 pC/N et 57 %), au-delà de  $y = 0,10$ , le d<sub>33</sub> et le k<sub>p</sub> diminuent. Pour la permittivité relative, elle augmente lentement jusqu'à  $0,10$  et est maximale pour une teneur en zirconium égale à  $0,15$  (~ 7000).

Enfin, dans la majeure partie de la littérature, pour les céramiques (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub>, en particulier pour  $x$  égal à  $0,15$  et  $y$  égal à  $0,10$  (composition de référence), des propriétés piézoélectriques élevées ont été obtenues, mais celles-ci sont associées à une température de Curie relativement basse, comprise entre 65 °C et 120 °C. Les basses températures de Curie peuvent être limitantes pour certaines applications nécessitant des températures élevées. Certains chercheurs ont toutefois mis en évidence la possibilité d'avoir

de bonnes propriétés piézoélectriques avec une température de Curie proche des 100 °C pour des applications à faibles températures.

Le *Tableau 2* résume les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramiques sans plomb BCTZ de diverses compositions.

**Tableau 2** : Influence de la composition sur les propriétés des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  synthétisées par voie solide.

Ca/Zr	$d_{33}$ (pC/N)	$T_c$ (°C)	$k_p$ (%)	$\epsilon_r$	Réf	Ca/Zr	$d_{33}$ (pC/N)	$T_c$ (°C)	$k_p$ (%)	$\epsilon_r$	Réf
0,15/0,10	620	93	/	3600	[2]	0,175/0,10	525	88	54	4600	[3]
0,15/0,10	580	94	53	/	[83]	0,20/0,10	440	88	49	4300	
0,15/0,10	424	/	49	4400	[84]	0,12/0,10	250	65	30	/	
0,15/0,10	423	100	51	2900	[85]	0,14/0,10	300	65	35	/	
0,01/0,02	375	115	44	/	[89]	0,16/0,10	328	65	38	4000	[86]
0,15/0,10	572	90	57	4800		0,18/0,10	240	65	31	/	
0,15/0,05	225	110	39	1900		0,07/0,05	387	108	44	/	[87]
0,15/0,08	325	108	47	3000		0,02/0,05	242	100	36	/	
0,15/0,12	525	80	51	4800		0,04/0,05	247	100	43	/	
0,15/0,15	275	80	21	7300		0,06/0,05	340	100	45	/	
0,03/0,10	250	100	39	1900	[3]	0,08/0,05	365	110	49	/	[88]
0,05/0,10	275	83	41	1900		0,10/0,05	320	100	45	/	
0,07/0,10	400	83	50	2600		0,12/0,05	300	100	43	/	
0,10/0,10	440	88	51	3000		0,20/0,05	200	100	36	/	
0,125/0,10	475	90	53	3100							

## 3.2. Les différents procédés d'élaboration des BCTZ

### 3.2.1. Les différentes voies de synthèse

Tout comme pour BaTiO<sub>3</sub>, la voie solide est la technique la plus conventionnelle pour synthétiser les BCTZ<sup>90,91,92</sup>. Elle consiste à mélanger en proportions stœchiométriques des carbonates (BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) et des oxydes (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), à les broyer dans un milieu le plus souvent alcoolique, puis à les calciner à des températures comprises entre 1200 °C et 1350 °C pendant des temps variables de trois à quinze heures. Après calcination, la poudre obtenue est de nouveau broyée dans un milieu alcoolique et mise en forme. Les pastilles sont ensuite frittées à des températures comprises entre 1400 °C et 1500 °C pendant des temps variables (allant de quatre à dix heures).

Il s'agit de la technique de synthèse majoritairement utilisée. Les céramiques obtenues peuvent avoir des tailles de grains variables allant d'environ 10 µm à 30 µm. Elle a conduit à l'obtention, pour certaines compositions, de valeurs de  $d_{33}$  parfois assez élevées. Ses principaux défauts sont qu'elle associe de nombreuses étapes de broyage (source de pollution) et de traitements thermiques à haute température. Notamment la température de calcination qui est très élevée et peu inférieure à la température de frittage. Les céramiques obtenues à partir des poudres synthétisées par voie solide présentent des valeurs de  $d_{33}$  de l'ordre de 400 à 600 pC/N et des valeurs de  $k_p$  proches des 50 % (pour des compositions proches de la composition de référence).

Plusieurs voies de synthèse « basses températures » par voie chimique ont été testées. L'objectif est de supprimer l'étape de traitement thermique de la poudre avant son frittage ou de fortement limiter sa température, tout en maintenant une très bonne homogénéité de la solution solide et un bon état de cristallisation. Il s'en suit l'obtention d'une poudre plus fine, plus homogène, plus mono-disperse.

Les voies étudiées sont la voie sol-gel<sup>93,94,95</sup>, la voie Pechini<sup>96,97,98</sup>, ainsi que la voie hydrothermale<sup>99</sup>.

La voie sol-gel n'est pas très utilisée. Elle implique la maîtrise de différentes étapes telles que l'hydrolyse, la condensation, le séchage ou encore la calcination. Les propriétés finales sont fortement influencées par les changements opératoires effectués le long du processus global (par exemple : pH, concentration, température, etc.). Praveen *et al.*<sup>95</sup> ont obtenu un coefficient piézoélectrique très élevé (637 pC/N pour des céramiques

$(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ ) en utilisant cette méthode. La céramique présente des grains de tailles voisines de 25  $\mu\text{m}$ . Il est observé la présence de multiples domaines dans chacun de ces grains, de tailles inférieures à 5  $\mu\text{m}$ . Ces petits domaines sont mobiles, contrairement aux grands domaines observés dans les céramiques plus grossières, ce qui explique le fort coefficient piézoélectrique.

Reyes-Montero *et al.*<sup>97,98</sup>, via la voie Pechini, ont mis en évidence que l'utilisation de températures de frittages plus faibles (1200 °C, 1250 °C et 1275 °C), pendant cinq heures, permettait l'obtention de céramiques plus denses (95 à 98 %) par rapport à la voie solide, avec des grains d'environ 20  $\mu\text{m}$ . En plus d'une augmentation de la densité, ils ont obtenu une température de Curie de l'ordre de 118 °C pour la composition  $\text{Ba}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ . C'est pour une température de frittage de 1275 °C qu'ils ont obtenu les meilleures propriétés piézoélectriques avec un  $d_{33}$  égal à 390 pC/N, un  $k_p$  égal à 50 % et une température de Curie de 112 °C.

Une étude comparative entre des BCTZ de composition  $\text{Ba}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  obtenus par voie hydrothermale et par voie solide, suivie par un frittage micro-onde, a été réalisée par Sun *et al.*<sup>99</sup>. Ils ont mis en évidence une forte influence de la méthode d'élaboration des BCTZ sur la taille des grains. En effet, même si la taille des grains par voie hydrothermale est plus homogène et plus petite (100 nm) par rapport à la voie solide (800 nm), dans les deux cas, le frittage par micro-onde permet l'obtention de grains nanométriques. Ils ont obtenu de meilleures propriétés ferroélectriques et piézoélectriques par voie hydrothermale ( $d_{33} = 375$  pC/N contre  $d_{33} = 327$  pC/N après frittage à 1320 °C).

Le *Tableau 3* résume des différentes propriétés des céramiques BCTZ en fonction de la voie de synthèse.

**Tableau 3** : Propriétés des céramiques  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  en fonction des voies de synthèse.

Composition Ca/Zr	Voie de synthèse	$d_{33}$ (pC/N)	$T_c$ (°C)	$k_p$ (%)	$\epsilon_r$	$E_c$ (kV/cm)	Réf
0,15/ 0,10	Solide	620	93	/	3600	1,6	[2]
0,10/0,10	Pechini	390	112	50	/	/	[97]
0,18/0,10	Hydrothermale	325	/	/	8143	/	[99]
0,15/0,10	Sol-gel	637	/	60	/	1,4	[95]
0,12/0,12	Sol-gel	215	95	/	2588	2,6	[93]
0,09/0,14	Sol-gel	400	/	/	9000	2,4	[94]

Finalement, les voies sol-gel, Pechini et hydrothermale sont des solutions pertinentes qui ont fait leurs preuves, mais qui n'apportent pas d'amélioration significative dans le cas de BCTZ. En effet, la voie sol-gel a montré des propriétés piézoélectriques intéressantes mais difficilement répétables. La voie hydrothermale permet l'obtention de céramiques plus fines et homogènes, mais les propriétés obtenues ne sont pas supérieures aux propriétés obtenues sur des céramiques frittées à plus haute température et obtenues par voie solide. La voie Pechini est utile pour réduire les processus de température, mais nécessite des temps de synthèse aussi longs que la voie solide.

### 3.2.2. Les différentes techniques de frittage

La taille des grains des BCTZ dépend de la technique de frittage des céramiques<sup>100,101</sup>, ce qui impacte les propriétés électriques.

Hao *et al.*<sup>101</sup> ont par exemple étudié la corrélation entre la microstructure et les propriétés électriques des BCTZ de composition de référence. Pour cela, ils ont utilisé trois méthodes de frittage différentes : Spark plasma sintering (SPS), frittage conventionnel en une étape et frittage conventionnel en deux étapes avec une montée rapide à  $T_{\max}$  puis descente à température intermédiaire et palier, ce qui a permis d'obtenir des tailles de grains comprises entre 0,4  $\mu\text{m}$  et 32  $\mu\text{m}$ . Les céramiques frittées par SPS présentent des tailles de grains relativement plus petites (0,4  $\mu\text{m}$ ) que celles frittées par frittage conventionnelle en deux étapes (1,5  $\mu\text{m}$  et 8,2  $\mu\text{m}$ ) ou en une étape ( $> 10 \mu\text{m}$ ). Les propriétés piézoélectriques optimales ( $d_{33} = 472 \text{ pC/N}$ ,  $k_p = 0,48$ ) ont été obtenues par frittage conventionnel en une étape pour des tailles de grains supérieures à 10,8  $\mu\text{m}$ , alors que les céramiques frittées par SPS présentent des propriétés piézoélectriques plutôt basses :  $d_{33} = 72 \text{ pC/N}$  et  $k_p = 0,13$ .

Tout comme Hao *et al.*<sup>101</sup>, Pan Wang *et al.*<sup>109</sup> ont mis en évidence une corrélation entre la taille des grains des céramiques et les propriétés diélectriques et piézoélectriques. Dans leur étude, ils se sont intéressés au frittage conventionnel et plus particulièrement à la température de calcination de la poudre (1000 °C, 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C) et la température de frittage des céramiques (1520 °C, 1530 °C, 1540 °C et 1550 °C). Avec l'augmentation de la température de calcination et de frittage, les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques se sont considérablement améliorées. C'est pour les céramiques BCTZ calcinées à 1300 °C et frittées

à 1540 °C que les propriétés électriques sont optimales :  $d_{33} = 650$  pC/N,  $k_p = 53$  %,  $\epsilon_r = 4500$ ,  $P_r = 11,69$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Pour conclure, l'emploi de techniques de frittage autres que le frittage conventionnel ne semble pas apporter d'amélioration dans le cas des BCTZ. En effet, le frittage conventionnel à des températures de l'ordre de 1400-1550 °C permet d'obtenir des densités de 96-97 % et, même si ces températures élevées causent une croissance granulaire importante (20-30  $\mu\text{m}$ ), de meilleures propriétés piézoélectriques sont obtenues pour des grains de grande taille. Ces résultats vont dans le même sens que les observations faites en ce qui concerne la synthèse des poudres de BCTZ. En effet, les voies sol-gel, Pechini et hydrothermale, qui permettent en général d'obtenir des poudres plus fines, ne mènent pas à de meilleures propriétés des céramiques BCTZ. Pour BCTZ, la synthèse par voie solide et le frittage conventionnel semblent donc être des techniques adaptées à l'obtention de bonnes propriétés piézoélectriques.

## 4. Dopage des solutions solides de BCTZ

---

La littérature comporte de nombreux articles concernant le dopage des BCTZ, avec des dopants très variés. En effet, il est possible d'utiliser des dopants courants tels que le cuivre<sup>102,103,104</sup>, le magnésium<sup>105,106,107,108</sup>, l'aluminium<sup>109,110</sup>, le fer<sup>111,112</sup> ou encore le lithium<sup>113,114</sup>, voir également des éléments moins communs comme le cérium<sup>115,116,117</sup> ou l'erbium<sup>118,119</sup>. Ces dopants peuvent se placer soit en site A, comme le magnésium ou le strontium<sup>120</sup> par exemple, ou en site B, comme le zirconium<sup>121,122</sup>, l'étain<sup>123</sup>, ou encore le cérium<sup>124</sup>.

Cette étude bibliographique est centrée uniquement sur le dopage au cuivre, car il s'agit d'un élément abondant, bon marché et qui ne présente pas de toxicité particulière.

### 4.1. Utilisation du cuivre comme dopant des BCTZ

Le cuivre est souvent utilisé comme dopant des BCTZ sous forme d'oxyde de cuivre (CuO). Il possède un rayon ionique de 0,69 Å, qui est plus proche des rayons ioniques de Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) et Zr<sup>4+</sup> (0,80 Å) que ceux de Ba<sup>2+</sup> (1,35 Å) et Ca<sup>2+</sup> (0,99 Å). Ainsi, le cuivre s'incorpore préférentiellement dans le site B du réseau BCTZ plutôt que dans le site A.

#### 4.1.1. Les différentes voies de synthèse des BCTZ dopés au cuivre

Différentes voies de synthèse des BCTZ dopés au cuivre existent dans la littérature, telles que la voie solide, qui est la plus utilisée, la voie sol-gel ainsi que la voie hydrothermale.

##### 4.1.1.1. La synthèse des BCTZ dopés au cuivre par voie solide

La synthèse des BCTZ par voie solide est la plus présentée dans la littérature. Il est possible d'ajouter le cuivre soit en début de synthèse avec les autres précurseurs, ce qui est le plus souvent appliqué<sup>125,126</sup>, mais le cuivre peut tout autant être ajouté après la synthèse du BCTZ, dans la poudre calcinée<sup>127,128</sup>.

La synthèse par voie solide emploie généralement BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et CuO comme précurseurs. Comme pour la synthèse de BCTZ non dopé, les poudres sont habituellement mélangées dans de l'éthanol pendant 24 heures et sont broyées par attrition. Les poudres séchées sont ensuite calcinées à des températures comprises entre 1200 °C<sup>126, 129</sup> et 1250 °C<sup>125,130</sup> pendant deux à trois heures. Ensuite, le BCTZ – xCuO est mélangé avec une

solution d'alcool polyvinylique (PVA), puis pressé en forme de pastilles qui sont finalement frittées à des températures comprises entre 1350 °C<sup>125</sup> et 1500 °C pendant deux à six heures<sup>125,126</sup>.

#### 4.1.1.2. La synthèse des BCTZ dopés au cuivre par voie sol-gel

Wang *et al.*<sup>131</sup> ont synthétisé des BCTZ par voie sol-gel. Pour cela, ils ont préparé trois solutions : une première contenant du  $Ti(C_4H_9O)_4$  dans de l'éthanol, une seconde contenant  $Ba(CH_3COO)_2$  et  $Ca(CH_3COO)_2$  dissous dans l'acide acétique et une dernière constituée de  $Zr(NO_3)_4$  dissous dans l'eau. Les trois solutions sont ensuite mélangées et chauffées (50 °C) pour former un gel humide, qui sera ensuite séché à 80 °C pendant 72 heures. Pour finir, dans leur protocole, les gels sont calcinés à 1000 °C pendant 2,5 heures.

Pour l'ajout de cuivre, deux cas de figure existent : soit le cuivre est ajouté au début lors de la synthèse des BCTZ, soit il est ajouté après avoir synthétisé les BCTZ. Dans le premier cas, le cuivre, sous forme  $Cu(NO_3)_2$ , est ajouté à la solution de  $Zr(NO_3)_4$  et dissout dans l'eau, dans ce cas de figure, les gels sont calcinés à 750 °C pendant 6 heures<sup>132</sup>. Dans le second cas, le cuivre, sous forme d'oxyde de cuivre ( $CuO$ ), est mélangé à la poudre de BCTZ synthétisée par voie sol-gel<sup>132</sup>. Le cuivre est ajouté en respectant les rapports molaires BCTZ - $x$ CuO ( $x = 0 \%$ ,  $0,9 \%$ ,  $1,2 \%$  et  $1,5 \%$  at.).

#### 4.1.1.3. La synthèse des BCTZ dopés au cuivre par voie hydrothermale

Concernant la synthèse par voie hydrothermale, la littérature présente uniquement deux études<sup>133,134</sup> à propos de la préparation des BCTZ dopés au cuivre par cette voie. Dans les deux cas, la réaction se fait en milieu aqueux, en employant de la soude afin de maintenir un pH basique. Ce qui distingue les deux études est la nature des précurseurs utilisés. Dans un cas, ce sont  $Ba(OH)_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$  et  $TiO_2$  et dans l'autre, uniquement des chlorures :  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $ZrOCl_2$  et  $CuCl_2$ . Le traitement hydrothermal se fait à des températures de l'ordre de 200 °C (240 °C et 180 °C), pendant dix à seize heures. Pour terminer, le produit est séché à l'étuve à 80 °C avant d'être lavé à l'eau distillée.

Hunpratub *et al.*<sup>133</sup> ont synthétisé des BCTZ de composition :  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90-x}Zr_{0,10}Cu_xO_3$   $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  et  $1 \%$  at.. Ils sont les seuls à décrire la taille des grains des poudres qu'ils ont obtenues. Ces derniers ont obtenu des poudres de tailles nanométriques de l'ordre de 158 à 357 nm en fonction de la teneur en cuivre. Bien que la poudre soit plus fine par rapport à la voie solide, la taille de grains des céramiques est de l'ordre de 20  $\mu m$ . Pour les différents taux de cuivre (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 % at.), ils ont obtenu les tailles

suivantes : 17,0  $\mu\text{m}$ , 16,1  $\mu\text{m}$ , 20,0  $\mu\text{m}$ , 18,1  $\mu\text{m}$  et 19,7  $\mu\text{m}$ . Contrairement à Hunpratub *et al.*<sup>133</sup> Sun *et al.*<sup>134</sup> ont obtenu des céramiques beaucoup plus fines de l'ordre de 4  $\mu\text{m}$  pour le  $\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_{3-x}\text{Cu}$  avec  $x = 0,4 ; 0,8 ; 0,12 ; 0,16$  et  $0,20$  % at..

Le cuivre est le plus souvent ajouté lors de la synthèse au mélange des précurseurs. Ainsi, dans la suite, sauf indication contraire, le cuivre est ajouté dès la synthèse du BCTZ.

### 4.1.2. L'influence du cuivre sur la structure et la microstructure des BCTZ

Dans leur étude, Sun *et al.*<sup>135</sup> ont montré que l'ajout de cuivre après la synthèse dans  $(\text{Ba}_{0,98}\text{Ca}_{0,02})(\text{Ti}_{0,98}\text{Zr}_{0,02})\text{O}_3$ , affecte les paramètres du réseau. Avec l'augmentation de la teneur en cuivre, ils ont observé le déplacement des pics de diffraction vers de plus faibles angles pour les céramiques dopées. Ceci est caractéristique de l'augmentation des paramètres de réseau dans les céramiques. Le rayon ionique de  $\text{Cu}^{2+}$  étant plus grand que le cations  $\text{Ti}^{4+}$ , l'entrée de  $\text{Cu}^{2+}$  dans le site B conduirait à l'augmentation des paramètres de maille. Cela montre que le cuivre s'incorpore bien préférentiellement en site B, car son incorporation en site A se traduirait par une diminution des paramètres de maille. Yotthuan *et al.*<sup>127</sup> ont également étudié par DRX le  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$  (BCTZ) dopé au cuivre ( $x = 0 - 2,8$  % at. ). Ils ont observé que tous les échantillons présentaient une structure pérovskite pure sans phase secondaire. Afin de mettre en évidence la coexistence des phases orthorhombique et quadratique, ils ont effectué des affinements de structure par la méthode de Rietveld. Cette méthode a montré que l'augmentation du taux de cuivre entraîne l'augmentation de la proportion de la phase orthorhombique (O) tandis que la proportion de phase quadratique (Q) diminue.

Concernant la taille des grains des céramiques BCTZ, Yotthuan *et al.*<sup>127</sup> ont montré que pour des taux de dopage au cuivre  $x = 1,1$  % at. à  $2,2$  % at., la taille des grains ne varie pas beaucoup (légère augmentation de 37,8 à 42,8  $\mu\text{m}$  pour  $x$  passant de 0 à 1,1 % at.). De 1,1 % at. à 2,2 % at., la formation de petits pores aux joints des grains est observée et la taille des grains diminue (38,7  $\mu\text{m}$  pour  $x = 1,1$  % at. contre 35,4  $\mu\text{m}$  pour  $x = 2,2$ ). Pour  $x = 2,8$  % at., il apparaît une phase liquide aux joints de grains. Ainsi, pour ces auteurs, au-delà de  $x$  égal à 2,8 % at., la croissance des grains est inhibée en raison de l'accumulation excessive de cuivre au niveau des joints de grains. D'autres auteurs ont observé le même comportement concernant la croissance des grains comme Chen *et al.*<sup>126</sup> et Cui *et al.*<sup>128</sup>. En ce qui concerne la densité des céramiques frittées, elle suit la même tendance que la taille des grains : elle augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en cuivre jusqu'à atteindre un optimum pour  $x = 1,1$  % at.<sup>134</sup> ou 1,4 % at.<sup>135</sup> selon la composition du BCTZ. Par exemple, pour Yotthuan *et al.*<sup>127</sup>, la densité

passé de 97,0 % pour BCTZ non dopé à 98,3 % pour les céramiques dopées à 1,1 % at. de cuivre.

#### 4.1.3. L'influence du cuivre sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques des BCTZ

##### 4.1.3.1. Les propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des BCTZ dopés au cuivre ont été étudiées par Yotthuan *et al.*<sup>127</sup>. La permittivité relative et les pertes diélectriques ont été mesurées à 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz sur une plage de température de 25 °C à 200 °C. Ils ont observé la présence de deux transitions de phases pour les  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$  dopés au cuivre ( $x = 0 - 2,8$  % at.). L'augmentation de la teneur en cuivre jusqu'à  $x$  égal à 2,2 a permis de diminuer la température des transitions, de 36 °C à 35 °C pour  $T_{\text{O-T}}$  et de 109 °C à 102 °C pour  $T_{\text{c}}$ . Cui *et al.*<sup>128</sup> ont eux aussi observé deux changements de phases qu'ils ont associés aux transitions rhomboédrique-quadratique ( $T_{\text{R-Q}}$ ) et quadratique-cubique ( $T_{\text{c}}$ ). Les températures de ces transitions de phases sont de 35 °C pour  $T_{\text{R-Q}}$  et de 95 °C pour  $T_{\text{c}}$ . En ce qui concerne la température de Curie, celle-ci est supérieure à celle de la céramique BCTZ non dopée (95 °C contre 85 °C). De nouveau, comme pour les BCTZ non dopés, les auteurs ne sont pas d'accord sur la nature de la phase à basse température (orthorhombique pour Yotthuan et rhomboédrique pour Cui par exemple).

##### 4.1.3.2. Les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

Concernant les propriétés électriques, ferroélectriques et piézoélectriques, Yotthuan *et al.*<sup>127</sup> ont observé que la polarisation rémanente ( $P_{\text{r}}$ ) augmente et que le champ coercitif ( $E_{\text{c}}$ ) diminue lorsque le dopage au CuO passe de 0 à 1,1 % at.. Ils ont obtenu les meilleures constantes diélectriques ( $\epsilon_{\text{r}} = 12514$ ) et propriétés ferroélectriques ( $P_{\text{r}} = 12,64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_{\text{c}} = 2,47 \text{ kV}/\text{cm}$ ) pour  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3 + 1,1$  % at. CuO, contre  $\epsilon_{\text{r}} = 2767$ ,  $P_{\text{r}} = 10,50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  et  $E_{\text{c}} = 3,43 \text{ kV}/\text{cm}$  pour BCTZ non dopé au cuivre. D'autres travaux comme ceux de Chen *et al.*<sup>126</sup> se sont intéressés aux coefficients  $d_{33}$  et  $k_{\text{p}}$  ainsi qu'au facteur de qualité mécanique ( $Q_{\text{m}}$ ) pour le  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3 + x$  % at. CuO (BCZT -  $x$ ) ( $x = 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 1,5 ; 2,0 ;$  et  $3,0$  % at.). La teneur en CuO affecte fortement les propriétés piézoélectriques des BCTZ. Les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_{\text{p}}$  augmentent lentement pour les compositions avec  $x < 0,50$  % at.. Pour une teneur en CuO supérieure, les propriétés diminuent. Les meilleures propriétés sont obtenues pour  $x = 0,50$  % at., avec un  $d_{33}$  de 372 pC/N et un  $k_{\text{p}}$  de 52,3 %. Concernant les valeurs de  $Q_{\text{m}}$ , elles croissent avec l'augmentation de la teneur en cuivre.

## Chapitre I : Étude bibliographique

Dans leur étude, Sun *et al.*<sup>134</sup> ont synthétisé  $\text{Ba}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Zr}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$  par voie hydrothermale. Ils ont mis en évidence qu'au-delà d'une valeur seuil ( $x = 0,16$  % at.) de CuO dans le BCTZ, il y a formation de  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ . Celle-ci proviendrait de la réduction de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en ion  $\text{Cu}^+$  lors du processus de frittage.

L'ajout de cuivre dans la structure des BCTZ a permis d'observer, comme attendu, vu le rayon ionique du cuivre, une augmentation des paramètres de maille avec l'augmentation de la teneur en Cu. En effet, le cuivre s'insère en site B dans la maille des BCTZ. Comme pour les BCTZ non dopés, un matériau constitué d'un mélange de phases pérovskites de symétries orthorhombique ou rhomboédrique et quadratique est obtenu pour toutes les compositions. La taille des grains ainsi que la densité augmentent de façon continue jusqu'à une limite avant de diminuer par la suite. Les propriétés piézoélectriques, diélectriques et ferroélectriques sont améliorées uniquement sur une étroite fenêtre de dopage en cuivre ( $x$  compris entre 0,40 et 0,50 % at.). L'ajout de cuivre dans la structure des BCTZ n'a, en revanche, pas d'effet notable sur leur température de Curie.

## 5. Conclusions

---

Dans ce chapitre, l'objectif premier était de faire un état de l'art des travaux réalisés sur les BCTZ. Les différents travaux ont été développés à l'issue d'un article de Liu *et al.*<sup>2</sup> sur les BCTZ où un coefficient piézoélectrique de l'ordre de 600 pC/N avec une température de Curie plutôt faible, aux alentours de 100 °C, ont été trouvés. Depuis, de nombreux articles ont tenté de retrouver ce coefficient piézoélectrique élevé. Le *Tableau 2*, page 28 et *Tableau 3*, page 30, font notamment référence à différentes études ayant pour but de comprendre et d'optimiser les paramètres de compositions chimiques et de conditions d'élaboration de façon à voir le lien entre ces différentes variables.

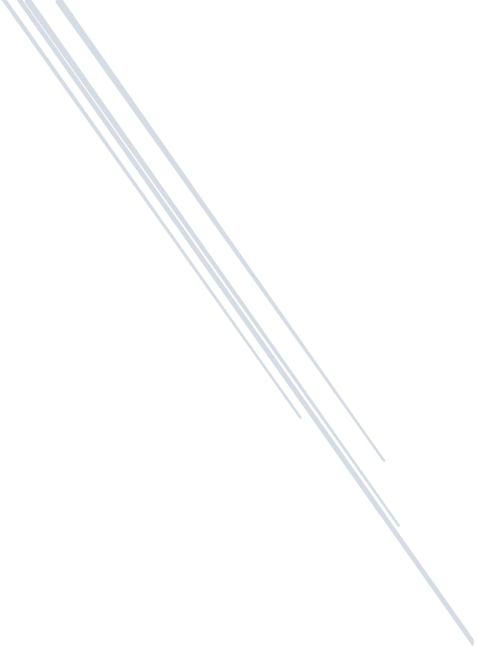
Un bon nombre d'articles portent sur la composition appelée composition de référence dans cette thèse, avec des taux de Ca et Zr égaux à 0,15 et 0,10 respectivement. La majorité des BCTZ sont élaborés par voie solide et, dans l'ensemble, le coefficient piézoélectrique est inférieur au résultat obtenu par Liu *et al.*<sup>2</sup>. En effet, pour la plupart des articles, le  $d_{33}$  est plutôt proche de 450 pC/N. D'autres techniques de synthèse sont présentées dans le *Tableau 3*, telles que la voie sol-gel, Pechini ou hydrothermale. Pour les BCTZ, peu d'articles concernant ces voies de synthèses sont répertoriés et elles ne permettent pas toujours d'obtenir de meilleures propriétés par rapport à la voie solide. Ce sont donc la synthèse par voie solide et le frittage conventionnel qui ont été retenus pour les travaux réalisés au cours de cette thèse.

De plus, dans un certain nombre de recherches, les compositions sont en réalité relativement loin de la zone MPB. Tian *et al.*<sup>3</sup> ont réalisé une étude de variation de composition en faisant varier le taux de calcium ou le taux de zirconium dans le but de comprendre si ces variations peuvent être à l'origine du haut coefficient piézoélectrique obtenu par Liu *et al.*<sup>2</sup>. Ils ont étudié des variations plutôt larges, avec le taux de calcium allant de 0 à 0,20 et le taux de zirconium compris entre 0 et 0,15. Plusieurs autres études ont concerné l'effet de larges variations des taux de calcium et zirconium. Dans cette thèse, nous nous sommes donc intéressés à des variations plus faibles de ces taux. Ces faibles modifications des taux de calcium et zirconium feront l'objet des chapitres 3, 4 et 5.

Pour améliorer les propriétés piézoélectriques et la température de Curie des BCTZ, la littérature présente des solutions telles que l'utilisation des dopants comme les oxydes de cuivre. Concernant le dopage au cuivre des BCTZ, la bibliographie est relativement cohérente. Le

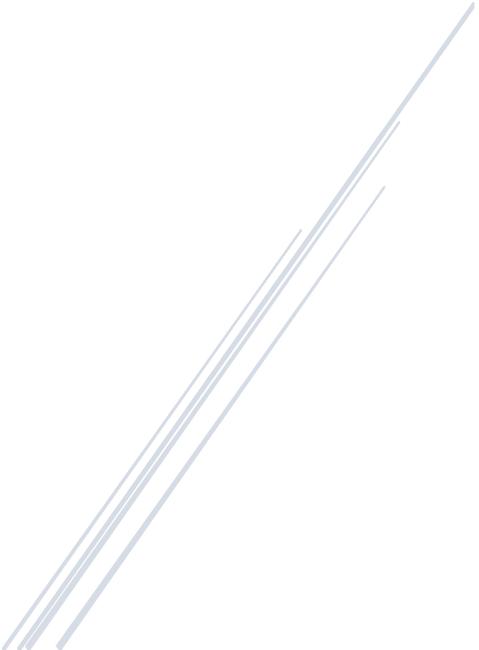
## *Chapitre I : Étude bibliographique*

dopage au cuivre, d'une façon générale, favorise la densification à basse température sans modifier drastiquement leurs caractères électriques ( $d_{33}$  et  $T_c$ ). Le dopage au cuivre de diverses compositions de BCTZ sera présenté dans le chapitre 6.



# *Chapitre II*

*Partie expérimentale*



Ce chapitre aborde le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des céramiques de BCTZ, ainsi que les techniques instrumentales employées pour sa caractérisation.

La première partie décrira l'élaboration des céramiques de BCTZ. Dans un premier temps, la synthèse par voie solide du BCTZ sera exposée, ainsi que les produits chimiques utilisés pour celle-ci. Afin d'étudier la synthèse du BCTZ, un intérêt particulier sera porté à l'élaboration de la poudre. Cette étape, sera divisée en trois grandes sous-parties qui sont le mélange des précurseurs, la calcination ainsi que le broyage. Dans un second temps, la mise en forme réalisée par l'intermédiaire du pressage uniaxial et isostatique ainsi que le frittage seront traités.

La seconde partie présentera les techniques instrumentales utilisées pour la caractérisation des poudres avant et après broyage, ainsi que des céramiques frittées, seront présentées. Cette partie traitera entre autres des différentes techniques de caractérisation des propriétés diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques.

## 1. Élaboration des céramiques de BCTZ

Le procédé d'élaboration des céramiques de BCTZ comporte trois grandes étapes qui sont la synthèse de la poudre, la mise en forme et le traitement thermique.

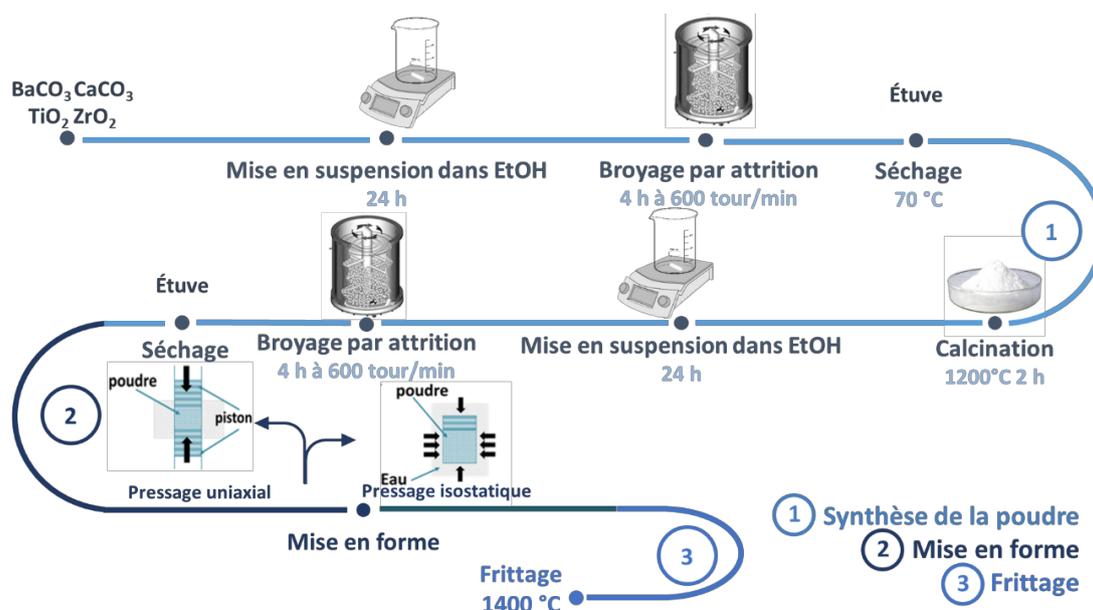


Figure 19 : Illustration schématique des étapes du procédé d'élaboration des céramiques de BCTZ employé lors de cette thèse.

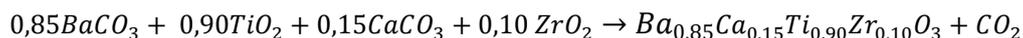
### 1.1. Synthèse des poudres par voie solide

La synthèse de la poudre est une étape cruciale dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les propriétés des céramiques dépendront fortement de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre.

La synthèse par voie solide est la méthode de préparation des poudres céramiques la plus utilisée en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de faibles coûts. Elle fait intervenir plusieurs étapes qui peuvent être décrites dans la Figure 19.

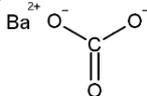
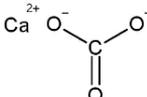
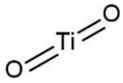
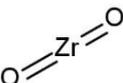
#### 1.1.1. Mélange des précurseurs

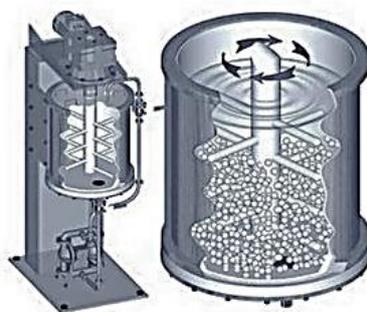
La première étape de la synthèse du BCTZ est la pesée des précurseurs (oxydes et carbonates), présentés dans le Tableau 4, en proportion stœchiométrique selon l'équation suivante :



Les poudres de départ sont ensuite mélangées en utilisant un mortier en agate dans un premier temps, puis elles sont mises en suspension dans un milieu alcoolique (éthanol) en présence de dispersant (Darvan C<sup>®</sup>, Vanderbilt Minerals). La suspension est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une nuit. Elle est ensuite broyée par attrition à l'aide d'un attriteur Netzsch<sup>®</sup> 4V1M (Figure 20) dans le but de désagglomérer la poudre, de réduire la taille des grains et d'homogénéiser le mélange. Le broyage par attrition est effectué pendant quatre heures avec des billes en zircone stabilisées au cérium (Ce-ZrO<sub>2</sub>) dans un récipient en téflon. Après tamisage (pour séparer les billes), la suspension est séchée dans une étuve à 75 °C pendant au moins 12 heures. Enfin, la poudre est broyée au mortier afin d'éliminer les agrégats.

**Tableau 4 :** Carbonates et oxydes utilisés : Structures moléculaires, masses molaires et puretés.

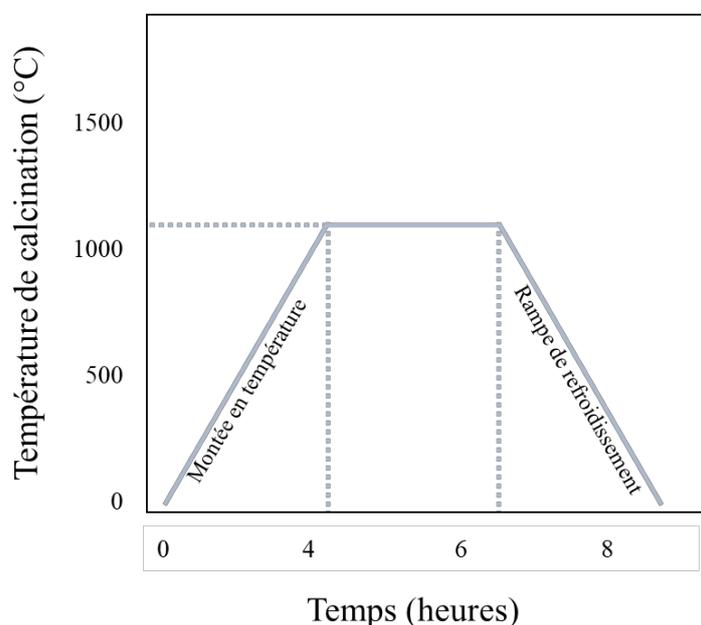
Composé	Structure moléculaire	M (g/mol)	Fournisseur	Pureté (%)	Taille des grains (µm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
BaCO <sub>3</sub>		197,338	Alfa Aesar	99,8	0,845	1,170
CaCO <sub>3</sub>		100,0869	Alfa Aesar	99,0	1,060	0,840
TiO <sub>2</sub>		79,866	Sigma Aldrich	99,0	0,115	11,850
ZrO <sub>2</sub>		123,218	Sigma Aldrich	99,0	0,338	1,050



**Figure 20 :** Illustration schématique d'un attriteur.

### 1.1.2. Traitement thermique

La poudre obtenue après séchage est placée dans un creuset en alumine pour ensuite subir un traitement thermique appelé calcination. Cette étape consiste à faire réagir à haute température le mélange de poudres afin d'obtenir un matériau de composition et de structure cristalline bien définies. Ce traitement s'accompagne d'une perte de masse due au dégagement gazeux de CO<sub>2</sub>. Les principaux paramètres de la calcination sont la vitesse de montée en température, la température, la durée du palier de calcination et la rampe de refroidissement comme le montre le schéma du cycle de calcination (*Figure 21*). Lors de ces travaux, la vitesse de montée en température et la rampe de refroidissement ont été fixées à 5 °C par minute avec une température de calcination à 1200 °C et un palier de 2 heures.



*Figure 21* : Illustration schématique du cycle thermique appliqué lors de la calcination.

### 1.1.3. Broyage

Les agrégats formés pendant le traitement thermique sont alors broyés en voie sèche à l'aide d'un mortier en agate dans le but de casser les gros agglomérés. La poudre est ensuite mise en suspension en milieu alcoolique (éthanol et Darvan C<sup>®</sup>) pendant une nuit avant d'être broyée par attrition pendant 4 heures. Après séchage, la poudre est tamisée à 710 µm.

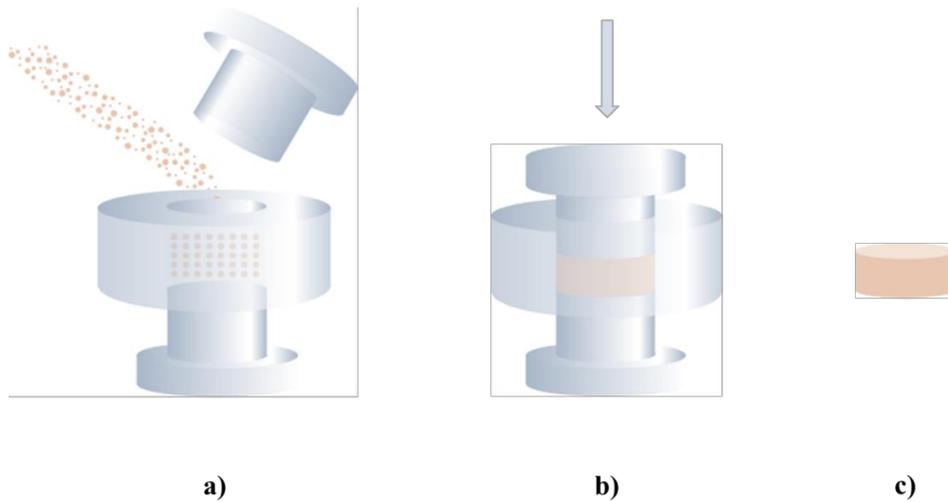
## 1.2. Mise en forme

Cette étape a pour objectif d'obtenir un compact dense et homogène. Ainsi, pour mettre en forme les poudres, deux méthodes ont été utilisées : le pressage uniaxial et le pressage isostatique à froid.

### 1.2.1. Pressage uniaxial

Après avoir séché la poudre calcinée (mise à l'étuve pendant 24 heures à 75 °C), les pastilles sont mises en forme à l'aide d'une presse uniaxiale. La poudre est compactée dans une matrice de pressage rigide à l'aide d'un piston afin d'obtenir des pastilles de forme cylindrique de 13 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur (*Figure 22*). La pression exercée doit être suffisante pour obtenir une préforme de bonne tenue mécanique. Cependant, si la pression appliquée est trop élevée, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violentes et des fissures peuvent apparaître. Le pressage uniaxial est donc réalisé à une pression de 150 MPa (pendant 1 minute) pour les céramiques de BCTZ.

Comme son nom l'indique, le pressage uniaxial n'est effectué que dans un axe, ce qui génère un gradient des contraintes à l'intérieur de la pastille. Les contraintes générées par la compression sont plus fortes au centre de la pastille, là où le poinçon applique la charge, par rapport aux extrémités de la pastille, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Ces problèmes peuvent être évités par l'application progressive de la pression et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. Par ailleurs, un lubrifiant tel que l'acide stéarique peut être ajouté pour faciliter le glissement des grains entre eux. Dans ce travail, quelques gouttes d'une solution de PVA sont ajoutées à la poudre pour faciliter le compactage.

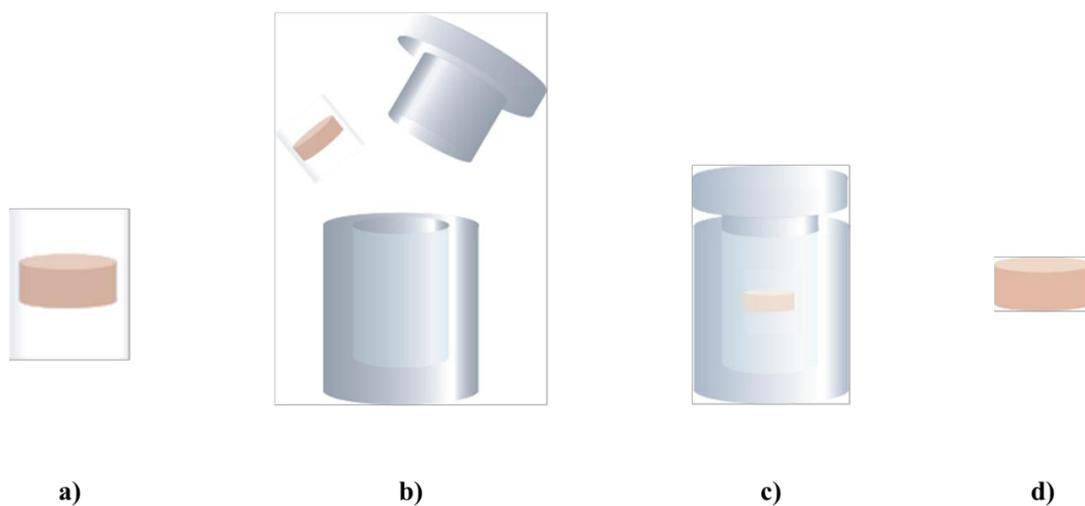


**Figure 22** : Illustration schématique du principe de pressage uniaxial. a) Remplissage du moule, b) Pressage, c) Pastille démoulée.

### 1.2.2. Pressage isostatique

Le pressage isostatique est souvent utilisé en complément du pressage uniaxial. Il permet de pallier les inconvénients du pressage uniaxial et d'obtenir une poudre compactée avec une densité plus uniforme. Ainsi, les céramiques obtenues après le pressage uniaxial sont pressées par pressage isostatique à 250 MPa pendant 200 secondes.

La pastille de forme cylindrique est d'abord placée dans un étui hermétique sous vide. Ensuite, l'étui est introduit dans l'enceinte haute pression en acier d'une presse isostatique HP systems utilisant de l'eau comme fluide de pressage (*Figure 23*).



**Figure 23** : Illustration schématique du principe de pressage isostatique. a) Mise en sachet sous vide de la pastille, b) Remplissage de la presse (échantillon et eau), c) Application de la pression isostatique, d) Pastille obtenue.

### 1.3. Frittage

#### 1.3.1. Description du principe de frittage

Le frittage est un traitement thermique réalisé à une température inférieure à la température de fusion du matériau. Il permet la densification de la céramique en soudant les grains, diminuant ainsi la porosité. Ce traitement thermique considéré comme un processus thermodynamiquement irréversible permet l'optimisation des propriétés physiques du matériau. Pour les céramiques piézoélectriques, il s'agit de la résistance mécanique, d'une forte permittivité relative, de coefficients piézoélectriques importants, etc. Il est possible de faire un frittage en phase solide ou en présence d'une phase liquide. De plus, d'autres méthodes permettant de consolider une poudre existent, telles que le frittage réactif ou encore le frittage sous pression.

#### 1.3.2. Conditions de frittage utilisées

Tous les échantillons de BCTZ de cette thèse subissent un traitement thermique par frittage conventionnel, sous air, dans un four Thermoconcept HTK. Le seul paramètre qui est modifié est la température de palier. En effet, pour chaque échantillon, trois températures différentes sont testées : 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Les échantillons sont tous frittés pendant trois heures avec une rampe de chauffage et de refroidissement de 5 °C par minute.

## 2. Techniques de caractérisation

---

### 2.1. Étude de la structure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est une technique d'analyse structurale basée sur la diffraction d'un rayonnement X ( $0,5 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 2,5 \text{ \AA}$ ) par de la matière cristallisée. La position des pics de diffraction ( $\theta$ ) est liée aux distances inter-réticulaires du composé par le biais de la loi de Bragg décrite dans l'équation 1 :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

$d_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire,  $\theta$  l'angle de Bragg (la moitié de l'angle formé entre le rayon incident et le rayon diffracté),  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

Cette technique rapide et non-destructive est principalement utilisée pour obtenir des informations sur la structure cristalline d'un matériau. Elle permet également d'avoir accès à de nombreuses informations telles que la présence d'impuretés et la taille des cristallites. Les analyses de routine ont été réalisées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO à porte échantillon horizontal fixe en configuration  $\theta/2\theta$  Bragg Brentano. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre alimentée par une tension de 45 kV et un courant de 40 mA et d'un générateur de rayons X Philips PW3040 /60 permettant d'augmenter considérablement la vitesse d'enregistrement comparativement aux diffractomètres classiques. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) dans une plage angulaire de  $2\theta$  allant de  $20^\circ$  à  $100^\circ$  avec un temps d'acquisition de 1 seconde par pas de  $0,02^\circ$ . L'équipement n'étant pas muni d'un monochromateur, une contribution de la radiation  $\text{CuK}\alpha_2$  est visible, mais soustraite numériquement lors du traitement des données. L'identification de phases a été réalisée à l'aide du logiciel PANalytical High Score.

### 2.2. Étude de la structure par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle qui fournit des informations sur la structure, la phase et les interactions moléculaires des matériaux analysés sans destruction de l'échantillon. Elle consiste en l'étude de la lumière diffusée par des molécules subissant des variations vibrationnelles ou vibrationnelles rotationnelles.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique, puis la lumière diffusée par cet échantillon et analysée à l'aide du spectromètre.

Les analyses Raman ont été réalisées sur un spectromètre Raman LabRAM HR Evolution de chez HORIBA. Cet appareil est constitué d'une source de lumière qui est une diode Laser Near Infra Rouge (NIR) de 784 nm, d'une optique de focalisation constituée de trois objectifs permettant de faire du micro Raman, d'une platine XY motorisée avec un pas de 0,1 micron sur laquelle est déposé l'échantillon et d'un système d'analyse spectrale composé d'un spectromètre à réseau de diffraction permettant à la fois de rejeter la raie Rayleigh et de sélectionner les raies Raman. Le système d'analyse spectrale est composé de différents filtres tels que le filtre interférentiel permettant d'obtenir un faisceau ponctuel monochromatique, le filtre de densité réduisant l'intensité du rayonnement envoyé sur l'échantillon, le filtre Notch permettant d'empêcher le passage de la raie Rayleigh, un réseau permettant de créer le spectre et diriger le laser sur le capteur CCD et un système confocal permettant de faire l'analyse à différentes profondeurs.

### 2.3. Mesure de la densité par la méthode d'Archimède

La mesure de densité des échantillons frittés est effectuée par immersion dans l'eau selon le principe de la poussée d'Archimède. Cette technique est appelée pesée hydrostatique ou encore méthode d'Archimède (*Figure 24*). Elle permet la détermination des taux de porosités ouvertes et fermées en plus de la densité relative. Cette méthode consiste à peser successivement les échantillons secs dans l'air ( $m_{sec}$ ), puis dans l'eau ( $m_{eau}$ ). La différence entre ces deux masses ( $m_{sec} - m_{eau}$ ) représente le volume d'eau déplacé, donc le volume de l'échantillon pores fermés compris, mais sans la porosité ouverte. Enfin, une dernière pesée de l'échantillon après immersion s'effectue dans l'air après un léger essuyage en surface pour éliminer le film d'eau et ne conserver que l'eau dans la porosité ouverte ( $m_{humide}$ ). La quantité ( $m_{humide} - m_{sec}$ ) représente l'eau introduite dans la porosité ouverte et permet donc de calculer le volume de celle-ci. La masse volumique apparente  $\rho$  est alors donnée par l'équation 2 et les porosités ouvertes ( $P_O$ ), totales ( $P_T$ ) et fermées ( $P_F$ ) par les équations 3, 4 et 5 respectivement.

$$\rho = \frac{\rho_{eau} \times m_{sec}}{m_{humide} - m_{eau}} \quad (2)$$

$$P_O = 100 \times \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{humide} - m_{eau}} \quad (3)$$

$$P_T = 100 \times \frac{(m_{humide} - m_{eau}) - \left( \frac{m_{sec} \times \rho_{eau}}{\rho_{théorique}} \right)}{m_{humide} - m_{eau}} \quad (4)$$

$$P_F = P_T - P_O \quad (5)$$

La masse volumique du BCTZ ( $\rho_{théorique}$ ) est prise à une valeur égale à 5,68 g/cm<sup>3</sup>. La densité relative peut également être mesurée. Elle est égale au rapport des masses volumiques apparentes et théoriques.

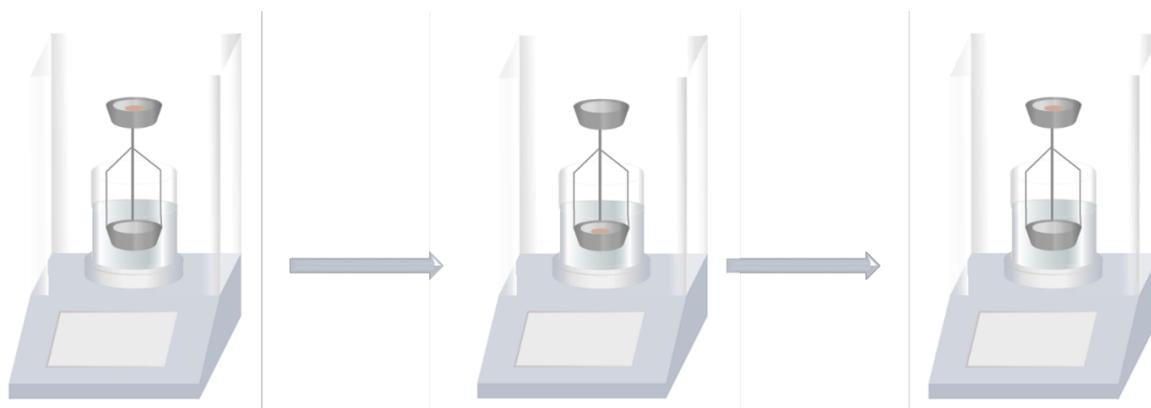
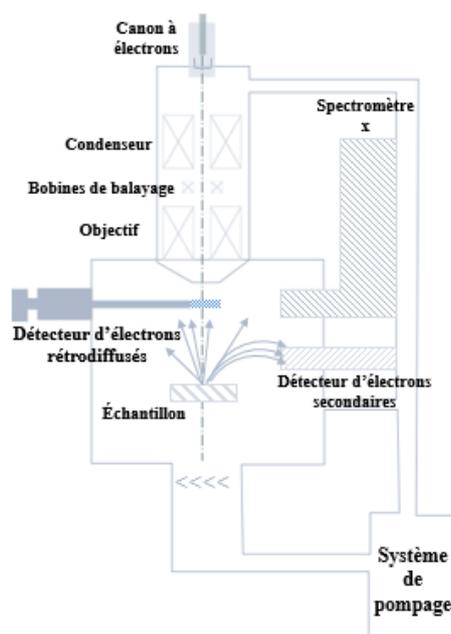


Figure 24 : Illustration schématique de la pesée hydrostatique.

#### 2.4. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie permettant de déterminer la morphologie d'une poudre, d'un film ou d'une céramique. Elle donne accès à de nombreuses informations sur la granulométrie, la taille ou la forme des particules, l'agglomération ou encore la porosité. Cette technique a l'avantage d'être très rapide, de ne nécessiter que peu de matière et surtout, d'être non destructive. Le principe repose sur un faisceau d'électrons accéléré par un champ électrique et focalisé à l'aide de lentilles magnétiques qui vient balayer la surface d'un échantillon point par point et ligne après ligne. Dès lors, l'interaction entre le faisceau et la matière entraîne l'émission d'électrons primaires et secondaires qui sont détectés par des capteurs (Figure 25).



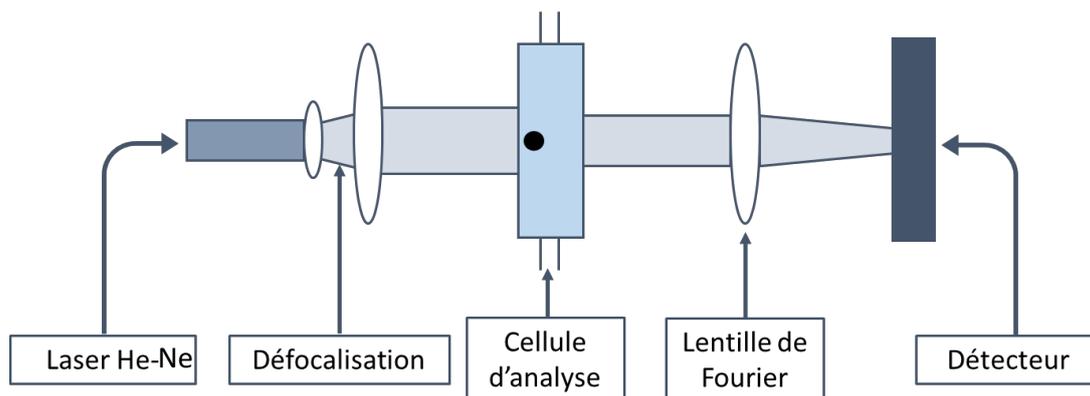
**Figure 25** : Illustration schématique d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Les clichés MEB ont été collectés par deux MEB HITACHI. Le premier est le S-3500N, qui fonctionne en vide poussé ou partiel, et couplé avec une analyse élémentaire par EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Deux détecteurs à électrons, rétrodiffusés et secondaires, équipent ce MEB. Il est principalement utilisé pour l'analyse des microstructures des différentes céramiques. Le second, utilisé plutôt pour l'analyse des poudres, est le SU5000. Il fonctionne en vide poussé et partiel et aussi couplé avec une analyse élémentaire par EDS. Ce MEB bénéficie d'un canon à émission de champ (FEG – Field Emission Gun) permettant d'augmenter la résolution des micrographies. Deux détecteurs à électrons, rétrodiffusés et secondaires, équipent ce MEB.

## 2.5. Étude de la taille des grains des poudres et des céramiques

### 2.5.1. Mesure de la taille des grains de poudre par granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la distribution de la taille des particules présentes au sein de l'échantillon à analyser. C'est une technique qui va permettre de mesurer la taille des particules grâce à la diffraction d'un laser. L'intensité de la lumière diffusée est mesurée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées (*Figure 26*).



**Figure 26 :** Schéma descriptif de la mesure de granulométrie laser.

En effet, les particules passent à travers un faisceau laser fixe et vont diffracter la lumière selon des angles qui sont fonction de leur taille. La lumière diffractée est ensuite recueillie par un détecteur. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique approprié (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer).

Le granulomètre laser utilisé pour mesurer la taille des grains des poudres calcinées broyées est un Malvern Mastersizer 3000 (*Figure 27*). Cette technique permet de déterminer différentes tailles moyennes et tendances de la distribution granulométrique, telles que le  $d(50)$ , qui est la valeur pour laquelle 50 % des particules sont de tailles inférieures (et donc 50% sont de tailles supérieures). Elle permet également d'obtenir le  $d(10)$  et le  $d(90)$  qui correspondent respectivement aux valeurs pour lesquelles 10 % et 90 % des particules sont de tailles inférieures.



**Figure 27:** Granulomètre laser Mastersizer 3000.

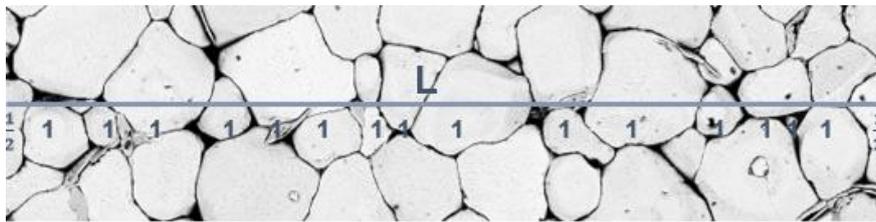
### 2.5.2. Mesure de la taille des grains dans les céramiques frittées par la méthode des intercepts

La méthode d'interception de ligne est utilisée pour la détermination de la taille des grains dans les céramiques. Cette méthode consiste à tracer plusieurs segments de longueur  $L$  sur la micrographie à caractériser et à compter le nombre  $N$  de grains interceptés (*Figure 28*). Les grains non entièrement coupés sont comptés comme demi-grains. Le diamètre équivalent moyen des grains  $d$  est défini par l'équation 6 :

$$d = 1,56 \times \frac{L}{N} \quad (6)$$

Pour un matériau poreux ou multiphasé, le diamètre équivalent moyen des grains est défini en tenant compte de la fraction volumique de la phase ( $V_v$ ) considérée. Il est alors défini suivant l'équation 7.

$$d = 1,56 \times \frac{L}{N} \times V_v \quad (7)$$



**Figure 28** : Illustration de la méthode des intercepts pour la détermination de la taille moyenne des grains.

### 2.6. Caractérisations diélectriques, piézoélectriques et ferroélectriques

Avant d'effectuer les mesures des propriétés électriques, des électrodes en argent sont déposées sur chaque face des échantillons par sérigraphie à partir d'une pâte d'argent (Namics Himec DP4986H, Namics Corporation, Japon). Après séchage, les électrodes sont cuites à 750 °C pendant trente minutes afin d'assurer leur tenue mécanique. Le contrôle de la vitesse de chauffage est nécessaire pour éviter l'apparition de bulles lors de l'élimination des composants organiques de la pâte d'argent et avoir des électrodes denses.

### 2.6.1. Mesure des propriétés ferroélectriques

#### 2.6.1.1. Cycles d'hystérésis ferroélectriques

Une fois les pastilles métallisées, elles sont placées dans une cellule immergée dans un bain d'huile de silicone reliée à un générateur de tension (RADIAN - Precision LC II- 10 kV). Le bain d'huile est utilisé afin d'éviter l'apparition d'arcs électriques. Les cycles ferroélectriques sont mesurés pour des champs allant de 5 kV/cm à 35 kV/cm et une fréquence de 1 Hz à température ambiante.

### 2.6.2. Mesure des propriétés piézoélectriques

#### 2.6.2.1. Polarisation des échantillons

Après frittage, les domaines ferroélectriques présentent une orientation dont la répartition statistique est arbitraire et les céramiques ne possèdent aucune polarisation macroscopique.

Avant les mesures de propriétés piézoélectriques, les céramiques doivent donc être polarisées. Cette étape permet d'aligner les polarisations des domaines ferroélectriques et, par conséquent, permet l'alignement des différentes orientations microscopiques de manière à faire apparaître une polarisation macroscopique non nulle.

La polarisation est effectuée dans un bain d'huile de silicone à température ambiante en appliquant un champ électrique continu de 30 kV/cm à l'aide du générateur de tension Technix 30 kV, pendant 30 minutes. Afin de stabiliser la polarisation rémanente de la céramique, il faut laisser un temps de repos de 24 heures avant de faire les mesures.

#### 2.6.2.2. Mesure du coefficient piézoélectrique $d_{33}$

Après polarisation (24 heures), le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est mesuré à l'aide d'un piézomètre Piezotest-PM200 (*Figure 29*) qui utilise la méthode « quasi-statique » ou méthode de « Berlincourt ». Ce système fonctionne en serrant l'échantillon, préalablement recouvert d'électrodes et, en le soumettant à une vibration basse fréquence. L'appareil traite le signal électrique de l'échantillon et le compare à une référence intégrée lui permettant de donner une lecture directe du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en (C/N). C'est un coefficient représentant la charge électrique par unité de force dans le sens de la polarisation. Il caractérise donc les propriétés électromécaniques du matériau dans le sens direct.



Figure 29 : Piézomètre Piezotest-PM200.

### 2.6.2.3. Mesure des facteurs de couplage

Le facteur de couplage électromécanique en mode radial ou planaire noté  $k_p$  est déterminé à partir de la mesure des fréquences de résonance  $f_r$  et d'antirésonance  $f_a$  en mode radial. Ces fréquences sont mesurées à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4194A permettant de mesurer l'impédance en fonction de la fréquence. Lorsque l'impédance est minimale, il s'agit de la fréquence de résonance et, à l'inverse, lorsqu'elle est maximale, c'est la fréquence d'antirésonance. Grâce à ces valeurs mesurées, il est possible de calculer le facteur de couplage en se basant sur l'équation 8 :

$$k_p = \sqrt{2,51 \left( \frac{f_a - f_r}{f_a} \right) - \left( \frac{f_a - f_r}{f_a} \right)^2} \quad (8)$$

Par la même méthode de résonance, il est possible également de calculer le coefficient de couplage  $k_t$  du mode de résonance en épaisseur grâce à l'équation 9 :

$$k_t = \sqrt{\frac{\pi f_r}{2 f_a} \cotan \left( \frac{\pi f_r}{2 f_a} \right)} \quad (9)$$

### 2.6.3. Mesure des propriétés diélectriques

La mesure des facteurs diélectriques, tels que la permittivité relative  $\epsilon_r$  et le facteur de dissipation  $\tan \delta$ , est basée sur l'étude de la variation de la capacité  $C_p$  et de la résistivité du condensateur chargé par le diélectrique à caractériser. Cette mesure est effectuée par un analyseur d'impédance (HP4194A, 100 Hz – 40 MHz).

Les mesures sont réalisées sur les pastilles assimilées à des condensateurs plans de surface  $S$  et d'épaisseur  $e$ . Les propriétés diélectriques sont mesurées à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz, 100 kHz) sur des échantillons polarisés de 0 °C à 130 °C avec une vitesse de chauffe de 0,1 °C/min en utilisant une chambre climatique (Vötsch-VT 4002). Cette mesure, en fonction de la température, permet en même temps de déterminer la température de Curie de chaque composition synthétisée.

#### 2.6.3.1. Mesure de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ )

La permittivité relative  $\epsilon_r$ , permet de caractériser un matériau diélectrique. Elle est déduite des mesures de la capacité en se basant sur l'équation 10.

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (10)$$

Où  $\epsilon_0$  ( $8,854187 \cdot 10^{-12}$  F/m) représente la permittivité relative du vide,  $S$  la surface de l'électrode ( $m^2$ ),  $C$  la capacité mesurée (F) et  $e$  l'épaisseur de l'échantillon (m).

#### 2.6.3.2. Mesure des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ )

Les pertes diélectriques  $\tan \delta$  correspondent à l'énergie qui est dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique.

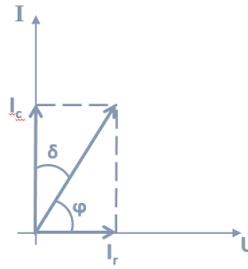
Dans un courant alternatif, la permittivité diélectrique est une grandeur complexe donnée par l'équation 11.

$$\epsilon_r^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (11)$$

Où  $\epsilon'$  est la partie réelle de la permittivité relative et  $\epsilon''$  sa partie imaginaire, qui est liée à la perte d'énergie dans le système.

Lorsque le matériau diélectrique est soumis à une tension alternative, une partie de l'énergie électrique est absorbée par le matériau et dissipée sous forme de chaleur. Le facteur de dissipation diélectrique est égal au rapport  $\epsilon''/\epsilon'$ .

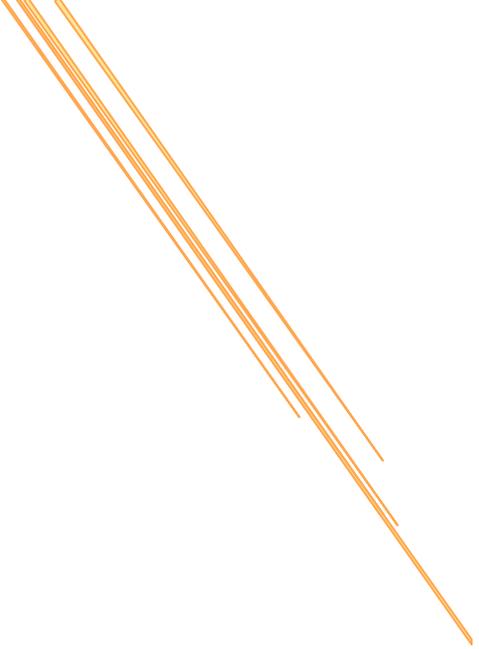
La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (*Figure 30*).



**Figure 30** : Diagramme de Fresnel.

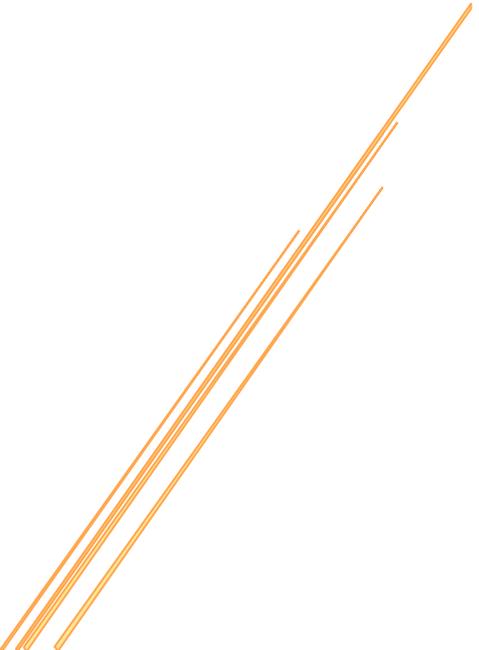
Ce diagramme met en relation l'intensité ( $I_c$  et  $I_r$ ) et la tension appliquée aux bornes d'un condensateur afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs. L'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte est noté  $\delta$ . Les pertes diélectriques sont exprimées par l'équation 12.

$$\tan \delta = \frac{I_r}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (12)$$



# *Chapitre III*

*Étude de la variation du taux de zirconium*



Le chapitre 1 a montré que les travaux sur le BCTZ se concentrent bien souvent autour de la composition  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$ , composition qui se trouve à la limite de phase morphotropique. Peu d'articles ont pour étude la variation fine de la composition. Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'influence d'une faible variation de zirconium (entre 0,07 et 0,12) sur les propriétés électriques des céramiques de  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ . Le taux de zirconium est noté  $y$  dans la suite de ce travail. L'étude de la variation fine de la composition a pour objectif d'augmenter la température de Curie sans trop abaisser le coefficient piézoélectrique ( $d_{33}$ ).

Dans un premier temps, le protocole de synthèse des poudres par voie solide, répétable et robuste, déjà maîtrisé au sein de notre laboratoire, est présenté. Sur la base de ce protocole de synthèse, le taux de zirconium a été légèrement modifié. Les poudres sont analysées par microscopie électronique à balayage, granulométrie laser et diffraction des rayons X.

Dans un second temps, ces poudres sont mises en forme puis frittées, à 1400 °C. Les céramiques sont caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage dans le but de connaître leur structure et leur microstructure. Leur densité est également étudiée. Les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques sont également présentées dans ce chapitre.

En plus de l'étude de l'influence du taux de zirconium sur les propriétés des céramiques BCTZ, ce chapitre aborde l'influence de la température de frittage de ces poudres sur les microstructures, les densités et les caractéristiques structurales et électriques des céramiques obtenues. Pour cela, deux autres températures de frittage (1350 °C et 1450 °C) sont aussi testées.

## 1. Synthèse des solutions solides de $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$

---

Les poudres de BCTZ synthétisées dans ce chapitre sont préparées par réaction solide *via* le protocole détaillé dans le chapitre II.

Le *Tableau 5* détaille les différentes compositions synthétisées, avec le taux de zirconium (noté  $y$ ) variant entre 0,07 et 0,12. La composition notée Référence dans ce tableau correspond à la composition ayant obtenu un coefficient piézoélectrique élevé dans l'étude de Liu *et al.*<sup>136</sup> avec une teneur en zirconium  $y = 0,10$ .

**Tableau 5** : Compositions des poudres de  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  synthétisées.

Compositions	Teneur en zirconium ( $y$ )	
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,88}\text{Zr}_{0,12}$	$y = 0,12$	
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,89}\text{Zr}_{0,11}$	$y = 0,11$	
<b><math>\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}</math></b>	<b><math>y = 0,10</math></b>	<b>Référence</b>
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,91}\text{Zr}_{0,09}$	$y = 0,09$	
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}$	$y = 0,08$	
$\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}$	$y = 0,07$	

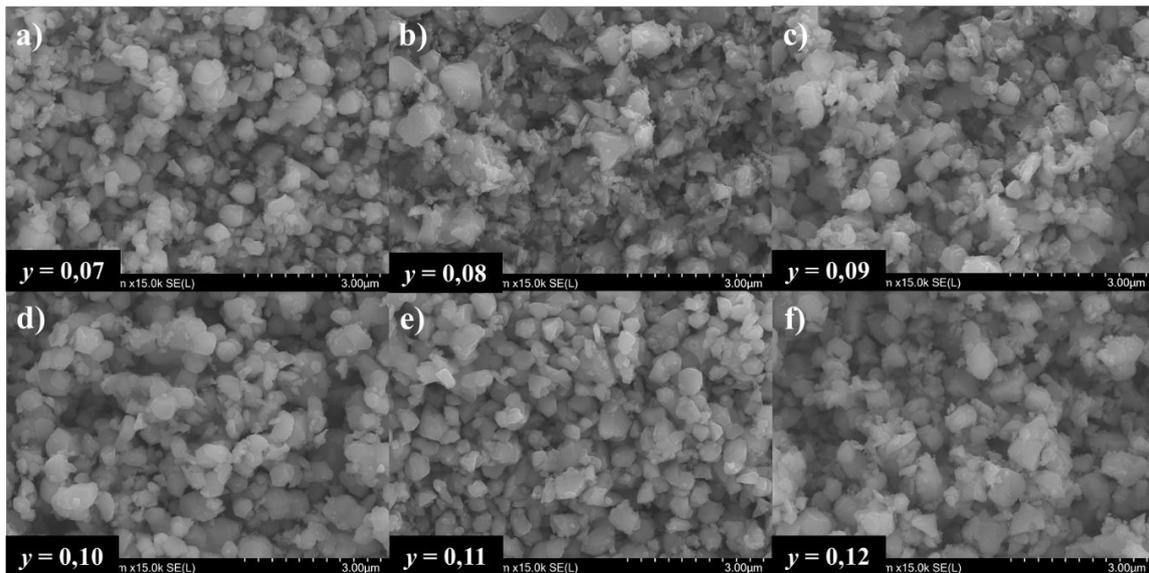
## 2. Caractérisation des poudres après calcination

---

Cette partie est consacrée à l'étude des poudres obtenues après calcination à 1200 °C pendant 2 heures, suivie d'un broyage afin de casser les agrégats formés pendant la calcination. Toutes les compositions étudiées sont synthétisées dans les mêmes conditions et sont analysées par microscopie électronique à balayage, granulométrie laser et diffraction des rayons X.

### 2.1. Étude des microstructures par microscopie électronique à balayage

Après synthèse, les poudres sont analysées par microscopie électronique à balayage (Figure 31).



**Figure 31** : Images MEB des poudres de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  obtenues après calcination à 1200 °C et broyage a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .

Dans l'ensemble, les poudres de différentes teneurs en zirconium présentent les mêmes aspects. Les poudres sont homogènes avec des tailles de grains peu variables de l'ordre du micron et présentent une morphologie anguleuse. De faibles variations du taux de zirconium n'ont donc pas d'influence sur les microstructures des poudres.

## 2.2. Étude de la granulométrie des poudres

La granulométrie des poudres est étudiée sur les poudres en fin de cycle de calcination et après broyage.

La Figure 32 ci-dessous, présente la distribution granulométrique des poudres pour différents teneurs en zirconium. En complément de cette figure, le Tableau 6 présente les granulométries spécifiques (d(10), d(50), d(90)) pour chacune de ces poudres.

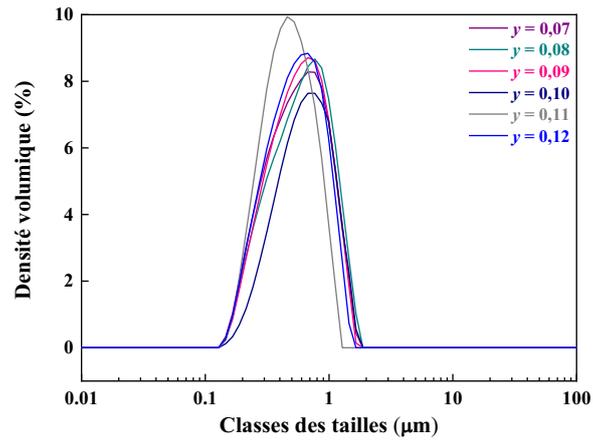


Figure 32 : Distributions granulométriques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  obtenues après synthèse à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  et le broyage.

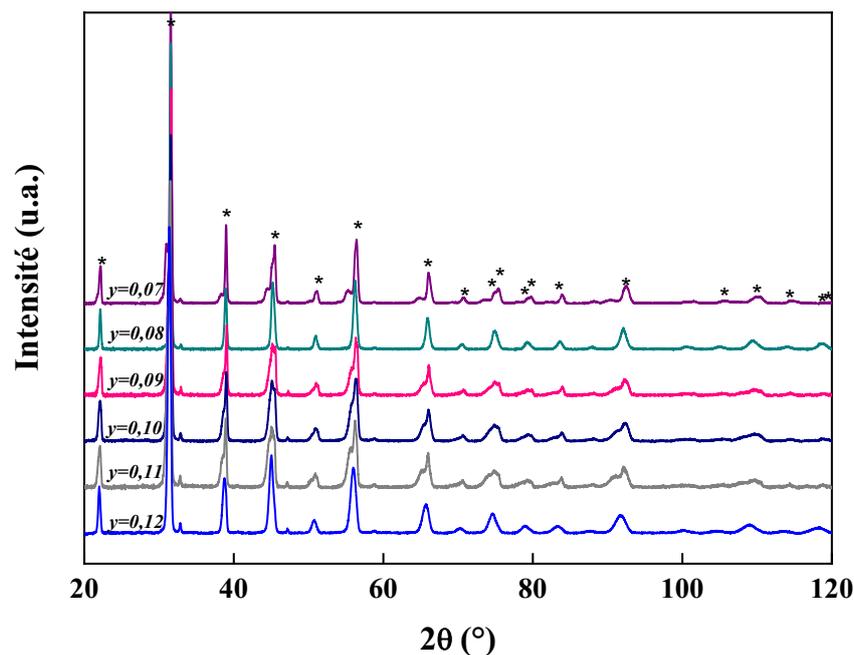
Tableau 6 : Valeurs des distributions granulométriques des différentes poudres de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

Teneur en zirconium (y)	d(10) (µm)	d(50) (µm)	d(90) (µm)
y = 0,07	0,27	0,60	1,18
y = 0,08	0,28	0,64	1,23
y = 0,09	0,28	0,61	1,15
y = 0,10	0,27	0,60	1,20
y = 0,11	0,27	0,50	0,90
y = 0,12	0,28	0,58	1,07

La distribution granulométrique permet d'observer une granulométrie monomode pour chaque composition avec une taille de grain proche du micron. Il n'est pas mis en évidence de différence significative en fonction de la teneur en zirconium, avec un diamètre médian ( $d(50)$ ) aux alentours de 0,5 - 0,6  $\mu\text{m}$  pour toutes les compositions.

### 2.3. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des poudres synthétisées sont présentés dans la Figure 33.



**Figure 33** : Diffractogrammes des poudres de  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  obtenues après synthèse à 1200 °C et le broyage. Les astérisques indiquent les pics correspondant au diagramme théorique de la phase cubique groupe d'espace  $Pm-3m$  du BCTZ de composition de référence.

Une phase pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  est obtenue pour chacune des compositions. La présence de très petits pics supplémentaires est aussi visible, mais ces pics sont très peu intenses et les phases correspondantes n'ont pas pu être identifiées. Les diffractogrammes sont très semblables : les variations de la teneur en zirconium étant très fines, seules de légères différences au niveau des intensités relatives de certains pics sont observables.

En conclusion, pour l'étude structurale et microstructurale des poudres présentant différents taux de zirconium, il n'y a pas de variation significative.

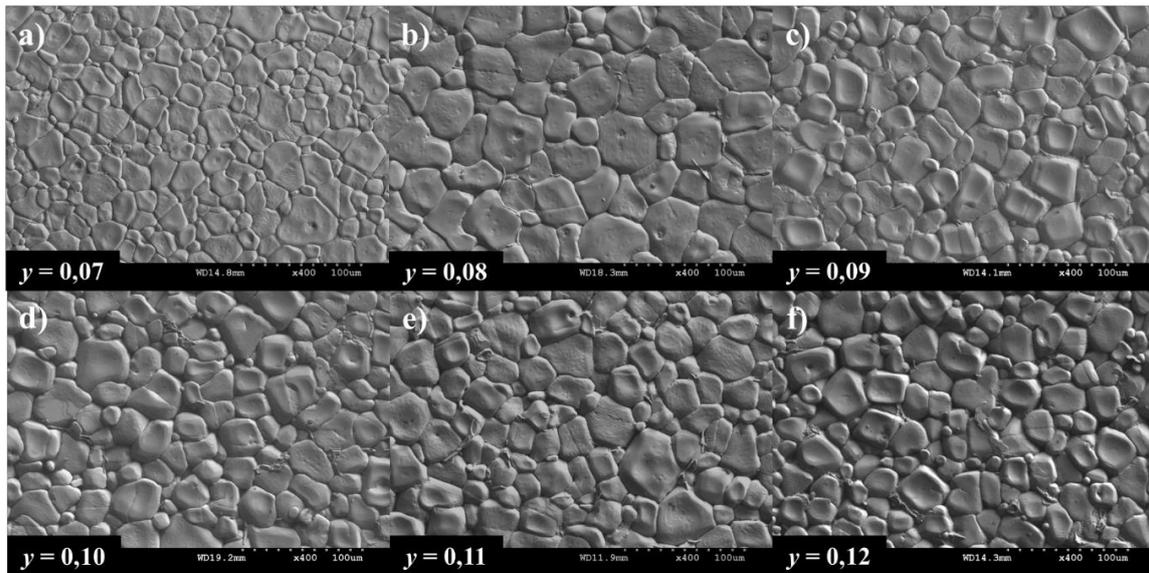
### 3. Caractérisation structurale et microstructurale des céramiques de composition $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$

---

Cette partie concerne les propriétés des céramiques obtenues après mise en forme et frittage des poudres décrites précédemment. Cette étude porte sur l'effet de la variation du taux de zirconium des céramiques frittées à 1400 °C pendant 3 heures avec une rampe de 5 °C/min. L'influence de la température de frittage est aussi prise en compte. Trois températures de frittage sont en effet testées : 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Les différentes analyses MEB, DRX et Raman sont réalisées sur toutes les céramiques frittées aux trois températures, mais seuls les résultats obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C sont présentés dans la suite. Les autres résultats sont fournis en annexe. En effet, des travaux réalisés précédemment au sein du CERAMATHS par K. Orlik<sup>137</sup> ont montré que cette température permet l'obtention des meilleures propriétés électriques pour le BCTZ de la composition de référence. Dans un souci de concision, ce sont donc les propriétés des échantillons frittés à 1400 °C qui sont détaillées ici.

#### 3.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Les céramiques frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C sont observées par microscopie électronique à balayage (*Annexe 1*). Les micrographies obtenues uniquement pour la température 1400 °C sont présentées dans la *Figure 34*.

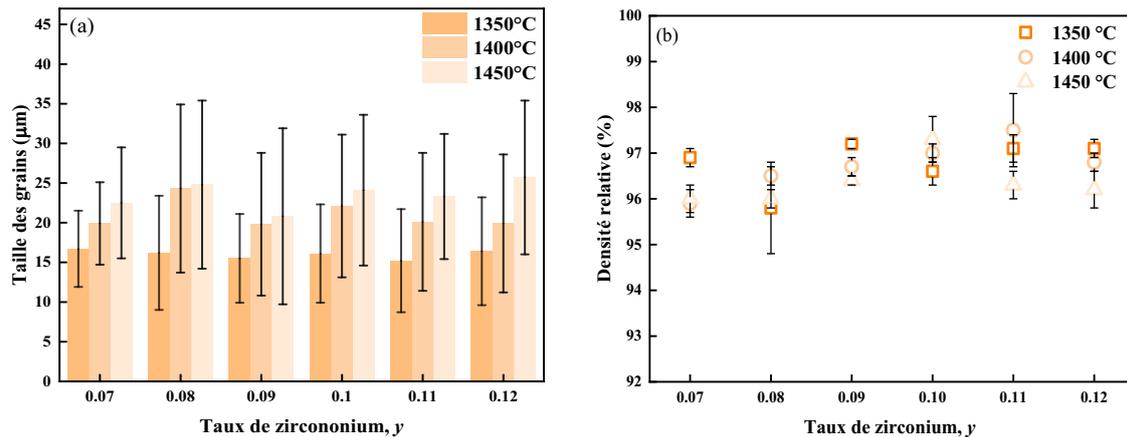


**Figure 34** : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .

Quelles que soient les conditions testées, les matériaux sont denses avec des microstructures homogènes sans croissance exagérée. Les tailles de grains varient en fonction de la température de frittage et du taux de zirconium.

La taille des grains est mesurée en utilisant la méthode des intercepts qui est réalisé sur un nombre d'images et de lignes identiques pour chacune des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ . Les résultats de la taille des grains et de la densité en fonction de la teneur en zirconium pour chacune des conditions de frittage testées sont résumés dans la *Figure 35*.

Pour une température de frittage de 1350 °C, les céramiques sont déjà toutes bien densifiées (96 % à 97 % de densité relative, voir *Figure 35, b*) avec des microstructures fines quelle que soit la composition étudiée (autour de 16 µm, *Figure 35, a*). Des températures de frittage plus élevées conduisent à des microstructures légèrement plus grossières (20 à 26 µm pour 1400 °C et 1450 °C). En revanche, l'augmentation de la température ne permet pas d'augmenter la densité relative des céramiques frittées.



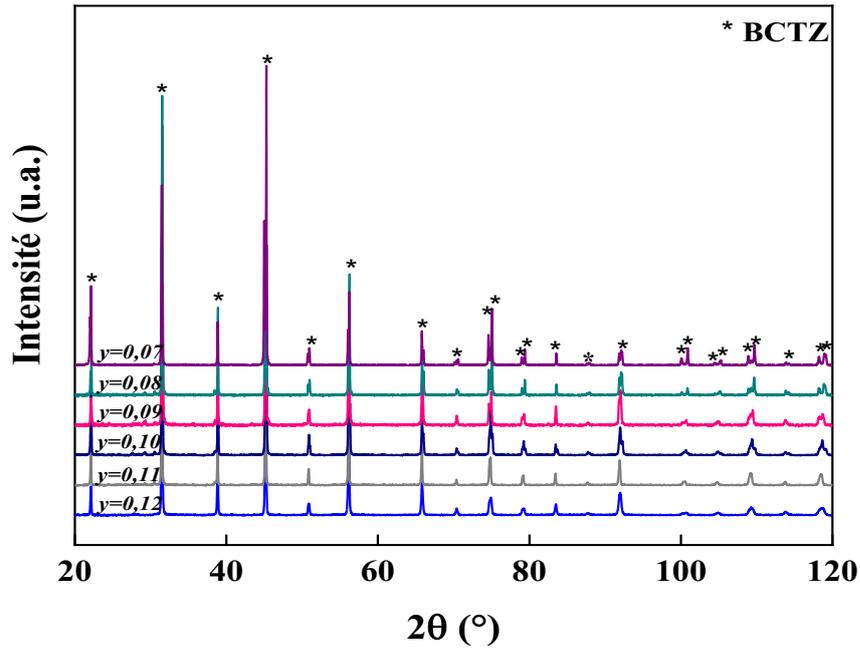
**Figure 35** : Représentation (a) de la taille des grains et (b) de la densité relative des céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  avec  $y$  allant de 0,07 à 0,12 pour chaque température de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C).

Pour toutes les compositions avec des teneurs en zirconium différentes, des céramiques denses sont obtenues avec une densité relative comprise entre 96 % et 98 % et ce, pour toutes les conditions de frittage testées. Le taux de zirconium ne semble pas influencer significativement la densification dans les gammes étudiées.

La taille des grains ne varie pas non plus de manière significative avec la variation du taux de zirconium, à température fixée. Par exemple, comme illustré par la *Figure 34* et la *Figure 35, a*, les écarts de tailles de grains entre les céramiques de différentes compositions ne sont pas significatifs (15 à 17 µm pour toutes les compositions à 1350 °C, 20 à 25 µm à 1400 °C et 21 à 26 µm à 1450 °C), au regard des écart-types mesurés.

### 3.2. Étude la structure cristalline par diffraction des rayons X

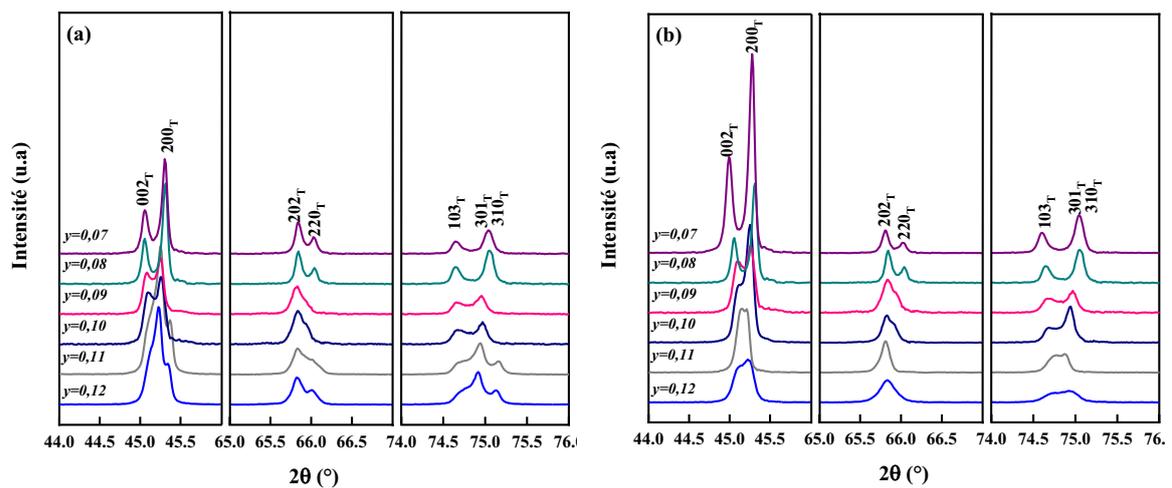
Les diffractogrammes des céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C sont présentés *Figure 36*. Les diffractogrammes sont représentés, du haut vers le bas, de la composition la plus pauvre en zirconium ( $y = 0,07$  en violet) à la composition la plus riche ( $y = 0,12$  en bleu clair).

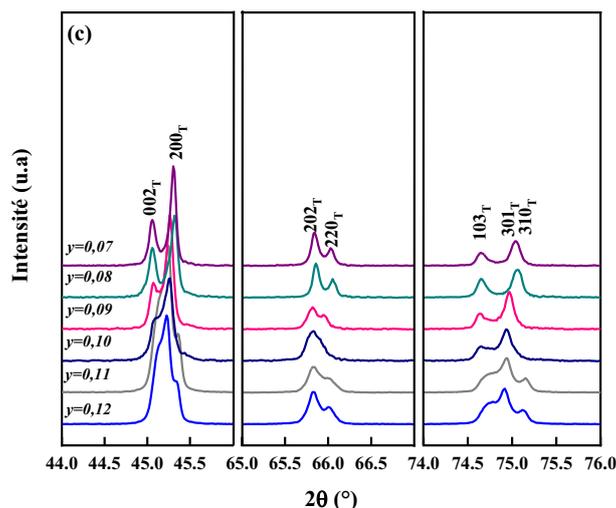


**Figure 36 :** Diffractogrammes des céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C. Les astérisques indiquent les pics correspondant au diagramme théorique de la phase cubique groupe d'espace  $Pm-3m$  du BCTZ de composition de référence.

Toutes les compositions présentent la même structure pérovskite sans phase secondaire identifiable.

Pour chaque composition, un focus sur trois plages angulaires 44°- 46°, 65°- 67°, 74°- 76° est réalisé et présenté *Figure 37* et ce, pour les différents taux de zirconium.





**Figure 37 :** Focus sur les diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à a) 1350 °C, b) 1400 °C et c) 1450 °C dans les plages angulaires 44°- 46°, 65°- 67° et 74°- 76°.

Pour une composition donnée, les conditions de frittage n'affectent pas les diffractogrammes.

En revanche, la composition a une influence sur les diffractogrammes. Les compositions avec un taux de zirconium inférieur ou égal à 0,09 présentent toutes des doublets quadratiques bien visibles (002)/(200) et (202)/(220) aux plages angulaires 44°- 46° et 65°- 67°. Pour la plage angulaire 74°- 76°, deux des trois pics ((301) et (310)) sont trop proches pour être résolus empêchant l'observation du triplet quadratique (103)/(301)/(310). Lorsque le taux de zirconium augmente, il est possible d'observer une diminution de l'écart entre les pics constituant ces doublets et triplet. Ce phénomène a également été observé par Tian *et al*<sup>138</sup>.

Pour  $y$  supérieur ou égal à 0,10 (ou 0,11 selon le doublet concerné), l'écart entre les deux pics des doublets devient si faible que seule la présence d'épaulements est observée.

La tendance indique que lorsque le taux de zirconium augmente, la quadraticité de la maille de BCTZ diminue. Toutefois, la quadraticité semble être légèrement plus élevée pour la composition  $y = 0,12$  que pour celle avec un peu moins de zirconium ( $y = 0,11$ ). Les différences entre ces deux compositions sont cependant de faible ampleur.

Afin de vérifier ces observations, les diffractogrammes sont déconvolués sur la plage angulaire 44° - 46° à l'aide du logiciel OriginLab<sup>®</sup>. Cette déconvolution présentée en *Annexe 2* permet la détermination des paramètres de mailles, de la quadraticité, du volume de la maille et de la taille des cristallites (selon la méthode de Scherrer). Le *Tableau 7* suivant résume ces différents paramètres.

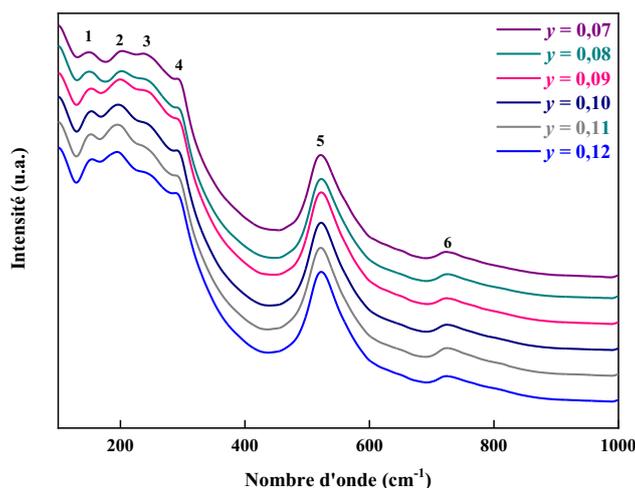
**Tableau 7 :** Paramètres obtenus à l'issu de la déconvolution des diffractogrammes sur la plage angulaire 44°- 46°.

Teneur en zirconium (y)	a (Å)	c (Å)	Quadraticité (c/a)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille moyenne des cristallites (µm)
y = 0,07	4,0026	4,0260	1,0058	64,50	1,85
y = 0,08	3,9997	4,0209	1,0053	64,32	2,06
y = 0,09	4,0036	4,0166	1,0032	64,38	1,36
y = 0,10	4,0043	4,0156	1,0028	64,39	1,33
y = 0,11	4,0066	4,0129	1,0016	64,42	1,28
y = 0,12	4,0048	4,0165	1,0029	64,42	1,16

Le *Tableau 7* montre effectivement que l'augmentation de la teneur en zirconium diminue la quadraticité de BCTZ, puisque le rapport c/a se rapproche de 1. En ce qui concerne les deux dernières compositions, la quadraticité pour y = 0,12 semble en revanche plus élevée que celle pour y = 0,11. Le même phénomène est également observé pour les températures 1350 °C et 1450 °C. La quadraticité diminue avec l'augmentation du taux de zirconium, à l'exception de la composition y = 0,11, qui présente une quadraticité plus faible.

### 3.1. Étude de la structure par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure des échantillons. La *Figure 38* présente les spectres Raman des céramiques Ba<sub>0,85</sub>Ca<sub>0,15</sub>Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>3</sub> frittées à 1400 °C. Les spectres obtenus pour les autres conditions de frittage sont présentés en *Annexe 3*. Cette technique est utilisée en complément de la diffraction des rayons X, car elle est très sensible à la symétrie des différentes phases cristallines. Elle peut ainsi mettre en évidence la présence d'un mélange de phases.



**Figure 38** : Spectres Raman des céramiques frittées à 1400 °C pour les différentes compositions en zirconium.

Les spectres Raman sont sensiblement les mêmes, et ce, quelle que soit la température de frittage. Six modes de vibrations sont présents dans les trois conditions testées et aucune bande supplémentaire n'a été observée.

En comparaison avec la littérature, l'assignation des différentes bandes vibrationnelles Raman a pu être réalisée et est présentée dans le *Tableau 8*.

**Tableau 8** : Assignation des modes vibrationnels pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  à différents taux de zirconium et  $BaTiO_3$  (noté BT). Les structures cristallines dont les bandes sont caractéristiques sont indiquées dans la dernière colonne.

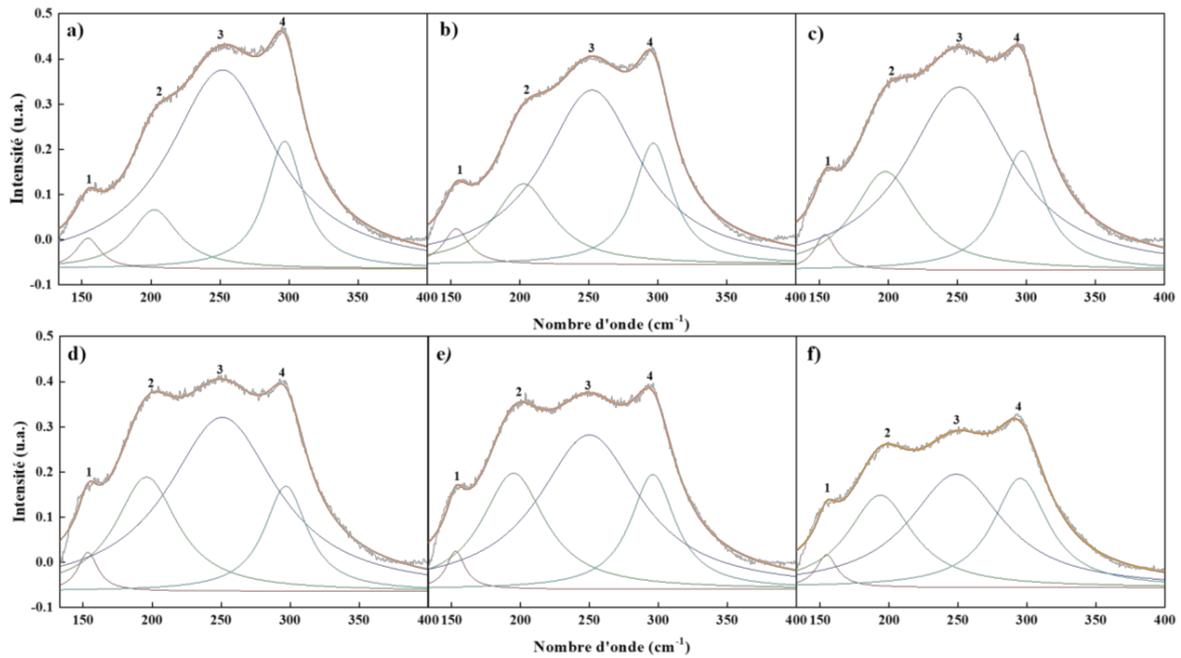
Indice	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )							Modes	Phases
	BT <sup>139</sup>	y=0,07	y=0,08	y=0,09	y=0,10	y=0,11	y=0,12		
1	/	154	154	153	153	153	154	A <sub>1</sub> (TO)	
2	175	196	196	195	195	195	194	A <sub>1</sub> (LO)	O/R*
3	267	242	242	242	242	242	242	A <sub>1</sub> (TO)	O/R**
4	309	291	291	291	291	290	290	B <sub>1</sub>	Q
5	520	523	523	522	522	522	522	E <sub>4</sub> (TO)/A <sub>1</sub> (TO)	
6	720	725	725	724	724	724	723	A <sub>1</sub> (LO)/E(LO)	

\*Intensité de la bande caractéristique de la proportion de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

\*\*Position de la bande caractéristique de la présence de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

Pour le titanate de baryum, particulièrement bien référencé dans la littérature, la bande 2 située à  $175\text{ cm}^{-1}$  (et  $195\text{ cm}^{-1}$  pour BCTZ) est importante dans les phases rhomboédrique et orthorhombique et n'est pas présente dans la phase quadratique<sup>140,141,142,143,144</sup>. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que cette bande 2 pourrait être associée à des phases rhomboédrique et/ou orthorhombique pour les BCTZ. En effet Yu *et al.*<sup>145</sup> attribuent le mode  $A_1(\text{LO})$  à  $195\text{ cm}^{-1}$  (bande 2) à une phase orthorhombique dans BTZ. Selon eux, le décalage du mode  $A_1(\text{TO})$  à  $242\text{ cm}^{-1}$  (bande 3) par rapport à  $\text{BaTiO}_3$  suggère aussi la présence d'une phase orthorhombique dans ce matériau, alors que la bande 4 à  $291\text{ cm}^{-1}$  est, en revanche, caractéristique de la structure quadratique. Singh *et al.*<sup>146</sup> et Chaiyo *et al.*<sup>147</sup> indiquent aussi que la bande 2, correspondant au mode  $A_1(\text{Lo})$ , est associée aux phases rhomboédrique et orthorhombique dans BCTZ, tandis que la bande 3, correspond au mode  $A_1(\text{TO})$  et suggère la présence d'une phase orthorhombique en plus de la phase quadratique<sup>146,147</sup>. Pour eux aussi, la bande 4 à  $291\text{ cm}^{-1}$  est considérée comme étant caractéristique de la phase quadratique. Les bandes 2, 3 et 4 étant visibles dans tous les spectres de la *Figure 38*, il y aurait donc au moins deux phases présentes dans les céramiques de toutes compositions : la phase quadratique et au moins une des deux phases orthorhombique et rhomboédrique.

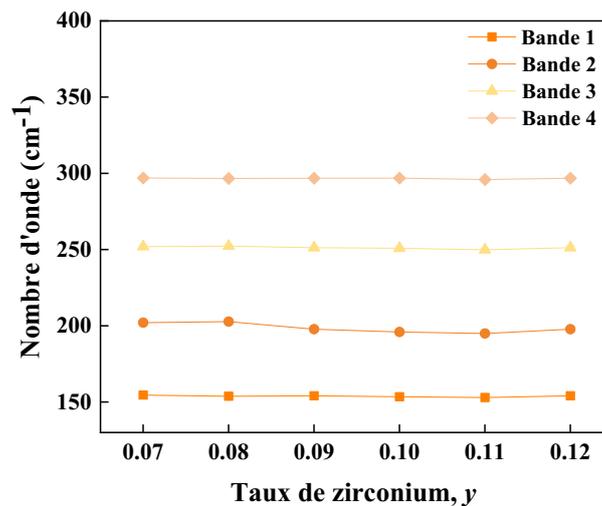
Il est difficile d'observer des fluctuations dans les spectres Raman comme en témoigne la *Figure 38*. Ainsi, dans le but de vérifier l'évolution des spectres Raman, chacun des spectres a été déconvolué de  $140\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  *via* le logiciel OriginLab, l'objectif étant principalement d'étudier l'évolution des bandes 2, 3 et 4. Les différents spectres déconvolués sont présentés dans la *Figure 39*.



**Figure 39** : Spectres Raman déconvolués sur la plage  $140\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  pour chacune des compositions a)  $y = 0,07$ , b)  $y=0,08$ , c)  $y=0,09$ , d)  $y=0,10$ , e)  $y=0,11$  et f)  $y=0,12$ .

Une modification d'intensité des bandes 2 et 3 est clairement observable sur les spectres Raman déconvolués. La bande 2 à  $196\text{ cm}^{-1}$  semble être plus intense à mesure que le taux de zirconium augmente. À l'inverse, la bande 3, à  $242\text{ cm}^{-1}$ , semble diminuer.

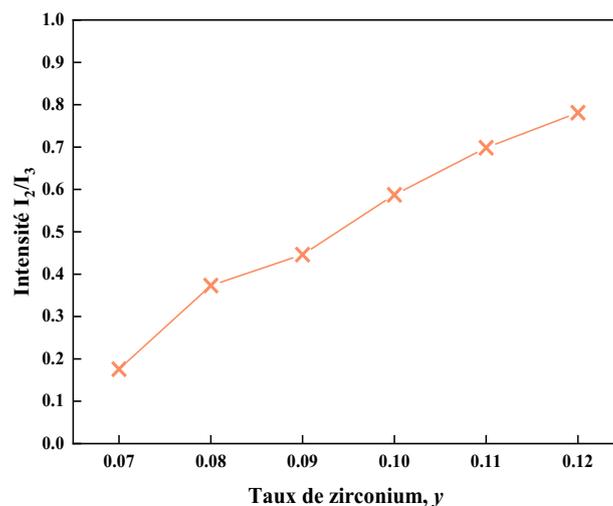
Pour aller plus loin dans cette analyse, la *Figure 40* présente les positions des quatre bandes en fonction du taux de zirconium.



**Figure 40** : Évolution de la position des différentes bandes des spectres Raman en fonction du taux de zirconium.

Pour chaque bande les positions des nombres d'onde ne fluctuent pas de manière significative en fonction du taux de zirconium. Les modes vibrationnels ne sont donc pas impactés par la variation du taux de zirconium, seules les intensités relatives semblent fluctuer indiquant des variations en ratio de phases.

L'évolution de la proportion de phase orthorhombique/rhomboédrique est étudiée en analysant l'évolution du rapport d'intensité entre la bande 2 et la bande 3. La *Figure 41* présente l'évolution du rapport de la bande 2 par rapport à la bande 3 en fonction du taux de zirconium.



*Figure 41* : Courbe de l'évolution des rapports d'intensités des bandes 2 et 3 pour les différents taux de zirconium.

Le rapport  $I_2/I_3$  augmente à mesure que le taux de zirconium augmente. Cette variation traduit une augmentation de la proportion des phases orthorhombique/rhomboédrique lorsque le taux de zirconium augmente.

En conclusion, plus le taux de zirconium est élevé, plus la proportion en phase orthorhombique/rhomboédrique augmente au détriment de la proportion en phase quadratique.

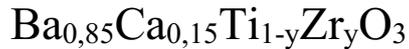
### 3.2. Conclusion

La variation du taux de zirconium n'a pas d'impact sur la densification des céramiques. Pour toutes les compositions, des céramiques présentant des densités supérieures à 96 %, avec une faible porosité et une taille des grains supérieure à 20 microns sont obtenues. La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence une augmentation de la quadraticité avec la diminution du taux de zirconium. La spectroscopie Raman met quant à elle en évidence la présence d'un mélange de phases orthorhombique/rhomboédrique et quadratique dont la

### *Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium*

proportion orthorhombique/rhomboédrique augmente lorsque le taux de zirconium augmente. Les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  présentent donc un mélange de structures cristallines (quadratique, orthorhombique et rhomboédrique) difficilement quantifiables.

## 4. Caractérisation électrique des céramiques de composition

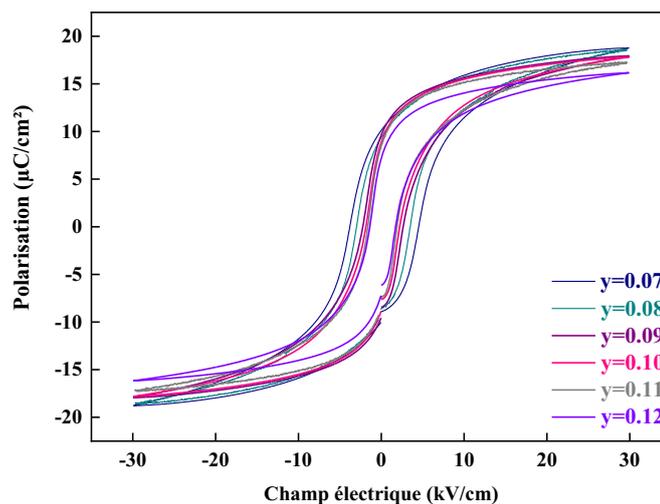


Comme pour la partie précédente, les résultats présentés en détail dans cette partie sont ceux obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C. Les résultats obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C sont présentés en annexe.

### 4.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques

Afin de déterminer le champ optimal de polarisation des céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1400 °C pendant 3 heures, les propriétés électriques sont étudiées. Dans un premier temps, des mesures ferroélectriques sont réalisées. Les cycles d'hystérésis sont mesurés à différents champs électriques compris entre 5 kV/cm et 30 kV/cm à température ambiante. Au-delà de 30 kV/cm, les propriétés ferroélectriques ne varient plus de manière significative, l'état de polarisation des céramiques n'est donc plus amélioré.

Par soucis de simplification seuls les cycles enregistrés à 30 kV/cm sur les céramiques frittées à 1400°C sont présentés dans la *Figure 42* pour les différents taux de zirconium.

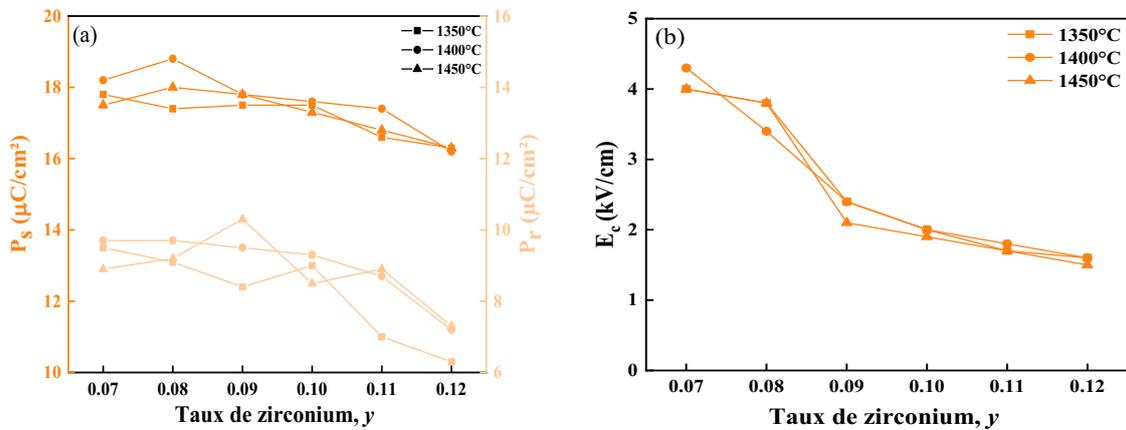


**Figure 42 :** Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1400 °C.

Les cycles ferroélectriques obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1400 °C sont similaires à ceux de la *Figure 42* (voir *Annexe 4*).

### Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium

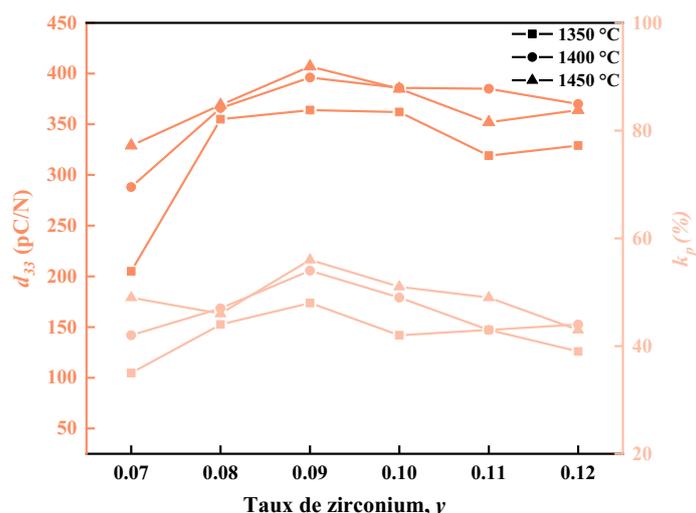
Les propriétés ferroélectriques ( $E_c$ ,  $P_r$  et  $P_s$ ) des céramiques de différentes compositions, et frittées à différentes températures, sont présentées sur la *Figure 43*.



**Figure 43** : Valeurs (a) des polarisations rémanente et saturante et (b) du champ coercitif obtenues sur les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées.

Les polarisations saturante et rémanente et le champ coercitif dépendent peu, ou pas, de la température de frittage. Quelle que soit la température étudiée, une diminution des polarisations saturante et rémanente et du champ coercitif, lorsque le taux de zirconium augmente est observée. Pour 1400 °C, lorsque le taux de zirconium augmente, la polarisation rémanente passe de 9,7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour la composition la plus pauvre en zirconium à 7,2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour la plus riche, pendant que la polarisation à saturation passe de 16,2  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  à 18,8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Le champ coercitif passe de 4,3 kV/cm à 1,6 kV/cm pour  $y = 0,07$  et  $y = 0,12$  respectivement.

Pour les différentes conditions testées, les céramiques sont polarisées à 30 kV/cm pendant 30 minutes à température ambiante. Les constantes piézoélectriques sont mesurées 24 heures après la polarisation pour chacune des céramiques et leurs valeurs sont présentées sur la *Figure 44*.



**Figure 44 :** Coefficient piézoélectrique et facteur de couplage pour les céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C.

Il est mis en évidence que les propriétés piézoélectriques sont sensibles aux températures de frittage et compositions étudiées. Pour les teneurs en zirconium testées, le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est compris entre 205 pC/N et 410 pC/N. Lorsque le taux de zirconium  $y \leq 0,10$ , le coefficient piézoélectrique augmente avec l'augmentation de la température de frittage. Par exemple pour  $y = 0,10$ , la valeur de  $d_{33}$  passe de 362 pC/N à 386 pC/N pour les températures de frittages de 1350 °C et 1450 °C respectivement. Pour  $y > 0.10$ , les céramiques frittées à 1400 °C présentent une valeur de  $d_{33}$  légèrement supérieure à celles observées sur les céramiques frittées à plus haute température. La composition  $y = 0,09$  est celle qui présente dans les trois cas de figure le coefficient piézoélectrique le plus élevé, lequel croît avec l'augmentation de la température de frittage (364 pC/N, 396 pC/N et 407 pC/N). Ce n'est donc pas la composition de référence qui présente le meilleur coefficient piézoélectrique, mais celle avec un taux de zirconium légèrement inférieur.

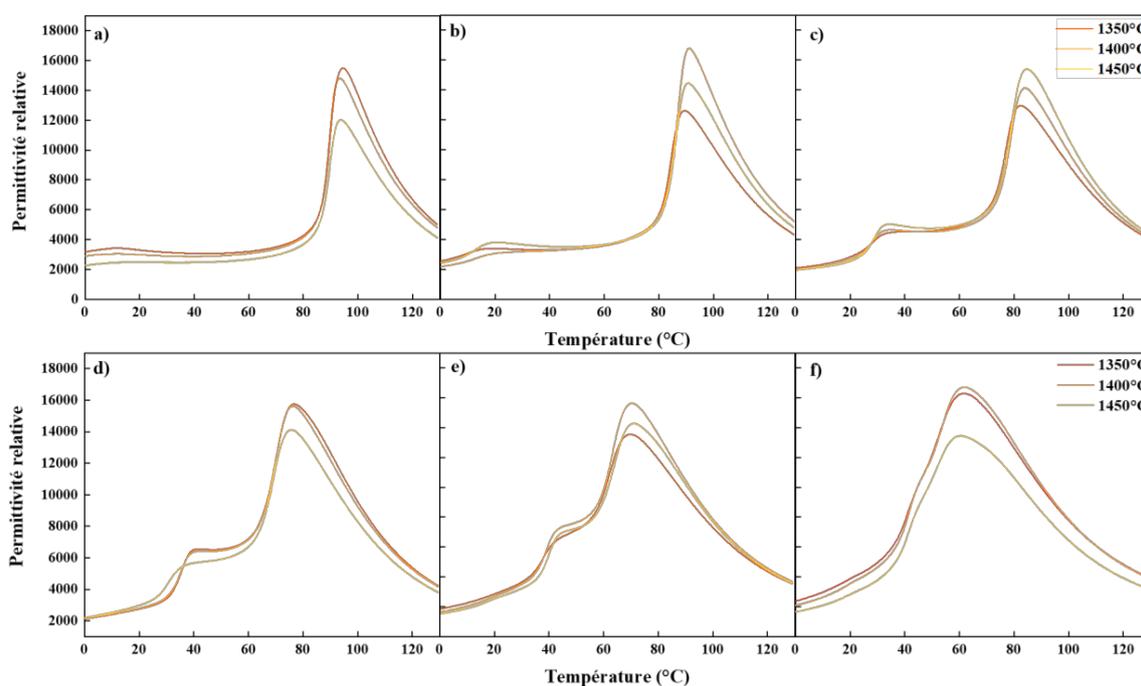
Le facteur de couplage  $k_p$  est également étudié. Dans l'ensemble, il suit la même tendance que le coefficient piézoélectrique. Il est compris entre 35 % et 56 %, et possède un maximum pour la composition  $y = 0,09$  de 56%.

## 4.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques

Dans le but de déterminer la température de Curie des échantillons, la permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques sont mesurées sur une gamme de température allant de 0 °C à 130 °C avec des vitesses de montée de 0,1 °C/min.

### Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium

Les propriétés diélectriques des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ , sont mesurées pour chacune des températures de frittages (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C) et pour chaque taux de zirconium à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Pour faciliter l'analyse des résultats, seules les courbes de la permittivité relative mesurées à 1 kHz sont présentées dans la *Figure 45*. Les courbes obtenues aux autres fréquences, pour les céramiques frittées à 1400 °C, se trouvent en *Annexe 5*. Quelle que soit la fréquence, les courbes de la permittivité relative sont quasiment identiques. Le maximum de la permittivité relative reste donc à la même température lorsque la fréquence utilisée pour les mesures varie : il n'y a pas d'effet relaxeur dans ces céramiques.



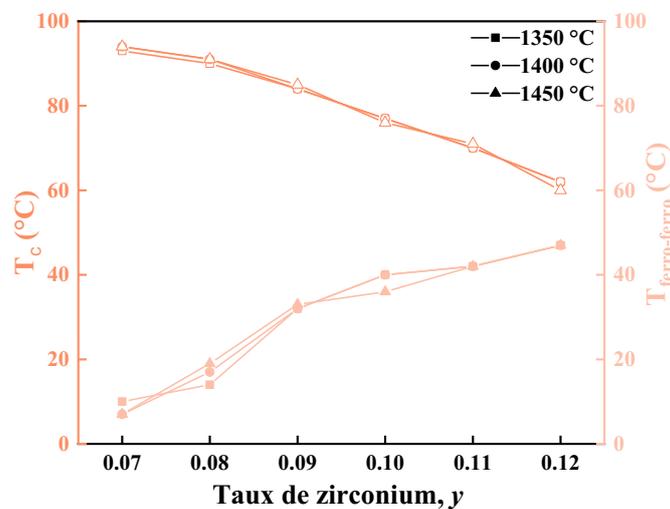
**Figure 45** : Évolution de la permittivité relative mesurée sur les céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .

Comme le montre la *Figure 45*, les courbes présentent toutes deux transitions. Il s'agit, à plus basse température (10 °C - 45 °C), de la transition ferroélectrique-ferroélectrique et à plus haute température (80 °C - 100 °C) de la transition ferroélectrique-paraélectrique. Cette seconde transition correspond à la transition de Curie. Dans la gamme de taux de zirconium étudiée, il n'y a pas d'effet clair de la température de frittage. Les valeurs observées sont relativement proches et pour certaines compositions ( $y = 0,07$ ,  $y = 0,10$  et  $y = 0,12$ ), les céramiques frittées à 1350 °C présentent une permittivité relative légèrement supérieure à celles des céramiques frittées aux températures plus élevées et, pour d'autres compositions, le

phénomène inverse est observé. Il n'y a donc pas de tendance claire en ce qui concerne l'effet de la température de frittage sur la permittivité relative.

Dans l'ensemble, quel que soit le taux de zirconium, les valeurs de la permittivité relative sont du même ordre de grandeur et comprises entre 14 000 et 16 000 au niveau du pic de Curie.

De façon à mieux voir l'influence du taux de zirconium sur les températures des deux transitions, leur évolution est tracée sur la *Figure 46*. Les températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique (notée  $T_{\text{ferro-ferro}}$ ) et de Curie sont représentées en orange foncé et en orange claire respectivement sur cette *Figure 46*.



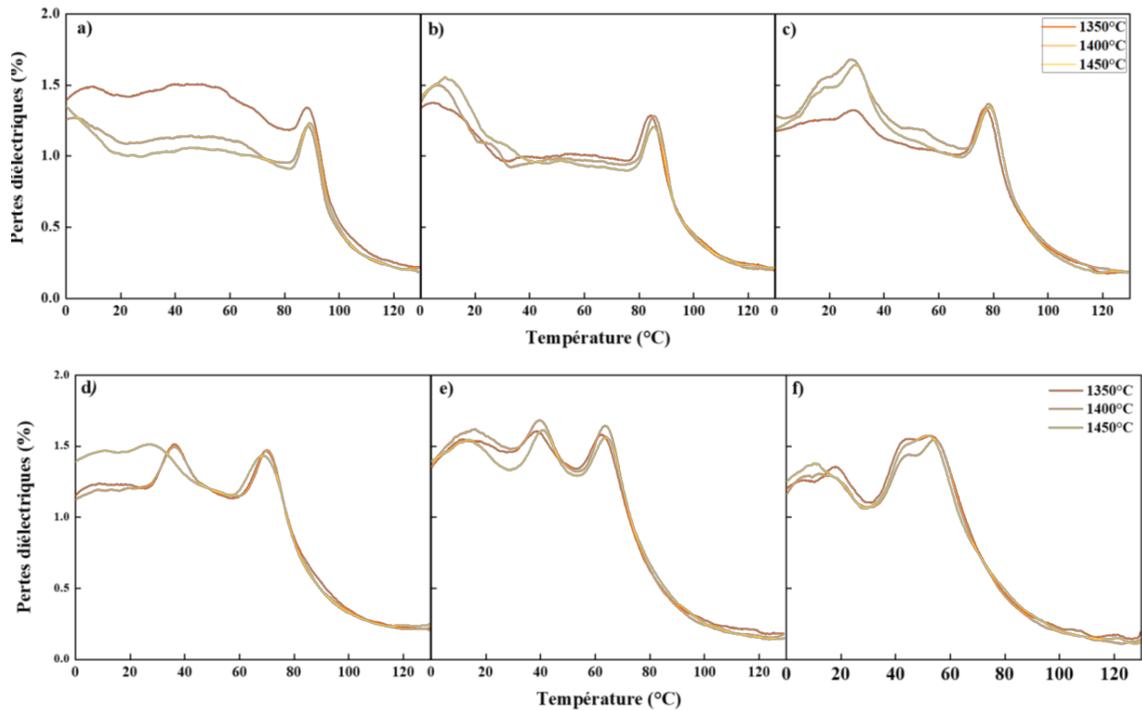
**Figure 46** : Évolution des températures des transitions ferromagnétique-ferromagnétique et Curie des céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées.

Quelle que soit la température de frittage des céramiques, les températures de Curie et de transition ferroélectrique-ferroélectrique sont sensiblement les mêmes. Par exemple, pour la composition de référence ( $y = 0,10$ ), la température de Curie est d'environ 75 °C et la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique est à 40 °C.

Ces deux températures, suivent des comportements opposés avec la variation du taux de zirconium. La température de Curie diminue lorsque  $y$  augmente, passant de 94 °C pour la composition la plus pauvre en zirconium à 62 °C pour la plus riche. L'effet de l'augmentation du taux de zirconium sur la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique est inverse : elle augmente de 7 °C à 47 °C lorsque le taux de zirconium augmente. Ainsi, l'écart entre ces deux transitions diminue avec l'augmentation du taux de zirconium. Les compositions

aux plus faibles taux de zirconium présentent donc un intérêt applicatif certain, puisque leurs propriétés sont stables sur une plus grande plage de température.

Les valeurs des pertes diélectriques (mesurées à 1 kHz) en fonction des températures de frittage pour les différents taux de zirconium étudiés sont présentées dans la *Figure 47* (voir *Annexe 5* pour les mesures à d'autres fréquences).



**Figure 47** : Évolution des valeurs des pertes diélectriques mesurées pour les différentes températures de frittage étudiées mesurée sur les céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .

Tout comme la permittivité relative, les pertes diélectriques présentent les deux mêmes transitions décrites précédemment. Dans l'ensemble, les pertes diélectriques ne varient pas de manière significative lorsque la température de frittage est augmentée. Toutefois, avec la variation de composition, les températures des transitions varient et suivent les mêmes variations que celles décrites précédemment.

### 4.3. Conclusions

En conclusion, les influences de la température de frittage et du taux de zirconium sur les propriétés électriques des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  peuvent être synthétisées comme suit.

### *Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium*

Il a été montré que la variation de la température de frittage n'a pas d'impact significatif sur les propriétés ferroélectriques et diélectriques. En revanche, l'augmentation de la température de frittage a un effet bénéfique sur les propriétés piézoélectriques. En effet, les valeurs les plus élevées de coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  et de facteur de couplage  $k_p$  sont obtenues pour des céramiques frittées à 1450 °C.

Le taux de zirconium a un effet visible sur les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et sur les températures de transition. Les polarisations saturante, rémanente et le champ coercitif diminuent ainsi tous trois lorsque le taux de zirconium augmente. La température de Curie est fortement dépendante du taux de zirconium, l'ajout de zirconium se traduisant par une diminution de celle-ci. En ce qui concerne les propriétés piézoélectriques  $d_{33}$  et  $k_p$ , un optimum est observé pour un taux de zirconium  $y = 0,09$ . Ce n'est donc pas la composition dite de référence qui présente les meilleures propriétés piézoélectriques, mais une composition contenant légèrement moins de zirconium. Cette composition a en plus l'avantage de posséder une température de Curie un peu plus élevée que la composition de référence (85 °C contre 77 °C). La composition  $y = 0,08$  présente aussi un compromis très intéressant, puisque ses valeurs de  $d_{33}$  et  $k_p$  restent élevées (355 pC/N et 47 %) et sa température de Curie augmente sensiblement par rapport aux compositions avec plus de zirconium :  $T_c = 91$  °C. En revanche, pour un taux de zirconium encore plus faible, le coefficient piézoélectrique chute drastiquement.

## 5. Analyses et conclusions

---

Dans ce chapitre, des poudres de BCTZ avec un taux de zirconium variable ont été synthétisées par voie solide après vérification de la reproductibilité du procédé de synthèse. Un taux de zirconium allant de  $y = 0,07$  à  $y = 0,12$ , autour de la composition de référence située à  $y = 0,10$  a été étudié. Il a été vérifié que le protocole de synthèse conduit à l'obtention de poudres monodisperses et microniques, constituées essentiellement de la phase BCTZ cristallisée sans phase secondaire détectable par DRX.

Les poudres synthétisées ont été frittées de manière conventionnelle à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Les céramiques obtenues sont denses ( $d_{\text{relative}} > 96 \%$ ) avec des microstructures homogènes, sans porosité résiduelle et sans croissance granulaire anormale. Les températures de frittage les plus élevées conduisent à des tailles de grain légèrement supérieures par rapport aux plus basses. En moyenne, les tailles de grain sont comprises entre 15  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ .

Pour les différents taux de zirconium et les différentes températures de frittage étudiés, les diffractogrammes enregistrés présentent peu de différences. Le BCTZ est bien cristallisé et apparaît essentiellement quadratique. Cependant, la présence d'épaulements et de pics secondaires laisse à penser que d'autres phases cristallines de BCTZ (orthorhombique et/ou rhomboédrique) pourraient être présentes. Cette hypothèse a été confirmée par spectroscopie Raman. Celle-ci indique qualitativement la présence de trois phases : rhomboédrique, orthorhombique et quadratique. Lorsque le taux de zirconium augmente, la proportion de phases orthorhombique/rhomboédrique augmente également et la proportion de phase quadratique diminue.

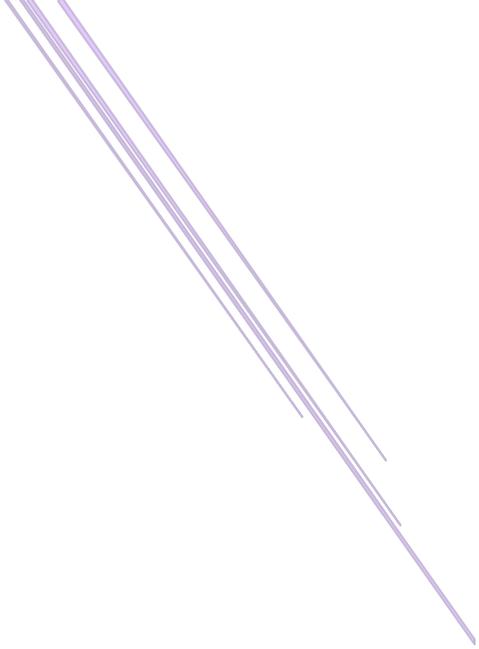
En ce qui concerne les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, la présence de cycles d'hystérésis bien saturés est observée. La composition  $y = 0,09$  semble être le meilleur compromis avec une polarisation rémanente relativement élevée, un  $d_{33}$  supérieur à 407 pC/N et un  $k_p$  de 56 %. De part et d'autre de cette composition, le coefficient piézoélectrique diminue rapidement.

La température de la transition de Curie est aussi affectée par le taux de zirconium. La température de Curie passe de 97 °C pour  $y = 0,07$  à 70 °C pour  $y = 0,12$  et ce, quelle que soit la température de frittage. La transition basse température ferroélectrique-ferroélectrique est aussi affectée par la variation de composition. Elle croît avec l'augmentation du taux de

### *Chapitre III : Étude de la variation du taux de zirconium*

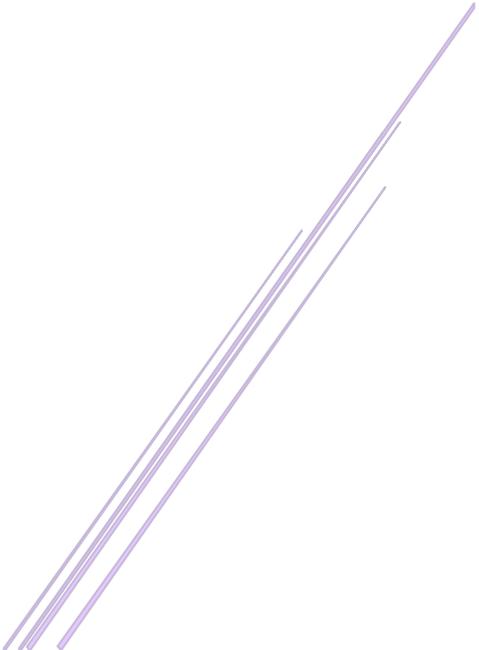
zirconium, le pic diélectrique est plus ou moins diffus selon la valeur de  $y$ . Il est parfois observé un ou plusieurs plateaux diélectriques en dessous de la température de Curie. En faisant varier très légèrement le taux de zirconium, il est alors possible de déplacer/modifier la présence de ces plateaux. Il en résulte un matériau modulable en stabilité et en valeurs diélectriques sur différentes plages de température en dessous de 80 °C, ce qui pourrait avoir des applications intéressantes.

En conclusion, ce travail portant essentiellement sur des modifications très fines du taux de zirconium a permis d'identifier une composition  $y = 0,09$  très intéressante, présentant un coefficient piézoélectrique proche des 400 pC/N, conduisant à une céramique facilement polarisable avec une température de Curie (85 °C) légèrement supérieure à celle de la composition de référence. La composition  $y = 0,08$  présente aussi un compromis température de Curie/propriétés piézoélectriques particulièrement intéressant, avec une  $T_c$  de 91 °C et un  $d_{33}$  proche de 360 pC/N.



# *Chapitre IV*

*Étude de la variation du taux de calcium*



Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de fines variations de calcium sur les propriétés électriques des céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ . Le taux de calcium est noté  $x$  dans la suite de cette étude. Le taux de zirconium est fixé à 0,10. Le but et la démarche suivie dans ce chapitre sont les mêmes que dans le chapitre précédent (influence du taux de zirconium à taux de calcium fixe).

## 1. Synthèse des solutions solides de $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$

---

Les poudres de BCTZ synthétisées sont préparées par réaction solide selon le protocole détaillé dans le chapitre II.

Le *Tableau 9* détaille les différentes compositions synthétisées avec le taux de calcium (noté  $x$ ) variant entre 0,13 et 0,18. La composition notée Référence dans ce tableau correspond à la composition ayant obtenu un coefficient piézoélectrique élevé par Liu *et al.*<sup>2</sup> avec une teneur en calcium  $x = 0,15$ .

**Tableau 9** : Compositions des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  synthétisées.

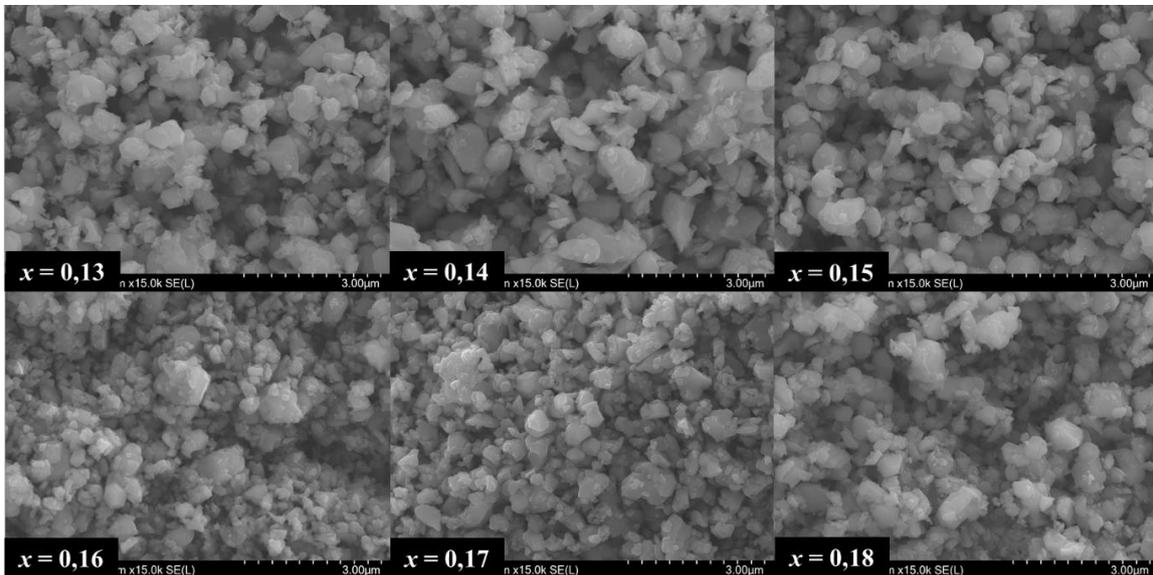
Compositions	Teneur en calcium ( $x$ )	
$Ba_{0,87}Ca_{0,13}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x = 0,13$	
$Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x = 0,14$	
<b><math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}</math></b>	<b><math>x = 0,15</math></b>	Référence
$Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x = 0,16$	
$Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x = 0,17$	
$Ba_{0,82}Ca_{0,18}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x = 0,18$	

---

## 2. Caractérisation des poudres après la calcination

### 2.1. Étude de la morphologie des poudres microscopie électronique à balayage

Les poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  sont analysées par microscopie électronique à balayage au cours des différentes étapes de la synthèse. Pour simplifier la comparaison des différentes compositions, seules les images des poudres obtenues après calcination à 1200 °C pendant 2 heures et après un broyage sont présentées dans la *Figure 48*.

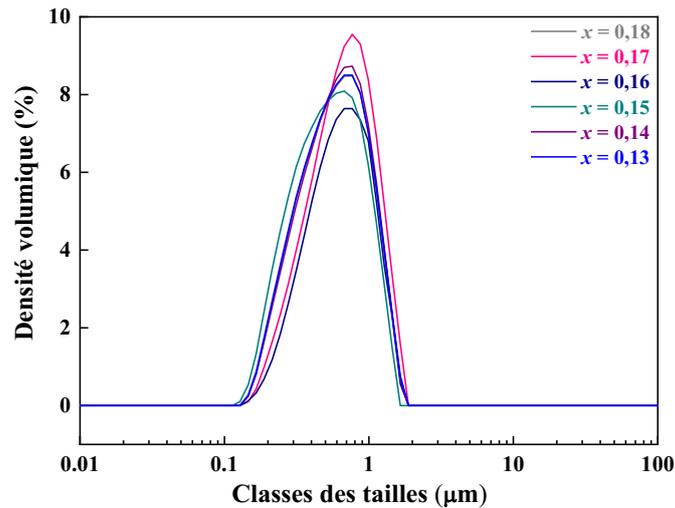


**Figure 48** : Images MEB des poudres possédant différentes teneurs en calcium (teneur noté  $x$  sur les images) obtenues après calcination et broyage.

Les poudres possédant différentes teneurs en calcium présentent les mêmes aspects. Dans l'ensemble, les poudres sont homogènes avec des tailles de grains peu variables de l'ordre du micron et présentent une morphologie anguleuse. Le taux de calcium n'a donc pas d'influence sur la morphologie des grains des différentes poudres de BCTZ.

### 2.2. Étude de la granulométrie des poudres

Les tailles des grains des poudres synthétisées sont mesurées par granulométrie laser. La *Figure 49* présente la distribution granulométrique des poudres pour différentes teneurs en calcium. En complément de cette figure, le *Tableau 10* présente les répartitions granulométriques ( $d(10)$ ,  $d(50)$ ,  $d(90)$ ) pour chacune de ces poudres.



**Figure 49** : Distributions granulométriques des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  obtenues après synthèse à 1200 °C et broyage.

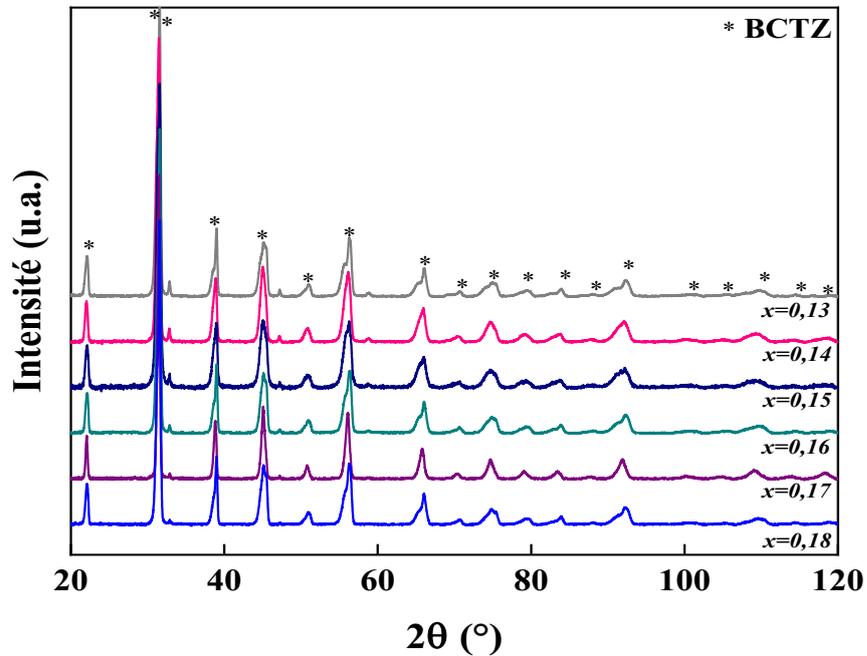
**Tableau 10** : Valeurs des distributions granulométriques des différentes poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ .

Teneur en calcium (x)	d(10) (µm)	d(50) (µm)	d(90) (µm)
x = 0,13	0,28	0,62	1,21
x = 0,14	0,33	0,71	1,28
x = 0,15	0,27	0,60	1,20
x = 0,16	0,26	0,57	1,12
x = 0,17	0,29	0,63	1,20
x = 0,18	0,28	0,62	1,19

La mesure granulométrique n'a pas mis en évidence de différence spécifique en fonction de la teneur en calcium. La distribution granulométrique est monomodale pour chaque composition avec une taille de grain proche du micromètre. Le diamètre médian d(50) est ainsi aux alentours de 0,6 µm. Les poudres présentent donc les mêmes caractéristiques morphologiques que celles étudiées dans le chapitre précédent.

### 2.3. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  sont présentés dans la Figure 50.



**Figure 50** : Diffractogrammes des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  obtenues après synthèse à  $1200^\circ\text{C}$  et broyage. Les astérisques indiquent les pics correspondant au diagramme théorique de la phase cubique du BCTZ de composition de référence.

Comme pour la variation du taux de zirconium, une phase pérovskite de type  $ABO_3$  est obtenue pour chacune des compositions et aucune phase secondaire n'est détectée. Dans l'ensemble, les diffractogrammes sont semblables, mais de légères différences au niveau des intensités relatives de certains pics liées aux fines variations de la teneur en calcium sont observables.

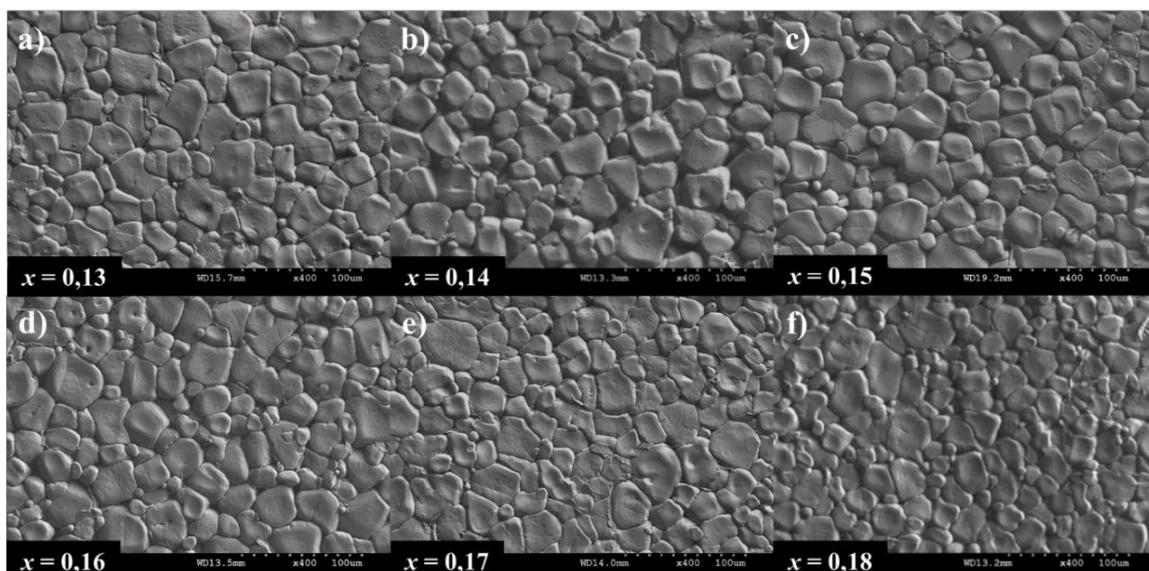
En conclusion, pour l'étude des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  possédant différents taux de calcium, il n'y a pas de variation significative au niveau de la morphologie et de la taille des grains et les diffractogrammes sont semblables avec de légères modifications de la forme de certains pics de diffraction.

### 3. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques de composition $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$

Cette partie concerne les propriétés des céramiques obtenues après mise en forme et frittage des poudres décrites précédemment. Cette étude porte d'une part sur l'effet de la variation du taux de calcium des céramiques et d'autre part sur l'influence de la température de frittage. Trois températures de frittage sont à nouveau testées : 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Les différentes analyses MEB, DRX et Raman sont réalisées sur les céramiques frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Dans cette partie, l'accent sera surtout mis sur les résultats obtenus avec les céramiques frittées à 1400 °C. Les résultats obtenus pour les autres températures de frittage sont fournis en annexe.

#### 3.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Les céramiques frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C sont observées par microscopie électronique à balayage (*Annexe 6*). Seules les microstructures des céramiques de BCTZ frittées à 1400 °C sont présentées dans la *Figure 51*.



**Figure 51** : Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C a)  $x = 0,13$ , b)  $x = 0,14$ , c)  $x = 0,15$ , d)  $x = 0,16$ , e)  $x = 0,17$  et f)  $x = 0,18$ .

Quelles que soient les conditions testées, les matériaux sont denses avec des microstructures homogènes. Les tailles de grains varient en fonction de la température de frittage, mais ne semblent pas être dépendantes du taux de calcium.

Les différents résultats de la taille des grains et de la densité en fonction de la teneur en calcium pour chacune des conditions de frittages testées sont résumés dans la Figure 52.

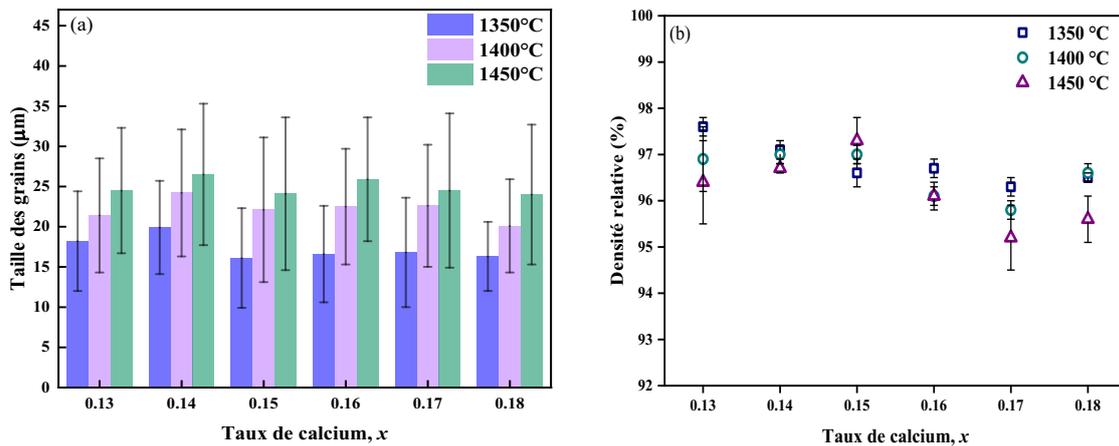


Figure 52 : Représentation de (a) la taille des grains et (b) la densité relative des céramiques de Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>0,90</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>3</sub> avec x allant de 0,13 à 0,18 pour chaque température de frittage 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C.

Les densités relatives des céramiques sont significativement les mêmes pour toutes les compositions, et ce, pour toutes les conditions de frittage testées. Elles sont comprises entre 96 % et 98 %.

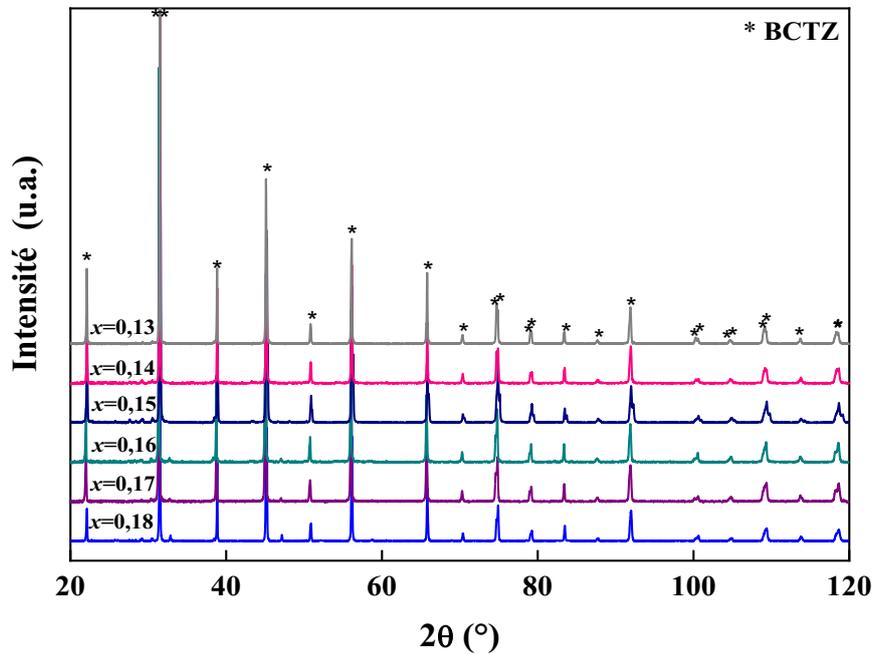
Les tailles de grains sont comprises entre 15 µm et 25 µm et ne varient pas de manière significative en fonction du taux de calcium. Il est possible de voir une évolution normale de la taille des grains en fonction de l'augmentation de la température de frittage. Les grains grossissent lorsque la température augmente. Pour un taux de calcium  $x = 0,15$ , composition dite de référence, la taille des grains augmente de 16,1 µm à 24,1 µm pour les céramiques frittées à 1350° et 1450 °C respectivement.

Les céramiques frittées à 1400 °C présentent des tailles de grains du même ordre de grandeur que celles observées dans le chapitre sur l'étude de la variation du taux de zirconium. Elles sont comprises entre 20 µm et 24 µm.

### 3.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

La Figure 53 présente les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X des céramiques Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ti<sub>0,90</sub>Zr<sub>0,10</sub>O<sub>3</sub> frittées à 1400 °C. Les diffractogrammes des autres

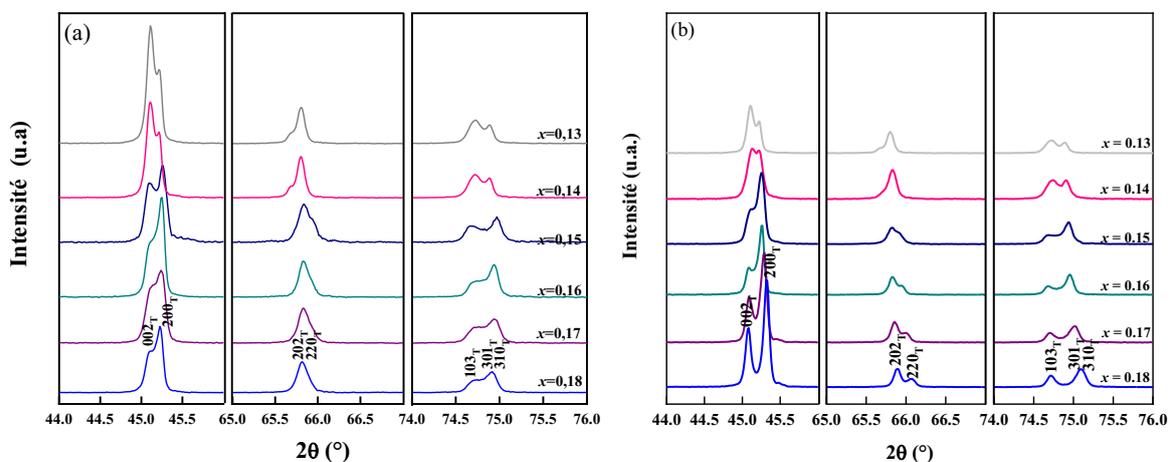
conditions de frittage sont présentés en *Figure 54*. Les diffractogrammes sont présentés, du haut vers le bas, de la composition la plus pauvre en calcium ( $x = 0,13$  en gris) à la composition la plus riche ( $x = 0,18$  en bleu clair).

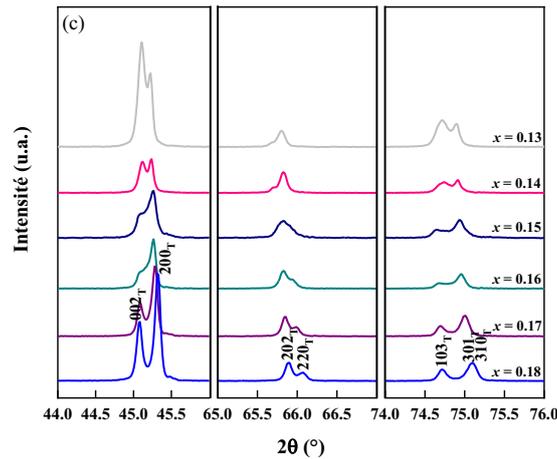


**Figure 53** : Diffractogrammes des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C. Les astérisques indiquent les pics correspondant au diagramme théorique de la phase cubique groupe d'espace  $Pm-3m$  du BCTZ composition de référence.

Pour chaque composition étudiée et chaque condition de frittage testée, la même structure pérovskite pure est observée sans phase secondaire détectable.

Pour chaque composition, un focus sur trois plages angulaires 44°- 46°, 65°- 67° et 74°-76° est réalisé et présenté dans la *Figure 54*.





**Figure 54** : Focus sur les diffractogrammes des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à a) 1350 °C, b) 1400 °C et c) 1450 °C pour les plages angulaires de 44°- 46°, 65°- 67° et 74°- 76°.

Pour une composition donnée, les conditions de frittage ont une légère influence sur la position des pics. Les diffractogrammes des céramiques frittées à 1400 °C et 1450 °C sont très proches. Ceux des céramiques frittées à 1350 °C diffèrent un peu. Par exemple, pour les compositions  $x = 0,17$  et  $x = 0,18$ , les deux pics du doublet à 45° sont nettement mieux définis pour les céramiques frittées à 1400 °C et 1450 °C. De plus, un doublet est visible à ~ 66° pour  $x \geq 0,17$  pour les céramiques frittées à 1400 °C et 1450 °C, mais pas pour 1350 °C. Il y a donc clairement des modifications structurales lorsque la température de frittage passe de 1350 °C à 1400 °C.

Dans la littérature, la variation du taux de calcium a également été étudiée. Tian *et al.*<sup>3</sup> ont réalisé une étude sur des grandes variations du taux de calcium :  $0 < x < 0,20$ . Quelques-unes de leurs compositions sont proches de celles présentées dans ces travaux :  $x = 0,125$ ,  $x = 0,150$  et  $x = 0,175$ . Ils ont également montré que lorsque  $x < 0,20$ , la quadraticité apparaît avec un dédoublement de certains pics. C'est également le cas pour les compositions présentées sur la Figure 54, avec la présence de doublets ou d'épaulements dans les trois plages angulaires considérées. À nouveau, seul un doublet est observé aux alentours de 75°, alors que ce massif de diffraction correspond à un triplet. Les deux pics (301) et (310) semblent en effet trop proches pour être distingués.

En revanche, lorsque  $x$  est proche de 0,15, Tian *et al.*<sup>3</sup> observent un mélange de phases (rhomboédrique et quadratique) avec la présence d'un triplet à 45° pour  $x = 0,15$ , ce qui n'est pas le cas dans ce travail. Ici, seul un doublet est observé dans cette plage angulaire. La présence d'une phase rhomboédrique n'est donc pas visible par DRX.

Comme dans le chapitre sur la variation du taux de zirconium, les diffractogrammes ont été déconvolués (*Annexe 7*) sur la plage angulaire  $44^\circ - 46^\circ$  à l'aide du logiciel OriginLab® dans le but de déterminer l'évolution des paramètres de maille, de la quadraticité, du volume de la maille et de la taille des cristallites (selon la méthode de Scherrer). Le *Tableau 11* suivant résume ces différents paramètres.

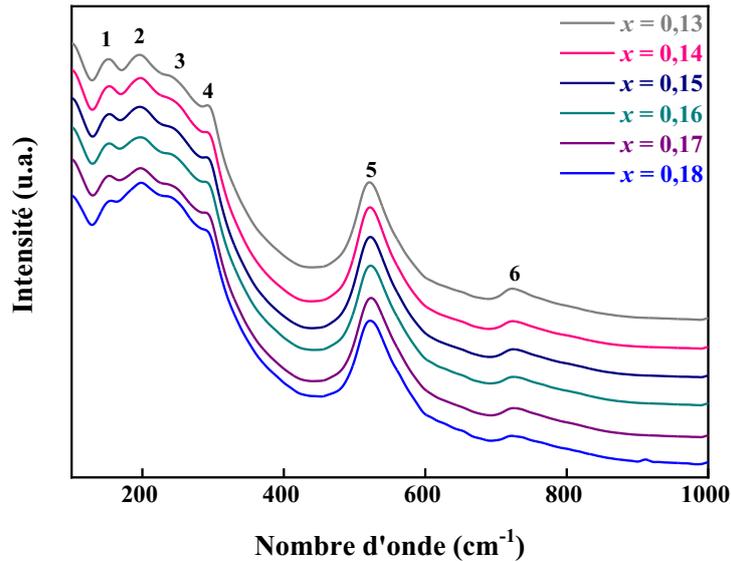
**Tableau 11** : Paramètres obtenus à l'issue de la déconvolution des diffractogrammes sur la plage angulaire  $44^\circ - 46^\circ$ .

Teneur en calcium (x)	a (Å)	c (Å)	Quadraticité (c/a)	Volume de la maille (Å <sup>3</sup> )	Taille moyenne des cristallites (µm)
x = 0,13	4,00746	4,0165	1,0023	64,50	1,85
x = 0,14	4,00713	4,0150	1,0020	64,47	2,06
x = 0,15	4,00427	4,0156	1,0028	64,39	1,36
x = 0,16	4,00445	4,0160	1,0029	64,40	1,33
x = 0,17	4,00195	4,0179	1,0040	64,35	1,28
x = 0,18	4,00380	4,0190	1,0038	64,43	1,16

Comme observé visuellement sur la *Figure 54* le taux de calcium présente bien une influence sur la quadraticité de BCTZ. En effet, celle-ci croît avec l'augmentation du taux de calcium. Cet effet est, cependant, moins marqué que celui du zirconium ( $c/a = 1,0058$  à  $1,0016$  quand  $y$  passe de  $0,07$  à  $0,11$ ).

### 3.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman

Afin d'étudier plus finement l'éventuel mélange de phases dans les céramiques de BCTZ de divers taux de calcium, celles-ci sont caractérisées par spectroscopie Raman. La *Figure 55* présente les spectres Raman des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à  $1400^\circ C$ . Les spectres obtenus pour les autres températures de frittage sont présentés en *Annexe 8*.



**Figure 55** : Spectres Raman des céramiques frittées à 1400 °C pour les différentes compositions en calcium.

Les spectres Raman sont très similaires, et ce, quelle que soit la température de frittage employée. Les six modes de vibrations déjà observés dans le chapitre 3 sont présents dans les trois conditions testées et aucune bande supplémentaire n'est observée.

L'assignation des différentes bandes vibrationnelles Raman a pu être réalisée comme le montre le *Tableau 12* suivant.

**Tableau 12** : Assignation des modes vibrationnels pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$  à différents taux de calcium et  $BaTiO_3$  (noté BT). Les structures cristallines dont les bandes sont caractéristiques sont indiquées dans la dernière colonne.

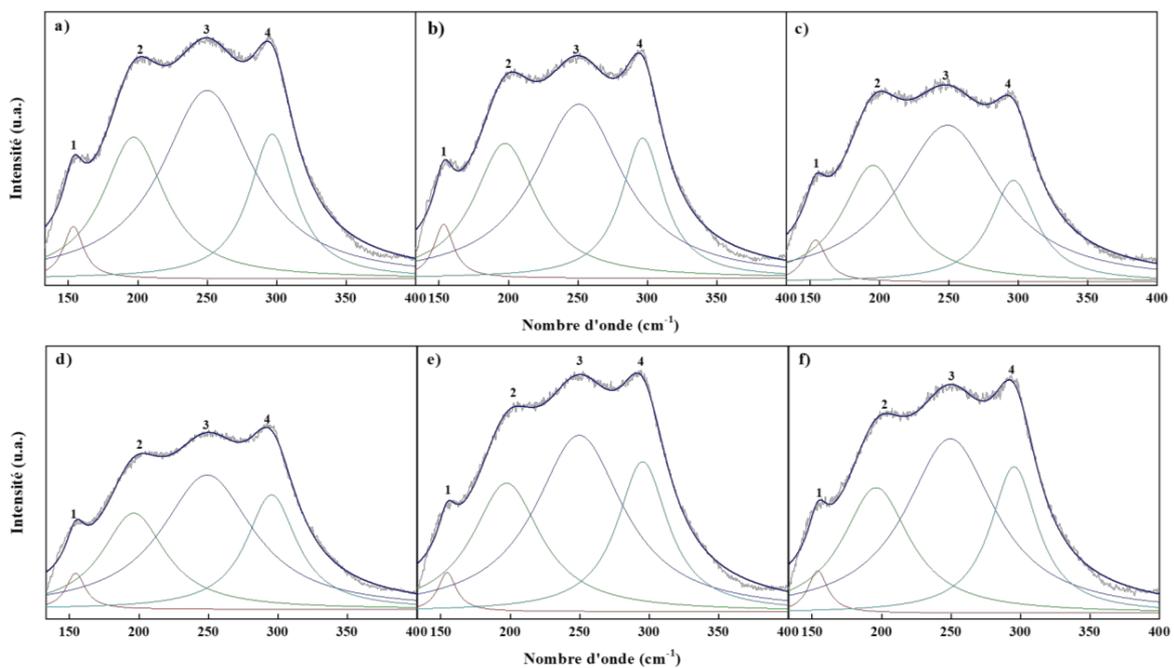
Indice	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )							Modes	Structures
	BT <sup>139</sup>	x=0,13	x=0,14	x=0,15	x=0,16	x=0,17	x=0,18		
1	/	152	153	153	153	153	156	A <sub>1</sub> (TO)	
2	175	196	196	197	197	197	198	A <sub>1</sub> (LO)	O/R*
3	267	242	242	242	242	242	242	A <sub>1</sub> (TO)	O/R**
4	309	291	291	291	291	291	291	E(TO+LO) + B <sub>1</sub>	Q
5	520	521	521	522	523	523	522	E <sub>4</sub> (TO)/A <sub>1</sub> (TO)	
6	720	722	723	724	724	725	725	A <sub>1</sub> (LO)/E(LO)	

\*Intensité de la bande caractéristique de la proportion de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

\*\*Position de la bande caractéristique de la présence de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

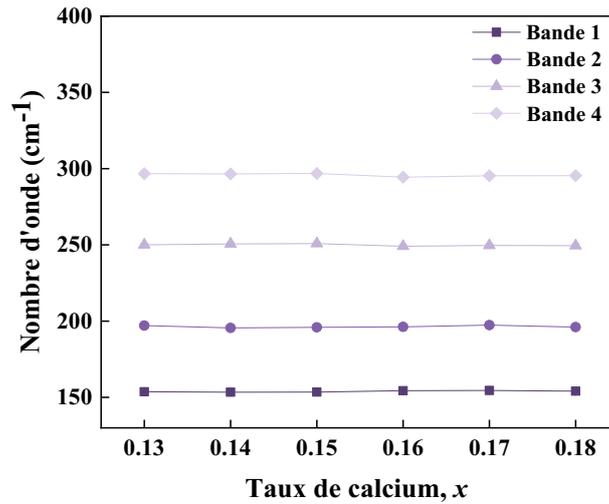
Les assignations des bandes de vibrations sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre 3. Pour rappel la présence de la bande 2 indique la présence des phases orthorhombique/rhomboédrique dans le matériau, alors que la bande 4 est caractéristique de la phase quadratique<sup>147</sup>. Toutes les compositions étudiées mènent donc à des céramiques contenant un mélange de phases orthorhombique/rhomboédrique et quadratique, quel que soit le taux de calcium.

Dans le but de vérifier l'évolution des intensités des différents pics dans les spectres Raman, chacun des spectres sont déconvolués de 140  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  via le logiciel OriginLab. Les différents spectres déconvolués sont présentés dans la Figure 56.



**Figure 56** : Spectres Raman déconvolués sur la plage de 140  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$  pour chacune des compositions a)  $x = 0,13$ , b)  $x = 0,14$ , c)  $x = 0,15$ , d)  $x = 0,16$ , e)  $x = 0,17$  et f)  $x = 0,18$ .

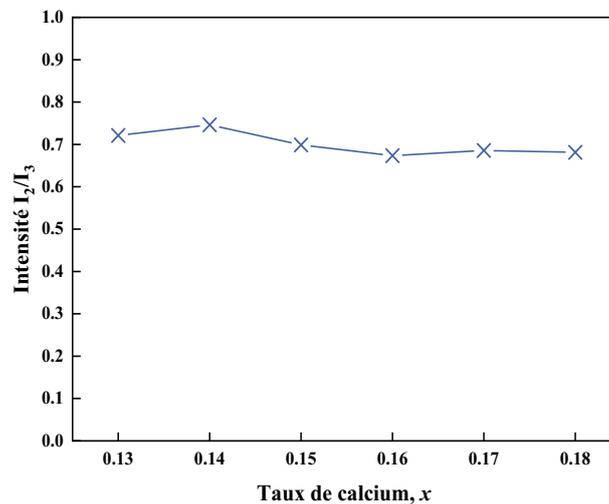
Dans un premier temps, comme pour la variation du taux de zirconium, les positions des quatre bandes en fonction du taux de calcium ont été observées et sont représentées dans la Figure 57.



**Figure 57** : Évolution de la position des différentes bandes des spectres Raman en fonction du taux de calcium.

Les positions des bandes Raman ne fluctuent pas de manière significative en fonction du taux de calcium.

Dans un second temps, l'évolution de la proportion de la phase orthorhombique (et/ou rhomboédrique) est étudiée en analysant l'évolution du rapport d'intensité entre la bande 2 et la bande 3. La *Figure 58* présente l'évolution du rapport d'intensité des bandes 2 et 3 en fonction du taux de calcium.



**Figure 58** : Courbes de l'évolution des rapports d'intensités des bandes 2 et 3 pour les différents taux de calcium.

La *Figure 58* montre que le rapport I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub> ne varie pas de manière significative avec la variation du taux de calcium. Dans l'ensemble, la proportion de phase orthorhombique est similaire dans toutes les compositions étudiées.

En conclusion, un mélange d'au moins deux phases rhomboédrique/orthorhombique et quadratique est présent dans les céramiques. Les proportions de phases orthorhombique/rhomboédrique et quadratique ne semblent pas varier avec l'augmentation du taux de calcium.

### 3.4. Conclusions

La variation du taux de calcium n'a pas d'impact sur la densification des céramiques. Pour toutes les compositions, des céramiques avec des densités relatives supérieures à 96 % avec peu de porosité et une taille des grains de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  sont obtenues. La diffraction des rayons X montre la présence uniquement de la pérovskite BCTZ, sans phase secondaire. Comme le zirconium, le taux de calcium a une influence sur les diffractogrammes. En effet, lorsque le taux de calcium croît, une augmentation de la quadraticité est observé, mais cet effet est, cependant, moins marqué que celui du zirconium. La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence la présence d'un mélange de structures cristallines très proches (quadratique et orthorhombique/rhomboédrique), dont les proportions ne semblent pas varier lorsque le taux de calcium est modifié. Globalement, le taux de calcium a très peu d'influence sur la structure et la microstructure de BCTZ dans la gamme étudiée.

## 4. Caractérisation électrique des céramiques de composition

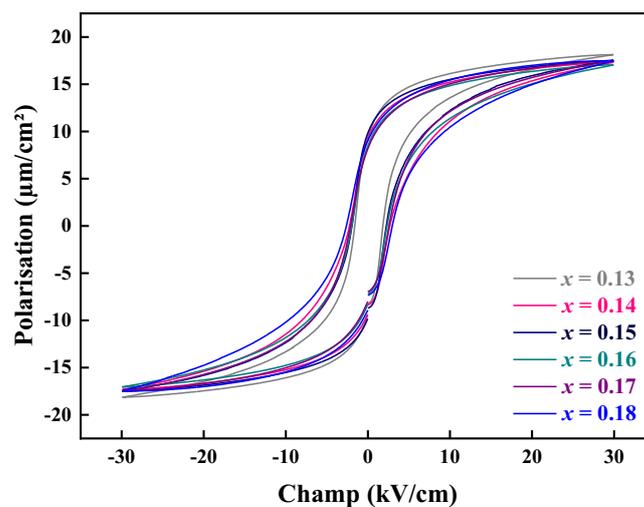


Cette partie présente l'étude de l'influence de la température de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C) et de la variation du taux de calcium sur les propriétés électriques. Comme pour la partie précédente, les résultats obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C sont présentés systématiquement, alors que ceux obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C sont partiellement présentés en annexe.

### 4.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques

Dans un premier temps, des mesures ferroélectriques sont réalisées. Les cycles d'hystérésis sont mesurés à différents champs compris entre 5 kV/cm et 30 kV/cm à température ambiante. Les propriétés ferroélectriques ne varient plus de manière significative au-delà de 30 kV/cm, c'est cette valeur de champ qui a été sélectionnée pour la polarisation des céramiques.

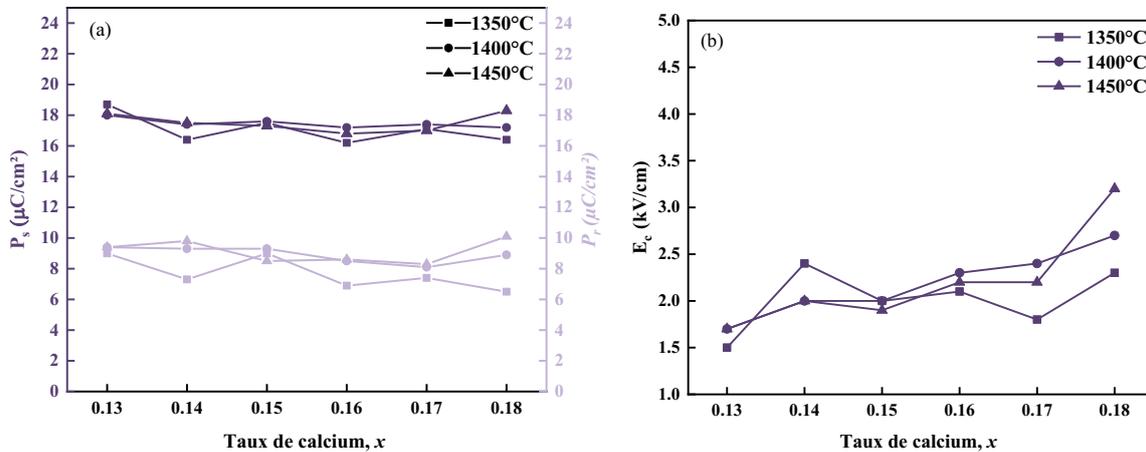
Les cycles mesurés à 30 kV/cm sur les céramiques frittées à 1400 °C sont présentés dans la *Figure 59*. Pour les céramiques frittées aux deux autres températures de frittage, les mesures sont présentées en *Annexe 9*.



*Figure 59* : Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm et à température ambiante pour les céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  frittées à 1400 °C.

## Chapitre IV : Étude de la variation du taux de calcium

Chaque céramique présente un cycle fin sans grande différence apparente quels que soient le taux de calcium et la température de frittage. Les valeurs de champ coercitifs ( $E_c$ ), de polarisations rémanente ( $P_r$ ) et saturante ( $P_s$ ) sont extraites des cycles d'hystérésis et représentées sur la *Figure 60*.



**Figure 60** : Évolution des valeurs (a) des polarisations rémanente et saturante et (b) du champ coercitif mesurés sur les céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées.

La polarisation à saturation ne dépend pas, ou peu, de la température de frittage. Pour un taux de calcium donné, les valeurs obtenues aux différentes températures sont très proches. En revanche, la polarisation rémanente semble légèrement plus faible pour les céramiques frittées à 1350 °C, excepté pour la composition  $x = 0,15$  où elle est du même ordre de grandeur. Les valeurs obtenues à 1400 °C et 1450 °C sont quasiment identiques.

En ce qui concerne l'influence du taux de calcium, les polarisations saturante et rémanente ne varient pas de manière significative avec l'augmentation de ce taux.

Concernant le champ coercitif, quelle que soit la température étudiée, il augmente avec l'augmentation du taux de calcium et est maximal pour la composition  $x = 0,18$  dans les trois cas : 2,3  $\text{kV}/\text{cm}$  ; 2,7  $\text{kV}/\text{cm}$  et 3,2  $\text{kV}/\text{cm}$  pour 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C respectivement (même si à 1350 °C, la tendance est moins visible). Cependant, le champ coercitif reste relativement faible par rapport à celui obtenu lors de l'étude sur la variation du taux de zirconium où  $E_c$  a atteint des valeurs de 4,5  $\text{kV}/\text{cm}$  pour la composition  $y = 0,07$ .

Pour rappel, l'augmentation du taux de zirconium s'accompagne d'une diminution de  $P_r$ ,  $P_s$  et  $E_c$  (chapitre 3). Ici, le taux de calcium n'a pas d'effet visible sur  $P_r$  et  $P_s$ , mais  $E_c$  augmente avec le taux de calcium.

Les propriétés piézoélectriques des différentes céramiques sont également mesurées après polarisation à 30 kV/cm pendant 30 minutes à température ambiante et un temps de repos de 24 heures. Le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  ainsi que le facteur de couplage  $k_p$  sont représentés dans la Figure 61.

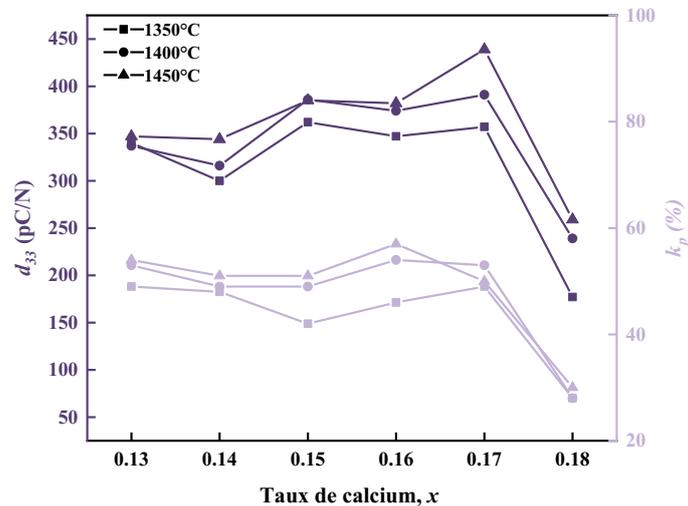


Figure 61 : Coefficient piézoélectrique et facteur de couplage pour les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées.

Les courbes en violet foncé représentent le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  : même si les écarts ne sont pas très importants, celui-ci varie clairement en fonction de la température de frittage. En effet, dans l'ensemble, pour chaque composition, lorsque la température de frittage augmente de 1350 °C jusqu'à 1450 °C, le  $d_{33}$  augmente. L'augmentation de la température de frittage permet donc l'amélioration du coefficient piézoélectrique. En ce qui concerne l'influence du taux de calcium, la tendance observée pour les trois températures est globalement la même : une augmentation plus ou moins visible du  $d_{33}$  lorsque  $x$  passe de 0,13 à 0,17, puis une diminution importante de 0,17 à 0,18. La composition  $x = 0,17$  présente ainsi le coefficient piézoélectrique le plus élevé pour les températures de frittage de 1400 °C et 1450 °C où il atteint 391 pC/N et 439 pC/N respectivement. Pour la température de frittage de 1350 °C, l'augmentation du  $d_{33}$  de  $x = 0,13$  à  $x = 0,17$  est moins linéaire et les trois compositions avec  $x = 0,15$ , 0,16 et 0,17 ont des valeurs de  $d_{33}$  très proches. La composition de référence ( $x = 0,15$ ) possède ainsi un  $d_{33}$  de 362 pC/N contre 357 pC/N pour  $x = 0,17$ .

Tian *et al.*<sup>3</sup> ont aussi observé une augmentation du  $d_{33}$  avec l'augmentation du taux de calcium pour  $0,05 \leq x \leq 0,15$ , puis une diminution lorsque le taux de calcium augmente davantage, de  $x = 0,15$  à  $x = 0,20$ . Dans leur étude, le  $d_{33}$  était ainsi maximal pour  $x = 0,15$ , car plus proche selon eux de la limite de phase morphotropique (MPB) du côté de la phase

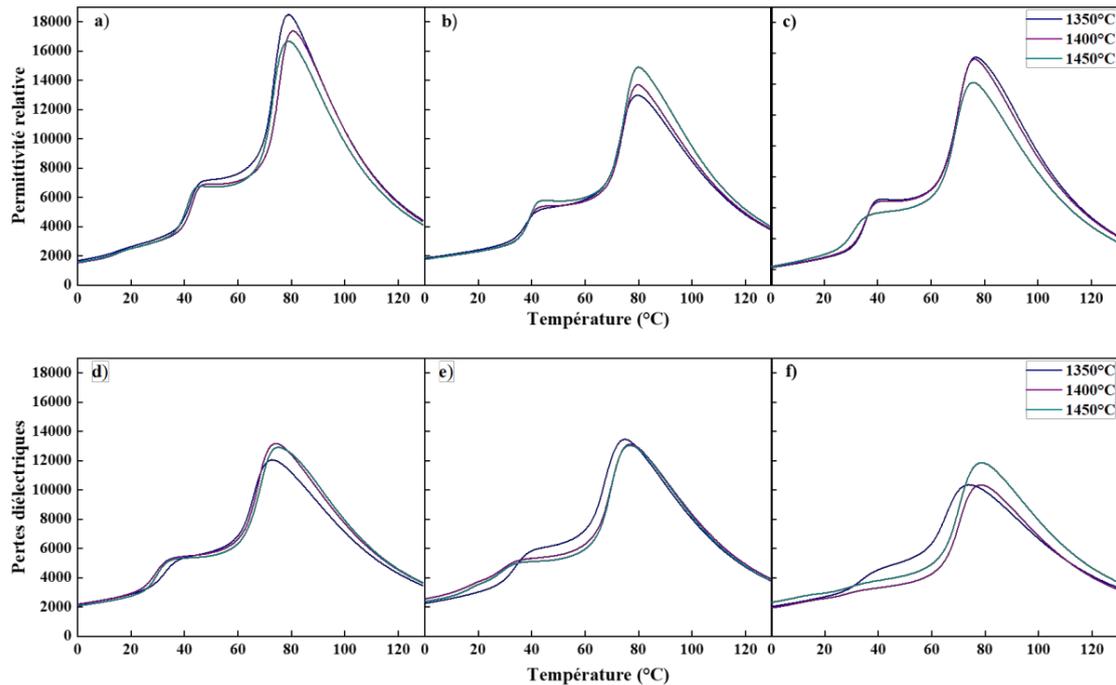
quadratique. Ils n'ont cependant testé qu'une composition entre 0,15 et 0,20 :  $x = 0,175$ . Or, dans ce travail de thèse, une diminution importante du  $d_{33}$  est observée entre 0,17 et 0,18. Le  $d_{33}$  est maximal pour  $x = 0,17$  dans notre cas. Ces résultats montrent qu'une étude de l'effet de la variation du taux de calcium avec un pas de 0,01 permet d'affiner la composition optimale. Cette étude a permis d'atteindre une valeur de  $d_{33}$  de 439 pC/N, ce qui est proche du  $d_{33}$  maximal obtenu lors de la variation du taux de zirconium (407 pC/N pour  $y = 0,09$ ). À 1400 °C, température de référence dans cette étude, la valeur maximale de  $d_{33}$  obtenue est 391 pC/N pour  $x = 0,17$ , valeur elle aussi très proche du maximum obtenu lorsque le taux de zirconium varie, à savoir 396 pC/N pour  $y = 0,09$  aussi.

Le facteur de couplage, représenté en violet clair sur la *Figure 61*, suit la même tendance que le  $d_{33}$  en ce qui concerne la température de frittage : il croît légèrement avec l'augmentation de la température de frittage. Pour la composition  $x = 0,17$ , cette tendance n'est néanmoins pas observée. À 1450 °C, le  $k_p$  est inférieur à celui obtenu sur les céramiques frittées à 1400 °C (50 % contre 54 %). De plus, la composition  $x = 0,17$  présente le  $k_p$  le plus élevé pour les températures de frittage de 1350 °C et 1400 °C avec 49 % et 53 % respectivement. Mais pour 1450 °C, c'est la composition  $x = 0,16$  qui possède le  $k_p$  (57 %) le plus élevé.

Globalement la variation du taux de calcium n'a que peu d'influence sur le facteur de couplage de  $x = 0,13$  à  $x = 0,17$ . Comme pour le  $d_{33}$ , une nette diminution du  $k_p$  est observée lorsque  $x$  passe de 0,17 à 0,18. À 1400 °C, il est maximal pour la même composition que le  $d_{33}$  maximum, soit pour  $x = 0,17$  et est égal à 52 %. Ce coefficient est très proche de celui obtenu dans le chapitre 3 (54 % pour  $y = 0,09$ ).

## 4.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques

La *Figure 62* présente les évolutions de la permittivité relative en fonction de la température de frittage pour chaque taux de calcium. Les températures de Curie en sont extraites. La permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques sont mesurées sur une gamme de température allant de 0 °C à 130 °C avec une montée en température de 0,1 °C/min à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Comme pour la variation du taux de zirconium, les mesures à différentes fréquences ont montré qu'il n'y a pas d'effet relaxeur dans les céramiques. Par souci de simplicité, seules les courbes à 1 kHz sont donc présentées ici.

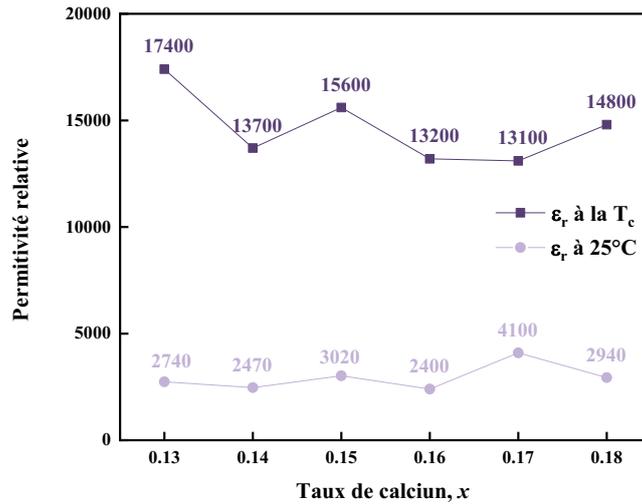


**Figure 62 :** : Évolution de la permittivité relative mesurée sur les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  pour les différentes températures de frittage a)  $x = 0,13$ , b)  $x = 0,14$ , c)  $x = 0,15$ , d)  $x = 0,16$ , e)  $x = 0,17$  et f)  $x = 0,18$ .

Pour toutes les conditions de frittage testées, les courbes de la permittivité relative en fonction de la température présentent deux transitions. Ces transitions sont déjà décrites dans le chapitre 3 sur l'étude de la variation du taux de zirconium. La première à plus basse température correspond à la transition ferroélectrique-ferroélectrique et la seconde à la transition de Curie. Il n'y a pas de forte variation en fonction des températures de frittage. Les valeurs de la permittivité relative sont toutes comprises entre 12 000 et 19 000.

L'accident diélectrique associé à la transition ferroélectrique-ferroélectrique est clair pour les compositions  $0,13 < x < 0,17$ . Après cette transition, la présence d'un petit plateau à permittivité relative plus élevée est observée avant l'augmentation importante associée à la transition de Curie.

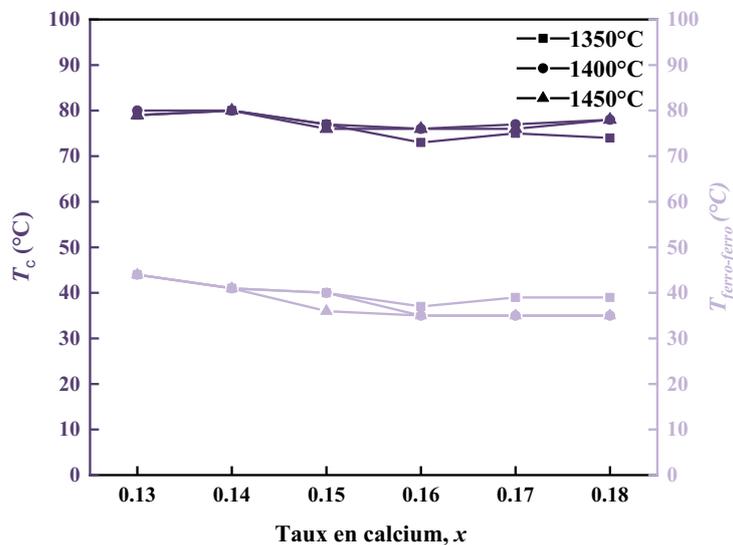
La variation du taux de calcium ne semble pas avoir d'influence claire sur les propriétés diélectriques et ceci est confirmé par les valeurs de la permittivité relative présentées dans la Figure 63.



**Figure 63 :** Valeurs de la permittivité relative à température ambiante et à la température de Curie pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C.

En effet, la variation de permittivité relative ne présente pas de tendance claire lorsque le taux de calcium augmente. À 25 °C, la permittivité relative est comprise entre 2400 et 4100 et à la  $T_c$  entre 13 000 et 17 400.

La Figure 64 présente l'évolution des deux températures de transition pour chaque température de frittage étudiée et chaque composition.



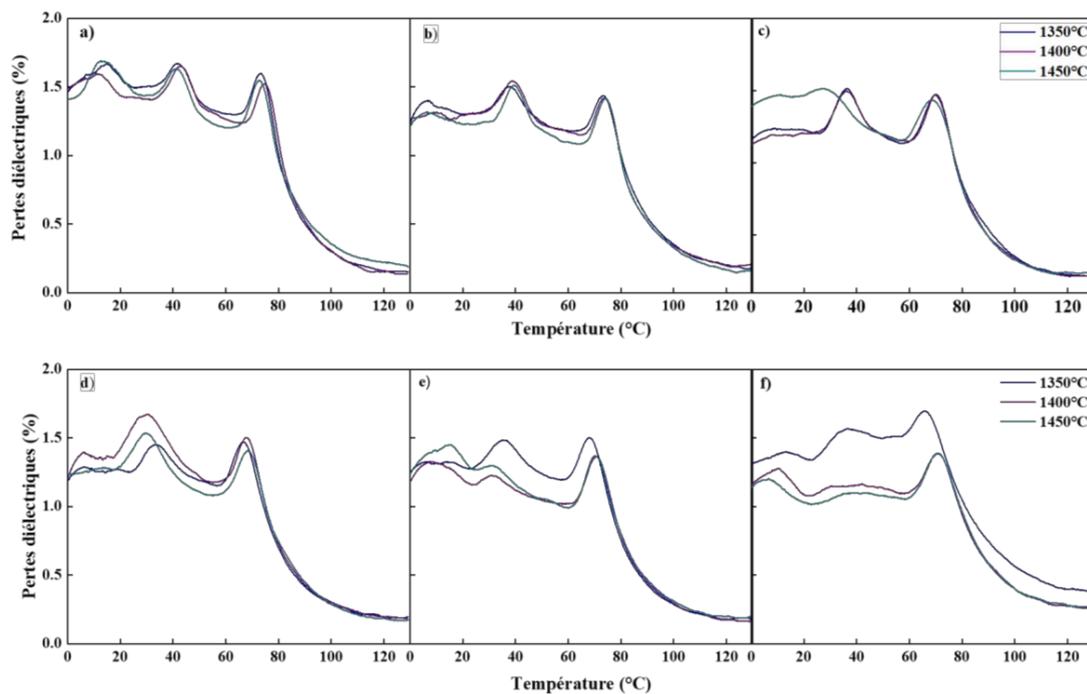
**Figure 64 :** Évolution des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et de Curie des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées.

Les températures des transitions ne semblent pas varier de manière significative lorsque la température de frittage augmente. Comme mentionné précédemment, quelle que soit la

température de frittage des céramiques, les températures de Curie et de la transition ferroélectrique-ferroélectrique sont sensiblement les mêmes.

Ces deux températures ne varient pas non plus de manière significative avec l'augmentation du taux de calcium. En se focalisant sur les céramiques frittées à 1400 °C, il est possible d'observer que la température ferroélectrique-ferroélectrique semble légèrement diminuer lorsque que  $x$  augmente, elle passe de 44 °C pour la composition la plus pauvre en calcium à 35 °C pour la composition la plus riche. La température de Curie atteint une valeur maximale de 80 °C pour  $x = 0,14$ , valeur supérieure à la composition de référence (77 °C).

Les valeurs des pertes diélectriques en fonction des températures de frittage pour les différents taux de calcium étudiés sont présentées dans la *Figure 65*.



**Figure 65** : Évolution des valeurs des pertes diélectriques mesurées sur les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  pour les différentes températures de frittage étudiées a)  $x = 0,13$ , b)  $x = 0,14$ , c)  $x = 0,15$ , d)  $x = 0,16$ , e)  $x = 0,17$  et f)  $x = 0,18$ .

Tout comme la permittivité relative, les pertes diélectriques présentent les deux mêmes transitions : la transition ferroélectrique-ferroélectrique à 40 °C et la transition de Curie à 70 °C. Dans l'ensemble, les pertes diélectriques ne varient pas de manière significative lorsque la température de frittage est augmentée et aucune tendance n'est observable. Il en est de même lorsque le taux de calcium varie.

### 4.3. Conclusions

En conclusion, il a été mis en évidence que, lorsque le taux de calcium varie, l'augmentation de la température de frittage a un effet bénéfique sur les valeurs du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ . En ce qui concerne l'effet de la variation du taux de calcium, c'est la composition  $x = 0,17$  qui présente le meilleur coefficient piézoélectrique avec une valeur égale à 439 pC/N pour les céramiques frittées à 1450 °C, un  $k_p$  de 50 % et une température de Curie de 77 °C. De même pour 1400 °C, c'est pour cette composition qu'un optimum du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  (391 pC/N) est obtenu. Ce coefficient est très proche de celui obtenu lors de la variation du taux de zirconium pour la composition  $y = 0,09$  (396 pC/N). Rappelons que la composition de référence possède un coefficient piézoélectrique de 380 pC/N pour cette température de frittage.

Concernant les autres propriétés, faire varier le taux de calcium n'a pas permis d'améliorer significativement  $T_c$ ,  $P_r$  ou  $P_s$ . Seul  $E_c$  augmente significativement lorsque le taux de calcium augmente. La température de Curie est comprise entre 76 °C et 80 °C pour toutes les compositions. Ses variations sont faibles, et le maximum obtenu, pour la composition  $x = 0,14$ , reste très proche de la température de Curie de la composition de référence.

## 5. Analyses et conclusions

---

Dans ce chapitre, des céramiques BCTZ ont été élaborées par un protocole reproductible, sur la base d'une synthèse des poudres par voie solide et d'un frittage conventionnel. Le taux de calcium a légèrement été modifié, de  $x = 0,13$  à  $x = 0,18$ , autour de la composition de référence située à  $x = 0,15$ . Les poudres synthétisées sont monodisperses, microniques et constituées essentiellement de la phase pérovskite de BCTZ cristallisée sans phase secondaire détectable par DRX.

Par frittage conventionnel, entre  $1350\text{ °C}$  et  $1450\text{ °C}$ , des céramiques denses sont obtenues ( $d_{\text{relative}} > \text{à } 96\%$ ) avec des microstructures homogènes, sans porosité résiduelle et sans croissance granulaire anormale. L'augmentation de la température de frittage s'accompagne d'une légère augmentation de la taille des grains, comme observé dans le chapitre 3 (effet de la variation du taux de zirconium) aussi. En moyenne, les tailles des grains sont à nouveau comprises entre  $15\text{ }\mu\text{m}$  et  $30\text{ }\mu\text{m}$ .

Pour les différents taux de calcium et les différentes températures de frittage étudiés, les diffractogrammes sont sensiblement les mêmes. Le BCTZ est bien cristallisé sans phase secondaire. Comme dans l'étude sur le zirconium, le BCTZ apparaît essentiellement quadratique et la présence d'autres phases cristallines a été confirmé par spectroscopie Raman. Cette technique confirme qualitativement la présence d'un mélange d'au moins deux phases : rhomboédrique et/ou orthorhombique, d'une part, et quadratique, d'autre part. Lorsque le taux de calcium varie, la proportion des phases orthorhombique/rhomboédrique et quadratique ne varie pas significativement. La variation du taux de calcium a donc moins d'effet sur les phases formées que la variation du taux de zirconium, puisque l'augmentation de ce dernier s'accompagne d'une augmentation de la proportion de phase orthorhombique/rhomboédrique.

En ce qui concerne les propriétés ferroélectriques et piézoélectriques, la présence de cycles d'hystérésis fins bien saturés est observée. La composition  $x = 0,17$  semble être le meilleur compromis avec une valeur de coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  maximale égale à  $391\text{ pC/N}$  et un  $k_p$  de  $54\%$  pour un frittage de  $1400\text{ °C}$ . Cette composition présente un  $d_{33}$  qui atteint  $439\text{ pC/N}$  lorsque les céramiques sont frittées à  $1450\text{ °C}$  avec un  $k_p$  de  $50\%$ .

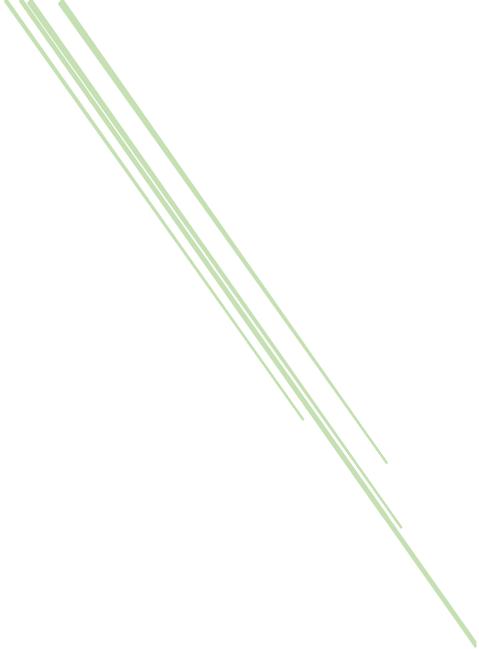
La température de Curie et la température de la transition ferroélectrique-ferroélectrique ne sont pas affectées par la variation du taux de calcium. La température de Curie est

## *Chapitre IV : Étude de la variation du taux de calcium*

sensiblement la même : elle est maximale pour  $x = 0,14$  avec une valeur proche de  $80\text{ °C}$ . La composition  $x = 0,17$ , qui a les meilleures propriétés piézoélectriques, présente quant à elle, une température de Curie égale à  $77\text{ °C}$ . L'effet du calcium sur la température de Curie est clairement beaucoup plus faible que celui du zirconium. Pour rappel, celle-ci passe de  $97\text{ °C}$  à  $70\text{ °C}$  quand le taux de zirconium passe de  $y = 0,07$  à  $y = 0,12$ .

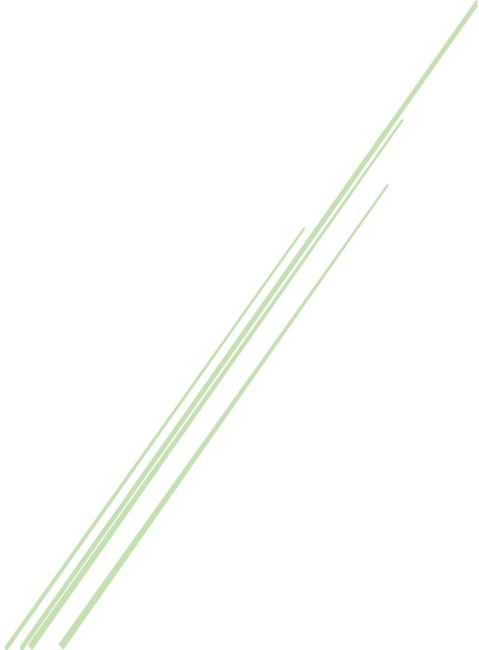
En conclusion, ce travail portant sur des modifications très fines du taux de calcium a permis d'identifier une composition  $x = 0,17$  optimale présentant un coefficient piézoélectrique proche des  $400\text{ pC/N}$  (environ  $380\text{ pC/N}$  pour la composition de référence  $x = 0,15$ ) sans variation significative de la température de Curie ( $77\text{ °C}$ ).





# *Chapitre V*

*Étude de la variation simultanée des taux de  
calcium et zirconium*

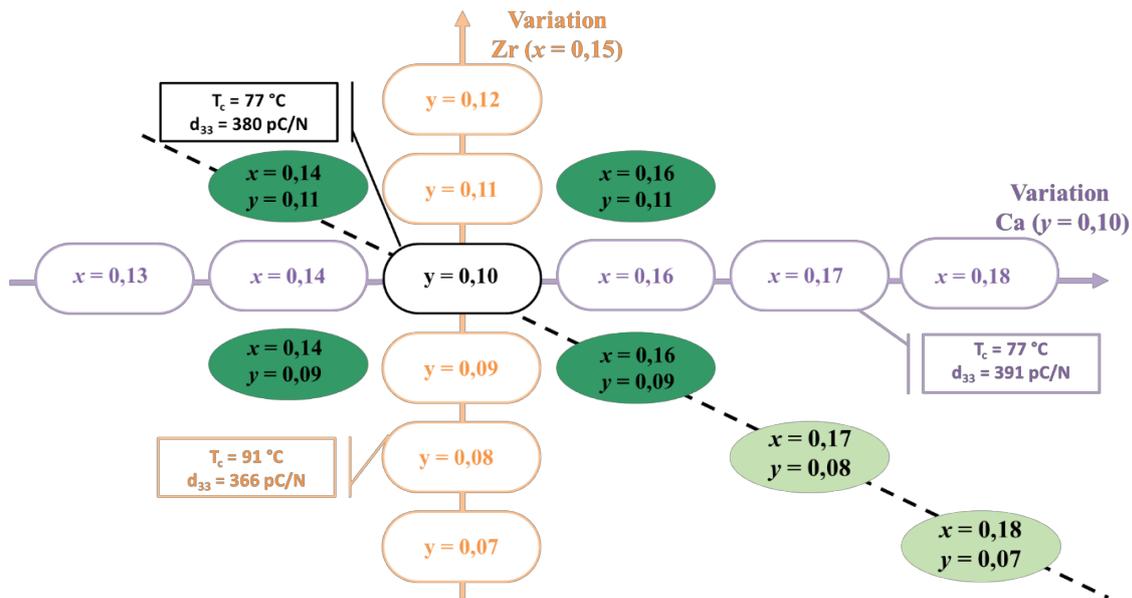


## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de légères variations simultanées des taux de calcium et de zirconium. Le ratio des taux de calcium et de zirconium est noté  $x/y$  dans la suite de cette étude.

Pour comprendre la démarche dans le choix des compositions étudiées dans ce chapitre, il est nécessaire de rappeler les compositions précédemment étudiées. Le chapitre 2, consacré à la variation du taux de calcium (noté  $x$ ), traite des compositions présentant un taux de calcium  $x$  compris entre 0,13 et 0,18 (flèche violette sur la *Figure 66*). Le chapitre 3 portant sur la variation du taux de zirconium (noté  $y$ ), traite des compositions avec différents taux de zirconium compris entre 0,07 et 0,12 (flèche orange sur la *Figure 66*).

Ainsi, à partir des différentes compositions étudiées dans ces deux chapitres, il est apparu qu'une augmentation modérée du taux de calcium conduit à une légère augmentation du caractère piézoélectrique. À contrario, une diminution modérée du taux zirconium conduit à une augmentation de la température Curie. Il s'agit donc d'un compromis. L'objectif de ce nouveau chapitre est d'optimiser ce compromis en modifiant à la fois le taux de calcium et le taux de zirconium. Dans un premier temps, un intérêt est porté sur l'effet de la variation du taux de zirconium lorsque le taux de calcium est fixé à deux valeurs proches de la valeur de référence ( $x = 0,15$ ) qui sont les suivantes :  $x = 0,14$  et  $x = 0,16$ . Dans cette première partie, quatre nouvelles compositions représentées en vert foncé sur la *Figure 66* sont étudiées afin de vérifier si l'évolution du taux de zirconium ( $0,09 < y < 0,11$ ), à différents taux de calcium, donne les mêmes conclusions que celles obtenues dans les chapitres 3 et 4 et s'il est possible d'améliorer les différentes propriétés des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ . Ensuite, dans une seconde partie, un intérêt est porté sur l'effet de la variation du zirconium et du calcium à des valeurs plus éloignées de la valeur de référence. Pour cela, deux nouvelles compositions représentées en vert clair sur la *Figure 66* sont comparées aux trois compositions précédemment étudiées (diagonale en pointillés sur la *Figure 66*). Cette seconde étude a pour objectif de vérifier si la variation légère des taux de calcium et de zirconium en simultanément améliore les différentes propriétés électriques. Plus précisément, s'il est possible d'améliorer la température de Curie tout en conservant un coefficient piézoélectrique proche de 400 pC/N.



**Figure 66** : Schéma des différentes compositions étudiées. Les propriétés sont indiquées pour la composition de référence et les deux compositions ayant donné les meilleurs résultats dans les chapitres 3 et 4.

Dans ce chapitre, chaque poudre est synthétisée par réaction solide selon le même protocole. Les poudres des différentes compositions sont broyées par attrition à 600 tours/min pendant 4 heures et calcinées à 1200 °C pendant 2 heures en suivant une rampe de 5 °C/min. Une fois calcinées, les poudres sont de nouveau broyées par attrition pendant 4 heures afin de casser les agrégats.

Dans un second temps, ces poudres sont mises en forme par pressages uniaxial et isostatique et frittées à 1400 °C. Les céramiques sont caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage dans le but de connaître leurs structures et leurs microstructures. Leurs tailles des grains et leurs densités sont également étudiées. De plus, les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques sont présentées dans ce chapitre.

## 1. Étude de la variation du taux de zirconium pour des taux de calcium fixes

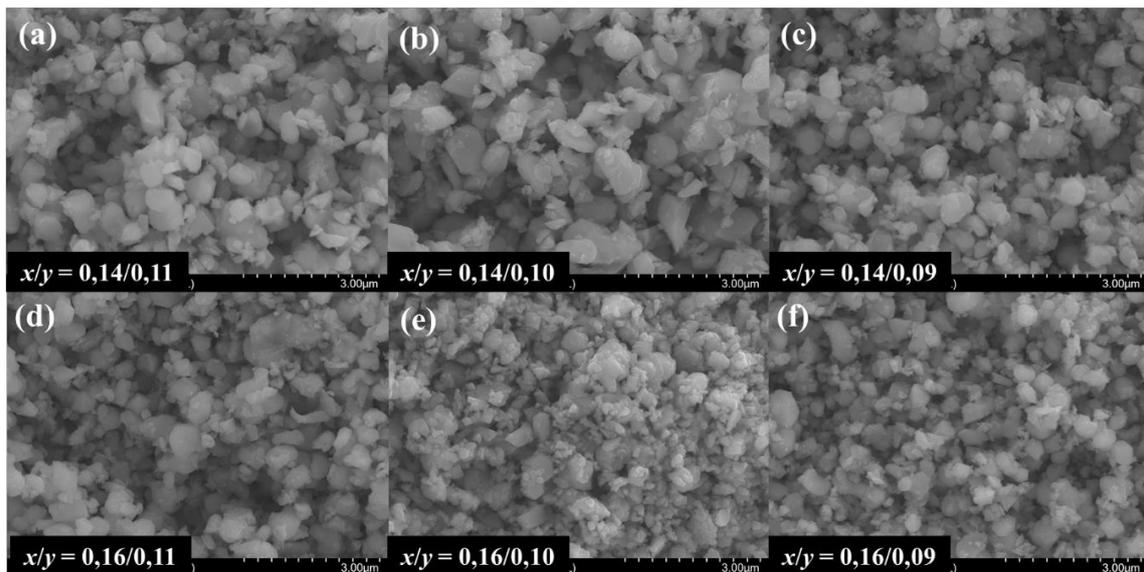
Dans cette partie, une étude de la variation de zirconium ( $0,09 < y < 0,11$ ) pour deux taux de calcium fixés à 0,14 et à 0,16, est menée. Le *Tableau 13*, détaille les différentes compositions synthétisées.

**Tableau 13** : Compositions synthétisées des solutions solides de  $Ba_xCa_{1-x}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ . Les compositions étudiées sont encadrées en vert.

Compositions	Teneur en calcium et zirconium (x/y)	Schémas des compositions étudiées
$Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{0,89}Zr_{0,11}$	$x/y = 0,14/0,11$	
$Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x/y = 0,14/0,10$	
$Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{0,91}Zr_{0,09}$	$x/y = 0,14/0,09$	
$Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{0,89}Zr_{0,11}$	$x/y = 0,16/0,11$	
$Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x/y = 0,16/0,10$	
$Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{0,91}Zr_{0,09}$	$x/y = 0,16/0,09$	

### 1.1. Caractérisation des poudres obtenues après synthèse

Différentes analyses sont réalisées sur les poudres obtenues après synthèse. Premièrement, elles sont observées par microscopie électronique à balayage afin de vérifier si elles présentent les mêmes aspects d'une composition à une autre. La *Figure 67* présente les images MEB obtenues pour chacune des compositions synthétisées.



**Figure 67 :** Images MEB des céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  (a)  $x/y = 0,14/0,11$ , (b)  $x/y = 0,14/0,10$ , (c)  $x/y = 0,14/0,09$ , (d)  $x/y = 0,16/0,11$ , (e)  $x/y = 0,16/0,10$  et (f)  $x/y = 0,16/0,09$ .

Les poudres présentent toutes le même aspect quelle que soit la composition. Les poudres sont homogènes avec des tailles de grains peu variables de l'ordre du micromètre et présentent une morphologie anguleuse. Pour les deux taux de calcium fixés, la variation du taux de zirconium n'a donc pas d'influence sur les morphologies des poudres.

La *Figure 68* présente les distributions granulométriques obtenues par granulométrie laser pour les différentes poudres calcinées à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le *Tableau 14* présente les répartitions granulométriques spécifiques ( $d(10)$ ,  $d(50)$ ,  $d(90)$ ) pour chacune de ces poudres.

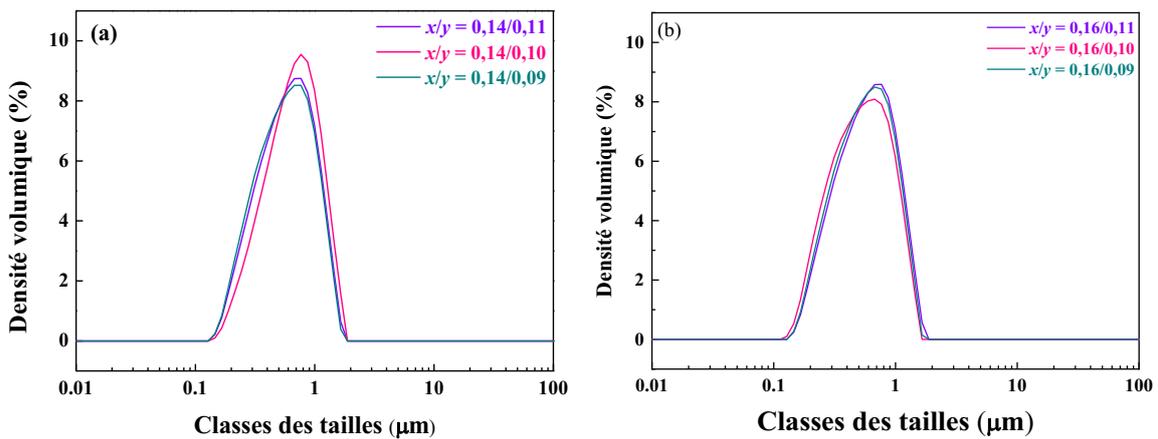


Figure 68 : Distributions granulométriques des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  obtenues après calcination à  $1200^\circ C$  et broyage (a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et (b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Tableau 14 : Valeurs des distributions granulométriques des différentes poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .

Teneur en calcium et zirconium (x/y)	d(10) ( $\mu m$ )	d(50) ( $\mu m$ )	d(90) ( $\mu m$ )
$x/y = 0,14/0,11$	0,29	0,63	1,19
$x/y = 0,14/0,10$	0,33	0,71	1,28
$x/y = 0,14/0,09$	0,28	0,61	1,17
$x/y = 0,16/0,11$	0,29	0,62	1,17
$x/y = 0,16/0,10$	0,26	0,57	1,12
$x/y = 0,16/0,09$	0,28	0,60	1,15

Chacune des poudres présente une répartition granulométrique monomodale avec une taille de grain proche du micromètre. Il n'est pas mis en évidence de différence significative en fonction de la teneur en zirconium pour les deux taux de calcium fixés. La taille des particules est aux alentours de  $0,6 \mu m$  pour le d(50) sans différences majeures en fonction de la composition.

En complément de ces analyses morphologiques et granulométriques, la structure cristalline des poudres est déterminée par diffraction des rayons X. La Figure 69 présente les différents diffractogrammes obtenus sur les poudres pour les deux taux de calcium fixés.

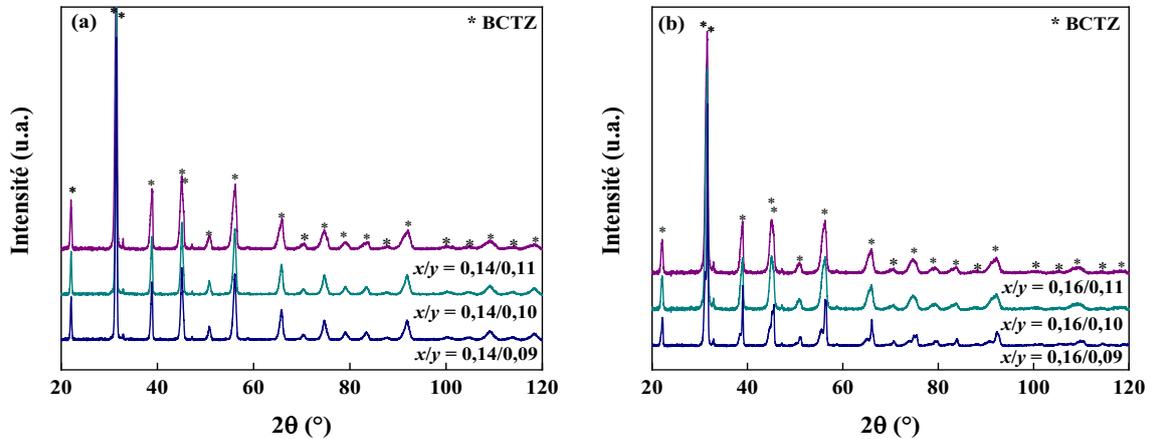


Figure 69 : Diffractogrammes des poudres  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  obtenus après calcination à 1200 °C et broyage (a)  $x = 0,14, 0,09 < y < 0,11$  et (b)  $x = 0,16, 0,09 < y < 0,11$ .

Chaque composition présente les pics de diffraction correspondant à une phase pérovskite sans phase secondaire. Il n'y a pas de variation significative dans les diffractogrammes, seules de légères différences au niveau des intensités relatives de certains pics peuvent être observées.

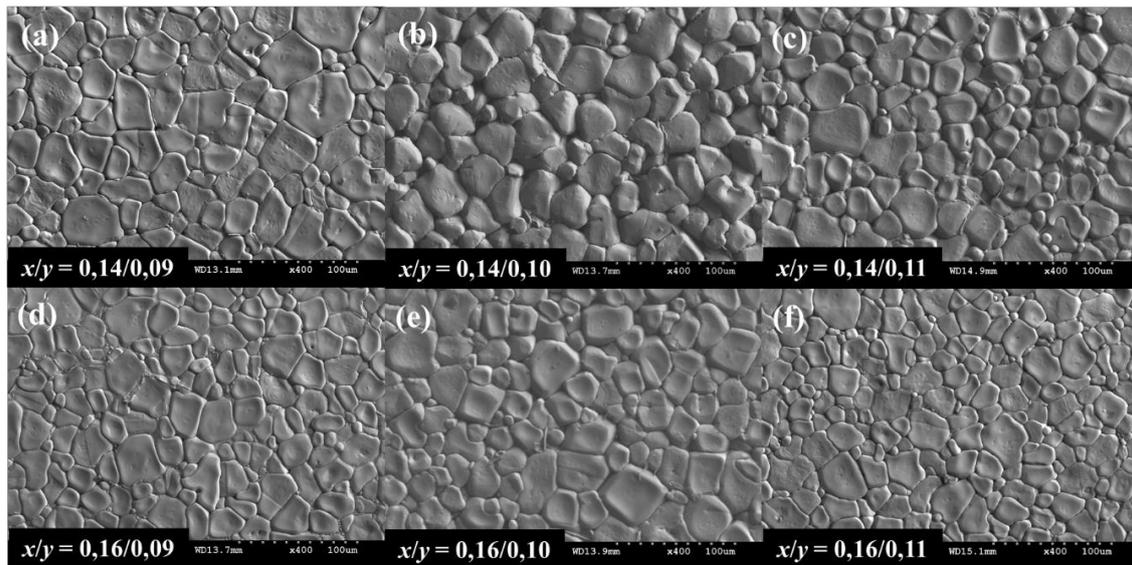
En conclusion, lorsque le taux de calcium est fixé à 0,14 ou 0,16 et que les taux de zirconium sont modifiés de 0,9 à 0,11, il n'y a pas de variation significative au niveau des microstructures et de la taille des grains. Les DRX sont semblables avec de légères modifications de la forme de certains pics de diffractions sans que celles-ci ne puissent être exploitées plus avant.

## 1.2. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques

Pour les différentes compositions étudiées, trois températures de frittage ont été sélectionnées. Il s'avère que les microstructures, les densités et les structures cristallines sont semblables quelles que soient les températures de frittage et ne dépendent que des compositions. Seuls les résultats de ces caractérisations pour les matériaux frittés à 1400 °C sont présentés. Les résultats des autres températures de frittage sont donnés en annexe.

### 1.2.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La Figure 70 présente les microstructures des différentes céramiques frittées à 1400 °C pendant 3 heures avec une rampe de 5 °C/min. La première ligne de la Figure 70 présente les microstructures des céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et la seconde ligne, celles des céramiques  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

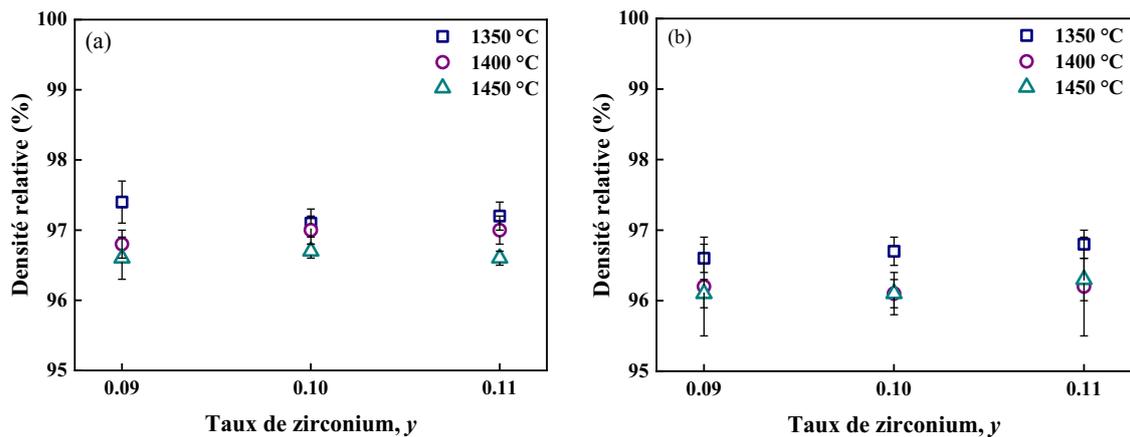


**Figure 70** : Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $x/y = 0,14/0,09$ , b)  $x/y = 0,14/0,10$ , c)  $x/y = 0,14/0,11$ , d)  $x/y = 0,16/0,09$ , e)  $x/y = 0,16/0,10$  et f)  $x/y = 0,16/0,11$ .

Quelles que soient les températures de frittages étudiées, les microstructures sont denses avec une faible porosité et des grains de tailles homogènes sans croissance exagérée. Les microstructures des céramiques frittées à 1350 °C et 1400 °C montrent les mêmes microstructures que pour les céramiques frittées à 1400 °C et sont présentées en *Annexe 10*. Une croissance normale de la taille des grains est observée avec l'augmentation de la température de frittage.

La densité des céramiques est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède. La Figure 71 présente les valeurs des densités obtenues sur les différentes céramiques pour les trois températures de frittage étudiées.

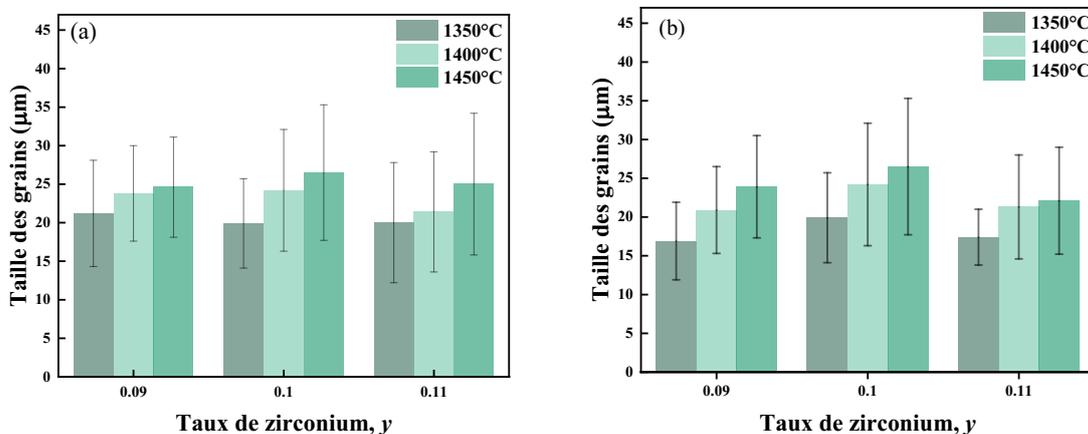
## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium



**Figure 71 :** Densité relative des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C (a)  $x = 0,14$  et  $0,09 < y < 0,11$  et (b)  $x = 0,16$  et  $0,09 < y < 0,11$ .

Les céramiques avec un taux de calcium fixé à 0,14 semblent être légèrement plus denses que celles avec un taux fixé à 0,16. Les céramiques avec  $x = 0,14$  ont des densités comprises entre 96 % et 98 %, tandis que celles à 0,16 sont comprises entre 96 % et 97 %. À taux de calcium fixé, pour les différents taux de zirconium, il n'y a pas de variation significative de la densité d'une composition à l'autre.

La Figure 72 représente les tailles de grains des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ , avec  $0,09 < y < 0,11$ , pour les trois températures de frittage.

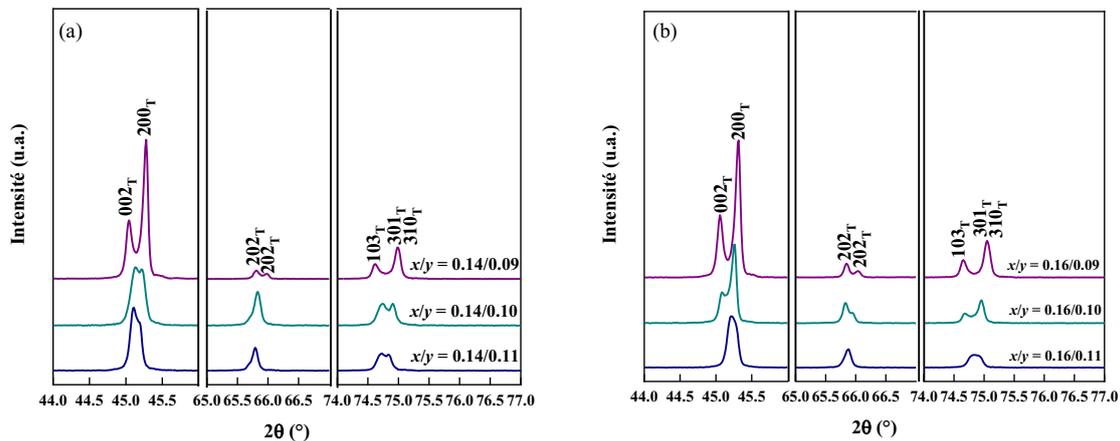


**Figure 72 :** Tailles des grains des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C (a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et (b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Une augmentation normale de la taille des grains est observée lorsque la température de frittage est augmentée. La taille des grains est comprise entre 20 µm et 30 µm pour  $x = 0,14$  et 15 µm et 30 µm pour  $x = 0,16$ . Aucune différence significative n'est observée lorsque le taux de zirconium varie.

### 1.2.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

Un intérêt est également porté à la structure cristalline des céramiques frittées à différentes températures. La *Figure 73* présente un focus sur trois plages angulaire  $44^\circ$ -  $46^\circ$ ,  $65^\circ$ -  $66^\circ$  et  $74^\circ$ - $77^\circ$  des diffractogrammes obtenus sur les céramiques  $\text{Ba}_{0,86}\text{Ca}_{0,14}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  et  $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  ( $0,09 < y < 0,11$ ) frittées à  $1400^\circ\text{C}$ .



**Figure 73** : Diffractogrammes des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à  $1400^\circ\text{C}$  a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Toutes les compositions présentent la même structure pérovskite (sans phase secondaire détectable).

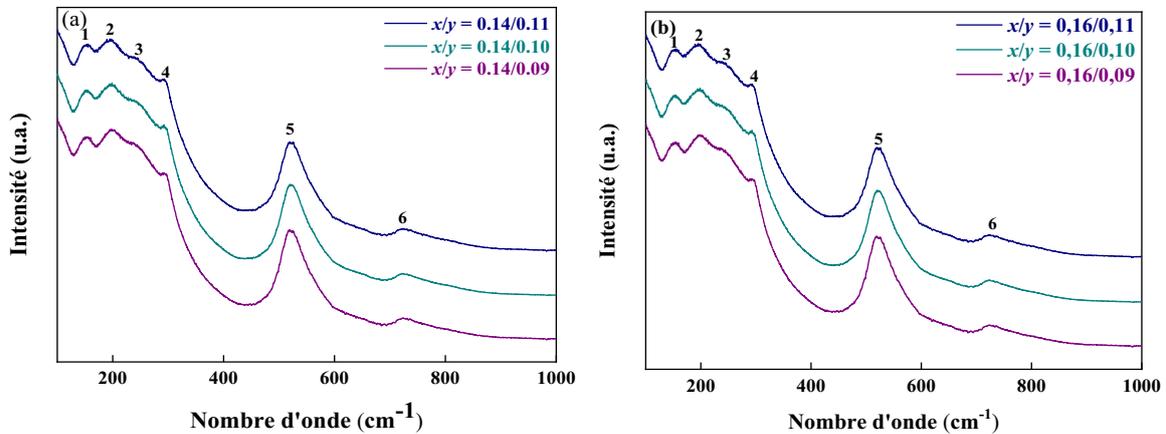
Pour les deux taux de calcium étudiés, les compositions avec un taux de zirconium de 0,09 présentent des doublets quadratiques (002)/(200) et (202)/(220) bien discriminables. Comme observé dans les chapitres III et IV, le triplet quadratique (103)/(301)/(310) apparaît uniquement comme un doublet dans cette étude, les deux derniers pics étant trop proches pour être distingués. Comme pour les deux doublets mentionnés précédemment, un doublet est clairement visible pour  $y = 0,09$ . Pour les taux de zirconium  $y = 0,10$  et  $y = 0,11$ , les pics des doublets se rapprochent jusqu'à ne former qu'un pic simple avec un épaulement. Le rapport  $c/a$  (quadraticité) est donc plus faible lorsque  $y$  augmente.

Ces analyses ont également été menées sur les céramiques frittées à  $1350^\circ\text{C}$  et  $1450^\circ\text{C}$ . Elles ne présentent pas de différence avec les céramiques frittées à  $1400^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes sont présentés en *Annexe 11*.

Il est ainsi confirmé une des conclusions du chapitre 3 : lorsque le taux de zirconium est légèrement diminué, la quadraticité est amplifiée.

### 1.2.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman

Les spectres Raman sont enregistrés sur les céramiques frittées à 1400 °C et sont présentés dans la *Figure 74*.



**Figure 74** : Spectres Raman des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C  
(a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et (b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < x < 0,11$ .

Les six modes de vibrations sont présents dans les trois taux de zirconium et aucune bande supplémentaire n'est observée. Les spectres Raman sont sensiblement les mêmes, et ce, quelle que soit la température de frittage. Les spectres des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C sont donc présentés en *Annexe 12*.

L'assignation des différentes bandes vibrationnelles Raman a pu être réalisée et est présentée dans le *Tableau 15* pour les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ . L'assignation des bandes est la même pour les céramiques  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

**Tableau 15** : Assignation des modes vibrationnels pour les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C.

Indices	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )				Modes	Phases
	BT <sup>139</sup>	x/y = 0,14/0,07	x/y = 0,14/0,08	x/y = 0,14/0,09		
1	/	154	154	153	A <sub>1</sub> (TO)	
2	175	196	196	195	A <sub>1</sub> (LO)	O/R*
3	267	242	242	242	A <sub>1</sub> (TO)	O/R**
4	309	291	291	291	B <sub>1</sub>	Q
5	520	523	523	522	E <sub>4</sub> (TO)/A <sub>1</sub> (TO)	
6	720	725	725	724	A <sub>1</sub> (LO)/E(LO)	

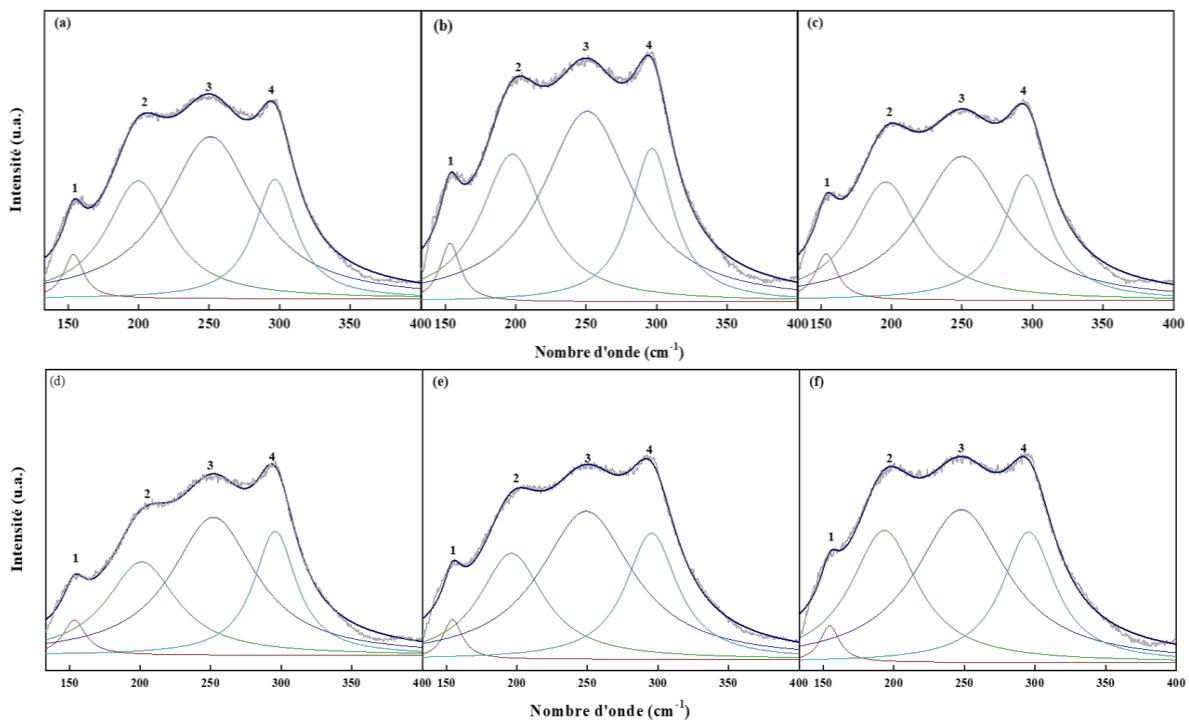
\*Intensité de la bande caractéristique de la proportion de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

\*\*Position de la bande caractéristique de la présence de phase orthorhombique et/ou rhomboédrique

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

Les spectres Raman présentent les mêmes bandes vibrationnelles que celles rencontrées lors des études précédentes. Il n'y a pas de variation dans les positions des bandes Raman lorsque le taux de zirconium varie et avec un taux de calcium fixé différent de  $x = 0,15$ . Dans cette étude, la présence d'un mélange de trois phases (orthorhombique/rhomboédrique et quadratique) est à nouveau observée.

Dans le but de déterminer l'évolution des paramètres de maille, de la quadraticité, du volume de la maille et de la taille des cristallites (selon la méthode de Scherrer), les spectres Raman pour les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  sont déconvolués de  $140\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  à l'aide du logiciel OriginLab. Les différents spectres déconvolués sont présentés dans la *Figure 75*.



**Figure 75 :** Déconvolution de  $140\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  des spectres Raman pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  a)  $x/y = 0,14/0,09$ , b)  $x/y = 0,14/0,10$ , c)  $x/y = 0,14/0,11$ , d)  $x/y = 0,16/0,19$ , e)  $x/y = 0,16/0,10$  et f)  $x/y = 0,16/0,11$ .

Une évolution de la bande 3 est clairement observable sur les spectres déconvolués. La bande 3 semble diminuer lorsque le taux de zirconium diminue.

L'évolution du ratio de phase orthorhombique est étudiée en analysant l'évolution du rapport d'intensités entre la bande 2 et la bande 3. La *Figure 76* présente l'évolution du rapport de la bande 2 par rapport à la bande 3 en fonction du taux de zirconium.

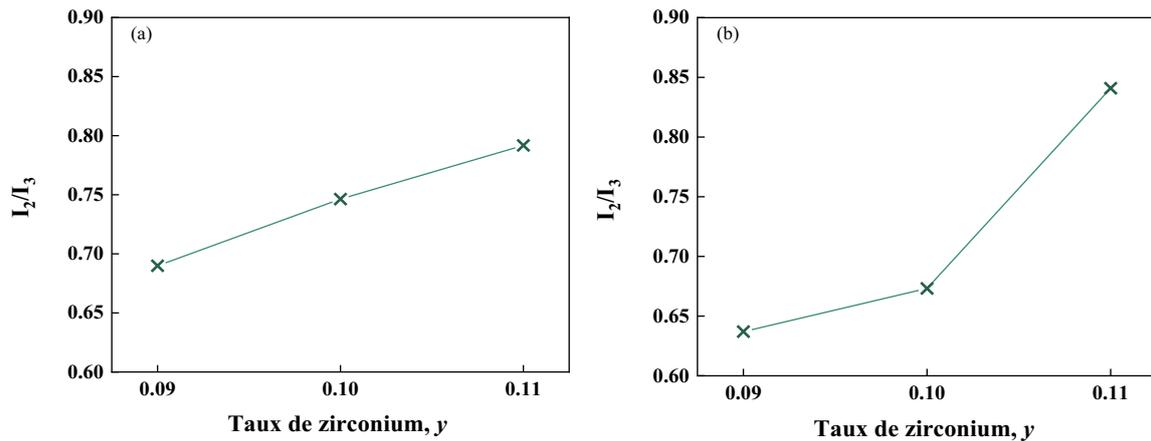


Figure 76 : Courbes de l'évolution des rapports d'intensités des bandes 2 et 3 des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  avec a)  $x = 0,14$  et  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$  et  $0,09 < y < 0,11$ .

Le rapport  $I_2/I_3$  augmente à mesure que le taux de zirconium augmente. Cette variation est identique à celle observée pour  $x = 0,15$  présenté dans le chapitre 3. Elle traduit une augmentation de la proportion de phase orthorhombique avec l'augmentation du taux de zirconium.

Ainsi, les conclusions observées lorsque le taux de calcium est fixé à 0,15 (chapitre 3) sont également observées pour deux autres taux de calcium. Plus le taux de zirconium est élevé, plus la proportion en phase quadratique diminue au détriment de la proportion en phase orthorhombique qui augmente.

#### 1.2.4. Conclusions

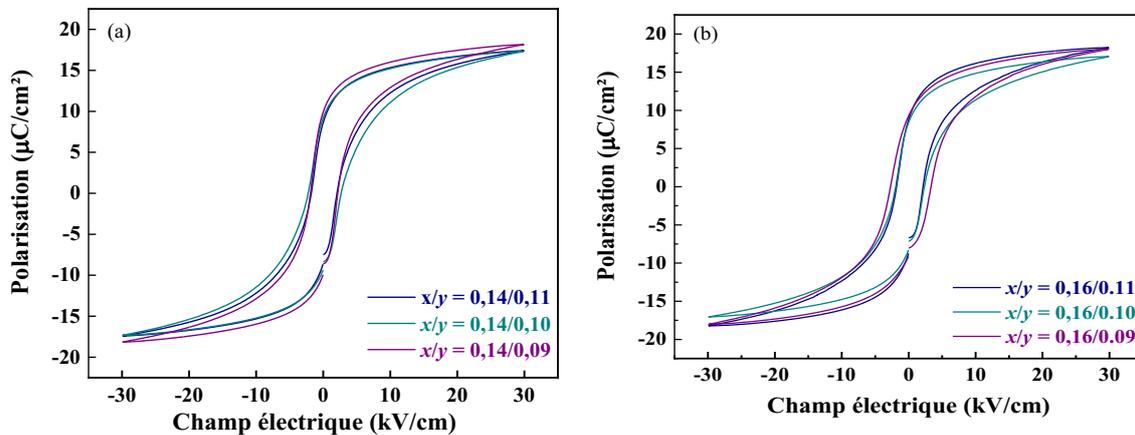
Il n'y a pas de variation significative au niveau des microstructures. Des céramiques denses ( $d_{rel} > 96 \%$ ) avec une faible porosité et une taille de grains supérieure à 15 micromètres sont obtenues pour les deux taux de calcium étudiés. La diffraction des rayons X, a permis de mettre en évidence une augmentation de la quadraticité avec la diminution du taux de zirconium pour les deux taux de calcium fixés. Ces résultats ont été confirmés par spectroscopie Raman. Celle-ci a également mis en évidence la présence d'une phase orthorhombique dont la proportion augmente lorsque le taux de zirconium augmente. Les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  présentent donc un mélange de structures cristallines (quadratique, orthorhombique et rhomboédrique). La modification du taux de calcium de part et d'autre de 0,15 (0,14 ou 0,16) n'apporte aucune modification significative concernant la structure et la microstructure des céramiques.

### 1.3. Caractérisations électriques des céramiques

#### 1.3.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques

Les mesures ferroélectriques sont effectuées sur les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C. Les cycles d'hystérésis sont mesurés à température ambiante sous différents champs électriques compris entre 5 kV/cm et 30 kV/cm. Au-delà de 30 kV/cm, les cycles ferroélectriques ne varient plus : l'état de polarisation n'est plus amélioré de manière significative.

Par soucis de simplification, seuls les cycles à 30 kV/cm sont présentés dans la *Figure 77*.

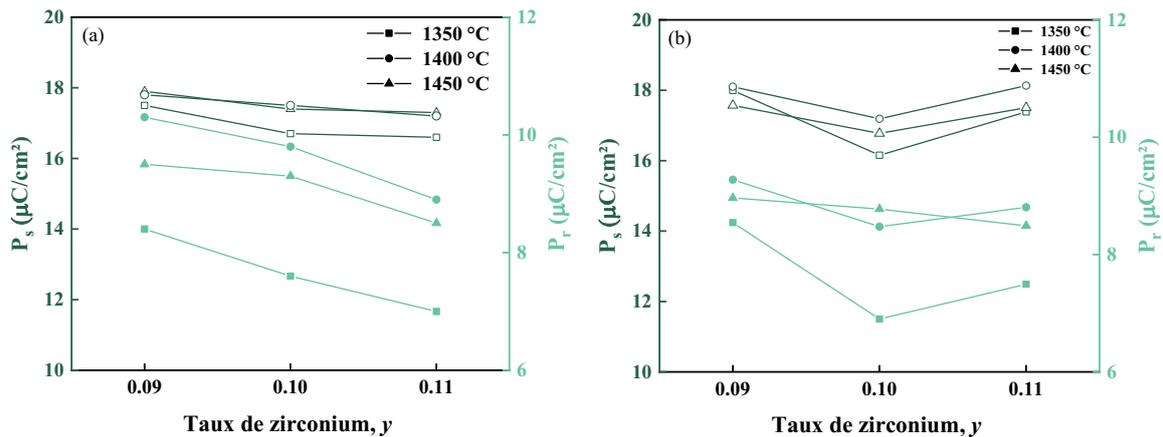


**Figure 77** : Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

La variation du taux zirconium pour les deux taux de calcium fixés ne semble pas influencer les propriétés ferroélectriques. Les cycles sont semblables et relativement ouverts. Les mêmes résultats sont observables sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C présentés en *Annexe 13*.

La *Figure 78* présente les valeurs des polarisations saturantes (vert foncé) et rémanentes (vert clair) pour les différentes céramiques frittées à trois températures.

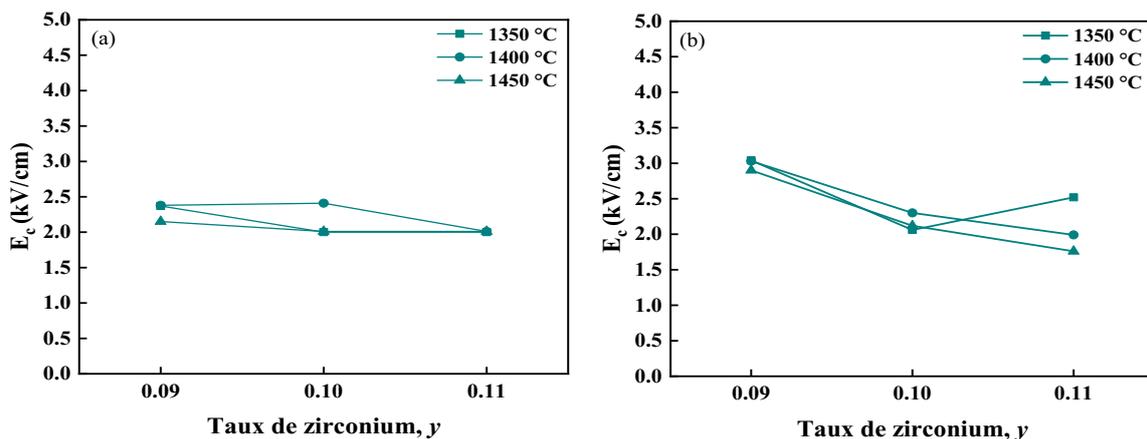
## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium



**Figure 78** : Évolutions des valeurs des polarisations rémanente et saturante mesurées sur les céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1350, 1400 et 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Les polarisations saturantes et rémanentes ne varient pas de manière significative avec la variation du taux de zirconium pour les deux taux de calcium fixés. Pour les polarisations saturantes, la température de frittage n'a pas influence. Cependant, les polarisations rémanentes sont légèrement plus faibles pour les céramiques frittées à 1350 °C, avec des valeurs comprises entre 7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  tandis qu'elles sont comprises entre 8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  et 10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour les céramiques frittées à 1400 °C et 1450 °C.

La Figure 79 présente les valeurs du champ coercitif des céramiques  $\text{Ba}_{0,86}\text{Ca}_{0,14}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  et  $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à trois températures.



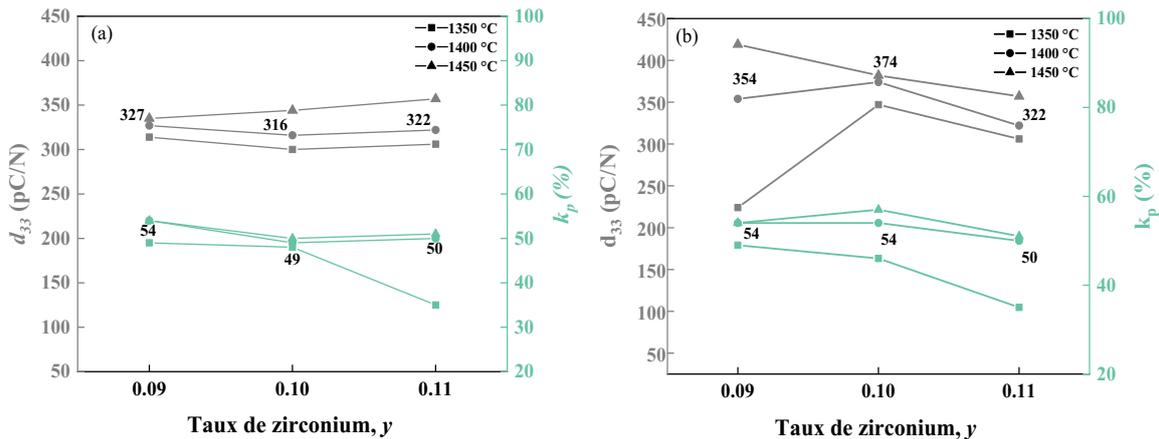
**Figure 79** : Évolutions des valeurs du champ coercitif mesurée sur les céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Le champ coercitif n'est pas impacté par la température de frittage, et ce, quelle que soit la température étudiée. Il en est de même avec la variation du taux de zirconium pour les deux taux de calcium fixés. Les valeurs des champs coercitifs sont comprises entre 2,0  $\text{kV}/\text{cm}$  et

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

3,5 kV/cm pour  $x = 0,16$  et 2,0 kV/cm et 3,5 kV/cm pour  $x = 0,15$ . Ces matériaux peuvent être décrits comme des piézoélectriques doux.

Les céramiques sont donc polarisées jusqu'à saturation à 30 kV/cm pendant 30 minutes à température ambiante. Les constantes piézoélectriques sont mesurées 24 heures après la polarisation pour chacune des céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ . La Figure 80 présente les valeurs des coefficients piézoélectriques et des facteurs de couplage.



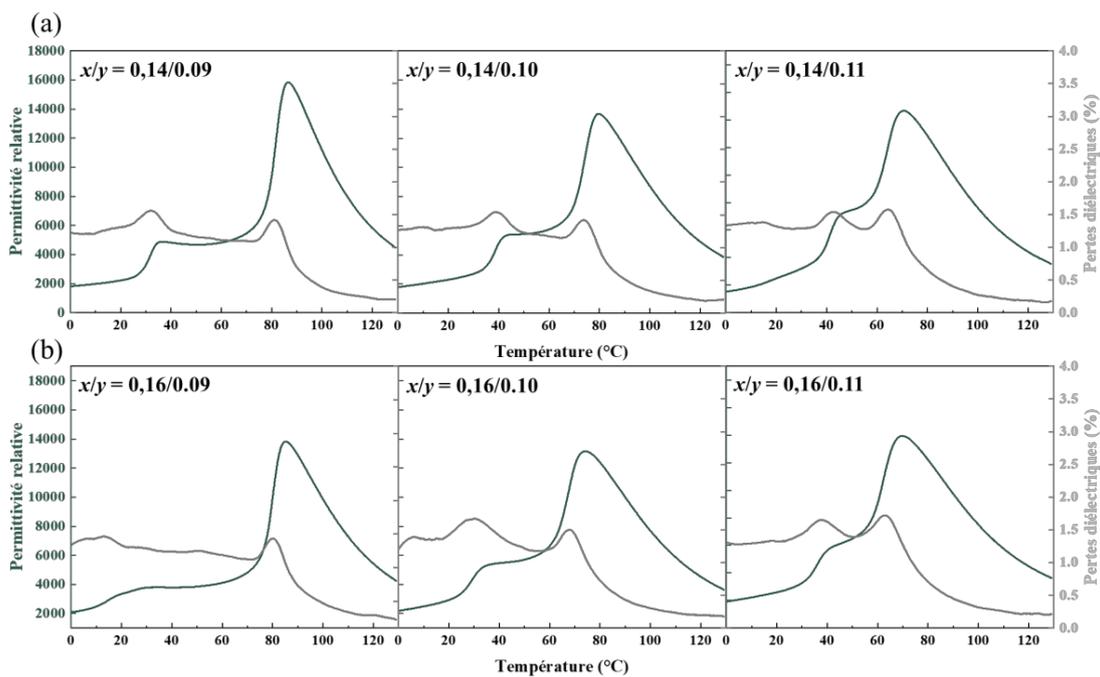
**Figure 80** : Coefficients piézoélectriques et facteurs de couplage mesurés sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

La température de frittage n'a pas d'influence sur le coefficient piézoélectrique. Les valeurs de coefficients piézoélectriques sont sensiblement les mêmes pour les trois taux de zirconium étudiés lorsque  $x$  est fixé à 0,14. Pour  $x = 0,16$ , les valeurs de coefficients piézoélectriques varient plus fortement. Le coefficient piézoélectrique est maximal pour la composition  $x/y = 0,16/0,09$  avec une valeur égale à 420 pC/N pour les céramiques frittées à 1450 °C. Concernant les valeurs des facteurs de couplage, pour  $x = 0,14$ , la température de frittage n'a pas d'influence sur le facteur de couplage. En revanche, pour  $x = 0,16$ , les céramiques frittées à 1350 °C présentent un facteur de couplage inférieur aux températures 1400 °C et 1450 °C. Le facteur de couplage n'est pas fortement modifié avec la variation de composition. Ils sont du même ordre de grandeur pour les deux taux de calcium fixés et pour les trois taux de zirconium, et sont proches de 50 %.

Les mêmes résultats ont pu être observés dans les chapitres précédents pour le taux de calcium  $x = 0,15$ . Modifier le taux de calcium ( $x = 0,14$  et  $x = 0,16$ ) n'a donc pas permis d'améliorer davantage le coefficient piézoélectrique par rapport aux compositions synthétisées préalablement dans les chapitres 3 et 4.

### 1.3.2. Étude des propriétés diélectriques des céramiques

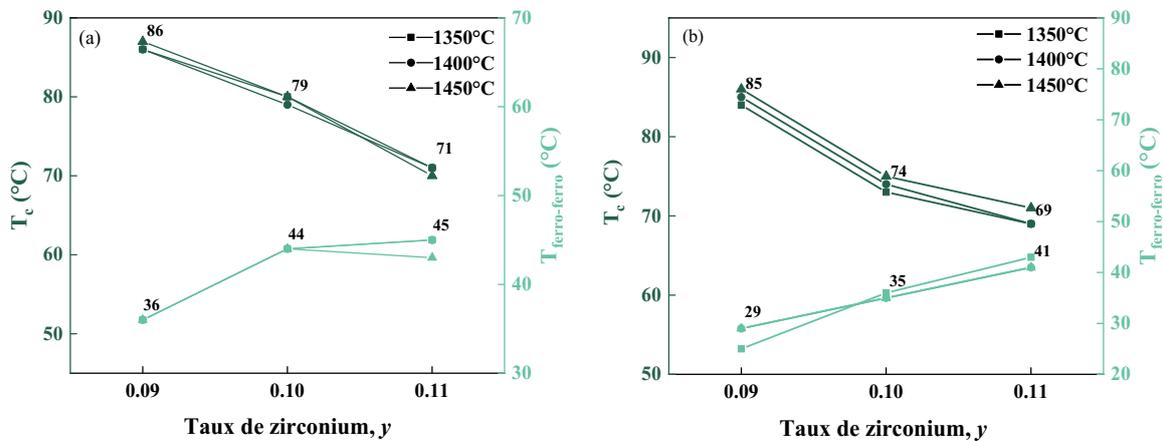
La Figure 81 présente l'évolution de la permittivité relative en fonction des températures de frittages 1350 °C ,1400 °C et 1450 °C pour chaque taux de zirconium. La permittivité relative, ainsi que les pertes diélectriques, sont mesurées sur une gamme de température allant de 0 °C à 130 °C avec une vitesse de montée en température de 0,1 °C/min, à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). Par soucis de simplicité, seules les courbes à 1 kHz sont présentées ici. Comme pour la variation du taux de calcium, les mesures à différentes fréquences ont montré qu'il n'y a pas d'effet relaxeur dans les céramiques.



**Figure 81** : Évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées à 1 kHz en fonction de la température sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

Pour les deux taux de calcium fixés, l'évolution de la permittivité relative avec la température présente deux transitions. La première transition à basse température (20 °C - 45 °C) correspond à la transition ferroélectrique-ferroélectrique et la seconde (80 °C - 100 °C) correspond à la transition ferroélectrique-paraélectrique ( $T_c$ ). Les pertes diélectriques sont plus sensibles à ces deux transitions. Les mêmes transitions sont également observables sur les courbes de l'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C présentées en Annexe 14. Avec l'augmentation du taux de zirconium, l'écart entre ces deux transitions diminue. Les valeurs

des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique (noté  $T_{\text{ferro-ferro}}$ ) et de Curie sont présentées dans la Figure 82.



**Figure 82** : Évolution des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et Curie en fonction des différents taux de calcium et de zirconium testés (a)  $x = 0,14$  et  $0,09 < y < 0,11$  (b)  $x = 0,16$  et  $0,09 < y < 0,11$ .

Pour les deux taux de calcium fixés, la même évolution des températures de transition est observée. Les deux températures suivent des comportements opposés lorsque le taux de zirconium varie. La température de Curie diminue lorsque  $y$  augmente, passant de 86 °C pour la composition la plus pauvre en zirconium à 71 °C pour la plus riche. À l'inverse, la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique augmente de 30 °C à 45 °C lorsque le taux de zirconium augmente. Ainsi, l'écart de température entre ces deux transitions augmente avec la diminution du zirconium. Des valeurs sensiblement identiques sont obtenues lorsque  $x = 0,15$ . Par exemple, pour un rapport  $x/y = 0,15/0,09$ ,  $T_c$  est égale à 84 °C contre 86 °C et 85 °C pour les rapports  $x/y = 0,14/0,09$  et  $x/y = 0,16/0,09$ .

### 1.3.3. Conclusions

En conclusion, fixer le taux de calcium à  $x = 0,14$  et  $x = 0,16$  n'a pas permis de mettre en évidence des améliorations tant au niveau des propriétés piézoélectriques qu'au niveau des températures de Curie. Les caractéristiques électriques sont sensiblement les mêmes que celles obtenues pour un taux de calcium fixé à 0,15. Ainsi, les quatre nouvelles compositions étudiées dans cette partie n'ont pas permis d'identifier des pistes d'améliorations pour ces matériaux piézoélectriques.

## 2. Influence de la variation simultanée des taux de calcium et de zirconium

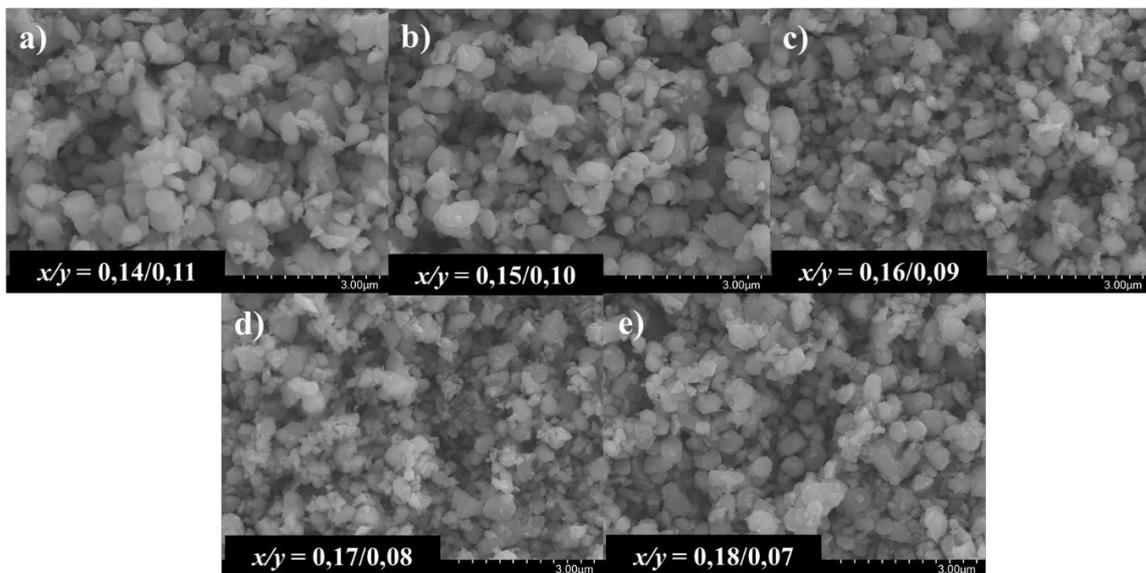
Le *Tableau 16* détaille les différentes compositions synthétisées, avec les taux de calcium et de zirconium (noté  $x/y$ ) variant entre 0,14/0,11 et 0,18/0,07. La composition, notée référence dans ce *Tableau 16*, correspond à la composition ayant obtenu un coefficient piézoélectrique élevée par Liu *et al.*<sup>148</sup> avec un taux en calcium et en zirconium  $x/y = 0,15/0,10$  représenté en noir et gras dans le *Tableau 16* ci-dessous. Parmi ces compositions, celles avec les rapports  $x/y = 0,17/0,08$  et  $x/y = 0,18/0,07$  (représenté en vert dans le *Tableau 16*) sont nouvelles et sont comparées avec celles déjà étudiées précédemment.

**Tableau 16** : Compositions synthétisées des solutions solides de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .

Compositions	Teneur en calcium et zirconium ( $x/y$ )	Schéma des compositions étudiées
$Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{0,89}Zr_{0,11}$	$x/y = 0,14/0,11$	
<b><math>Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}</math></b>	<b><math>x/y = 0,15/0,10</math></b>	
$Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{0,91}Zr_{0,09}$	$x/y = 0,16/0,09$	
<b><math>Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}</math></b>	<b><math>x/y = 0,17/0,08</math></b>	
<b><math>Ba_{0,82}Ca_{0,18}Ti_{0,93}Zr_{0,07}</math></b>	<b><math>x/y = 0,18/0,07</math></b>	

### 2.1. Caractérisation des poudres obtenues après synthèse

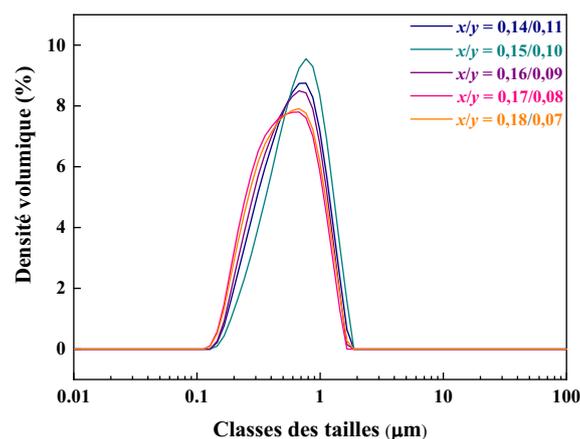
Les poudres synthétisées ont été analysées par microscopie électronique à balayage. La *Figure 83* présente les images MEB obtenues pour chacune des poudres observées.



**Figure 83** : Images MEB des poudres avec différentes teneurs en calcium et en zirconium  
 a)  $x/y = 0,14/0,11$ , b)  $x/y = 0,15/0,10$ , c)  $x/y = 0,16/0,09$ , d)  $x/y = 0,17/0,08$  et e)  $x/y = 0,18/0,07$ .

Pour chaque composition, les poudres ont le même aspect avec des tailles de grains peu variables de l'ordre du micromètre. La variation du ratio  $x/y$  n'a pas d'influence sur les morphologies des poudres.

La Figure 84 présente la distribution granulométrique de ces mêmes poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  calcinées à 1200 °C pendant 2 heures et broyées pendant 2 heures par attrition.



**Figure 84** : Distribution granulométrique des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  obtenues après synthèse à 1200 °C et broyage.

En complément de cette Figure 84, le Tableau 17 présente les distributions granulométriques spécifiques ( $d(10)$ ,  $d(50)$ ,  $d(90)$ ) pour chacune de ces poudres.

Tableau 17 : Valeurs des distributions granulométriques des différentes poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .

Teneur en calcium et zirconium (x/y)	d(10) (µm)	d(50) (µm)	d(90) (µm)
x/y = 0,14/0,11	0,29	0,63	1,19
x/y = 0,15/0,10	0,28	0,61	1,15
x/y = 0,16/0,09	0,28	0,60	1,15
x/y = 0,17/0,08	0,25	0,54	1,10
x/y = 0,18/0,07	0,26	0,57	1,13

Toutes les poudres présentent une granulométrie monomode avec une taille de grain proche du micromètre. Les compositions avec un taux de calcium plus élevé ( $x = 0,17$  et  $x = 0,18$ ) semblent présenter une distribution granulométrique plus large que les autres. Ces deux compositions présentent une taille de grains légèrement inférieure ( $d(50) = 0,54$  pour un ratio  $x/y = 0,17/0,08$ ) par rapport aux autres avec des valeurs de  $d(50)$  proches de  $0,60 \mu\text{m}$ .

En complément de ces analyses structurales, l'étude de la structure cristalline des poudres est réalisée par diffraction des rayons X. La Figure 85 présente les différents diffractogrammes obtenus sur les poudres.

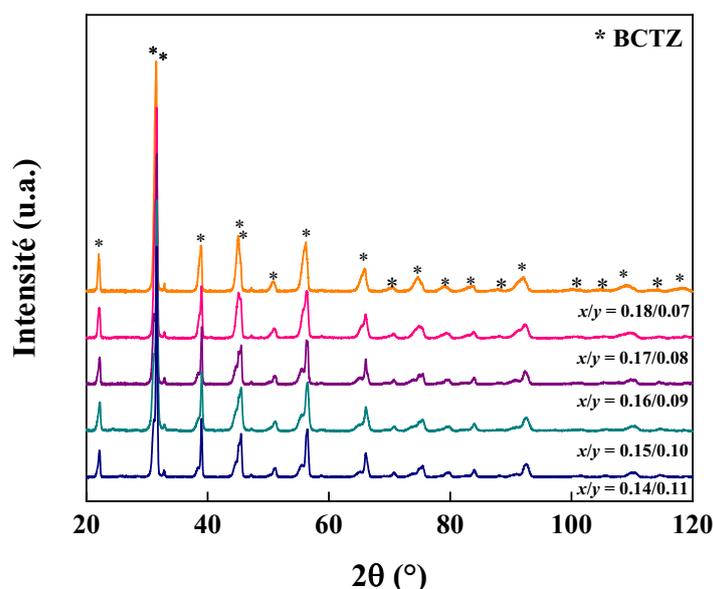


Figure 85 : Diffractogrammes des poudres de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  obtenus après synthèse à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  et broyage. Les astérisques indiquent les pics correspondant au diagramme théorique de la phase cubique groupe d'espace  $Pm-3m$  du BCTZ de composition de référence.

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

La même phase pérovskite sans phase secondaire détectable est encore une fois observée pour toutes les compositions. Les diffractogrammes sont sensiblement les mêmes avec de légères différences au niveau des intensités relatives de certains pics.

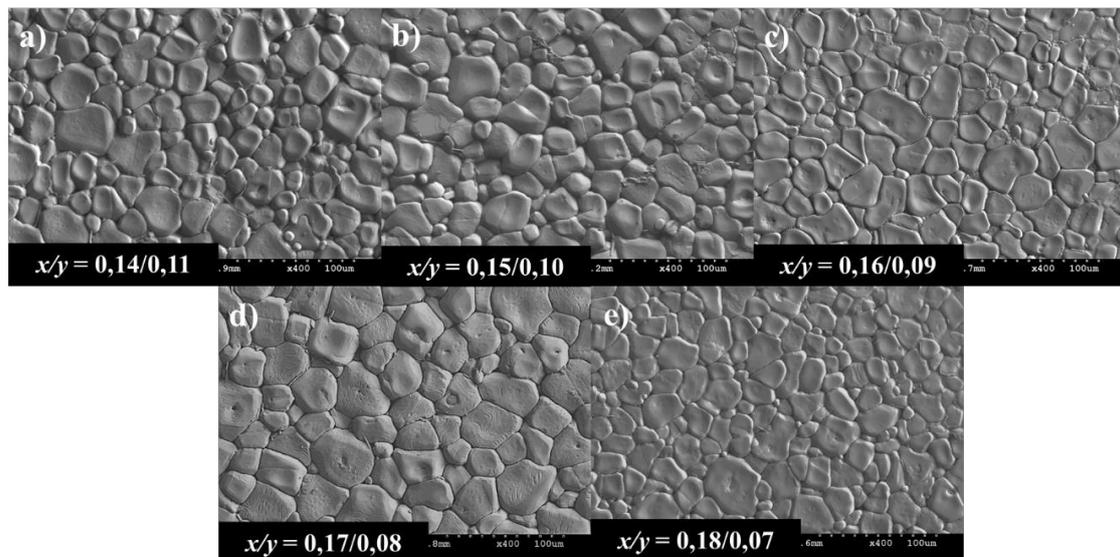
Pour conclure, l'étude sur ces nouvelles compositions n'a pas mis en évidence de différences, tant au niveau de la morphologie des poudres qu'au niveau de leur structure cristalline. Les diffractogrammes sont semblables avec parfois de légères modifications de l'intensité de certains pics de diffraction. Pour ce qui est de la taille des grains, ces nouvelles compositions semblent présenter des grains légèrement plus petits par rapport aux autres compositions.

### 2.2. Caractérisations microstructurales et structurales des céramiques

Dans cette partie, une étude de frittage est également menée en plus de l'étude sur la variation simultanée du taux de calcium et zirconium. Pour simplifier les résultats, le choix de présenter uniquement ceux obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C est réalisé. Ici aussi, il n'y a pas d'influence de la température de frittage pour une composition donnée. Les autres mesures réalisées sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C sont présentées en annexes.

#### 2.2.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

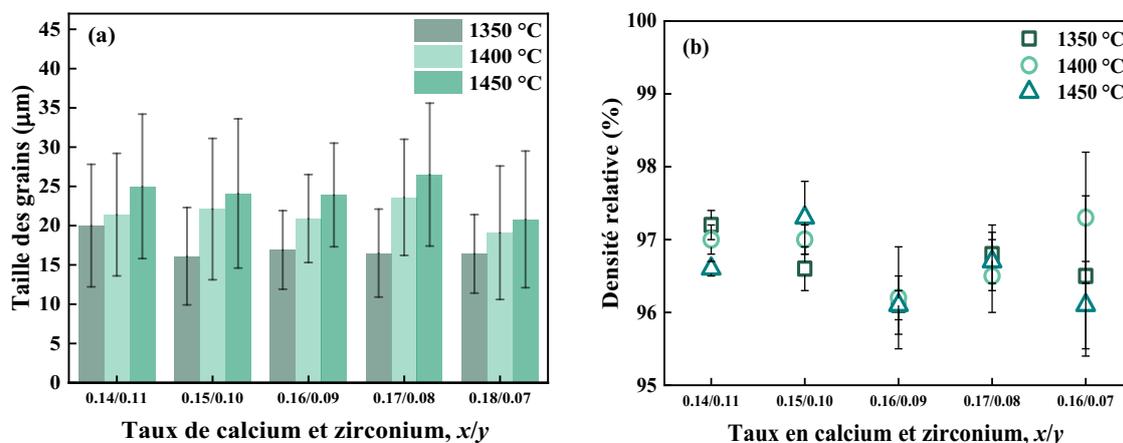
Les microstructures des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C sont observées par microscopie électronique à balayage. La *Figure 86* présente les microstructures des différentes céramiques frittées à 1400 °C pendant 3 heures avec une rampe de 5 °C/min.



**Figure 86 :** Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $x/y = 0,14/0,11$ , b)  $x/y = 0,15/0,10$ , c)  $x/y = 0,16/0,09$ , d)  $x/y = 0,17/0,08$  et e)  $x/y = 0,18/0,07$ .

Quel que soit le rapport  $x/y$ , les microstructures des céramiques sont denses avec des grains de tailles homogènes sans croissance exagérée. Les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C ont également été observées par microscopie électronique à balayage. L'étude des températures de frittage a également mis en évidence des céramiques denses pour chacune des températures étudiées avec une augmentation de la taille des grains normale lorsque la température de frittage est augmentée. Ces images MEB sont présentées en *Annexe 15*.

La densité des céramiques est mesurée par la méthode de la poussée d'Archimède et la taille des grains par la méthode des intercepts. La *Figure 87* présente les valeurs des densités obtenues sur les différentes céramiques pour les trois températures de frittage étudiées.



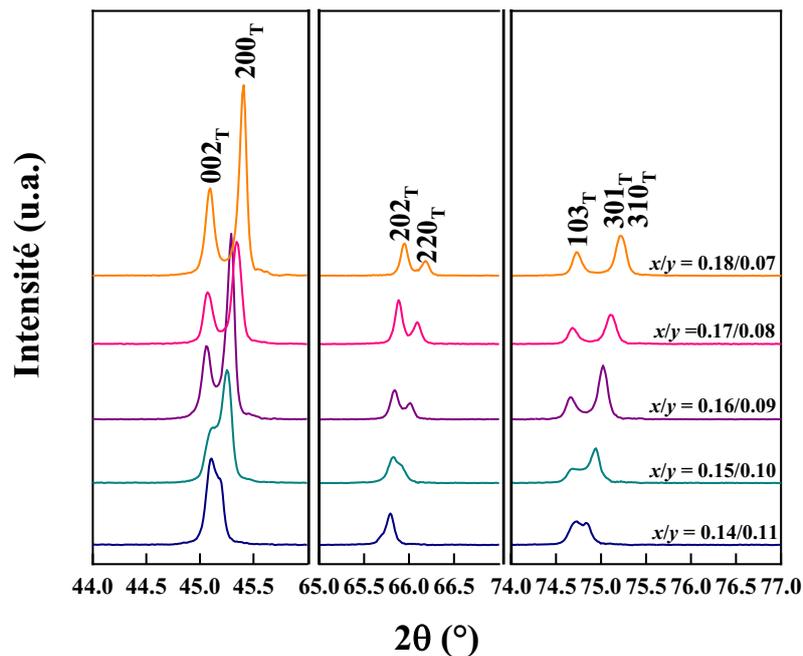
**Figure 87 :** Représentation (a) de la taille des grains et (b) de la densité relative des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  avec  $x$  allant de 0,14 à 0,18 et  $y$  allant de 0,11 à 0,07 pour chaque température de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C).

Les céramiques présentent des densités comprises entre 96 % et 98 %, et lorsque le rapport Ca/Zr varie, aucune variation significative de la densité n'est observée.

Concernant la taille des grains, une augmentation normale est observée avec l'augmentation de la température de frittage pour chacune des compositions étudiées. La taille de grain ne semble pas varier lorsque le rapport Ca/Zr varie. Elle est comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  selon la température de frittage étudiée. Cependant, la composition  $x/y = 0,18/0,07$  présente une taille de grain légèrement inférieure aux autres.

### 2.2.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

La Figure 88 présente un focus des diffractogrammes obtenus sur les céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  ( $0,14 < x < 0,18$  et  $0,07 < y < 0,11$ ) frittées à 1400 °C. Le diffractogramme complet et les mêmes focus pour les céramiques frittées aux autres températures sont présentés en Annexe 16.



**Figure 88** : Focus sur les diffractogrammes des céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1400 °C dans les plages angulaires 44°- 46°, 65°- 67° et 74°- 76°.

Toutes les compositions présentent la même structure pérovskite (sans phase secondaire détectable). Les diffractogrammes montrent quelques changements dépendant des rapports  $x/y$ . Lorsque  $y \leq 0,09$ , la présence de doublets est observée aux plages angulaires 44°-46°, 65°- 67° et 74°-77°, correspondant aux doublets quadratiques (002)/(200), (202)/(220) et au triplet (103)/(301)/(310) (les deux derniers pics étant trop proches pour être résolus). Pour  $y \geq 0,10$ ,

les pics de diffraction se rapprochent pour devenir des pics simples avec des épaulements. La quadraticité est donc moindre pour ces dernières compositions.

Il est ainsi à nouveau confirmé une des conclusions du chapitre 3 : lorsque le taux de zirconium diminue, la quadraticité augmente.

### 2.2.3. Étude de la structure par spectroscopie Raman

En complément de la diffraction des rayons X, des mesures par spectroscopie Raman sont réalisées sur les céramiques frittées à 1400 °C. La Figure 89 présente les spectres Raman des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C pendant 3 heures.

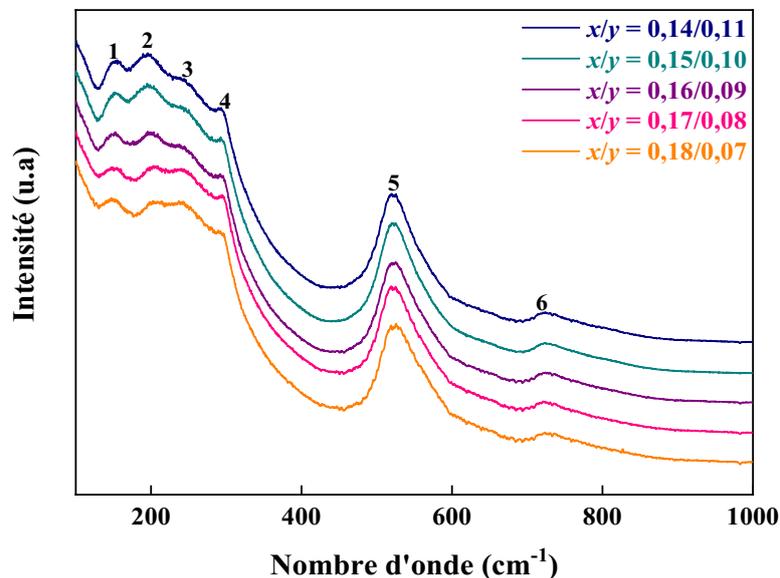


Figure 89 : Spectres Raman des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C.

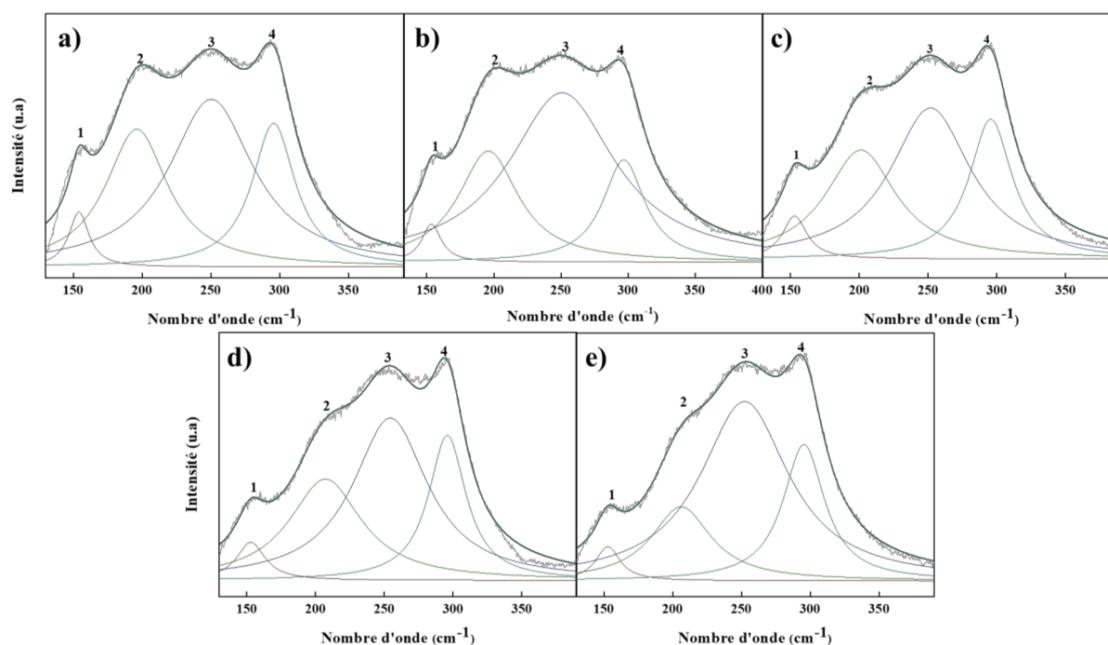
Les spectres Raman sont sensiblement les mêmes pour toutes les compositions. Il y a de petites variations d'intensité des bandes. Les mêmes résultats sont observés pour les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C, les spectres sont présentés en Annexe 17.

Le Tableau 18 résume les assignations des modes vibrationnels pour les différents spectres enregistrés en se basant sur la littérature.

**Tableau 18** : Assignment des modes vibrationnels pour des bandes Raman issues des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C.

Indice	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )						Modes	Phases
	(x/y)							
	BT <sup>139</sup>	0,14/0,11	0,15/0,10	0,16/0,09	0,17/0,08	0,18/0,07		
1	/	154	154	153	153	153	A <sub>1</sub> (TO)	
2	175	196	196	195	195	195	A <sub>1</sub> (LO)	O/R
3	267	242	242	242	242	242	A <sub>1</sub> (TO)	
4	309	291	291	291	291	290	B <sub>1</sub>	Q
5	520	523	523	522	522	522	E <sub>4</sub> (TO)/A <sub>1</sub> (TO)	
6	720	725	725	724	724	724	A <sub>1</sub> (LO)/E(LO)	

Dans l'ensemble, pour chaque composition étudiée, la position des bandes ne varie pas. Afin de vérifier l'hypothèse de la variation de l'intensité de la bande 3, les spectres Raman sont déconvolués de 140 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> à l'aide du logiciel OriginLab. La Figure 90 présente les différents spectres déconvolués.

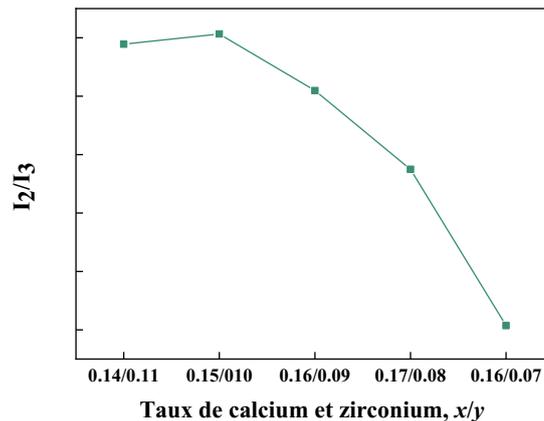


**Figure 90** : Déconvolution de 140 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup> des spectres Raman pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C a)  $x/y = 0,14/0,11$ , b)  $x/y = 0,15/0,10$ , c)  $x/y = 0,16/0,09$ , d)  $x/y = 0,17/0,08$  et e)  $x/y = 0,18/0,07$ .

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

La déconvolution des spectres montre clairement une évolution dans l'intensité des bandes. Par exemple, l'intensité de la bande 2 semble diminuer lorsque le taux de calcium augmente et que le taux de zirconium diminue.

Le rapport d'intensité des bandes 2 et 3 en fonction de la composition est présenté dans la *Figure 91*.



**Figure 91** : Courbes de l'évolution des rapports d'intensités des bandes 2 et 3 pour chaque rapport Ca/Zr.

Le rapport  $I_2/I_3$  diminue lorsque le taux calcium augmente et que le taux de zirconium diminue, traduisant une diminution de la proportion de phase orthorhombique.

Les mêmes conclusions que celles observées lors de l'étude sur la variation du taux de zirconium sont observées ici. Les céramiques sont constituées d'un mélange de phases quadratique et orthorhombique et/ou rhomboédrique avec une proportion de phase orthorhombique/rhomboédrique qui diminue lorsque  $x$  augmente et  $y$  diminue.

### 2.2.4. Conclusions

Quelles que soient les températures de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C), pour les compositions  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  ( $x$  variant entre 0,14 et 0,18 et  $y$  variant entre 0,07 et 0,11), aucune variation au niveau des microstructures n'est observée. Des céramiques denses ( $96 \% < d_{rel} < 98 \%$ ) avec une taille de grain supérieure à 20 micromètres sont obtenues. La diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman ont montré un mélange de phases quadratique, orthorhombique et/ou rhomboédrique. La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence une diminution de la proportion orthorhombique/rhomboédrique lorsque le taux de calcium augmente et que le taux de zirconium diminue. La phase rhomboédrique n'a pas pu être quantifiée, mais reste présente.

## 2.3. Caractérisation électrique des céramiques

### 2.3.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques des céramiques

Les mesures des propriétés ferroélectriques ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la partie 1.3.1. La Figure 92 présente les cycles d'hystérésis pour les céramiques frittées à trois températures de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C).

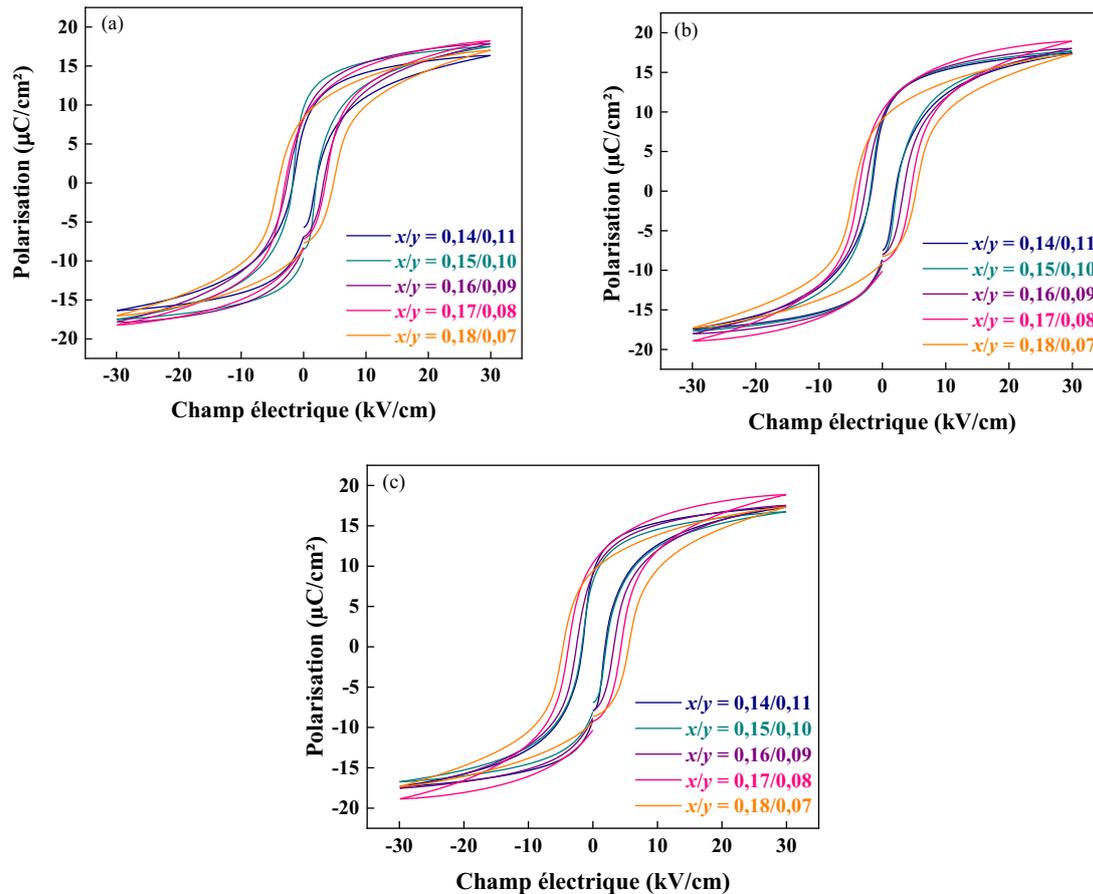
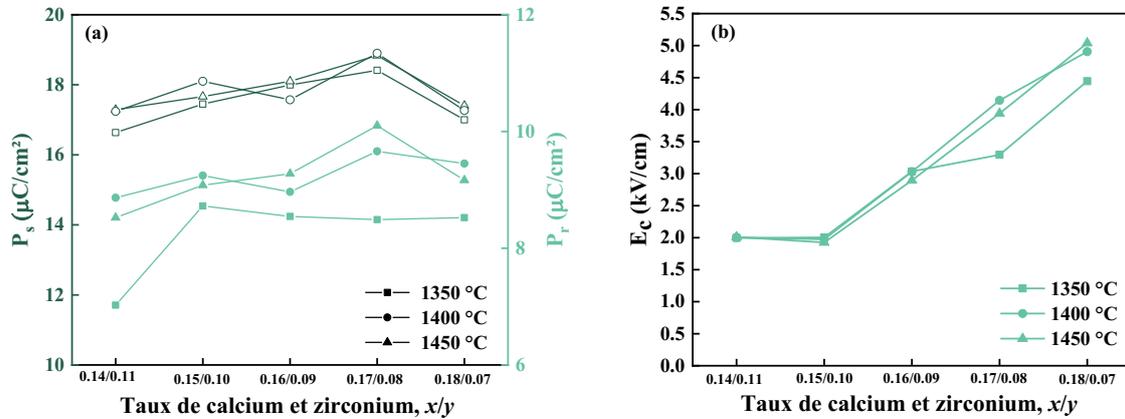


Figure 92 : Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à (a) 1350 °C, (b) 1400 °C et (c) 1450 °C.

Les cycles sont dans l'ensemble tous fins, ce qui permet de qualifier les céramiques de piézoélectriques doux. Pour une composition donnée, la température de frittage n'a pas d'influence sur les cycles d'hystérésis, ils sont sensiblement les mêmes. Cependant, d'une composition à l'autre, les cycles sont plus ou moins larges surtout pour les deux dernières compositions ajoutées. En effet, lorsque  $x$  augmente et  $y$  diminue, les cycles deviennent plus larges, traduisant une augmentation du champ coercitif.

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

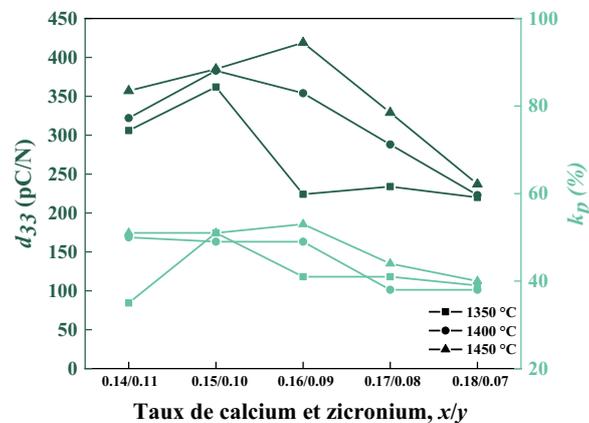
La Figure 93 présente les polarisations saturante et rémanente, ainsi que le champ coercitif mesurés sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C.



**Figure 93 :** Évolutions des valeurs (a) des polarisations rémanente et saturante et (b) du champ coercitif mesurées sur les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  pour différentes températures de frittage.

Les propriétés ferroélectriques ne sont pas sensibles à la température de frittage. Pour les trois températures,  $P_r$ ,  $P_s$  et  $E_c$  sont sensiblement les mêmes. Lorsque le rapport Ca/Zr varie, les polarisations saturantes et rémanentes ne suivent pas de tendance et varient de manière aléatoire. Les polarisations saturantes et rémanentes sont comprises entre 16,5  $\mu C/cm^2$  et 19,0  $\mu C/cm^2$  pour  $P_s$  et 7,0  $\mu C/cm^2$  et 10,1  $\mu C/cm^2$  pour  $P_r$ . Concernant le champ coercitif, il augmente lorsque  $x$  augmente et  $y$  diminue. Il passe de 2,0 kV/cm à 5,0 kV/cm traduisant des pertes électriques dans les céramiques possédant un taux de zirconium plus faible<sup>3</sup>.

Les propriétés piézoélectriques ont été mesurées après polarisation à 30 kV/cm. La Figure 94 expose les valeurs de coefficients piézoélectriques et de facteurs de couplage mesurées sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .



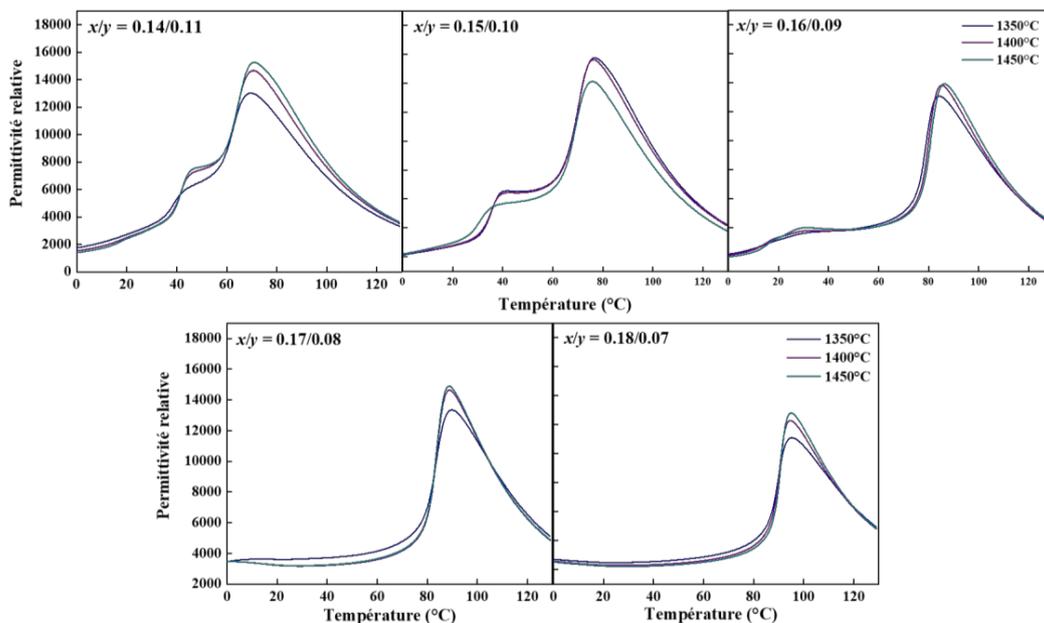
**Figure 94 :** Coefficient piézoélectrique et facteur de couplage mesurés sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à différentes températures.

## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

Les propriétés piézoélectriques sont sensibles à la température de frittage. Pour les trois températures de frittage étudiées, le coefficient piézoélectrique suit la même tendance : il augmente jusqu'à un palier puis diminue drastiquement. Pour 1350 °C et 1400 °C, le  $d_{33}$  est maximal pour  $x/y = 0,15/0,10$  avec des valeurs égales à 362 pC/N et 383 pC/N respectivement, puis il diminue jusqu'à atteindre environ 220 pC/N. Pour la température de frittage de 1450 °C, le  $d_{33}$  est maximum pour le rapport  $x/y = 0,16/0,09$  avec une valeur de 419 pC/N. Le facteur de couplage suit dans l'ensemble la même tendance que le coefficient piézoélectrique. Il est compris entre 35 % et 53 %, et pour les céramiques frittées à 1400 °C, il est compris entre 38 % et 50 %. Il est maximal pour la composition  $x/y = 0,16/0,09$  frittées à 1450 °C avec une valeur égale à 53 %.

### 2.3.2. Étude des propriétés diélectriques

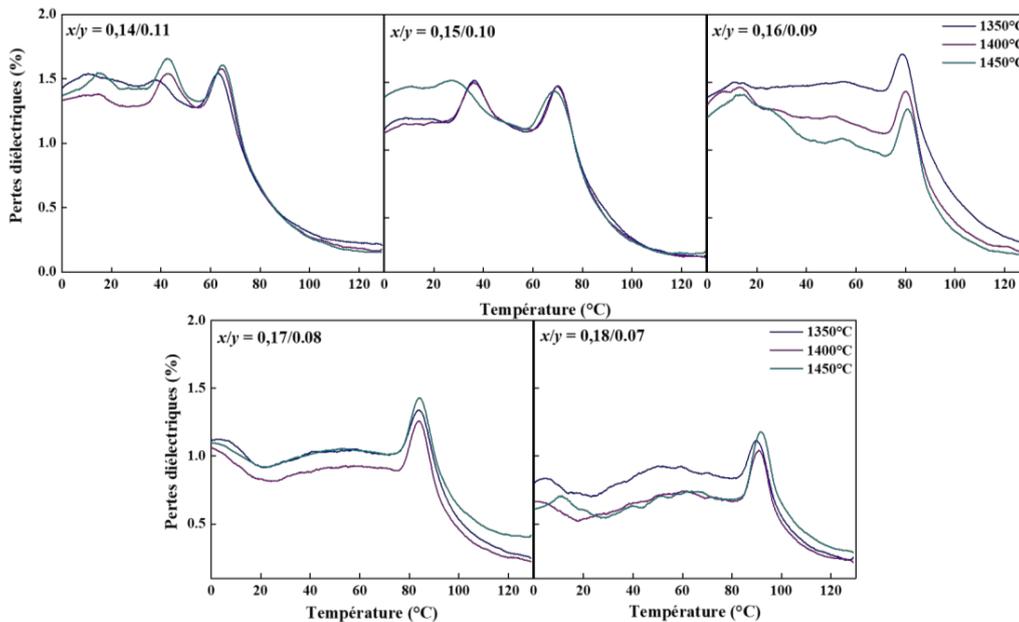
Dans le but de connaître la température de Curie, les propriétés diélectriques sont mesurées sur une gamme de température allant de 0 °C à 130 °C, à différentes fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz). La *Figure 95* présente uniquement les courbes des valeurs de la permittivité relative mesurées à 1 kHz. Lorsque la fréquence utilisée pour les mesures varie, le maximum de la permittivité relative est atteint à la même température : il n'y a donc pas d'effet relaxeur dans les céramiques.



**Figure 95 :** Évolution de la permittivité relative mesurée sur les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  en fonction de la température pour différentes températures de frittage.

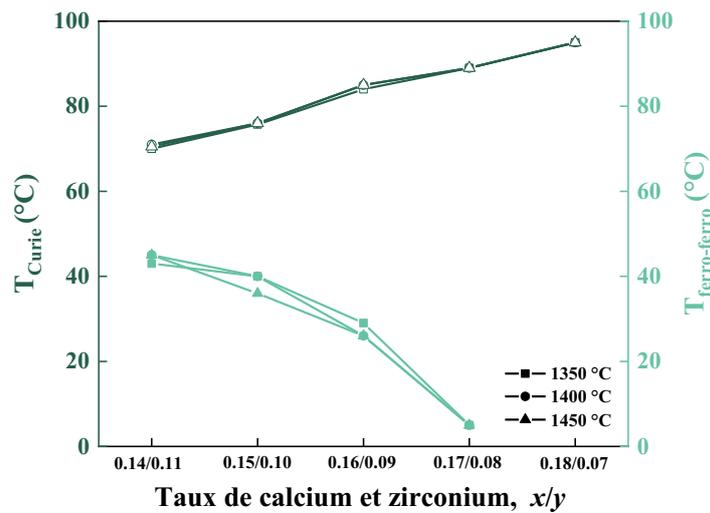
## Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium

L'évolution de la permittivité relative en fonction de la température présente deux transitions largement décrites dans les chapitres précédents. La première étant la transition ferroélectrique-ferroélectrique et la seconde la transition dite de Curie. Ces deux transitions sont également présentes sur les courbes de l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la température présentée sur la *Figure 96*.



**Figure 96 :** Évolution des valeurs des pertes diélectriques mesurées sur les céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  en fonction de la température pour les différentes températures de frittage testées.

La température de transition ferroélectrique-ferroélectrique diminue lorsque le taux de zirconium diminue. Tian *et al.*<sup>3</sup> ont étudié les propriétés diélectriques sur une plage de température plus grande que la nôtre (-130 à 130 °C). Ils ont mis en évidence des températures de transition ferroélectrique-ferroélectrique inférieures à 0 °C à mesure que le taux de zirconium diminue<sup>3</sup>. Les valeurs des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et Curie sont présentées dans la *Figure 97*.



**Figure 97** : Évolution des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et Curie des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  pour les différentes températures de frittage testées.

Cette évolution montre dans un premier temps que la température de frittage des céramiques n'a pas d'impact sur la température de Curie et la température de la transition ferroélectrique-ferroélectrique. Dans un second temps, il est observé que les températures de ces deux transitions suivent des comportements opposés. La température de Curie augmente à mesure que le taux de calcium augmente et que le taux de zirconium diminue, tandis que la température de la transition ferroélectrique-ferroélectrique diminue. La température de Curie est maximale pour un rapport  $x/y = 0,18/0,07$  avec une valeur égale à 95 °C. Pour cette même composition, la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique n'a pu être mesurée, car elle est inférieure à la plage de mesure étudiée (0 à 120 °C).

La composition avec le rapport  $x/y = 0,17/0,08$  montre une température de Curie égale à 89 °C. Pour rappel, cette composition possède les taux de calcium et de zirconium qui ont présenté les meilleures propriétés dans le chapitre 3 et 4. Cependant cette composition n'a pas obtenu un coefficient piézoélectrique très élevé (288 pC/N).

### 3. Conclusions

---

Dans ce chapitre, la variation simultanée du taux de calcium et du taux de zirconium a été étudiée. Six nouvelles compositions ont pu être synthétisées en faisant varier simultanément le taux de calcium et de zirconium. Les quatre premières compositions sont obtenues en fixant le taux de calcium à des valeurs proches du taux de référence ( $x = 0,15$ ), à savoir  $x = 0,14$  et  $x = 0,16$ , et la variation du taux de zirconium  $y$  de 0,09 à 0,11 est observée. Les deux dernières compositions sont obtenues pour des taux de calcium et de zirconium  $x/y = 0,17/0,08$  et  $x/y = 0,18/0,07$ .

L'analyse des poudres par microscopie électronique à balayage, granulométrie laser, et diffraction des rayons X n'a pas mis en évidence de différences majeures entre les différentes compositions étudiées. Dans l'ensemble, les poudres ont le même aspect, sont homogènes et microniques. Elles sont essentiellement constituées de la phase BCTZ cristallisée sans phase secondaire.

Des céramiques denses ( $d_{rel} > 96 \%$ ) avec une faible porosité et une taille des grains supérieure à 15 micromètres sont obtenues pour les six taux de calcium et de zirconium nouvellement modifiés. Les températures de frittage les plus élevées conduisent à des tailles de grains légèrement supérieures. En moyenne, les tailles des grains sont comprises entre 15  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$ .

Pour les différents taux de calcium et de zirconium, les diffractogrammes ne présentent pas de variation significative. Les céramiques présentent la même phase pérovskite sans phase secondaire détectable. Comme pour les céramiques présentées dans les autres chapitres, le BCTZ présente un mélange de structures cristallines (quadratique et orthorhombique et/ou rhomboédrique). Lorsque le taux de calcium augmente et que le taux de zirconium diminue, la proportion de phase quadratique augmente tandis que la proportion de phase orthorhombique diminue. Cette influence du taux de zirconium sur la proportion de phase quadratique a d'ailleurs déjà été mentionnée dans le chapitre 3.

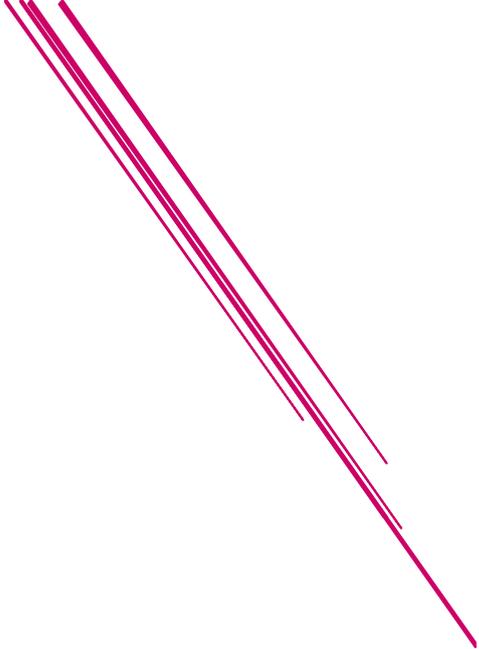
En ce qui concerne les propriétés électriques, la première étude, consistant à fixer le taux de calcium à deux nouvelles valeurs ( $x = 0,14$  et  $x = 0,16$ ), a permis de mettre en évidence une composition avec un bon compromis. La composition avec des taux  $x/y = 0,16/0,09$  présente

## *Chapitre V : Étude de la variation simultanée des taux de calcium et zirconium*

un coefficient piézoélectrique de 419 pC/N avec une température de Curie de 85 °C et un facteur de couplage de 53 %.

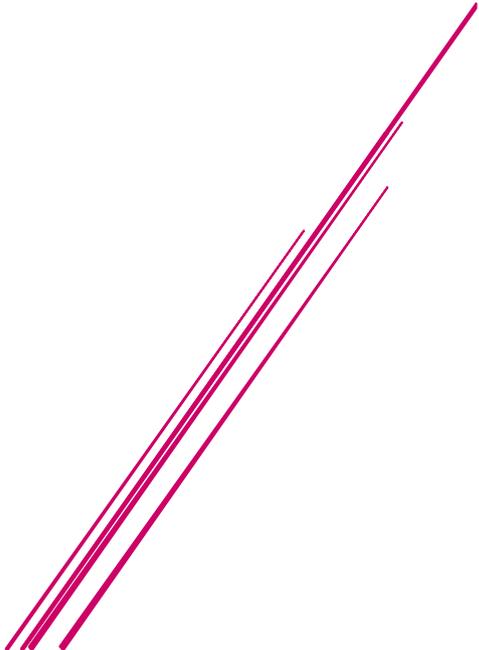
La seconde étude, consistant à faire varier simultanément le taux de calcium et de zirconium, en augmentant le taux de calcium et diminuant le taux de zirconium, a permis l'augmentation de la température de Curie, mais dégrade le coefficient piézoélectrique. Pour des taux  $x/y = 0,18/0,07$ , la température de Curie est augmentée à 95 °C, mais le coefficient piézoélectrique est faible (223 pC/N). La composition cible, à savoir celle qui possède les taux de calcium et de zirconium qui ont chacun présenté les meilleures propriétés dans les chapitres 3 ( $y = 0,08$ ) et 4 ( $x = 0,17$ ), présente une température de Curie de 89 °C, mais un coefficient piézoélectrique relativement faible avec une valeur égale à 288 pC/N. Cette étude a aussi permis d'observer une augmentation du champ coercitif : il passe de 2,0 kV/cm à 5,5 kV/cm, ce qui traduit des pertes électriques dans les céramiques possédant un taux de zirconium plus faible<sup>3</sup>.

En conclusion, ce travail portant sur des variations simultanées des taux de calcium et zirconium a permis d'obtenir un coefficient piézoélectrique de l'ordre de 419 pC/N pour des taux  $x/y = 0,16/0,09$  qui est quasiment aussi élevé que celui obtenu pour la composition  $x = 0,17$  (439 pC/N) dans le chapitre 4, mais n'a pas permis de dépasser les valeurs obtenues dans les chapitres 3 et 4. Il a également été possible d'identifier la composition  $\text{Ba}_{0,82}\text{Ca}_{0,18}\text{Ti}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{O}_3$  comme étant un compromis acceptable avec une température de Curie de 95 °C et un  $d_{33}$  de 223 pC/N quelle que soit la température de frittage.



# *Chapitre VI :*

*Étude de l'influence du dopage au cuivre sur  
les BCTZ*



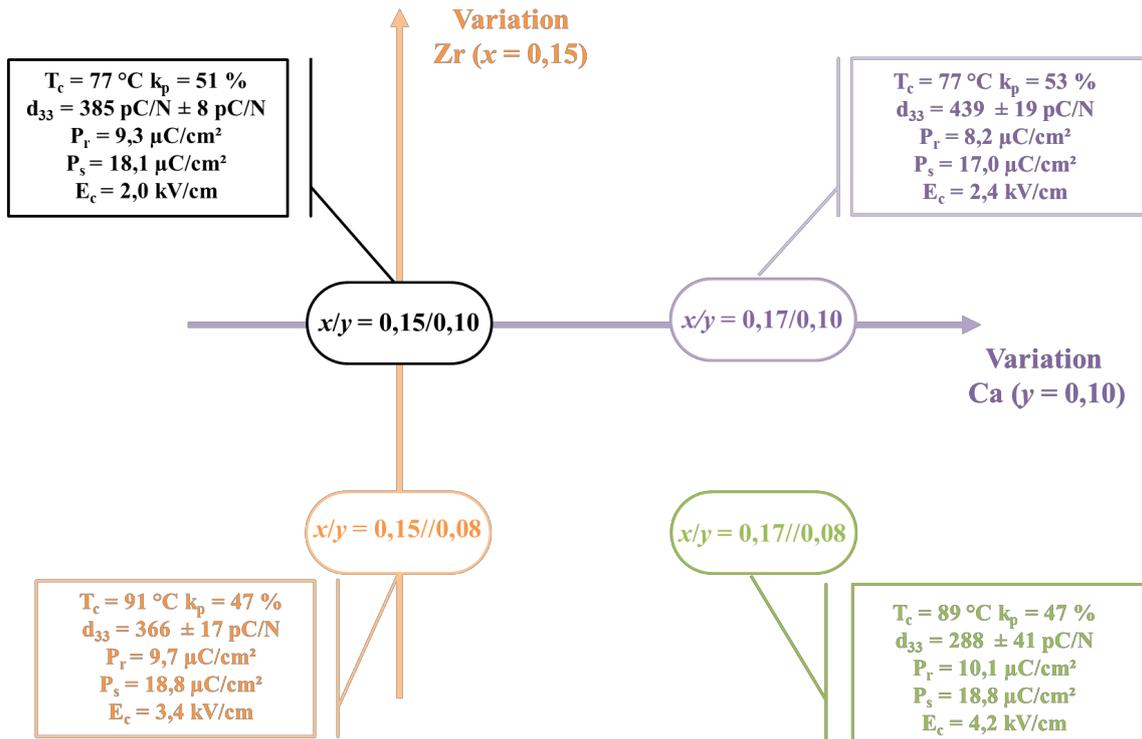
## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

Ce chapitre est exploratoire, et a pour but d'étudier l'effet de l'ajout du cuivre sur les propriétés des BCTZ.

L'oxyde de cuivre est classiquement utilisé comme agent d'aide au frittage. Il conduit à la formation d'une phase liquide, ce qui favorise les mécanismes de frittage à plus basse température. Il peut aussi s'incorporer à la solution solide de BCTZ. Le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) s'incorpore préférentiellement dans le site B du réseau BCTZ, car il possède un rayon ionique de 0,69 Å, proche des rayons ioniques de  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68 Å) et  $\text{Zr}^{4+}$  (0,80 Å). Il est possible de distinguer l'aide au frittage du dopage, une aide au frittage étant ajoutée après la synthèse des poudres, tandis que le dopage est réalisé plus tôt, lors de la synthèse des poudres, pour s'assurer au mieux de sa bonne insertion jusqu'au cœur des grains. Cependant, même lorsque le cuivre est ajouté après synthèse des poudres, il peut pénétrer dans la structure des grains de BCTZ au cours du traitement thermique de frittage. Dans la bibliographie, les auteurs ne sont pas clairs quant à leur protocole d'addition du cuivre. Certains réalisent un réel dopage dès la synthèse des poudres, d'autres parlent de dopage par addition du cuivre après synthèse des poudres.

Dans les chapitres précédents, dix-sept compositions ont été synthétisées. Toutefois, dans ce chapitre, seules les quatre compositions présentant les propriétés les plus intéressantes sont étudiées. Du cuivre a donc été ajouté à ces quatre compositions en suivant deux procédés. Dans le premier cas, le cuivre est ajouté au cours de la synthèse de la poudre BCTZ : c'est le dopage (indiqué par la lettre D). Dans le second, le cuivre est ajouté après la synthèse : le cuivre est alors considéré comme aide au frittage (AF). Les compositions étudiées sont présentées dans la *Figure 98* où un rappel des propriétés obtenues est également fait.

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 98** : Schéma des quatre compositions auxqueltes du cuivre sera ajouté dans ce chapitre ainsi que leurs propriétés après frittage à 1400 °C.

Pour simplifier la présentation de cette étude, le chapitre sera divisé en deux parties. La première traitera des compositions qui ont un taux de calcium égal à 0,15, et où le taux de zirconium est égal à 0,10 et 0,08 (deux compositions de gauche sur la *Figure 98*). La seconde partie traitera des compositions avec un taux de calcium égal à 0,17 et un taux de zirconium égal à 0,10 et 0,08 (deux compositions de droite sur la *Figure 98*).

## 1. Synthèse des solutions solides des $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$

---

Dans ce chapitre aussi les poudres sont synthétisées par réaction solide.

Dans le cas du dopage au cuivre, l'oxyde de cuivre (Sigma Aldrich, 99,99 %) est pesé en proportions stœchiométriques et mis en suspension avec les autres précurseurs. Le taux de cuivre est fixé à 0,5 % at. dans tous les cas. Il s'agit d'un taux de dopage très faible, largement en dessous de la limite de solubilité du cuivre. Pour les calculs de compositions, le cuivre est considéré comme s'insérant uniquement sur le site B, en remplaçant de façon proportionnelle à leurs quantités respectives le titane et le zirconium. Par exemple, pour la composition  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ , le site B contient 90 % de titane et 10 % de zirconium. Il y a donc 90 % du cuivre ajouté, remplaçant le titane, soit 0,0045 et 10 % qui remplace le zirconium, soit 0,0005. Ce qui donne un rapport titane/zirconium égal à 0,8955/0,0995 pour la composition dopée à 0,5 % at. en cuivre, avec ces hypothèses.

Lorsque l'oxyde de cuivre est utilisé en tant qu'aide au frittage, il est ajouté dans la poudre de BCTZ après calcination, juste avant le second broyage. Le taux de cuivre est également fixé à 0,5 % at., mais cette fois, le cuivre est ajouté en plus du BCTZ pour les calculs de compositions et pas en substitution au titane et au zirconium. Le *Tableau 19* ci-dessous détaille les différentes compositions synthétisées. Les taux de calcium et de zirconium sont notés  $x$  et  $y$  respectivement.

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

**Tableau 19** : Compositions des céramiques dopées, non dopées et avec aide au frittage.

Compositions		Teneur en calcium, zirconium et cuivre (x/y/Cu)
	$Ba_{0,8500}Ca_{0,1500}Ti_{0,8955}Cu_{0,0050}Zr_{0,0995}O_3$	$x/y/Cu = 0,15/0,10/0,5 \text{ \%}^*$
BCTZ	$Ba_{0,8500}Ca_{0,1500}Ti_{0,9154}Cu_{0,0050}Zr_{0,0796}O_3$	$x/y/Cu = 0,15/0,08/0,5 \text{ \%}^*$
dopés (D)	$Ba_{0,8300}Ca_{0,1700}Ti_{0,8955}Cu_{0,0050}Zr_{0,0995}O_3$	$x/y/Cu = 0,17/0,10/0,5 \text{ \%}^*$
	$Ba_{0,8300}Ca_{0,1700}Ti_{0,9154}Cu_{0,0050}Zr_{0,0796}O_3$	$x/y/Cu = 0,17/0,08/0,5 \text{ \%}^*$
<hr/>		
	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x/y/Cu = 0,15/0,10/0 \text{ \%}$
BCTZ non	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}$	$x/y/Cu = 0,15/0,08/0 \text{ \%}$
dopés (ND)	$Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$	$x/y/Cu = 0,17/0,10/0 \text{ \%}$
	$Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}$	$x/y/Cu = 0,17/0,08/0 \text{ \%}$
<hr/>		
BCTZ avec	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10} + 5 \text{ \% at.}$	$x/y/Cu = 0,15/0,10/0,5 \text{ \%}$
aide au	$Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08} + 5 \text{ \% at.}$	$x/y/Cu = 0,15/0,08/0,5 \text{ \%}$
frittage	$Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10} + 5 \text{ \% at.}$	$x/y/Cu = 0,17/0,10/0,5 \text{ \%}$
(AF)	$Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08} + 5 \text{ \% at.}$	$x/y/Cu = 0,17/0,08/0,5 \text{ \%}$

\* Pour les compositions dopées (D), la valeur de y indiquée est la valeur théorique de la composition sans considérer le cuivre, pour simplifier les notations

Dans la suite, comme le taux de cuivre est toujours le même, seules les valeurs de x et y (taux de calcium et de zirconium, respectivement) et le fait que la poudre soit non dopée (ND), dopée lors de la synthèse (D) ou que de l'oxyde de cuivre soit ajouté comme aide au frittage (AF) seront indiquées.

Les poudres sont analysées par diffraction de rayons X, par microscopie électronique à balayage et par granulométrie laser. Cependant, aucune variation n'a pu être observée lors de ces analyses, elles ne sont donc pas présentées dans ce chapitre par souci de simplification.

Une fois les poudres synthétisées, elles sont mises en forme par pressage uniaxial puis par pressage isostatique avant d'être frittées à trois températures de frittage, 1350 °C, 1400 °C et 1450 °C. Les céramiques sont caractérisées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage dans le but de connaître leurs structures et microstructures. Les propriétés ferroélectriques, piézoélectriques et diélectriques sont également présentées.

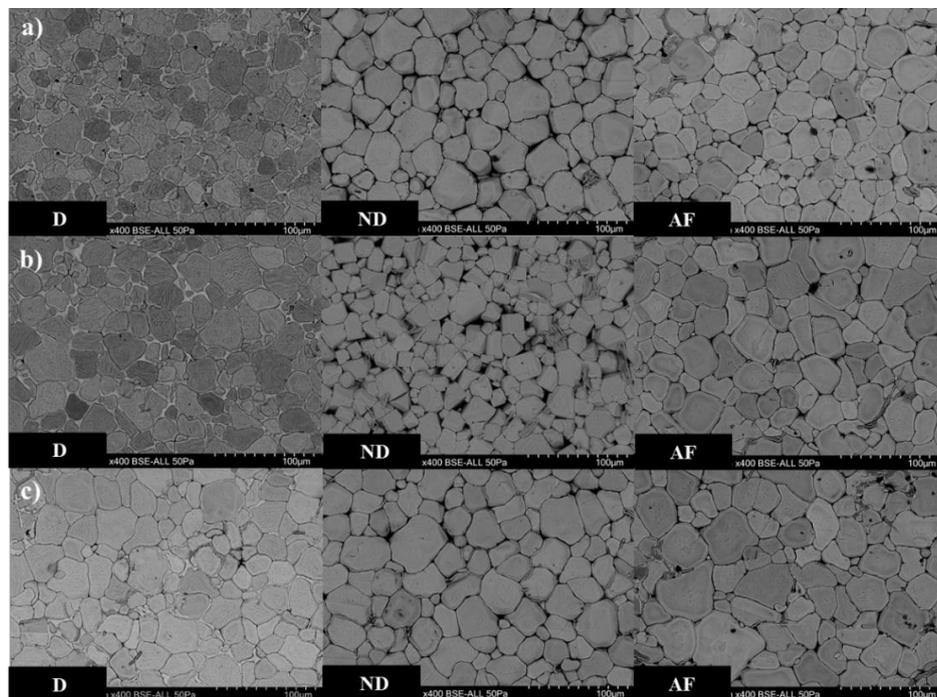
## 2. Influence de l'ajout du cuivre sur les céramiques avec un taux de calcium fixé à 0,15

### 2.1. Influence de l'ajout du cuivre sur les caractéristiques structurales et microstructurales

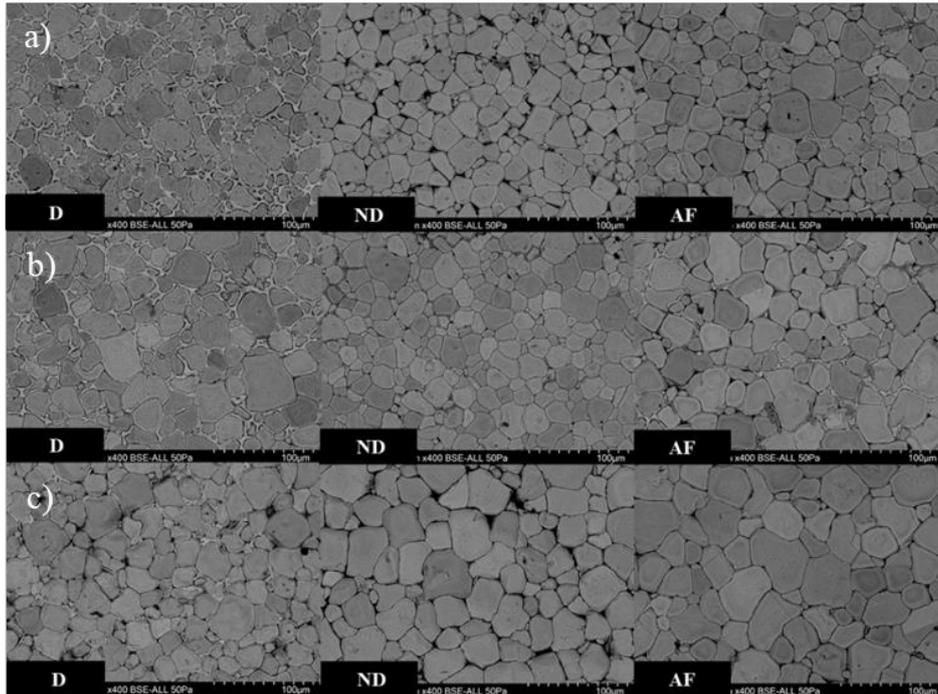
#### 2.1.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Les Figure 99 et Figure 100 présentent les microstructures des céramiques frittées aux trois températures de frittage pour les deux taux de zirconium étudiés.

Sur ces figures, la colonne de gauche présente les microstructures des céramiques dopées au cuivre, celle du milieu présente les céramiques non dopées et la colonne de droite correspond aux céramiques avec aide au frittage. Les différentes lignes représentées par les lettres a, b et c correspondent aux températures de frittage.



**Figure 99** : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  avec cuivre frittées à trois températures a) 1350°C, b) 1400 °C et c) 1450 °C : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

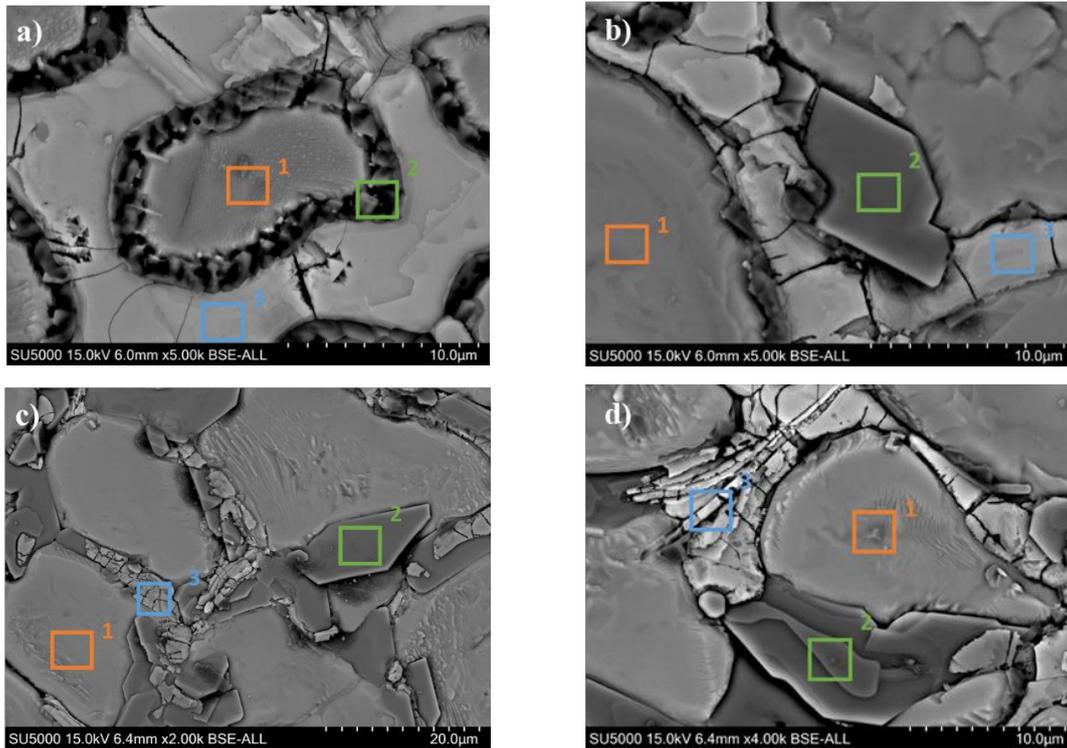


**Figure 100** : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  avec cuivre frittées à trois températures a) 1350 °C, b) 1400 °C et c) 1450 °C : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

Dans tous les cas, des microstructures denses, homogènes et sans croissance exagérée des grains sont observées. Il semble que l'ajout de cuivre favorise très légèrement la croissance granulaire. Lorsque le cuivre est ajouté avant l'étape de calcination (colonne de gauche sur les *Figure 99* et *Figure 100*), une phase secondaire est aperçue aux joints de grains. Cette phase est très visible à 1350 °C et 1400 °C et en quantité significativement plus faible à 1450 °C. Lorsque le cuivre est ajouté après l'étape de calcination (colonne de droite sur la *Figure 100*), cette phase secondaire n'est bien visible que pour la composition  $y = 0,08$  et frittée à 1400 °C.

Des analyses complémentaires par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sont réalisées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  dopées ou avec aide au frittage, frittées à 1400°C, afin de déterminer les éléments présents dans cette phase secondaire. Seules les analyses EDX réalisées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  sont présentées sur la *Figure 101*. Elle présente les zones analysées pour les céramiques  $x/y = 0,15/0,08$  dopées et avec aide au frittage. Trois zones sont représentées par des carrés sur chacune des images : les zones 1, 2 et 3 sont représentées en orange, vert et bleu respectivement.

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 101** : Zones analysées par EDX pour la céramique  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  avec cuivre et frittée à 1400 °C a) et b) dopée, c) et d) aide au frittage.

Le *Tableau 20* présente les pourcentages atomiques des éléments présents dans les zones analysées des céramiques dopées et avec aide au frittage. Ce *Tableau 20* se divise en deux parties : la première notée a) correspond aux zones analysées pour la céramique dopée avec  $x/y = 0,15/0,08$ . La première ligne correspond aux pourcentages atomiques calculés pour cette composition et les trois lignes suivantes correspondent aux pourcentages atomiques de chaque élément mesuré dans les zones analysées. La seconde partie notée b) correspond aux zones analysées pour la céramique de même composition avec aide au frittage et organisées de la même manière que la partie a).

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

**Tableau 20** : Pourcentages atomiques des éléments présents dans la céramique  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  dopée (D) et aide au frittage (AF) en fonction de la zone analysée par EDX.

a)	% at.	Ba	Ca	Ti	Cu	Zr	O
D	y/Cu = 0,08/0,5%	17,00	3,00	18,31	0,10	1,59	60,00
Figure 101 a)	Zone 1	16,10	3,02	20,28		3,41	57,19
	Zone 2	10,89	10,06	21,64		3,72	53,70
	Zone 3	20,29	0,59	4,66		8,28	66,19
Figure 101 b)	Zone 1	16,39	2,95	20,81		3,45	56,40
	Zone 2	10,09	0,95	21,22	1,26	2,88	63,60
	Zone 3	18,70	1,95	7,11		7,09	65,14
b)	% at.	Ba	Ca	Ti	Cu	Zr	O
AF	y/Cu = 0,080/0,5%	17,00	3,00	18,40	0,10	1,60	60,00
Figure 101 c)	Zone 1	15,23	2,57	19,96		4,18	58,06
	Zone 2	7,74	0,69	18,51	1,06	2,90	69,09
	Zone 3	11,77	0,70	16,38	1,07	0,00	70,08
Figure 101 d)	Zone 1	17,83	3,12	23,09		2,11	53,86
	Zone 2	15,83	0,86	18,10	1,98	6,27	56,97
	Zone 3	15,23	3,39	12,66	0,48	0,00	68,24

Il est possible d'observer sur la *Figure 101, a)* la présence de trois zones représentées par des carrés colorés. La zone 1 (orange) présente les mêmes éléments que le BCTZ dans les proportions sensiblement identiques à la composition synthétisée, sans cuivre. La zone 2 (vert) représente des grains noirs riches en calcium (10,06 % at. contre 3,00 % at.). Quant à la troisième zone (bleue), représentée en gris clair, elle est plus riche en zirconium (8,28 % at. contre 1,60 % at.) et plus pauvre en calcium et titane (0,59 % at. et 4,66 % at. contre 3,00 % at. et 18,30 % at. respectivement).

Sur la *Figure 101, b)* la zone 2 (bleue) confirme la présence de cuivre dans les céramiques synthétisées. Dans les autres zones, le cuivre n'est pas détectable avec la sonde utilisée. La zone 1 correspond de nouveau à la composition théorique du BCTZ sans cuivre et la zone 3 est plus pauvre en titane, mais plus riche en zirconium.

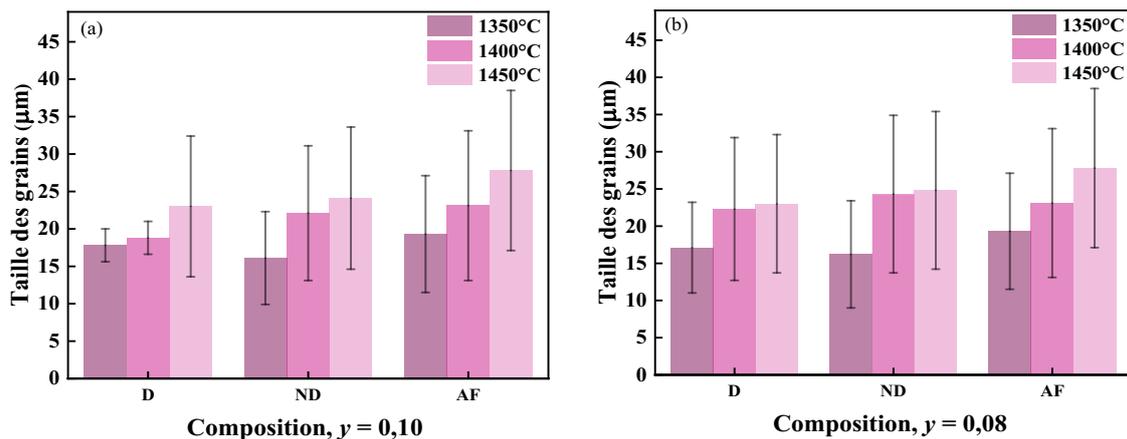
Sur les *Figure 101, c)* et *d)*, les zones 1, correspondant aux grains les plus gros, ne contiennent pas de cuivre et ont une composition proche de la composition théorique du BCTZ non dopé. En revanche, les zones 2 et 3 contiennent environ 1 % at. de cuivre. Les zones 2, correspondant à des grains légèrement plus foncés, de taille intermédiaire, ont des compositions variables d'une analyse à l'autre, surtout en ce qui concerne le baryum et le zirconium. Les

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

zones 3, correspondant aux grains les plus petits ont aussi des compositions variables, mais ont en commun l'absence de zirconium.

En conclusion, l'analyse EDX a permis de mettre en évidence, quel que soit le mode d'ajout du cuivre, que celui-ci ne diffuse pas de manière homogène au sein des grains de la céramique. Dans les céramiques de BCTZ dopés, des gros grains semblent ainsi de composition très proche du BCTZ non dopé et ne contiennent pas de cuivre. Dans les autres grains, le cuivre n'est pas détecté partout et les compositions variables ne permettent pas de conclure sur le nombre et la nature chimique des phases présentes. Dans les céramiques obtenues avec l'oxyde de cuivre en tant qu'aide au frittage, certains grains, de petites tailles, ne contiennent pas de zirconium, mais les autres éléments ont des teneurs variables. Pour les autres types de grains, il est difficile de conclure, car les compositions varient sans tendance claire.

La taille des grains, présentée dans la *Figure 102*, est mesurée pour les trois cas de figure : céramiques dopées, céramiques non dopées et céramiques avec aide au frittage.

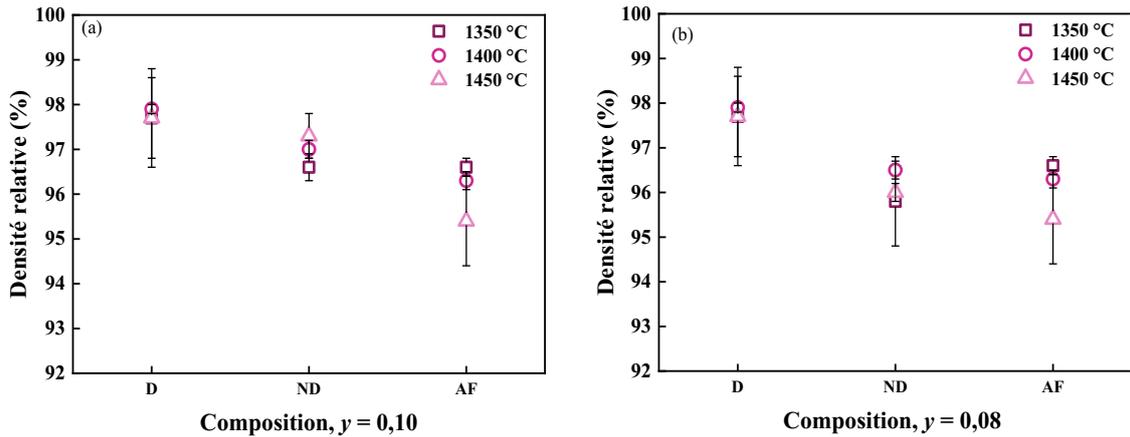


**Figure 102:** Taille des grains des céramiques (a)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

De façon systématique, augmenter la température de frittage favorise très légèrement la croissance granulaire. Aux incertitudes prêt, l'ajout de cuivre a peu ou pas d'influence. Les tailles de grains sont comprises entre 15  $\mu\text{m}$  et 30  $\mu\text{m}$  en fonction de la température de frittage.

Les densités des céramiques sont présentées dans la *Figure 103*.

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

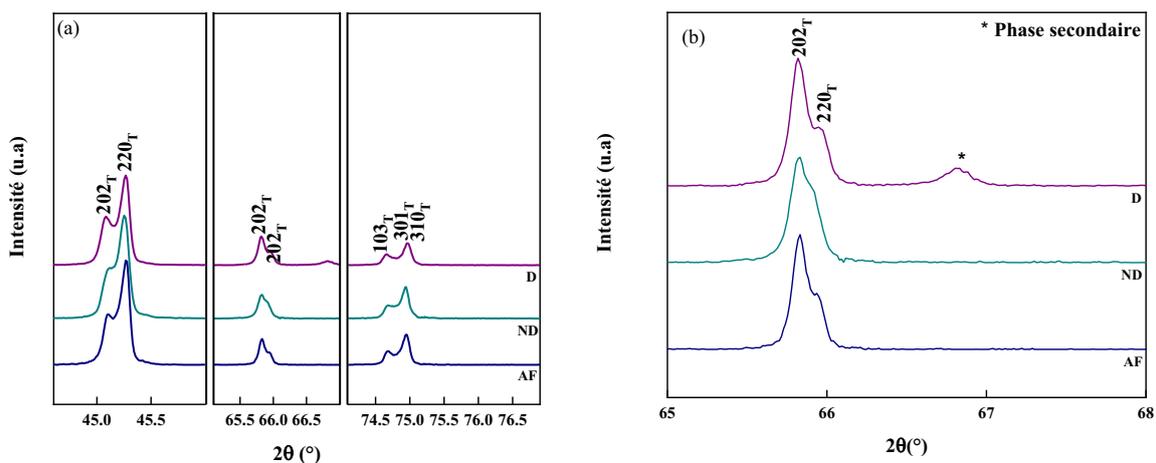


**Figure 103** : Densité relative des céramiques (a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D) non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

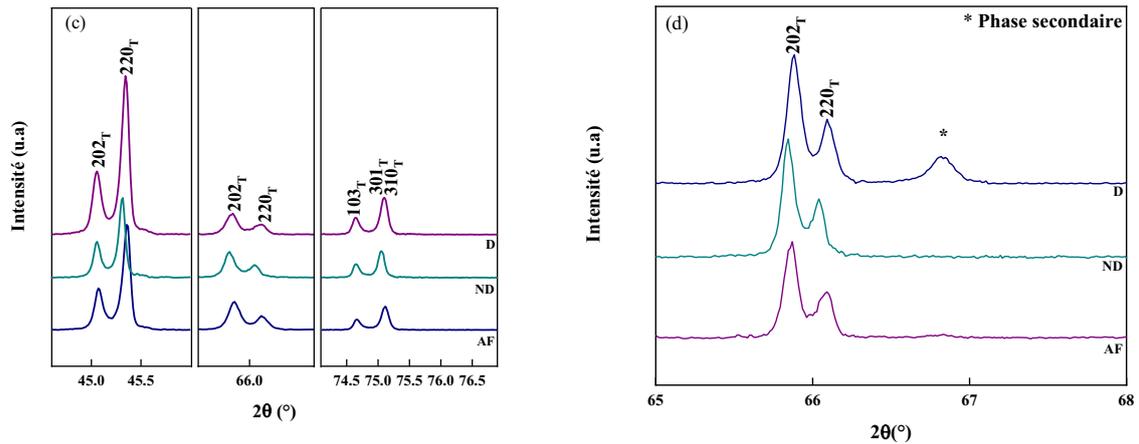
Pour chaque procédé de synthèse, les céramiques sont denses avec une densité comprise entre 95 % et 98 %. D'une température de frittage à une autre, il n'y a pas de variation significative de la densité pour une composition donnée, sauf en ce qui concerne l'aide au frittage : la densité obtenue à 1450 °C semble un peu inférieure à celle mesurée pour les températures plus basses. Par ailleurs, même si les différences sont faibles, il semble que les densités soient légèrement plus élevées pour les céramiques dopées.

### 2.1.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X.

La Figure 104 présente les zooms des diffractogrammes des céramiques avec et sans cuivre pour les deux taux de zirconium étudiés. Les diffractogrammes complets sont présentés en Annexe 18.



## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

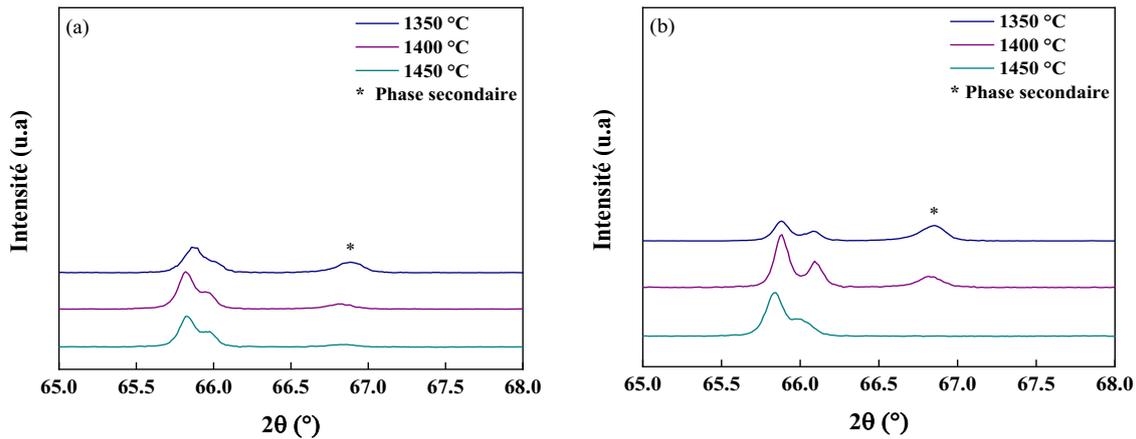


**Figure 104 :** Diffractogrammes obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C (a)  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O_3$  et (c)  $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.92}Zr_{0.08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF). Les diffractogrammes (b) et (d) correspondent à des zooms des diffractogrammes (a) et (c) respectivement sur la plage angulaire 65° à 68°.

Pour les trois types de céramiques (dopées, non dopées et avec aide au frittage), les diffractogrammes montrent la même structure pérovskite. L'utilisation du cuivre comme dopant entraîne l'apparition d'une phase secondaire observée sur les *Figure 104, b)* et *Figure 104, d)* à environ 67°. Il n'a pas été possible d'identifier cette phase secondaire. Il a cependant pu être vérifié qu'il ne s'agit pas de cuivre métallique ni d'oxyde de cuivre ni de restes de précurseurs utilisés lors de la synthèse. Cette phase secondaire n'est pas observée dans les diffractogrammes lorsque le cuivre est utilisé comme aide au frittage et lorsque les céramiques ne sont pas dopées.

Pour les céramiques avec un taux de zirconium plus faible égal à 0,08 (*Figure 104, c)* et *d)*), les diffractogrammes présentent des doublets quadratiques avec deux pics bien distincts à 45°, 66° et 75°, alors que les pics sont plus proches pour un taux de zirconium égal à 0,10. Comme décrit dans le chapitre trois, lorsque le taux de zirconium est plus faible, la quadraticité augmente. Ce phénomène est également observable avec l'ajout de cuivre comme dopant ou comme aide au frittage.

La *Figure 105* présente un focus sur la plage angulaire 66° à 68° des céramiques dopées au cuivre (D) pour les trois températures de frittage.



**Figure 105** : Diffractogrammes zoomés sur la plage angulaire 65°- 68° des céramiques dopées au cuivre a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées aux trois températures.

Le pic très large et un peu intense entre 66,5° et 68,0° est clairement visible pour les températures de frittage de 1350 °C et 1400 °C et n'est pas présent pour les céramiques frittées à 1450 °C. La spécificité des céramiques frittées à 1450 °C est retrouvée ici. En effet, pour celles-ci, les caractérisations MEB ont montré l'absence d'une phase secondaire, comme le confirme la diffraction des rayons X.

### 2.1.3. Conclusions

L'ajout de cuivre avant la calcination (dopant) ou après calcination (aide au frittage) peut conduire dans certains cas à l'apparition d'une phase secondaire probablement liquide à température de frittage, localisée aux joints de grains en plus ou moins grande quantité. Ces quantités de phase secondaire dépendent d'abord de la température de frittage. Cette phase secondaire est très peu visible en microstructure ou en DRX pour les céramiques frittées à 1450 °C. Elle est plus visible (microstructures et DRX) lorsque le cuivre est ajouté avant l'étape de calcination pour les céramiques frittées à 1350 °C et 1400 °C. Lorsque le cuivre est ajouté après calcination, cette phase secondaire n'est pas visible en DRX. Elle semble être légèrement présente par observation MEB pour la seule céramique frittée à 1400 °C (Figure 100, b image de droite). Pour les conditions de frittage testées, l'ajout de cuivre ne conduit pas à une amélioration de la densité, qui reste très élevée ( $d_{rel} > 95\%$ ), ni à une augmentation de la taille des grains d'une façon significative.

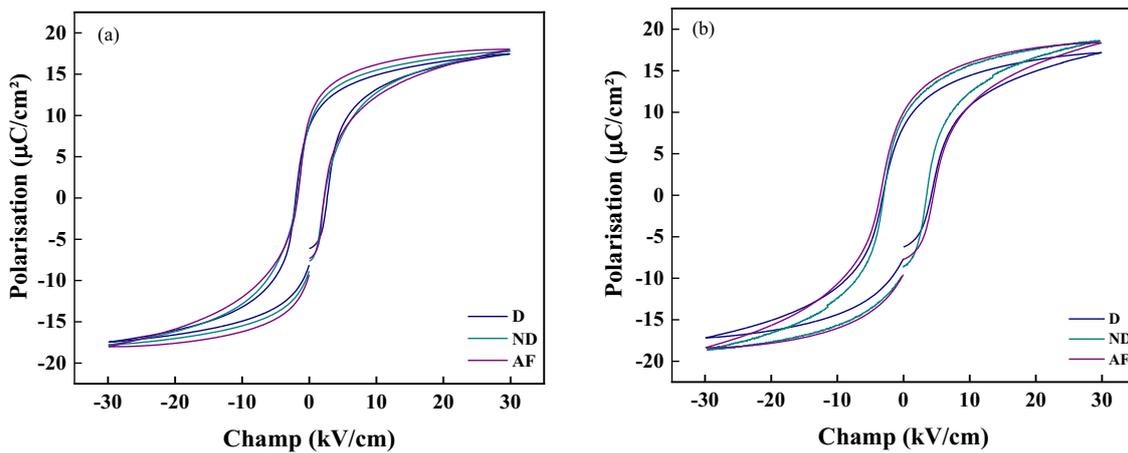
## 2.2. Influence de l'ajout du cuivre sur les propriétés électriques

### 2.2.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

Les propriétés ferroélectriques sont mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  non dopées, dopées et avec aide au frittage, frittées à trois températures.

Les cycles d'hystérésis des céramiques frittées à 1400 °C mesurés à 30 kV/cm sont présentés sur la *Figure 106*.

Les cycles obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C étant très proches de ceux obtenus sur les céramiques frittées à 1400 °C, ils ne sont pas présentés ici, mais sont disponibles dans l'*Annexe 19*.

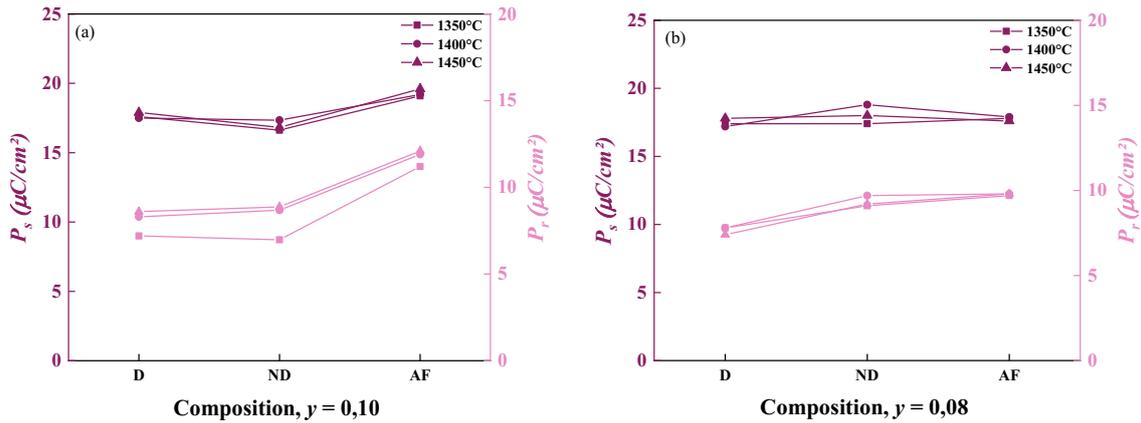


**Figure 106** : Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm pour les céramiques (a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

Les cycles sont sensiblement les mêmes pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  non dopées, dopées ou avec aide au frittage. L'ajout de cuivre comme dopant ou aide au frittage ne semble pas avoir d'influence majeure sur les propriétés ferroélectriques. Il semble que les céramiques avec un taux de zirconium plus faible soient légèrement plus dures.

La *Figure 107* montre l'évolution des polarisations saturante et rémanente pour les deux taux de zirconium étudiés, le taux de calcium étant fixé à 0,15.

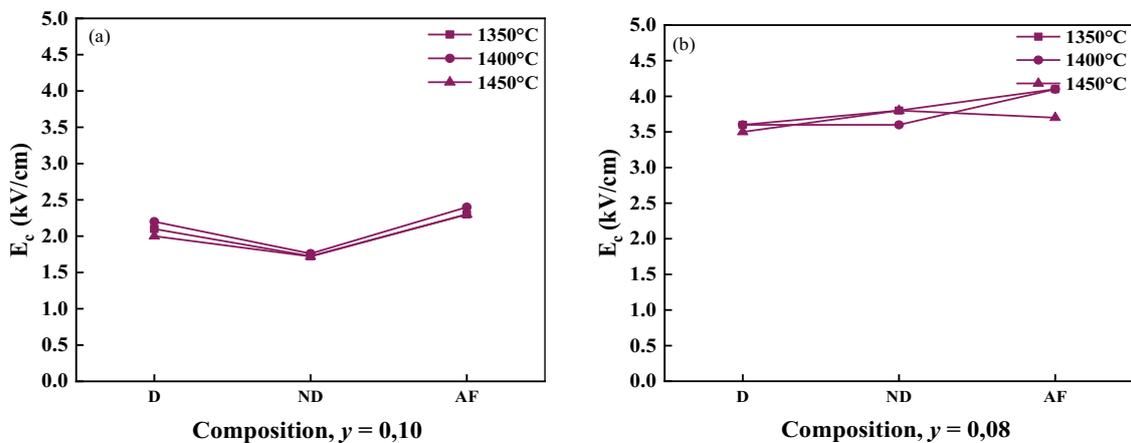
## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 107 :** Évolution des valeurs des polarisations rémanente et saturante mesurées sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

La Figure 107 montre tout de même que les polarisations saturante et rémanente varient légèrement avec l'ajout du cuivre. Pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  les polarisations rémanente et saturante sont quasiment les mêmes avec et sans dopage. En revanche, une faible augmentation de ces deux paramètres est observée quand le cuivre est ajouté en tant qu'aide au frittage. Par exemple,  $P_r$  passe de 8,7  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour la céramique non dopée à 11,9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour la céramique avec aide au frittage, pour une température de 1400 °C. Concernant les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$ , l'ajout de cuivre n'a pas d'impact visible sur la polarisation à saturation. La polarisation rémanente semble, en revanche plus faible dans les céramiques dopées de cette composition (7,8  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  pour 1400 °C), par rapport aux non dopées et avec aide au frittage ( $\sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ).

En complément des polarisations, l'évolution du champ coercitif est également étudiée et présentée dans la Figure 108.

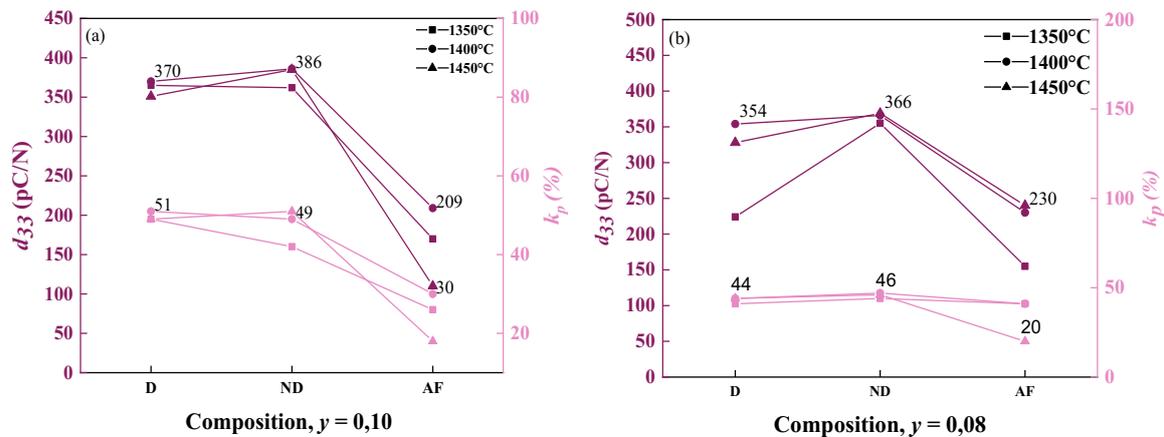


**Figure 108 :** Évolution des valeurs du champ coercitif mesurées sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

Comme pour les polarisations, le champ coercitif ne varie pas beaucoup avec l'ajout de cuivre. Pour la composition avec  $y = 0,10$ , il est légèrement plus élevé après ajout de cuivre (D et AF) que dans le non dopé. Pour la composition avec  $y = 0,08$ , il n'y a pas de tendance claire. Il ne varie pas non plus de manière significative d'une température de frittage à l'autre. Seul le taux de zirconium est important, le champ coercitif augmentant nettement lorsque le taux de zirconium diminue.

La Figure 109 présente les valeurs de coefficient piézoélectrique et de facteur de couplage.

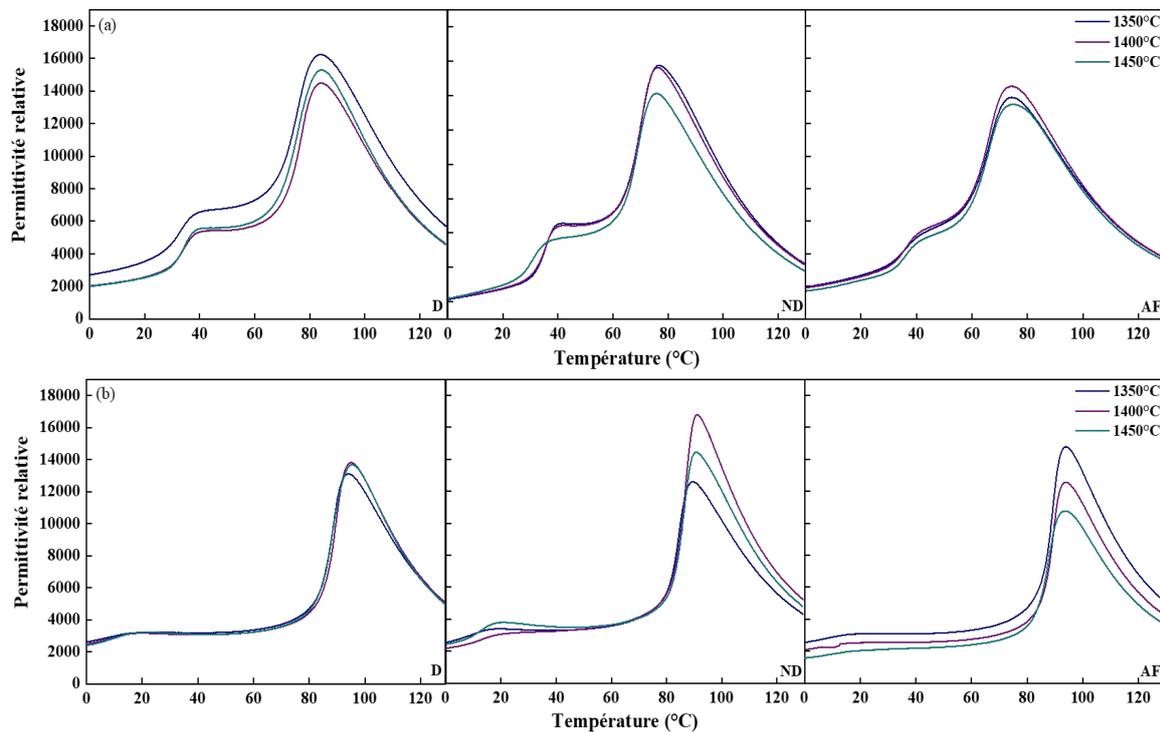


**Figure 109** : Coefficients piézoélectriques et facteurs de couplage mesurés sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

L'ajout de cuivre ne permet pas d'améliorer les propriétés piézoélectriques. Pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$ , les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  suivent la même tendance. Lorsque le cuivre est utilisé comme dopant, les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  sont du même ordre de grandeur que lorsqu'il n'y a pas de cuivre, quelle que soit la température de frittage (sauf pour  $y = 0,08$  à 1350 °C, où le  $d_{33}$  de la céramique dopée est nettement plus faible). Néanmoins, quand le cuivre est utilisé comme aide au frittage, les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  chutent drastiquement. Pour 1400 °C par exemple, elles passent respectivement de 386 pC/N et 49 % à 209 pC/N et 30 %, pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et respectivement de 366 pC/N et 46 % à 230 pC/N et 20 % pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$ .

### 2.2.2. Étude des propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à trois températures (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C) ont été étudiées. La *Figure 110* présente uniquement la permittivité relative en fonction de la température pour les deux compositions étudiées. Les pertes diélectriques sont présentées en *Annexe 20*. La colonne de gauche correspond toujours aux céramiques dopées au cuivre, celles du milieu aux céramiques non dopées et la colonne de droite présente les céramiques avec aide au frittage.

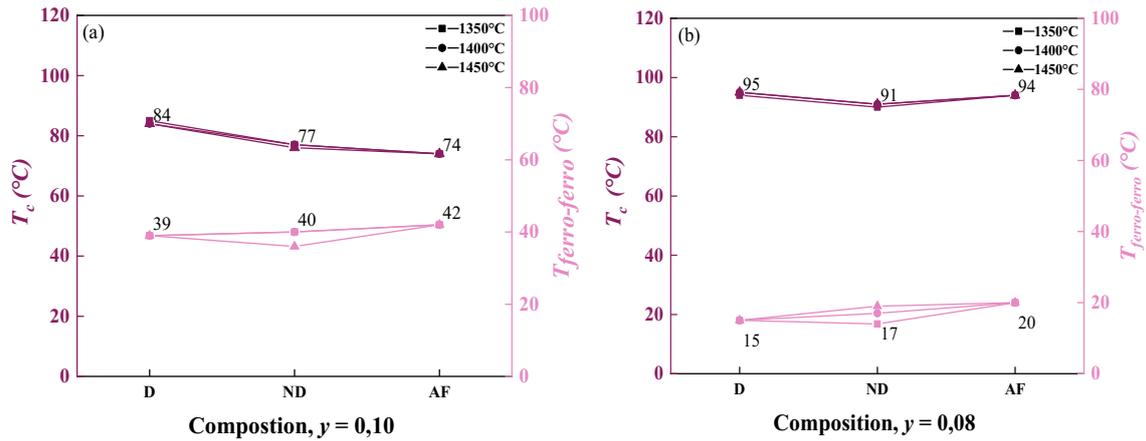


**Figure 110 :** Évolution de la permittivité relative mesurée à 1 kHz sur les céramiques (a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées, non dopées et avec aide au frittage.

Les pics correspondant aux transitions ferroélectrique-ferroélectrique et ferroélectrique-paraélectrique sont retrouvées ici. L'ajout de cuivre n'a pas d'impact significatif sur les propriétés diélectriques, du moins sur la permittivité relative.

La *Figure 111* présente l'évolution des températures des transitions pour les deux compositions étudiées.

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 111** : Évolution des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et Curie pour les céramiques frittées aux trois températures (a)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

La température de frittage n'a aucun effet sur les températures de transitions pour toutes les compositions étudiées. En ce qui concerne l'effet du cuivre, la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique ne varie pas de manière significative lorsque le cuivre est ajouté. En effet, les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  ont une température de transition ferroélectrique-ferroélectrique égale à environ 40 °C et 20 °C respectivement, qu'il y ait du cuivre ou non. L'effet du taux de zirconium est donc nettement plus important que celui de l'ajout de cuivre. Pour la température de Curie également, le cuivre a très peu d'effet. Lorsque  $y = 0,08$ , l'ajout de cuivre comme dopant ou aide au frittage ne change pas significativement cette température, qui reste proche de 90 °C. Lorsque  $y = 0,10$ , le cuivre en tant qu'aide au frittage semble diminuer très légèrement la température de Curie (de 77 °C à 74 °C), alors qu'en tant que dopant, il mène à une faible augmentation de  $T_c$  (de 77 °C à 84 °C). Quoi qu'il en soit, l'effet du taux de zirconium est bien plus important que celui de l'ajout de cuivre.

### 2.2.3. Conclusions

Pour les conditions testées, les céramiques non dopées, dopées ou avec aide au frittage sont denses avec des microstructures relativement similaires. Les conditions de frittage sans dopant sont largement suffisantes pour atteindre la densification complète. Avec les mêmes conditions de frittage et l'ajout de cuivre, la taille de grain des BCTZ n'est pas affectée et les densités sont les mêmes. Une phase secondaire en faible quantité est visible, surtout dans les céramiques où le cuivre est utilisé comme dopant. L'analyse EDX a mis en évidence que quel que soit le mode d'ajout du cuivre, celui-ci ne diffuse pas de manière homogène au sein des grains de la céramique.

## *Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ*

L'ajout de cuivre comme aide au frittage ou dopant n'a pas permis d'améliorer les propriétés piézoélectriques et diélectriques. L'utilisation du cuivre comme aide au frittage a d'ailleurs fait drastiquement chuter le coefficient piézoélectrique, qui est passé de 386 pC/N et 366 pC/N sans cuivre à 209 pC/N et 230 pC/N avec l'aide au frittage pour  $y = 0,10$  et  $y = 0,08$  respectivement. Le  $k_p$  chute aussi systématiquement lorsque le cuivre est ajouté en tant qu'aide au frittage.

Concernant les propriétés ferroélectriques, les cycles d'hystérésis ne changent pas avec l'ajout de cuivre. Les polarisations rémanente et saturante sont très peu impactées par la présence de cuivre. Cependant, l'utilisation du cuivre comme aide au frittage semble mener à une très légère augmentation de la polarisation rémanente. En ce qui concerne les caractérisations diélectriques, les températures des deux transitions de phases en présence de cuivre sont quasiment similaires à celles des céramiques non dopées.

### 3. Influence de l'ajout du cuivre sur les céramiques avec un taux de calcium fixé à 0,17

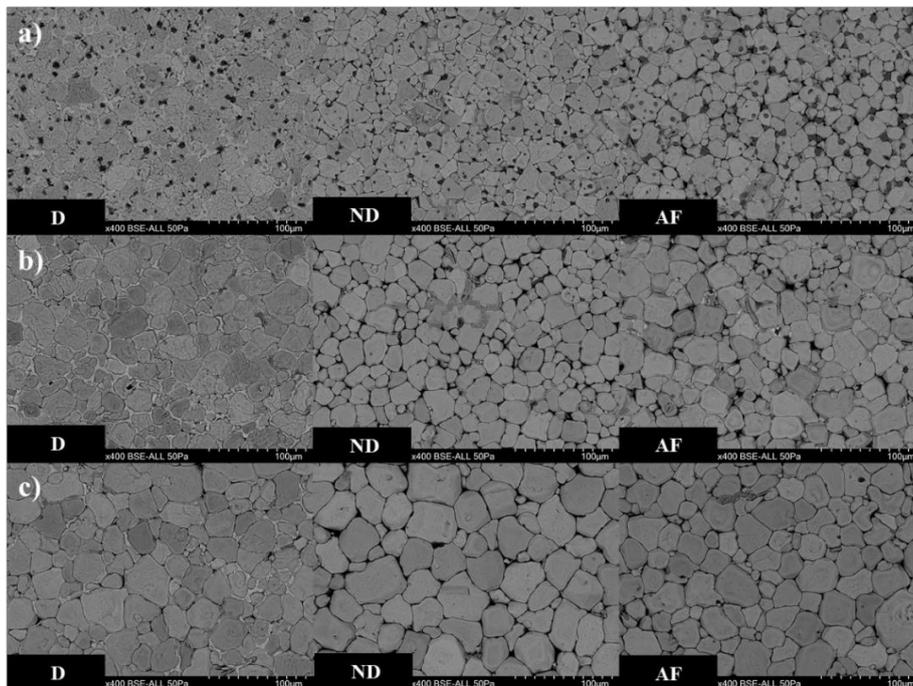
---

#### 3.1. Influence de l'ajout du cuivre sur les caractéristiques structurales et microstructurales

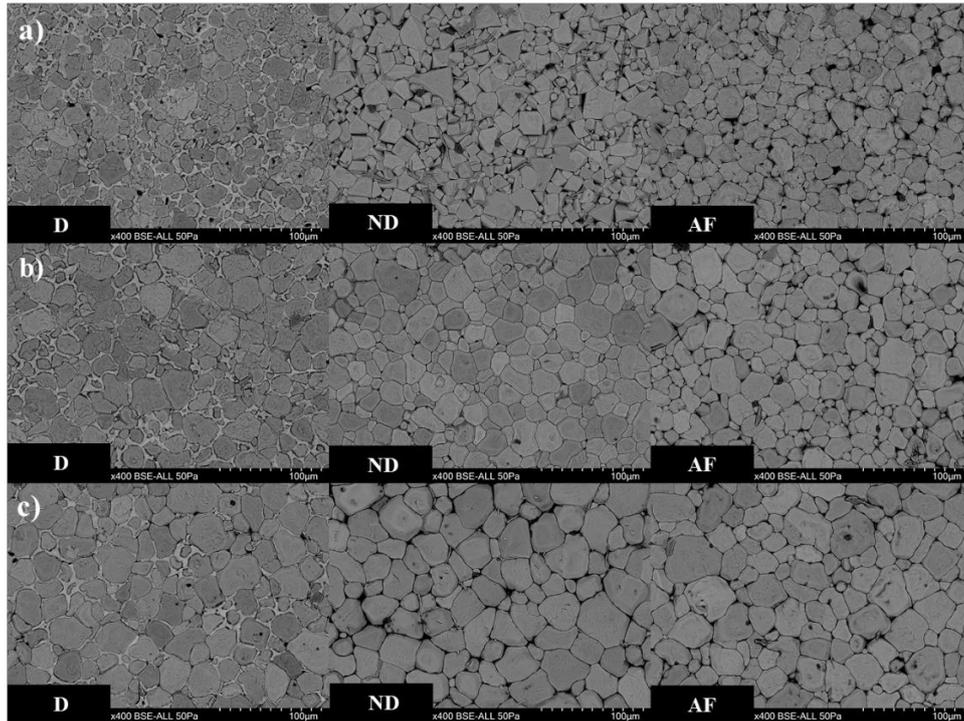
##### 3.1.1. Étude de la microstructure par microscopie électronique à balayage

Les microstructures des céramiques frittées aux trois températures de frittage (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C) sont étudiées par microscopie électronique à balayage pour les deux taux de zirconium testés. Les *Figure 112* et *Figure 113* présentent ces microstructures.

Comme pour la partie 2.1, la colonne de gauche présente les microstructures des céramiques dopées au cuivre, la colonne du milieu présente les céramiques non dopées et celle de droite les céramiques avec aide au frittage. Les différentes lignes représentées par les lettres a, b et c correspondent aux températures de frittage.



**Figure 112** : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  avec cuivre frittées aux trois températures. a) 1350°C, b) 1400 °C et c) 1450 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

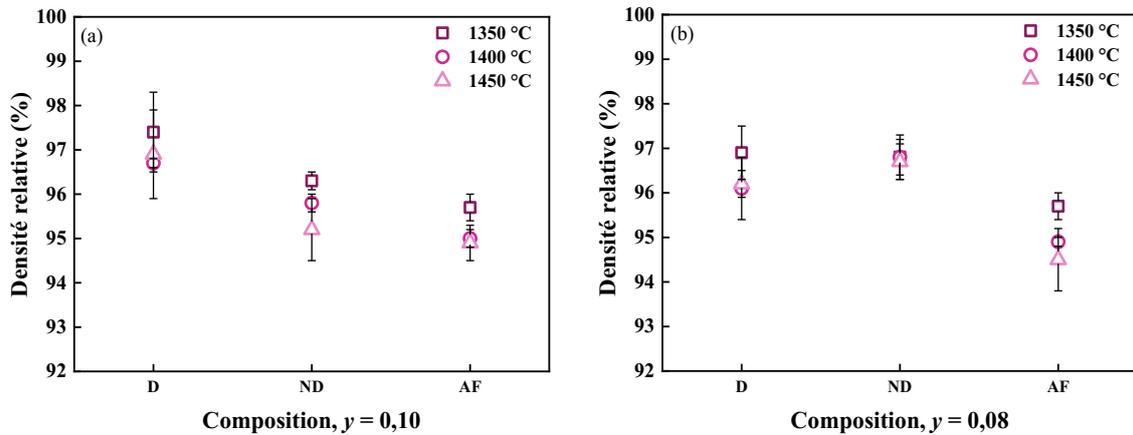


**Figure 113** : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  avec cuivre frittées aux trois températures a) 1350°C, b) 1400 °C et c) 1450 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

En termes de microstructure, la même tendance que précédemment est observée c'est-à-dire la présence d'une phase secondaire liquide lorsque le cuivre est ajouté avant la calcination (colonne de gauche). En revanche, la quantité de phase secondaire semble être plus ou moins la même quelle que soit la température de frittage. La présence de cette phase liquide n'est pas observée pour les céramiques avec aide au frittage (colonne de droite), et ce, quelle que soit la température de frittage. Contrairement aux céramiques de la partie 2 de ce chapitre (avec un taux de calcium  $x = 0,15$ ), la phase secondaire, probablement issue d'une phase liquide à haute température, est toujours visible dans les céramiques dopées frittées à 1450 °C, quand  $x = 0,17$ .

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

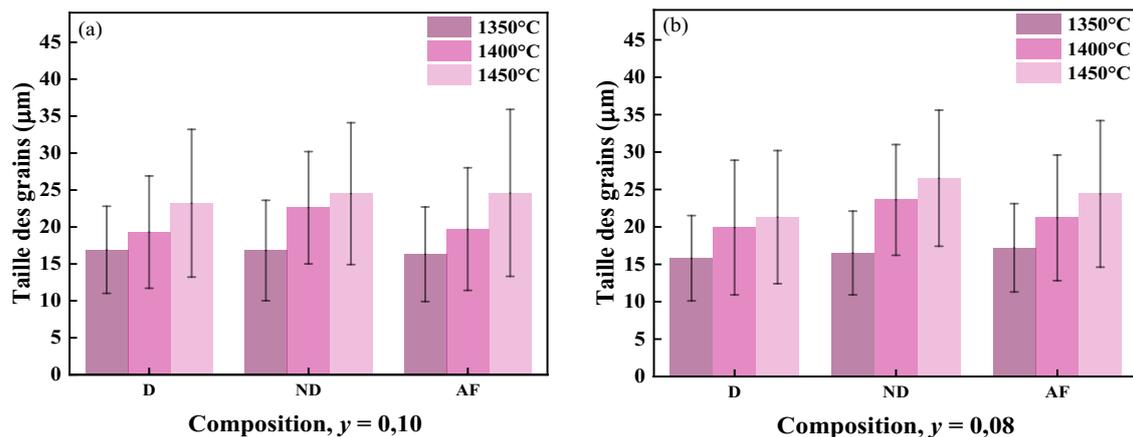
La Figure 114 présente les valeurs de densités mesurées sur les différentes céramiques.



**Figure 114** : Densité relative des céramiques (a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

Dans l'ensemble, les céramiques ont une densité comprise entre 95 % et 98 %. Pour les céramiques de composition  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  dopées au cuivre, la densité est légèrement supérieure ( $96 \% < d_{rel} < 98\%$ ) par rapport aux céramiques non dopées et avec aide au frittage ( $95 \% < d_{rel} < 97 \%$ ). Pour les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$ , ce sont les céramiques avec aide au frittage qui se démarquent légèrement, avec des densités un peu plus faibles. Cependant, ces différences ne semblent pas significatives.

La taille des grains de ces céramiques est également étudiée et présentée en fonction des différents taux de zirconium et de cuivre sous forme de diagramme en barres (Figure 115).



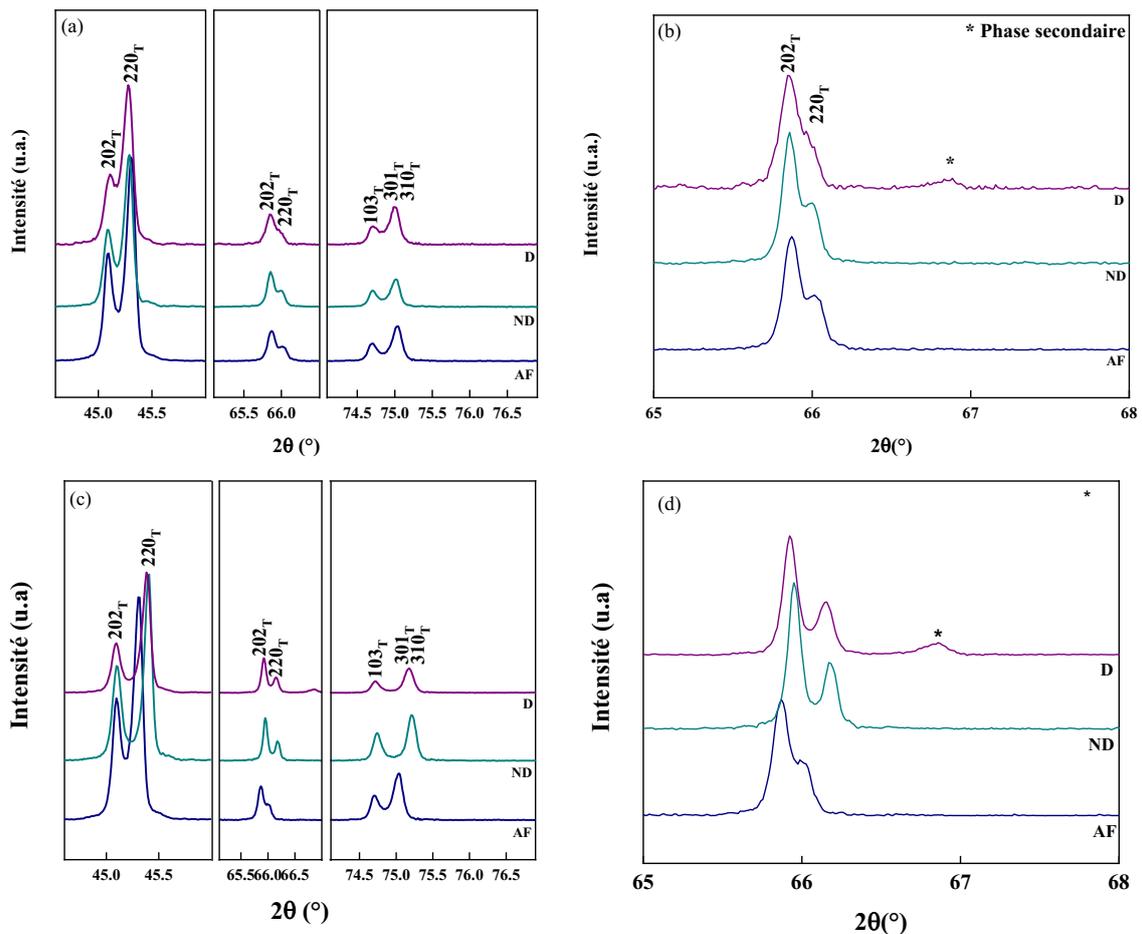
**Figure 115** : Taille de grains des céramiques (a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

La taille des grains est comprise entre 15 µm et 30 µm et elle ne varie pas de manière significative avec l'ajout de cuivre. Il est possible d'observer une évolution normale de la taille des grains en fonction de l'augmentation de la température de frittage. Les grains grossissent

légèrement lorsque la température augmente. Par exemple, pour le dopage, les grains grossissent de 18  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  pour les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

### 3.1.2. Étude de la structure cristalline par diffraction des rayons X

L'état cristallin des céramiques est apprécié par diffraction des rayons X et les focus des diffractogrammes obtenus sont présentés sur la *Figure 116*. Les diffractogrammes complets sont présentés en *Annexe 21*.



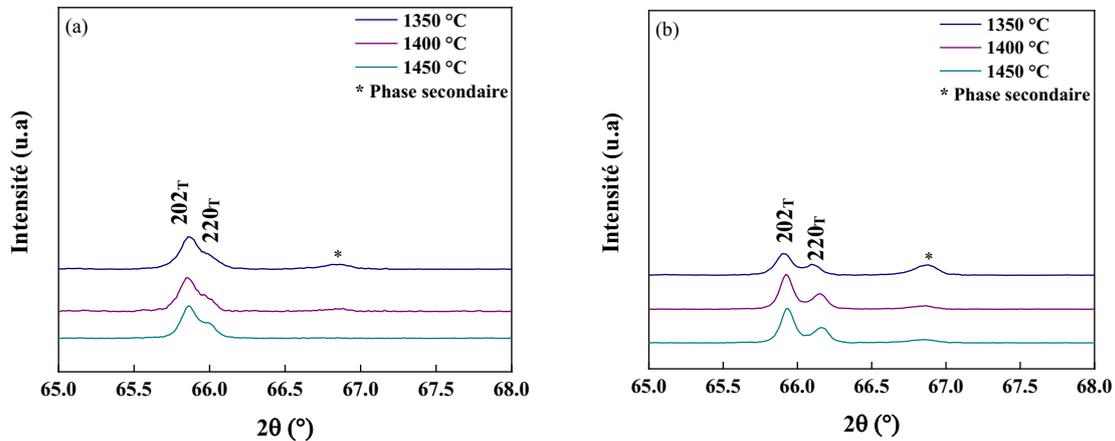
**Figure 116** : Diffractogrammes obtenus sur les céramiques (a)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (c)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF). Les diffractogrammes (b) et (d) correspondent à des zooms des diffractogrammes (a) et (c) respectivement sur la plage angulaire 65° à 68°.

Les diffractogrammes pour les trois types de céramiques (dopées, non dopées et avec aide au frittage) montrent la même structure pérovskite. Comme observé auparavant, aucune différence significative dans les pics caractéristiques de la phase pérovskite n'est visible. En revanche l'ajout de cuivre comme dopant dans le BCTZ entraîne l'apparition d'une phase

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

secondaire observée sur les *Figure 116, b)* et *Figure 116, d)*. Il n'a pas été possible d'identifier cette phase secondaire.

La *Figure 117* présente un focus sur la plage angulaire 65 à 68° des céramiques dopées au cuivre pour les trois températures de frittage.



**Figure 117 :** Diffractogrammes zoomés sur la plage angulaire 65°- 68° des céramiques dopées au cuivre a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées aux trois températures de frittage.

Le pic large et peu intense entre 65° et 68° est bien visible pour la température de frittage de 1350 °C. Il devient très peu intense pour 1400 °C et n'est pas quasiment plus visible pour la céramique frittée à 1450 °C (sa présence peut être devinée sur la *Figure 117, b)* pour 1450 °C). Dans cette partie, pour un taux de calcium  $x = 0,17$ , la phase secondaire est toujours visible au MEB dans les céramiques dopées frittées à 1450 °C. Il semble que la quantité de cette phase soit trop faible et/ou que cette phase soit trop mal cristallisée pour être détectée par DRX à 1450 °C.

### 3.1.3. Conclusions

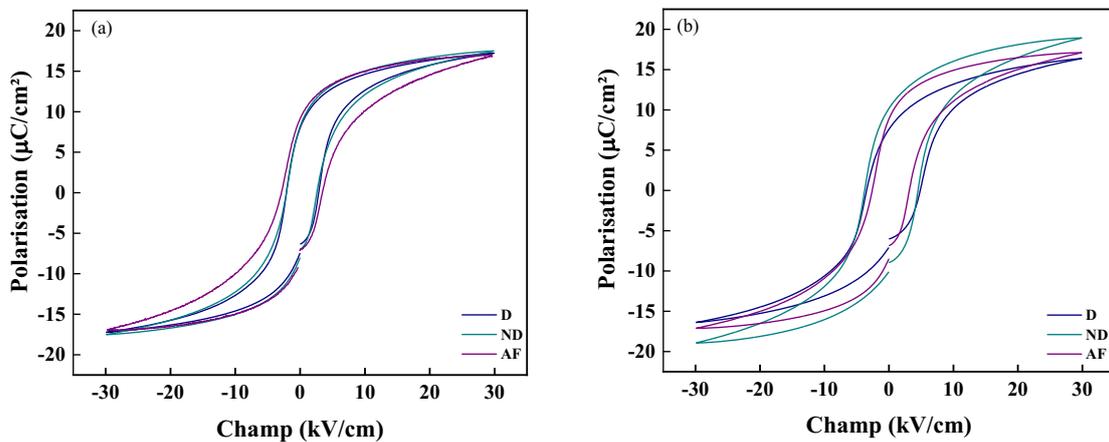
Pour ces céramiques, les mêmes conclusions que celles de la partie 2.1 peuvent être faites. L'ajout de cuivre avant la calcination (dopage) ou après calcination (aide au frittage) conduit dans certains cas à l'apparition d'une phase secondaire qui dépend fortement de la température de frittage. Cette phase secondaire est très peu visible en microstructure ou en DRX pour les céramiques frittées à 1450 °C et seulement détectée lorsque le cuivre est ajouté avant l'étape de calcination, donc en tant que dopant, pour les céramiques frittées à 1350 °C et 1400 °C. Pour les conditions de frittage testées, l'ajout de cuivre ne conduit pas à une amélioration de la densité, qui reste très élevée ( $d_{rel} > 95\%$ ) ni à une augmentation de la taille des grains de façon significative.

### 3.2. Influence de l'ajout du cuivre sur les propriétés électriques

#### 3.2.1. Étude des propriétés ferroélectriques et piézoélectriques

Les mesures ferroélectriques et piézoélectriques sont réalisées sur les différentes céramiques étudiées dans cette partie 3. Les cycles d'hystérésis mesurés à 1 kHz sont présentés sur la *Figure 118* pour les céramiques frittées à 1400 °C non dopées, dopées et avec aide au frittage.

Les cycles obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C sont présentés dans l'*Annexe 22*.

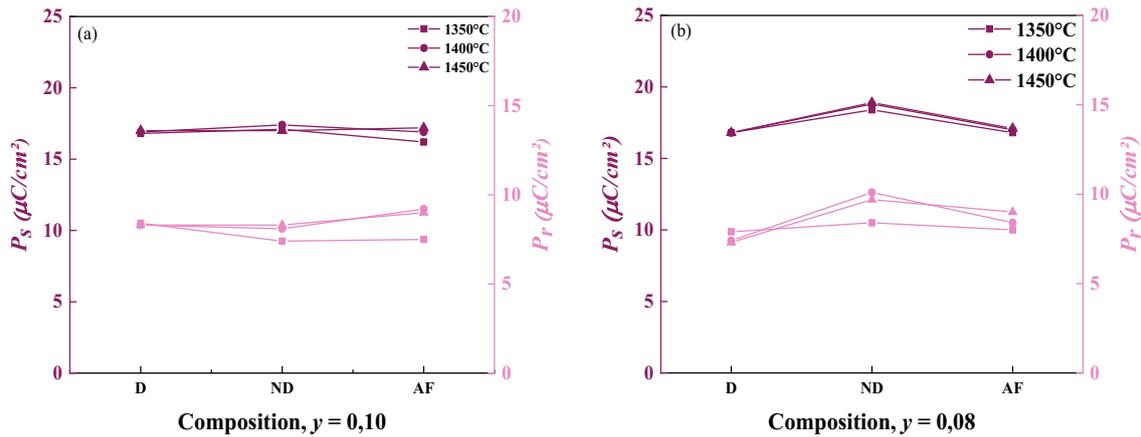


**Figure 118** : Cycles d'hystérésis mesurés à 30 kV/cm pour les céramiques frittées aux trois températures (a)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

Les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  présentent des cycles d'hystérésis sensiblement identiques lorsque le cuivre est ajouté. Pour  $y = 0,10$ , quand le cuivre est ajouté en tant qu'aide au frittage, le cycle semble être légèrement plus large. Les cycles d'hystérésis obtenus pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  varient davantage. Il semblerait que la polarisation à saturation soit diminuée lorsque les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  contiennent du cuivre.

Les polarisations saturante et rémanente sont représentées dans la *Figure 119*.

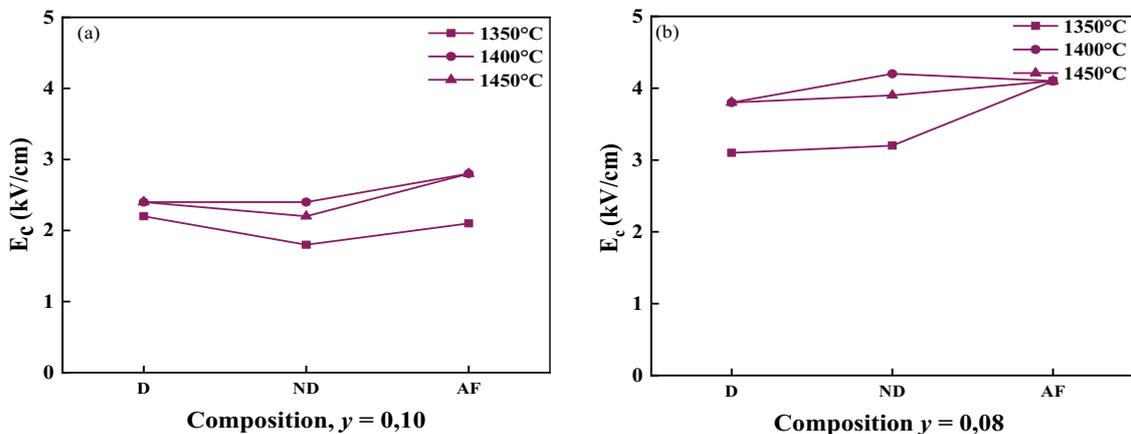
## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 119 :** Évolution des valeurs des polarisations rémanente et saturante mesurées sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

Les observations précédentes sont confirmées avec cette figure. Les polarisations pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  ne présentent pas de variation significative. Néanmoins, pour les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$ , les polarisations semblent diminuer un peu avec l'ajout de cuivre, que ce soit en tant que dopant ou aide au frittage. Les polarisations saturante et rémanente ne sont pas sensibles non plus à la température de frittage.

L'évolution du champ coercitif en fonction de l'ajout du cuivre est présentée sur la Figure 120.



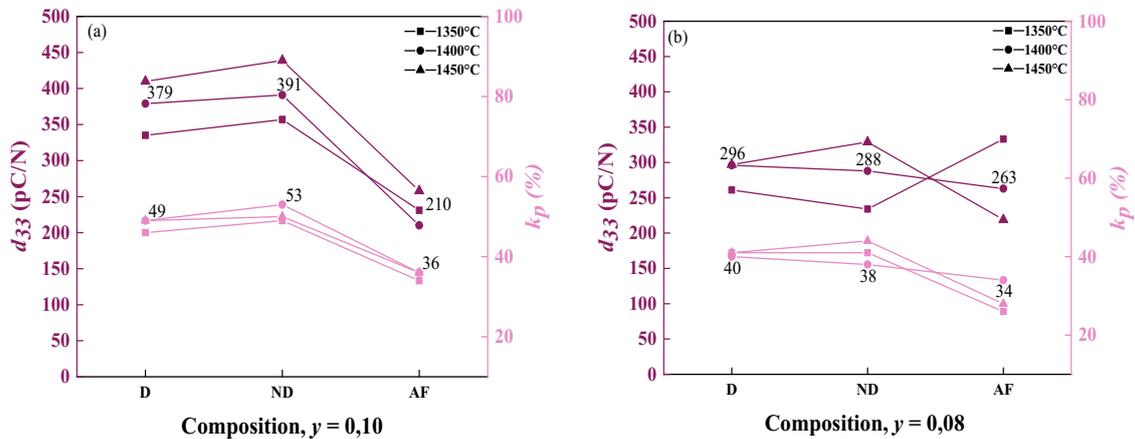
**Figure 120 :** Évolution des valeurs du champ coercitif mesurées sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et (b)  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

L'ajout de cuivre comme dopant ou comme aide au frittage dans la céramique de composition  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  ne permet pas d'observer de variation significative du champ coercitif. Pour les céramiques avec  $y = 0,08$  frittées à 1400 °C, le champ coercitif est compris entre 3,8  $\text{kV}/\text{cm}$  et 4,1  $\text{kV}/\text{cm}$ . Pour les céramiques avec  $y = 0,10$ , il est compris entre

## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ

1,7 kV/cm et 2,4 kV/cm. Ces variations sont faibles comparées à celles observées en modifiant le taux de zirconium.

La Figure 121 présente les valeurs de coefficient piézoélectrique et de facteur de couplage de différentes céramiques étudiées.



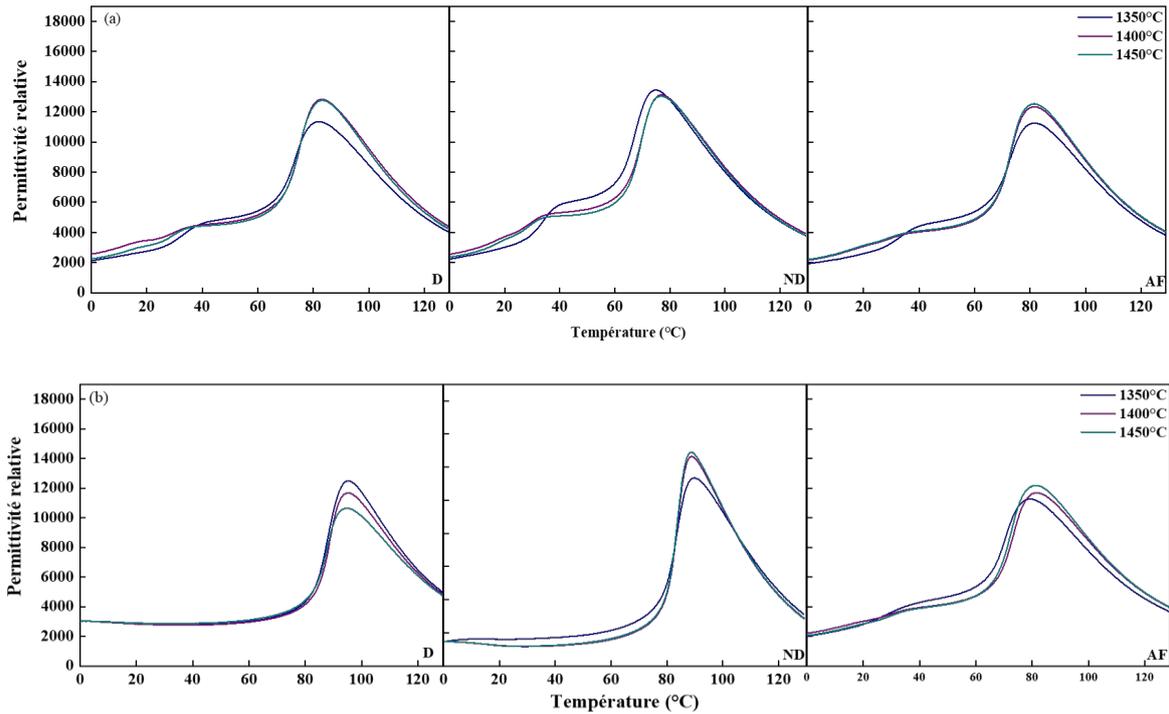
**Figure 121** : Coefficients piézoélectriques et facteurs de couplage mesurés sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

L'ajout de cuivre à ces compositions ne permet pas non plus d'améliorer les propriétés piézoélectriques. Pour les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$ , le  $d_{33}$  et le  $k_p$  suivent la même tendance. Lorsque le cuivre est utilisé comme dopant, les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  sont du même ordre de grandeur que lorsqu'il n'y a pas de cuivre. Cependant, quand le cuivre est utilisé comme aide au frittage, les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  chutent drastiquement, elles passent respectivement de 391 pC/N et 53 % à 210 pC/N et 36 % pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C. Pour les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$ , lorsque le cuivre est utilisé comme aide au frittage, cette variation n'est pas aussi marquée, les valeurs de  $d_{33}$  et de  $k_p$  passent de 288 pC/N et 38 % à 263 pC/N et 34 % pour les céramiques frittées à 1400 °C. Néanmoins une valeur intéressante de  $d_{33}$  (410 pC/N) est obtenue à 1450 °C.

### 3.2.2. Étude des propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques sont mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à trois températures (1350 °C, 1400 °C et 1450 °C). Les courbes de la permittivité relative mesurée à 1 kHz sont présentées dans la Figure 122. Les pertes diélectriques sont en Annexe 23.

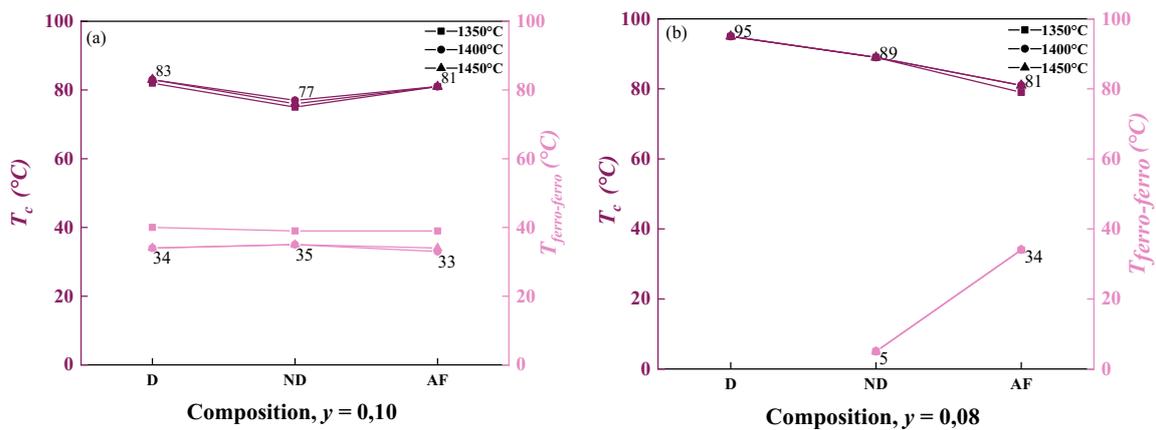
## Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ



**Figure 122** : Évolution de la permittivité relative mesurée à 1 kHz sur les céramiques frittées aux trois températures (a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  : dopées, non dopées et avec aide au frittage.

Les courbes de la permittivité relative présentent également deux transitions lorsque le cuivre est ajouté, même si la transition ferroélectrique-ferroélectrique n'est pas toujours bien visible pour la composition avec  $y = 0,08$ .

La Figure 123 représente l'évolution des températures de transitions pour les deux compositions étudiées.



**Figure 123** : Évolution des températures des transitions ferroélectrique-ferroélectrique et de Curie pour les céramiques (a)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et (b)  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  non dopées, dopées et avec aide au frittage.

## *Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ*

Sur la *Figure 123, b)*, lorsque les céramiques sont dopées au cuivre (D) la transition ferroélectrique-ferroélectrique n'est pas visible sur les courbes de la permittivité. Ceci explique l'absence de points pour cette composition.

Pour les taux les de zirconium  $y = 0,10$ , l'ajout de cuivre n'a pas d'effet clair sur la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique. En revanche, pour des taux de zirconium plus faibles,  $y = 0,08$ , l'ajout de cuivre est influent. La température de cette transition ferroélectrique-ferroélectrique augmente ainsi de  $5\text{ °C}$  à  $34\text{ °C}$  avec l'ajout de cuivre en tant qu'aide au frittage.

Lorsque le cuivre est ajouté comme dopant, pour les deux taux de zirconium, la température de Curie est augmentée. Pour  $y = 0,10$ , la température de Curie passe de  $77\text{ °C}$  à  $83\text{ °C}$ , et pour la seconde ( $y = 0,08$ ) elle passe de  $89\text{ °C}$  à  $95\text{ °C}$ . Lorsque le cuivre est utilisé comme aide au frittage, la température de Curie a des comportements opposés pour les deux compositions étudiées. Lorsque  $y = 0,10$ , l'utilisation de cuivre comme aide au frittage permet d'augmenter légèrement la température de Curie, tandis que cette dernière diminue de  $89\text{ °C}$  à  $81\text{ °C}$  pour la composition plus pauvre en zirconium ( $y = 0.08$ ).

## 4. Conclusions

---

Ce travail porte sur la comparaison de l'ajout de cuivre lors de la synthèse des BCTZ (dopage) avec son ajout après synthèse (aide au frittage). L'ajout de cuivre est réalisé pour un seul taux relativement faible et fixé à 0,5 % at.. Ces deux utilisations du cuivre ont été comparées pour différentes compositions en calcium (taux noté  $x$ ) et en zirconium (taux noté  $y$ ) :  $x/y = 0,15/0,10$ ,  $x/y = 0,15/0,08$ ,  $x/y = 0,17/0,10$  et  $x/y = 0,17/0,08$  et à différentes températures de frittage. Habituellement, une aide au frittage a pour objectif de diminuer les conditions de frittage. Cependant, dans ce travail, la température de frittage pour les céramiques avec aide au frittage n'est pas diminuée afin de les comparer aux céramiques denses dopées et non dopées.

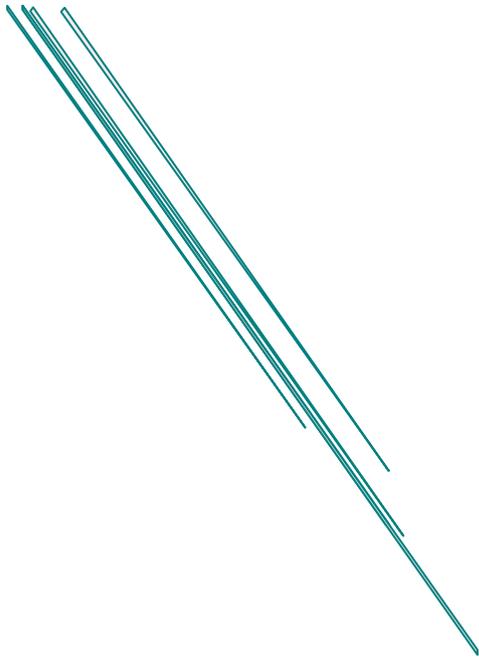
Il semble que lorsque le cuivre est ajouté, quelle que soit la voie (dopage ou aide au frittage), qu'il favorise l'apparition d'une phase secondaire liquide pour les températures de frittage de 1350 et 1400 °C. À 1450 °C, cette phase secondaire n'est quasiment plus observée. Ceci est confirmé à la fois par les caractérisations en microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. La présence d'au moins deux types de grains a également pu être observée par analyse EDX. Il est possible de trouver dans les céramiques dopées et avec aide au frittage des gros grains majoritaires de type BCTZ sans présence de cuivre et des plus petits grains contenant du cuivre. Quel que soit le mode d'ajout du cuivre, celui-ci ne diffuse pas de manière homogène au sein des grains de la céramique. Pour les conditions de frittage testées, l'ajout de cuivre ne conduit pas à une amélioration de la densité, qui reste très élevée ( $d_{rel} > 95\%$ ), ni à une augmentation de la taille des grains d'une façon significative.

Concernant les propriétés électriques, l'utilisation de cuivre comme dopant ou comme aide au frittage n'a pas permis l'amélioration des propriétés piézoélectriques et diélectriques. L'ajout de cuivre comme aide au frittage après la synthèse a d'ailleurs fait drastiquement chuter le coefficient piézoélectrique lorsque le taux de zirconium est fixé à 0,10. Dans le cas où le taux de zirconium est fixé à 0,08 le coefficient piézoélectrique est légèrement diminué. Les cycles d'hystérésis ne changent pas avec l'utilisation de cuivre dans les deux cas étudiés. Les propriétés diélectriques sont faiblement impactées par l'ajout de cuivre notamment comme aide au frittage. Dans le cas du dopage, une légère augmentation de la température de Curie est observée. Elle augmente en moyenne de 6 °C entre la céramique non dopée et celle dopée pour toutes les valeurs de  $x$  et  $y$  testées.

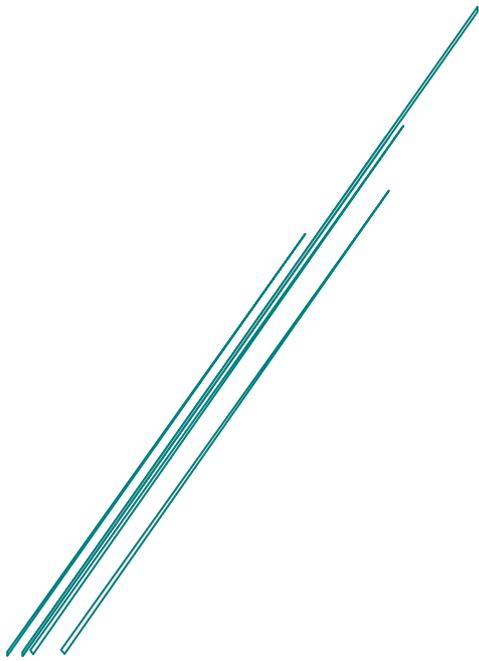
## *Chapitre VI : Étude de l'influence du dopage au cuivre sur les BCTZ*

En conclusion, l'utilisation du cuivre comme dopant ne permet pas l'amélioration des propriétés électriques. Le coefficient piézoélectrique, le facteur de couplage, la température de Curie ainsi que le champ coercitif et les polarisations rémanente et saturante sont du même ordre de grandeur que ceux obtenues pour les céramiques non dopées. Concernant l'utilisation du cuivre comme aide au frittage cela n'a pas permis d'amélioration. La température de Curie est sensiblement la même que celle obtenue pour les céramiques dopées et non dopées. Les propriétés piézoélectriques sont détériorées et chutent de 100 pC/N pour certaines compositions.





# *Conclusions*



L'objectif de ce projet de thèse était d'optimiser les propriétés des céramiques piézoélectriques sans plomb de formule  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}$  (BCTZ) en faisant varier leur composition ou en utilisant des dopants. Le but principal était d'étendre leurs domaines d'utilisation en tentant d'augmenter leur faible température de Curie sans détériorer leurs propriétés piézoélectriques, voire en les améliorant. Ce projet s'est appuyé sur un processus de fabrication robuste bien connu et maîtrisé, développé sur le BCTZ de composition dite de référence. Dans le présent travail de thèse, cette composition a été modifiée en faisant varier très légèrement les taux de calcium et/ou de zirconium afin de moduler la température de Curie et les propriétés électriques.

Ces travaux ont été divisés en quatre parties. Les deux premières parties concernent l'effet de faibles variations de composition sur les propriétés des céramiques BCTZ. La première est centrée sur de fines variations du taux de zirconium et la seconde partie traite de l'effet de fines variations du taux de calcium. La troisième partie concerne la variation simultanée des taux de zirconium et de calcium. Enfin, la quatrième et dernière partie traite de l'utilisation de cuivre comme dopant ou comme agent d'aide au frittage et de son impact sur les céramiques de BCTZ.

La première partie a porté sur la variation fine de la composition en zirconium autour de la composition de référence avec des taux compris entre 0,07 et 0,12, la composition de référence présentant un taux de zirconium  $y = 0,10$ . Il a été mis en évidence, d'un point de vue cristallographique, que la diminution du taux de zirconium entraîne une augmentation de la quadraticité de la structure. En complément, la spectroscopie Raman a indiqué la présence d'au moins deux phases : l'une est quadratique et l'autre est rhomboédrique, orthorhombique ou un mélange de ces deux structures. Lorsque le taux de zirconium augmente, la proportion de phases orthorhombique et/ou rhomboédrique augmente, et, parallèlement, la proportion de phase quadratique diminue. La température de Curie et la température de transition ferroélectrique-ferroélectrique sont également affectées par les variations fines du taux de zirconium. La température de Curie diminue lorsque le taux de zirconium augmente et est maximale pour la composition  $y = 0,07$  avec une valeur de  $97\text{ °C}$ . Dans un même temps, la température ferroélectrique-ferroélectrique augmente, passant de  $5\text{ °C}$  pour  $y = 0,07$  à  $47\text{ °C}$  pour  $y = 0,12$ .

Par ces modifications de composition, il est possible de moduler le matériau en termes de stabilité thermique et de propriétés diélectriques pour différentes plages de température en dessous de la transition de Curie. La variation du taux de zirconium ne permet pas d'obtenir un matériau dont toutes les propriétés sont améliorées mais propose deux bons compromis. En

effet, la composition  $y = 0,09$  présente un coefficient piézoélectrique de 410 pC/N et une température de Curie de 80 °C. La composition  $y = 0,08$ , quant à elle, permet d'atteindre des valeurs de  $d_{33}$  et  $k_p$  plus faibles, respectivement égales à 355 pC/N et 47 %, mais possède une température de Curie relativement élevée de 91 °C. Cette partie a donc permis de mettre en évidence qu'il est possible, en jouant finement sur la composition en zirconium, d'augmenter les propriétés piézoélectriques (410 pC/N) d'une part, ou d'augmenter la température de Curie à des valeurs supérieures à 90°C d'autre part.

Dans une seconde partie, l'étude de la variation fine du taux de calcium autour de la composition de référence a été menée. Un intérêt a été porté sur des taux de calcium compris entre 0,13 et 0,18, la composition de référence présentant un taux de calcium  $x = 0,15$ . Les caractérisations par diffraction des rayons X ont montré que les céramiques de BCTZ présentaient essentiellement une structure quadratique. Néanmoins, la présence d'autres structures cristallines (orthorhombique et/ou rhomboédrique) est révélée par spectroscopie Raman. La proportion de phase orthorhombique/rhomboédrique ne dépend pas du taux de calcium, contrairement à ce qui avait été observé lors de l'étude de la variation du taux de zirconium. De même, la variation du taux de calcium présente moins d'effets sur les propriétés électriques de BCTZ que la variation du taux de zirconium. Il a cependant été possible de trouver un optimum pour  $x = 0,17$  avec un  $d_{33}$  égal à 391 pC/N et un  $k_p$  de 54 % pour un frittage à 1400 °C. Cette composition présente même un  $d_{33}$  qui atteint 439 pC/N lorsque les céramiques sont frittées à 1450 °C avec un  $k_p$  de 50 %. Les températures de Curie et de transition ferroélectrique-ferroélectrique ne sont, en revanche, pas affectées par la variation du taux de calcium ; la  $T_c$  reste voisine de 80 °C pour tous les taux de calcium testés.

Ainsi, les résultats présentés dans ces deux premiers chapitres ont montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés du BCTZ en diminuant légèrement le taux de zirconium (augmentation de la température de Curie et maintien, voire amélioration des propriétés piézoélectriques pour  $y = 0,09$  et 0,08) ou en augmentant légèrement le taux de calcium (amélioration des propriétés piézoélectriques sans modification de la température de Curie pour  $x = 0,17$ ).

Par la suite, les travaux se sont orientés sur des variations de compositions autour des meilleures formulations trouvées pour  $y$  et pour  $x$  dans les parties précédentes. La troisième partie a donc porté sur la variation simultanée des taux de calcium et de zirconium de façon à voir s'il était possible de cumuler les bénéfices sur les caractéristiques piézoélectriques des céramiques de BCTZ observés dans les deux premiers chapitres. Dans un premier temps, quatre

compositions ont été étudiées :  $x = 0,14$  avec  $y = 0,11$  et  $0,09$  puis  $x = 0,16$  avec  $y = 0,11$  et  $0,09$ . Aucune différence significative, d'un point de vue structural, n'a été observée par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. La composition  $x/y = 0,16/0,09$  présente le meilleur coefficient piézoélectrique avec une valeur égale à  $419 \text{ pC/N}$  et une température de Curie de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans un second temps, les modifications simultanées en zirconium et en calcium ont été poussées plus loin par rapport à la composition de référence en intégrant notamment les valeurs de  $x$  et de  $y$  pour lesquelles les meilleurs compromis ont été précédemment obtenus. Deux compositions complémentaires ont donc été synthétisées :  $x/y = 0,17/0,08$  et  $x/y = 0,18/0,07$ . Pour celles-ci, les températures de Curie sont augmentées jusqu'à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ , mais les propriétés piézoélectriques sont fortement diminuées avec une valeur de  $d_{33}$  ne dépassant pas  $288 \text{ pC/N}$  pour le cas le plus favorable.

Finalement, dans cette troisième partie, deux compositions se démarquent. La première,  $x/y = 0,18/0,07$ , permet l'obtention d'une température de Curie élevée égale à  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  avec un  $d_{33} = 223 \text{ pC/N}$ . La seconde,  $x/y = 0,16/0,09$ , permet une nette amélioration du coefficient piézoélectrique avec une valeur égale à  $420 \text{ pC/N}$  et une température de Curie demeurant à  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . La composition  $x/y = 0,17/0,08$ , présentant les taux de calcium et de zirconium qui ont donnés les meilleures propriétés dans les deux parties précédentes montre une température de Curie égale à  $89 \text{ }^\circ\text{C}$ . Toutefois, elle n'a pas obtenu un coefficient piézoélectrique très élevé ( $288 \text{ pC/N}$ ).

La dernière partie, plus exploratoire, traite de l'étude de l'addition d'une quantité limitée de cuivre ( $0,5 \text{ } \%$  at.) aux céramiques de BCTZ. Deux approches ont été sélectionnées. La première est le dopage, pour lequel l'ajout de cuivre a lieu dès la synthèse en modifiant la stœchiométrie afin de favoriser une substitution sur les sites du titane et du zirconium. La seconde est l'aide au frittage, pour laquelle l'ajout de cuivre est effectué après l'étape de calcination sans modification de la stœchiométrie. Quatre compositions étudiées dans les parties précédentes ont été dopées au cuivre :  $x/y = 0,15/0,10$ ,  $x/y = 0,15/0,08$ ,  $x/y = 0,17/0,10$  et  $x/y = 0,17/0,08$ . Pour les deux approches, dopage et aide au frittage, les températures de frittage ont été choisies identiques à celles des céramiques de BCTZ non dopées, ces conditions de frittages étant largement suffisantes pour conduire à des céramiques denses. Il s'avère que l'addition de cuivre n'a pas d'effets sur l'état de densification tant par dopage que par aide au frittage. Cependant, l'utilisation de cuivre a un impact négatif vis-à-vis des propriétés piézoélectriques et n'apporte aucune amélioration de la température de Curie.

En conclusion, cette étude portant sur de fines variations de la composition des céramiques de BCTZ a permis d'en améliorer les propriétés par rapport à la composition la plus largement mise en avant dans la littérature. Il a été mis en évidence deux compositions intéressantes, favorisant la température de Curie ( $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ou le coefficient piézoélectrique ( $420\text{ pC/N}$ ).

En ce qui concerne les perspectives, comme mentionné précédemment, le chapitre concernant l'ajout de cuivre décrit une étude exploratoire qui pourrait être approfondie à l'avenir. Plusieurs pistes peuvent être envisagées.

Pour commencer, il serait intéressant d'étudier le rôle du cuivre lors du frittage des céramiques BCTZ. Pour ce faire, une étude EDX plus poussée permettrait de déterminer la nature chimique des phases formées et d'observer la diffusion du cuivre dans les différents types de grains.

Par ailleurs, l'oxyde de cuivre étant souvent utilisé en tant qu'aide au frittage, il devrait permettre d'atteindre une densité suffisante des céramiques BCTZ (de l'ordre de 95%) pour des températures de frittage plus basses. Cet aspect technologique est intéressant, vu la température de frittage élevée de BCTZ (supérieure à  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans ce travail, un seul taux de cuivre a été testé (0,5 % at.). La variation de ce taux pourrait aussi faire l'objet d'une étude. De plus, d'autres dopants ou aides au frittage pourraient être considérés, comme indiqué dans la littérature (Mg, Al, Fe, Li...).

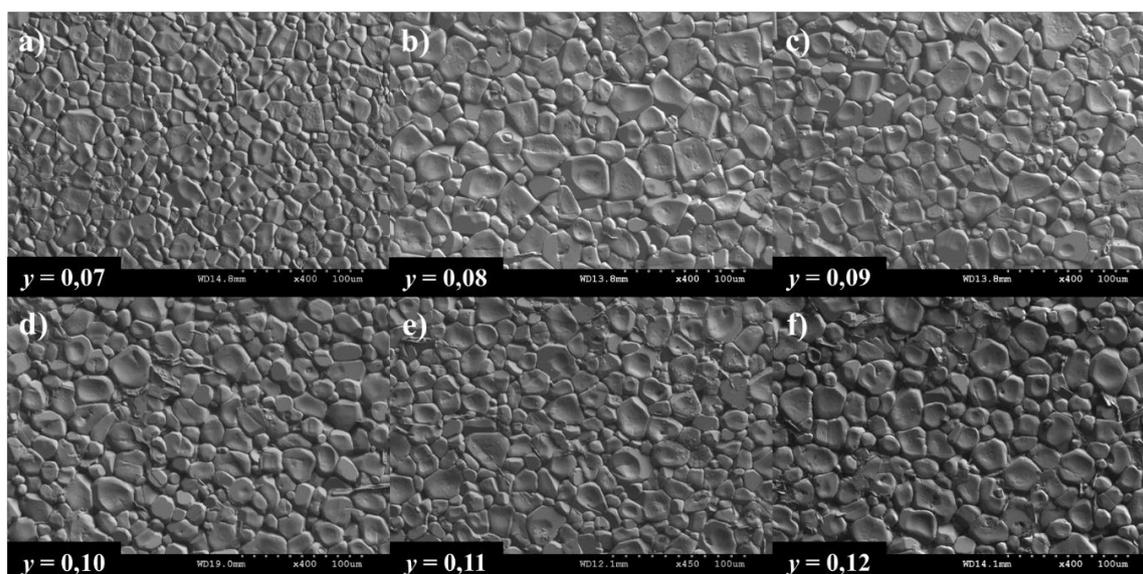
Pour finir, certaines compositions avec des taux de calcium et zirconium légèrement différents de ceux présents dans la composition de référence ayant mené à des céramiques de BCTZ avec des propriétés intéressantes ( $d_{33}$  et  $k_p$  élevés,  $T_c$  plus haute), la fabrication de démonstrateurs et leur essai dans des applications spécifiques pourraient aussi faire l'objet de projets ultérieurs.



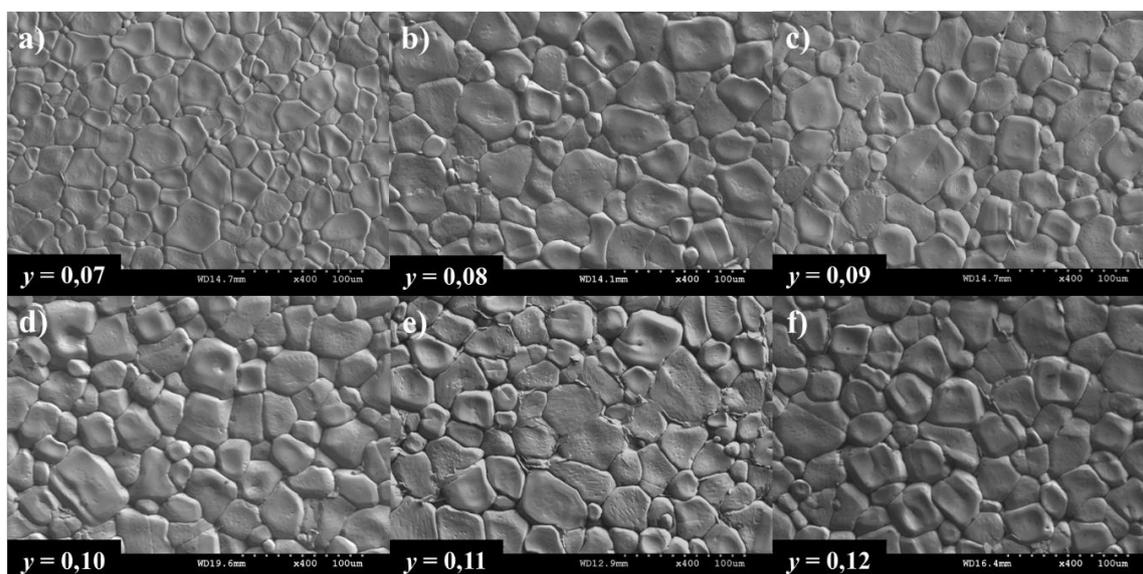
## Annexes

**Annexe 1 : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .**

Les Figure 124 et Figure 125 présentent les microstructures des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



**Figure 124 :** Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .



**Figure 125 :** Images MEB des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C a)  $y = 0,07$ , b)  $y = 0,08$ , c)  $y = 0,09$ , d)  $y = 0,10$ , e)  $y = 0,11$  et f)  $y = 0,12$ .

## Annexe 2 : Déconvolution des diffractogrammes des céramiques $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ .

La Figure 126, présente les diffractogrammes déconvolués sur la plage angulaire  $44^\circ$ -  $46^\circ$  des céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à  $1400^\circ\text{C}$ .

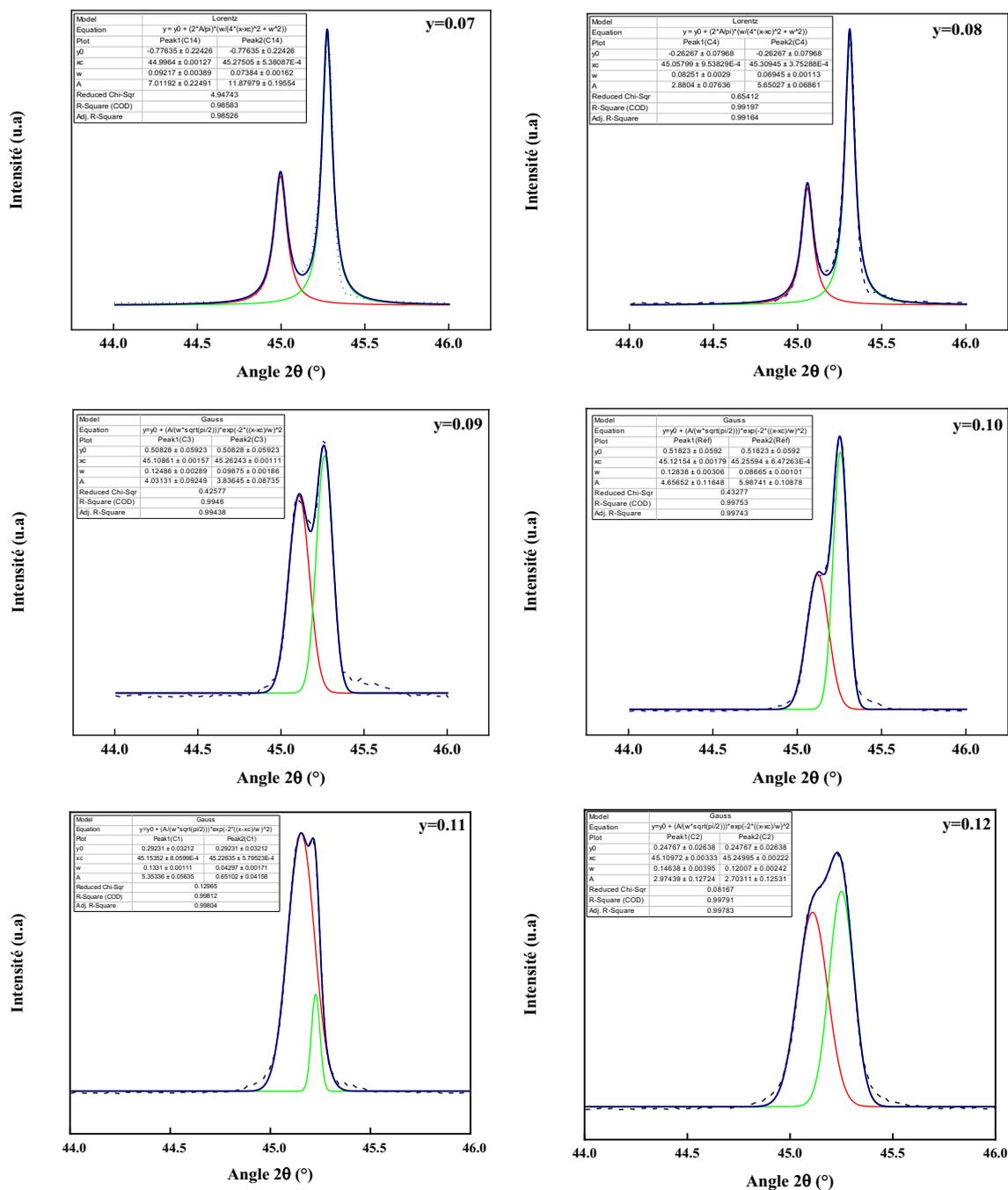
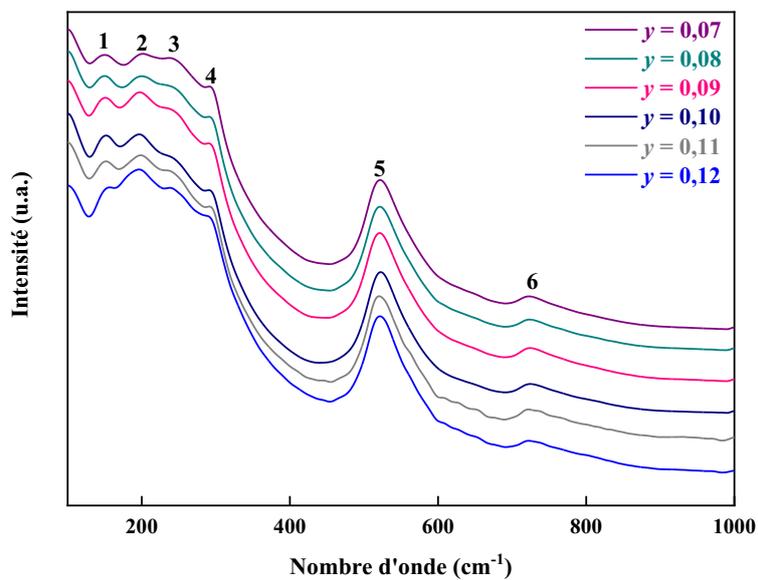


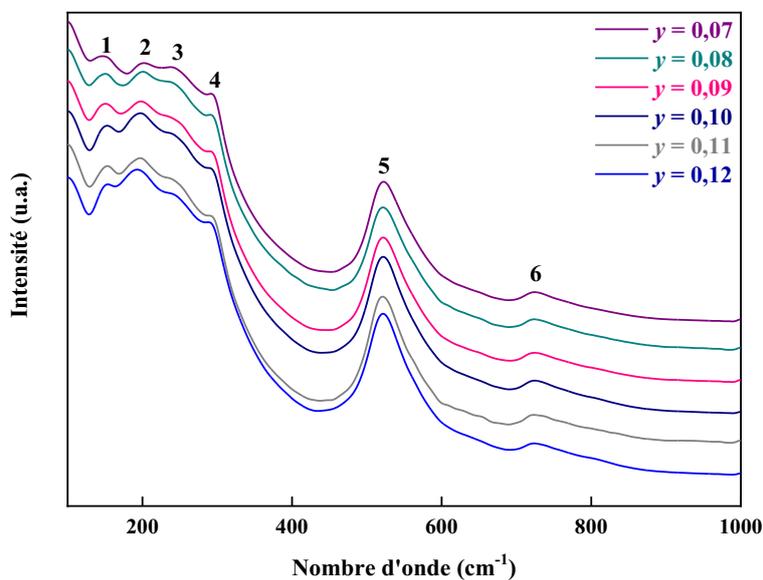
Figure 126 : Déconvolution des pics de diffraction sur la plage angulaire  $44^\circ$  -  $46^\circ$  des diffractogrammes pour chaque taux de zirconium étudié.

**Annexe 3 : Spectres Raman des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .**

Les Figure 127 et Figure 128 présentent les spectres Raman des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



**Figure 127 :** Spectres Raman des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.



**Figure 128 :** Spectres Raman des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C.

### Annexe 4 : Cycles d'hystérésis des céramiques $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

Les Figure 129 et Figure 130 présentent les cycles d'hystérésis obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

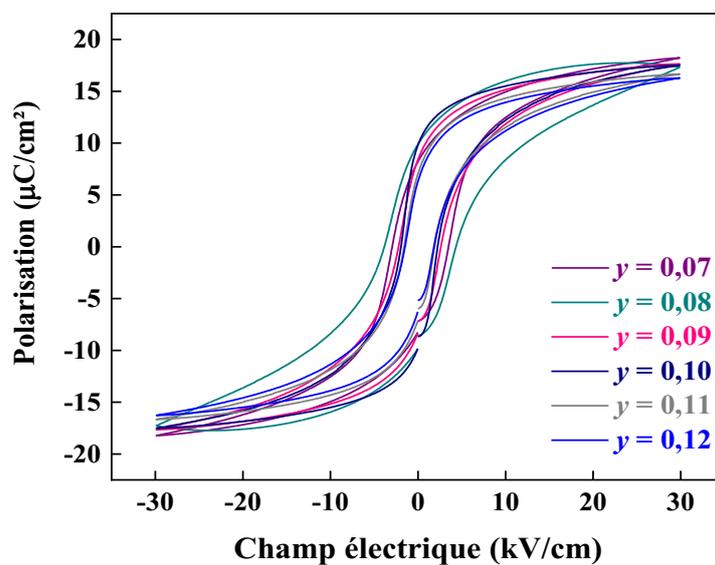


Figure 129 : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.

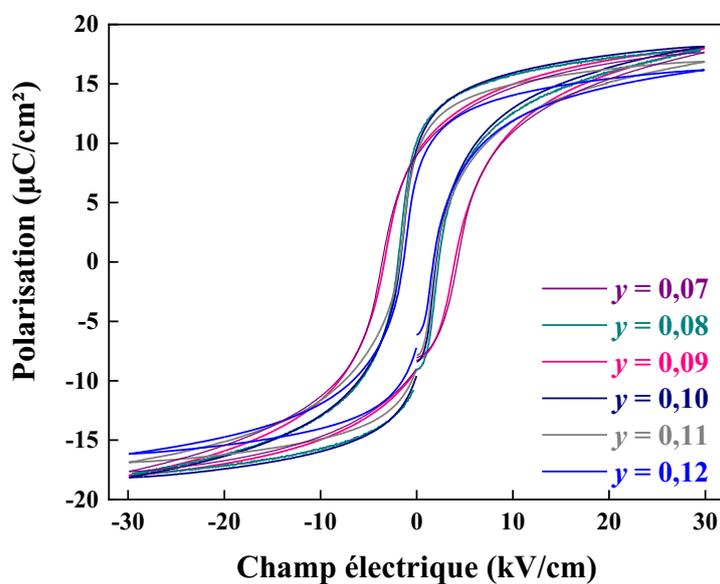
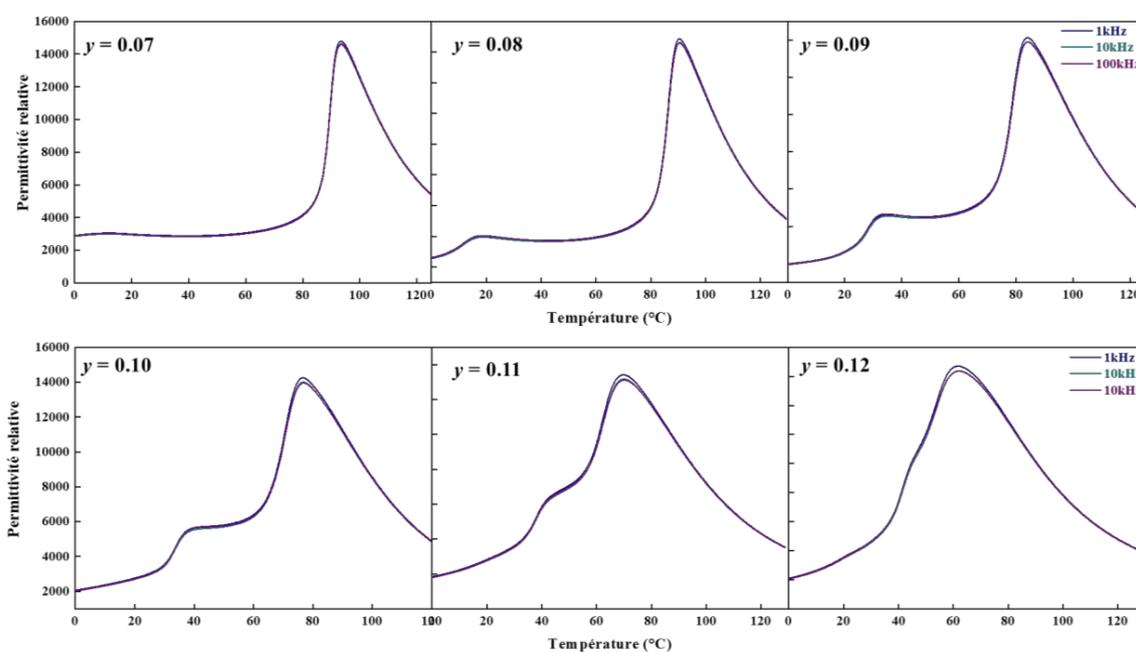


Figure 130 : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C.

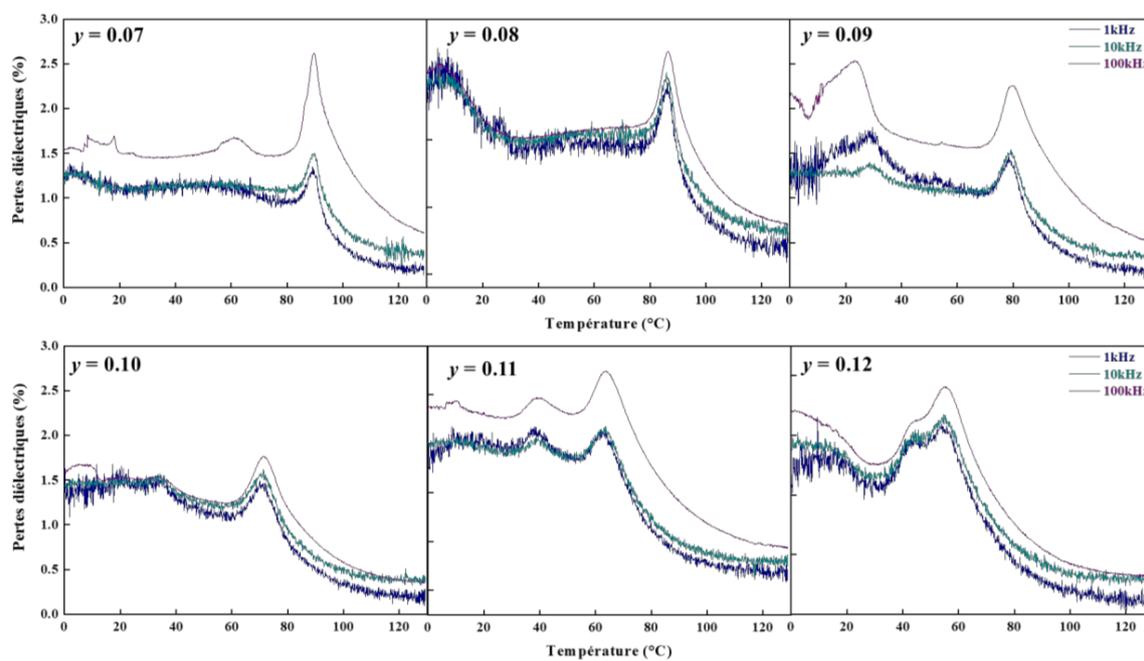
## Annexe 5 : Permittivité relative et pertes diélectriques.

Cette annexe présente les courbes de la permittivité relative et des pertes diélectriques mesurées sur les céramiques frittées à 1400 °C à trois fréquences différentes : 1 kHz, 10 kHz et 100 kHz (*Figure 131*).



**Figure 131** : Évolution des valeurs de la permittivité relative en fonction de la température mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  à 1kHz, 10 kHz et 100 kHz.

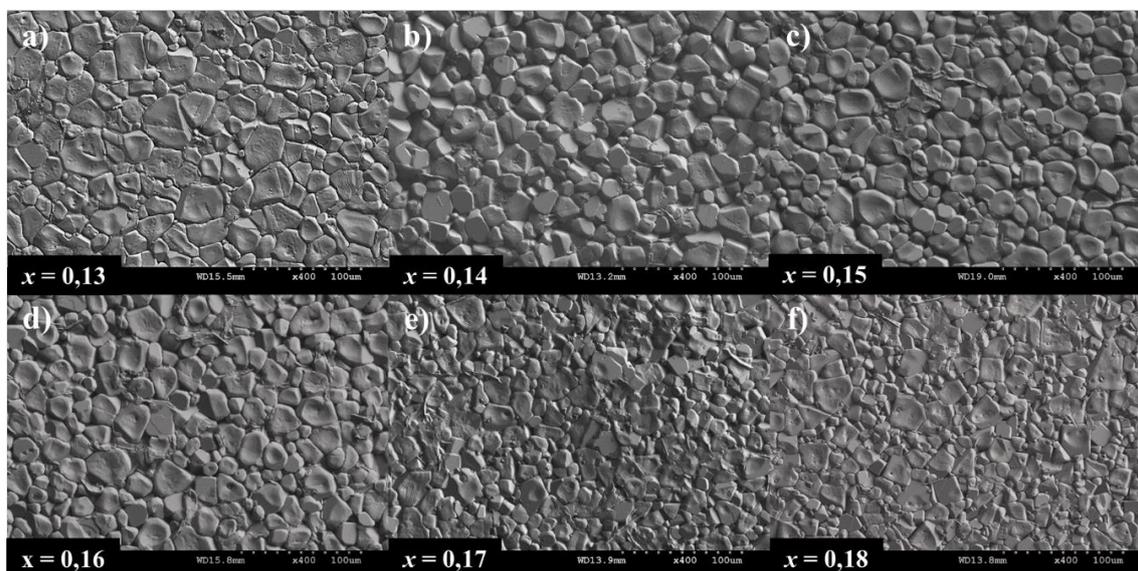
La *Figure 132*, présente les pertes diélectriques mesurées pour chacune des compositions à 1kHz, 10 kHz et 100 kHz (céramiques frittées à 1400 °C).



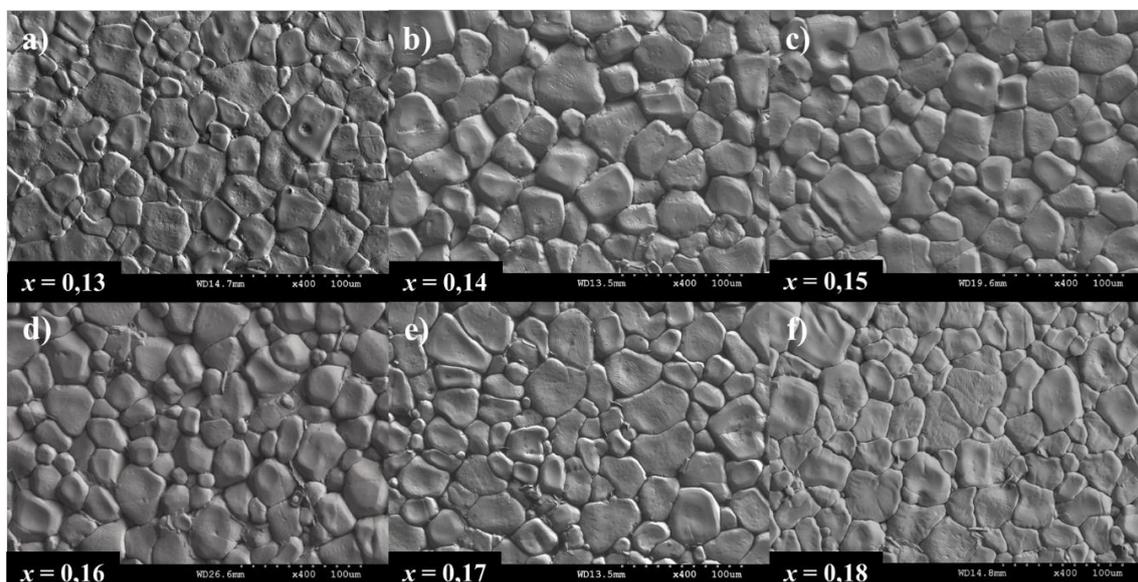
*Figure 132* : Évolution des valeurs des pertes diélectriques mesurées sur les céramiques de  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  à 1kHz, 10 kHz et 100 kHz.

## Annexe 6 : Images MEB des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ .

Les Figure 133 et Figure 134 présentent les microstructures des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



**Figure 133 :** Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1350 °C a)  $y = 0,13$ , b)  $y = 0,14$ , c)  $y = 0,15$ , d)  $y = 0,16$ , e)  $y = 0,17$  et f)  $y = 0,18$ .



**Figure 134 :** Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1450 °C a)  $y = 0,13$ , b)  $y = 0,14$ , c)  $y = 0,15$ , d)  $y = 0,16$ , e)  $y = 0,17$  et f)  $y = 0,18$ .

## Annexe 7 : Déconvolution des diffractogrammes des céramiques $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$ .

La Figure 135, présente les diffractogrammes déconvolués sur la plage angulaire  $44^\circ - 46^\circ$  des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  frittées à  $1400^\circ\text{C}$ .

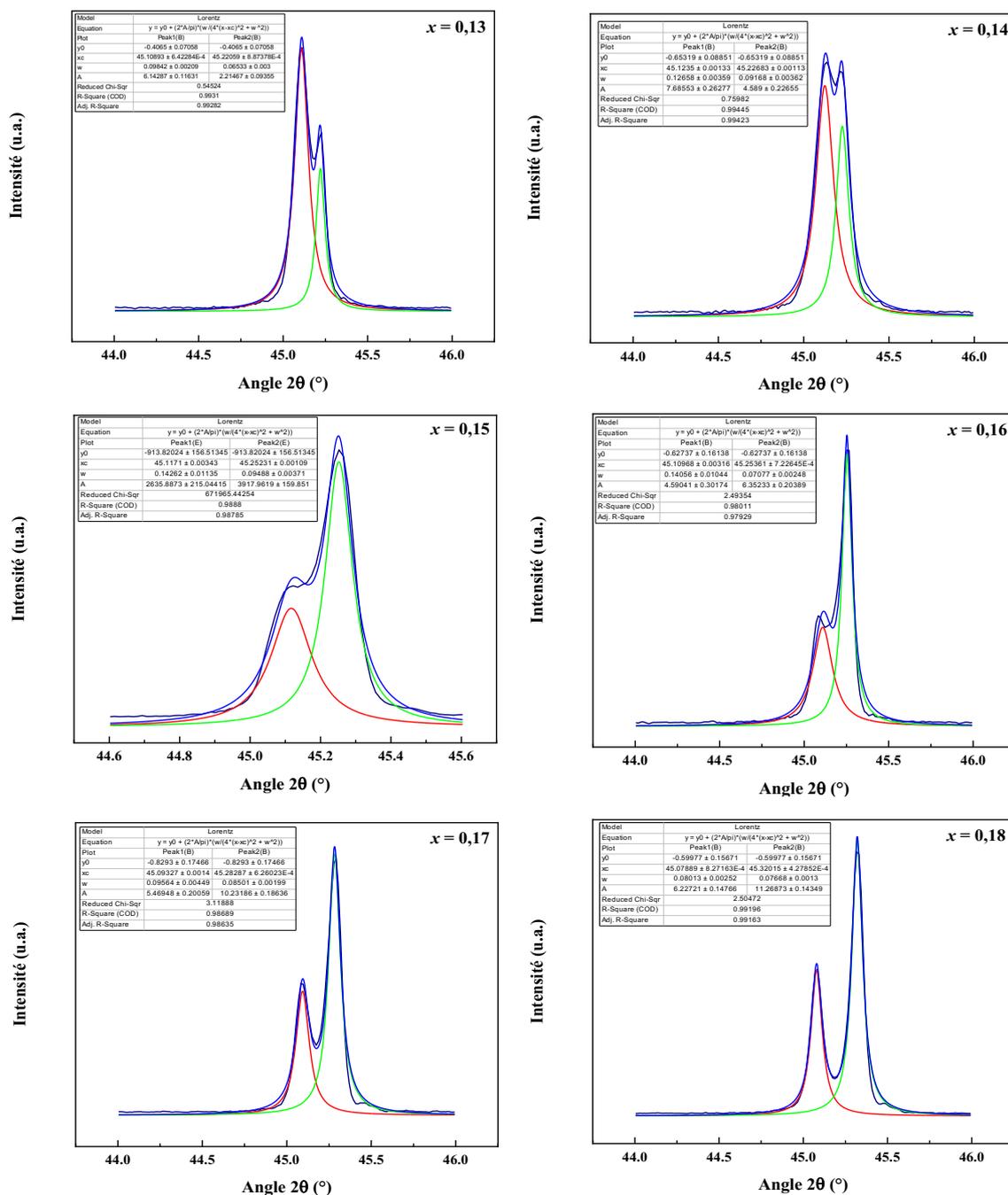


Figure 135 : Déconvolution des pics de diffraction sur la plage angulaire  $44^\circ - 46^\circ$  des diffractogrammes pour chaque taux de zirconium étudié.

### Annexe 8 : Spectres Raman des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ .

Les Figure 136 et Figure 137 présentent les spectres Raman des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

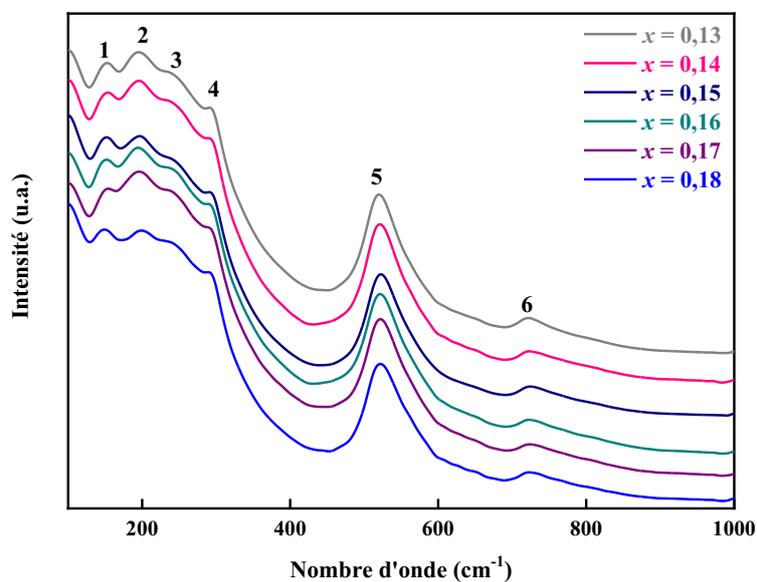


Figure 136 : Spectres Raman des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1350 °C.

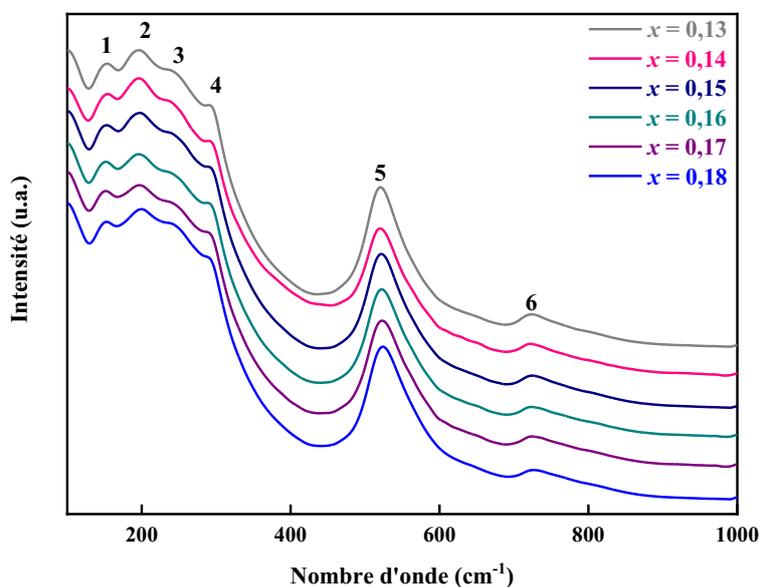
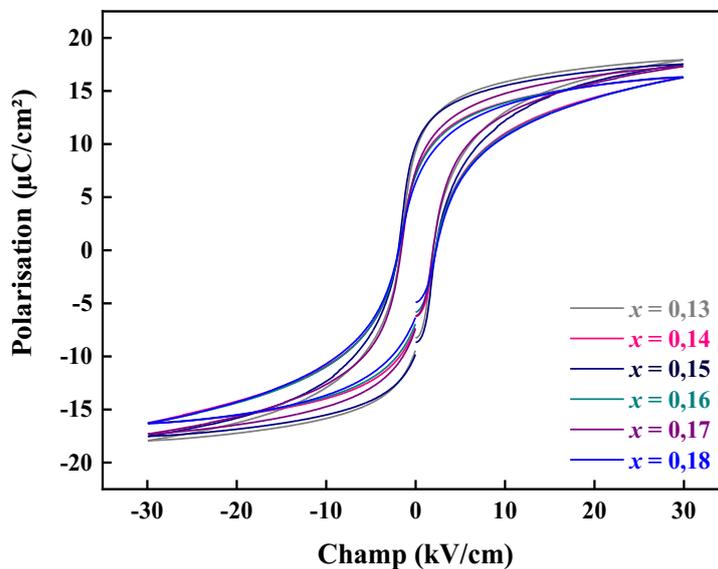


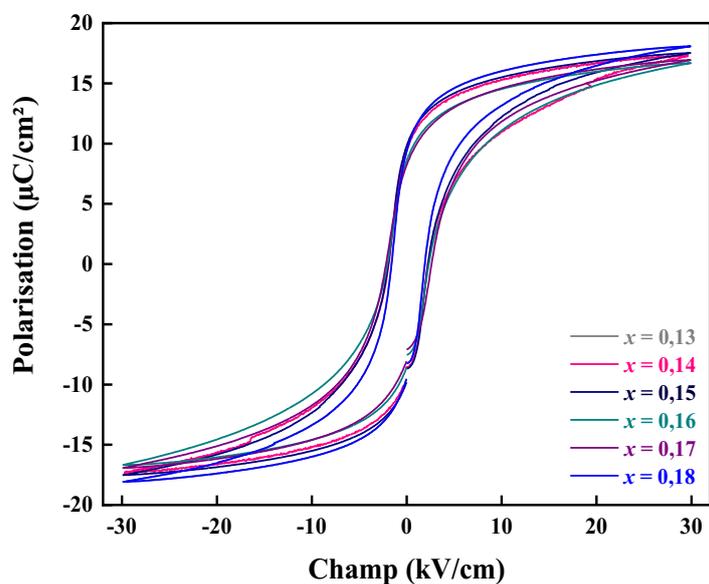
Figure 137 : Spectres Raman des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1450 °C.

**Annexe 9** : Cycles d'hystérésis des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ .

Les *Figure 138* et *Figure 139* présentent les cycles d'hystérésis obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



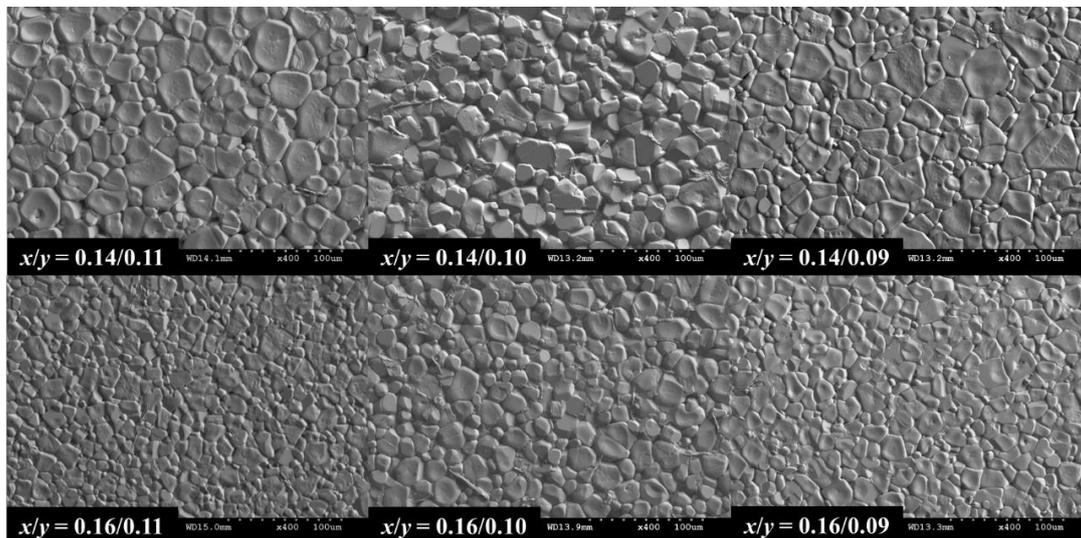
*Figure 138* : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1350 °C.



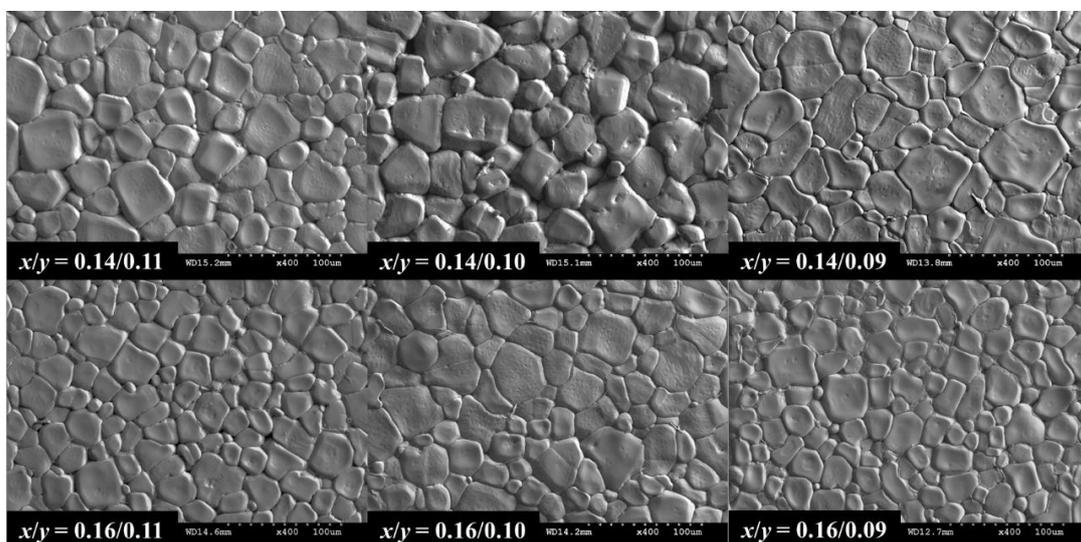
*Figure 139* : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1450 °C.

**Annexe 10 : Images MEB des céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .**

Les Figure 140 et Figure 141 présentent les microstructures des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



**Figure 140 :** Images MEB des céramiques (a)  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et (b)  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.



**Figure 141 :** Images MEB des céramiques (a)  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  et (b)  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C.

## Annexe 11 : Diffractogrammes des céramiques $\text{Ba}_{0,86}\text{Ca}_{0,14}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ .

Les Figure 142 et Figure 143 présentent les diffractogrammes des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

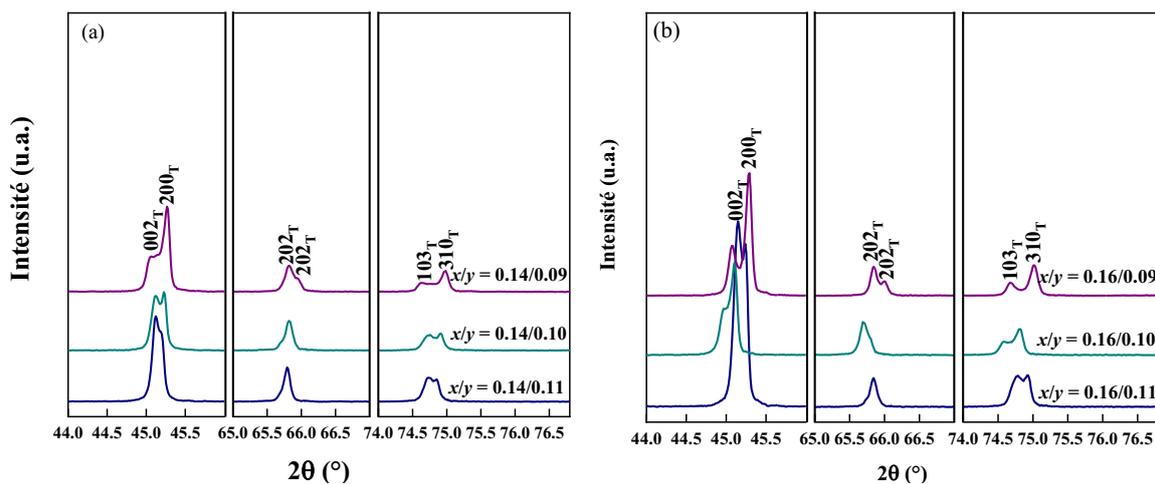


Figure 142 : Diffractogrammes des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1350 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

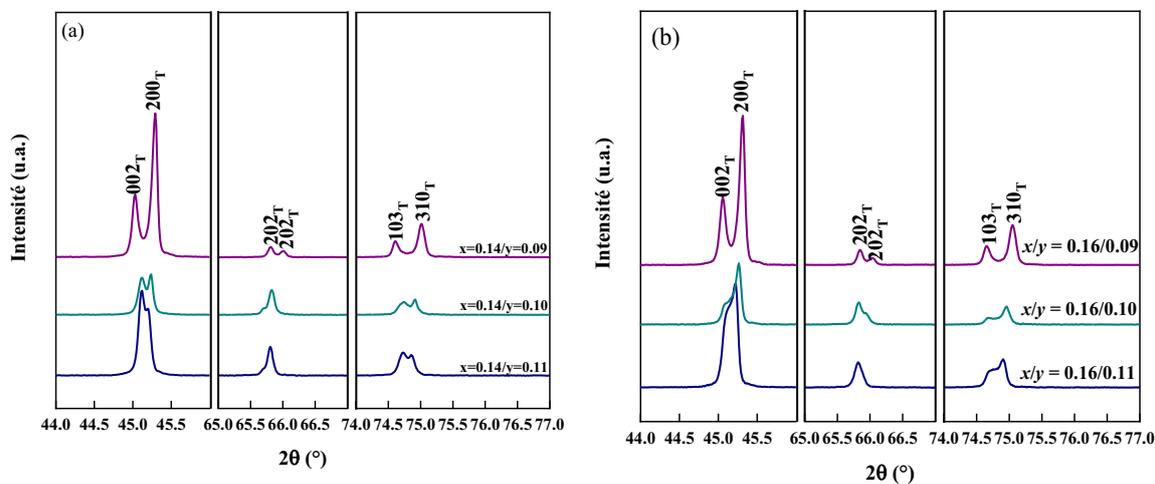


Figure 143 : Diffractogrammes des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

## Annexe 12 : Spectres Raman des céramiques $\text{Ba}_{0,86}\text{Ca}_{0,14}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ et $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ .

Les Figure 144 et Figure 145 présentent les spectres Raman des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

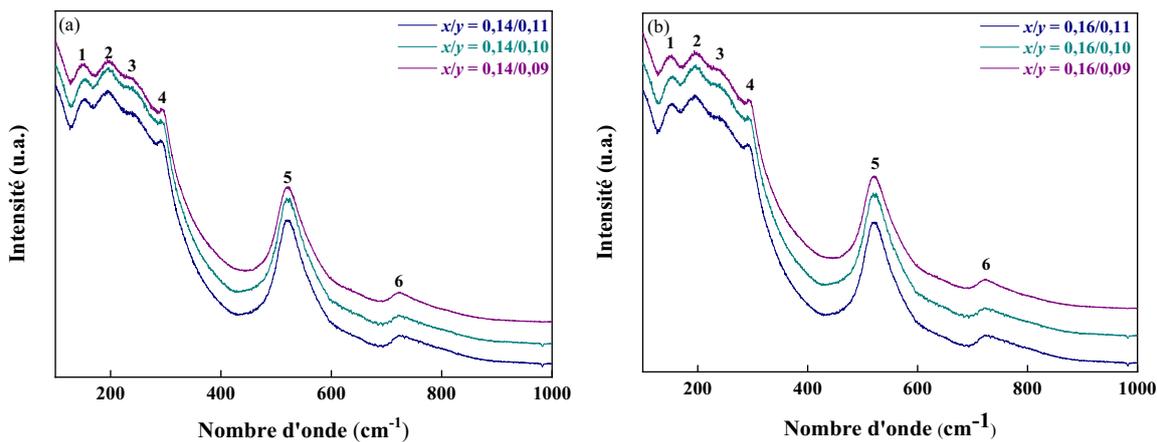


Figure 144 : Spectres Raman des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1350 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

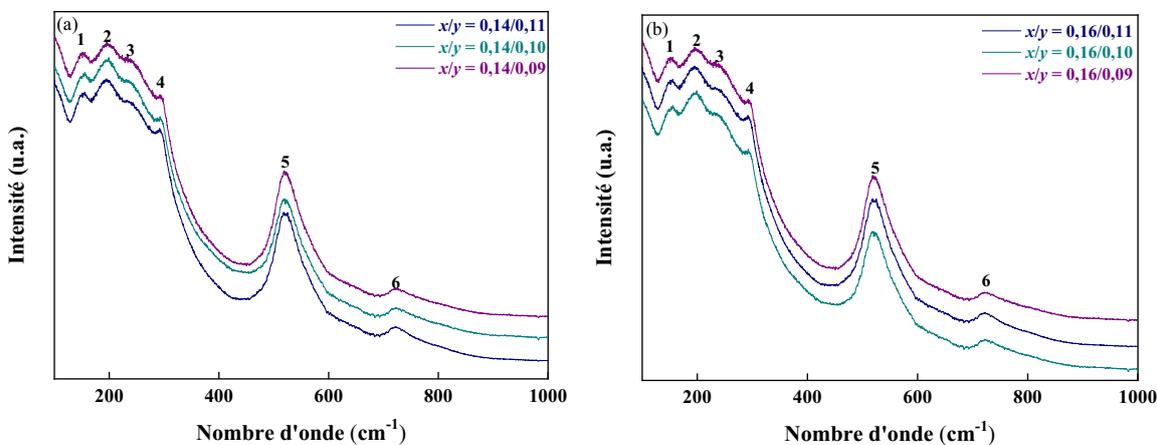


Figure 145 : Spectres Raman des céramiques  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$  frittées à 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

### Annexe 13 : Cycles d'hystérésis des céramiques $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ et $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

Les Figure 146 et Figure 147 présentent les cycles d'hystérésis obtenus sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

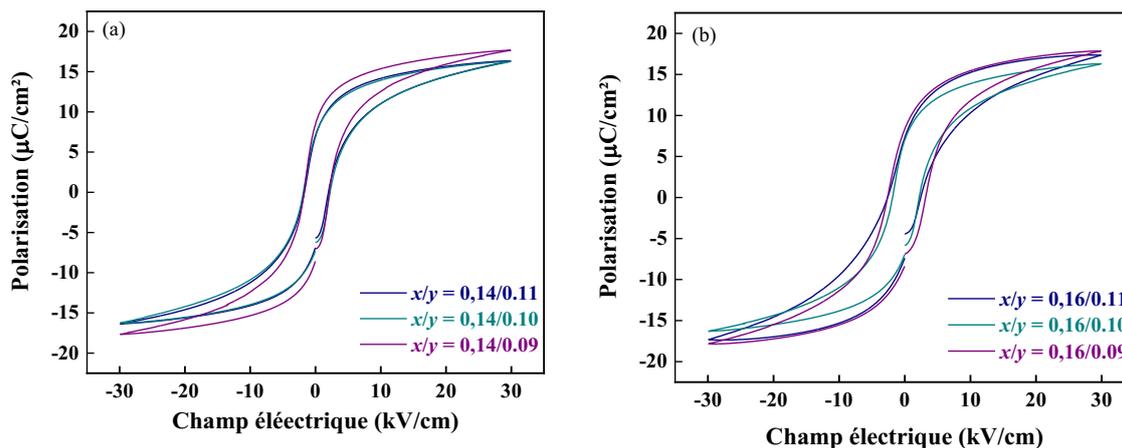


Figure 146 : Cycles d'hystérésis mesurés à 30  $kV/cm$  pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

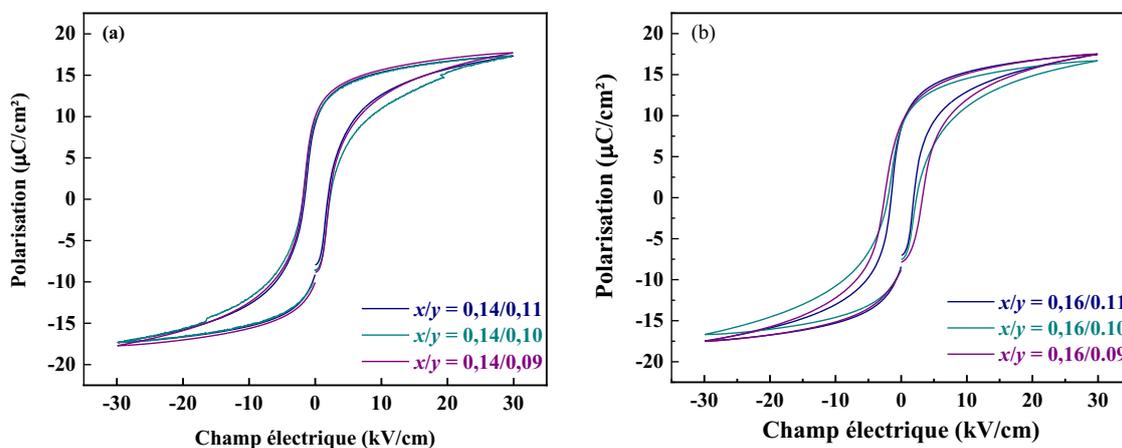
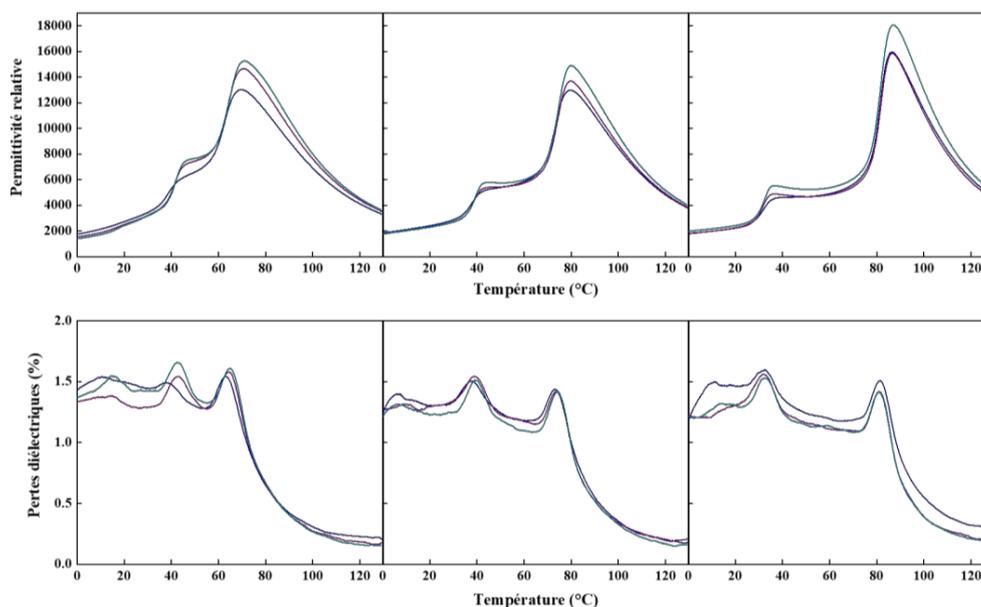


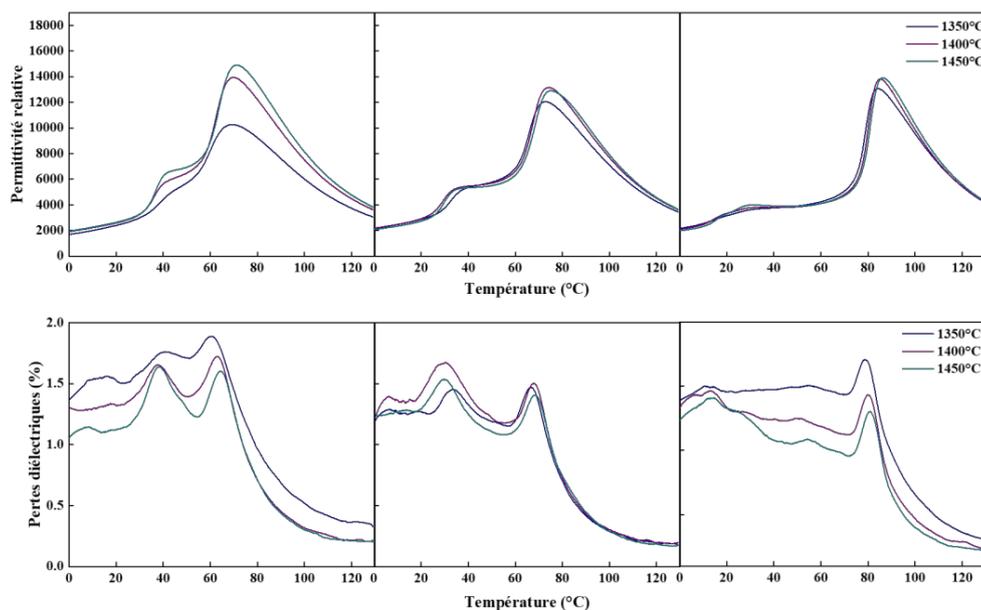
Figure 147 : Cycles d'hystérésis mesurés à 30  $kV/cm$  pour les céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C a)  $x = 0,14$ ,  $0,09 < y < 0,11$  et b)  $x = 0,16$ ,  $0,09 < y < 0,11$ .

### Annexe 14 : Permittivité relative et pertes diélectriques obtenues sur les céramiques $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ et $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

Les courbes de la permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques ont également été mesurées sur les céramiques frittées à 1350 °C et 1400 °C et sont présentées dans les *Figure 148* et *Figure 149*.



**Figure 148** : Permittivité relative et pertes diélectriques mesurée sur les céramiques  $Ba_{0,86}Ca_{0,14}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à différentes températures.



**Figure 149** : Permittivité relative et pertes diélectriques mesurée sur les céramiques  $Ba_{0,84}Ca_{0,16}Ti_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à différentes températures.

### Annexe 15 : Images MEB des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTi_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ .

Les Figure 150 et Figure 151 présentent les microstructures des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

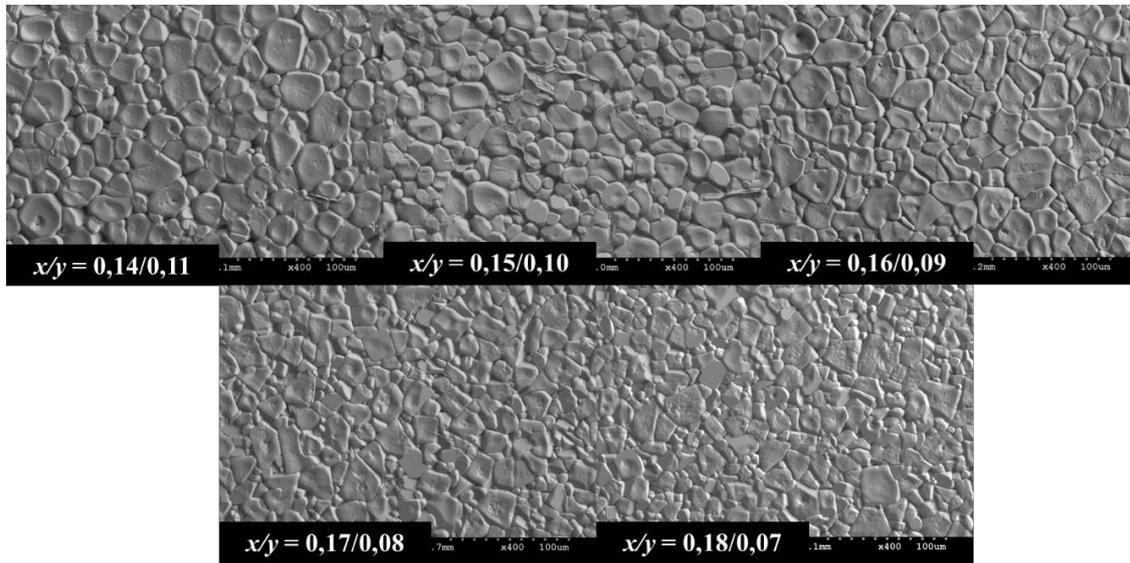


Figure 150 : Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.

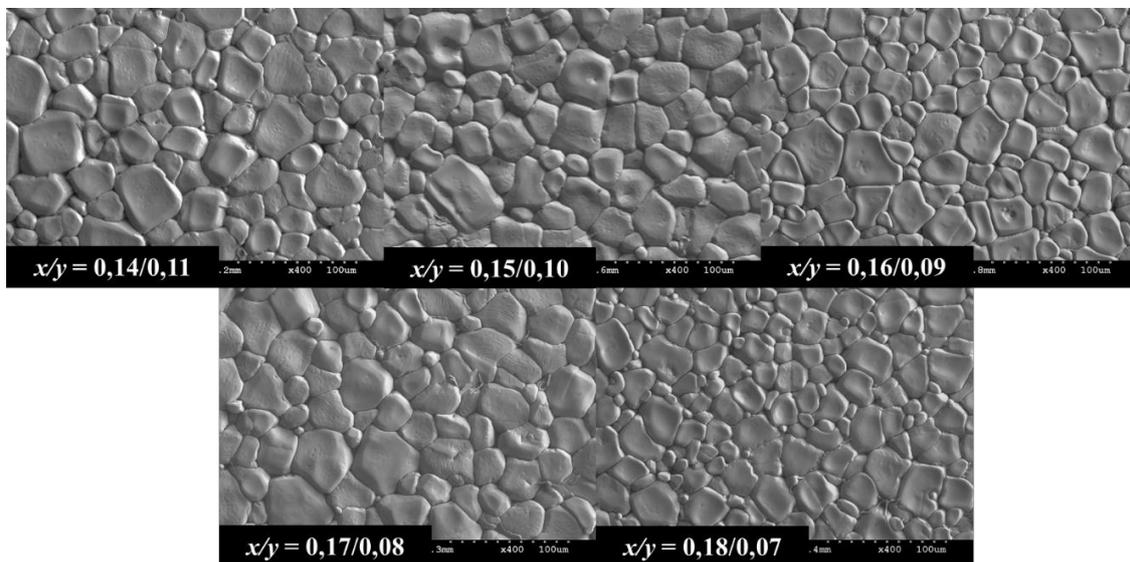


Figure 151 : Images MEB des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C.

## Annexe 16 : Diffractogrammes des céramiques $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .

La Figure 152 présente les diffractogrammes complets des céramiques frittées à 1400 °C

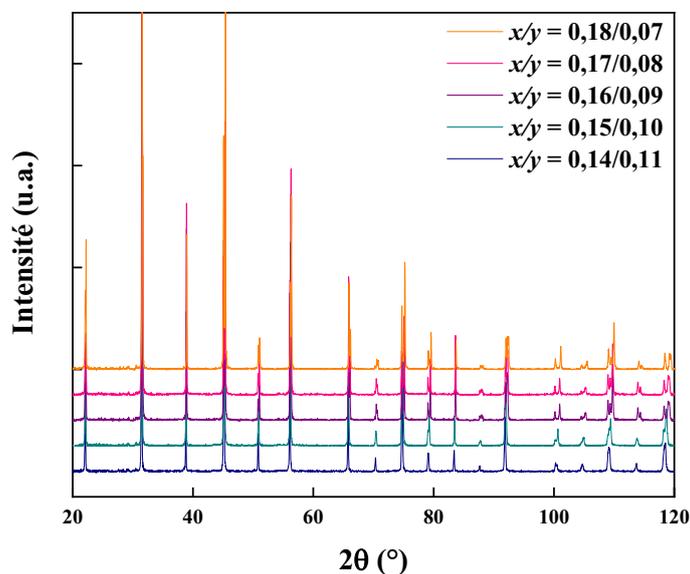


Figure 152 : Diffractogrammes complets des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1400 °C.

Les Figure 153 et Figure 154 présentent les diffractogrammes des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.

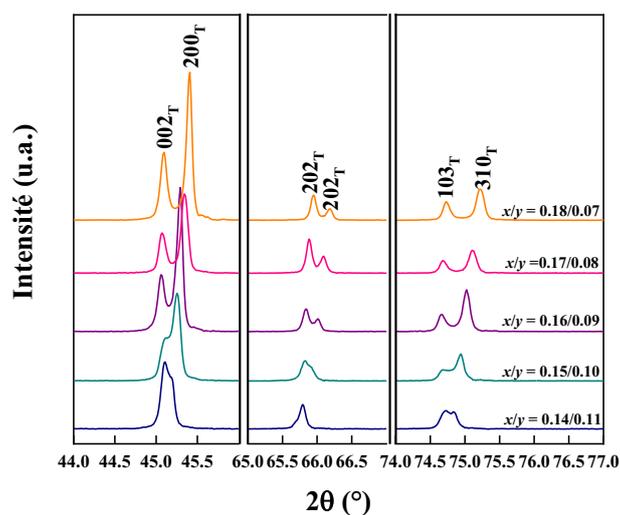
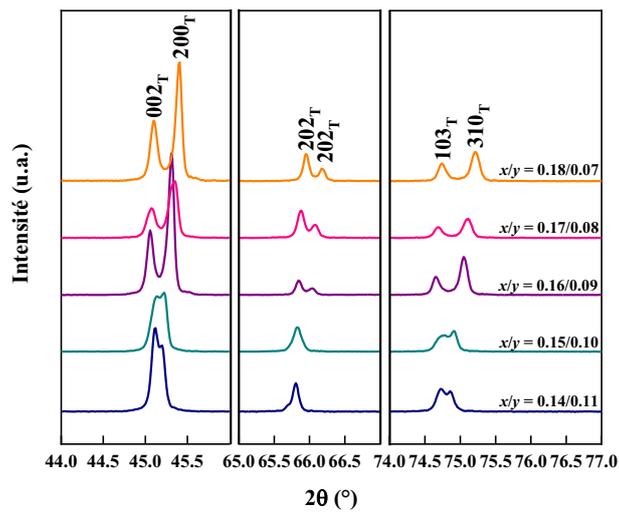


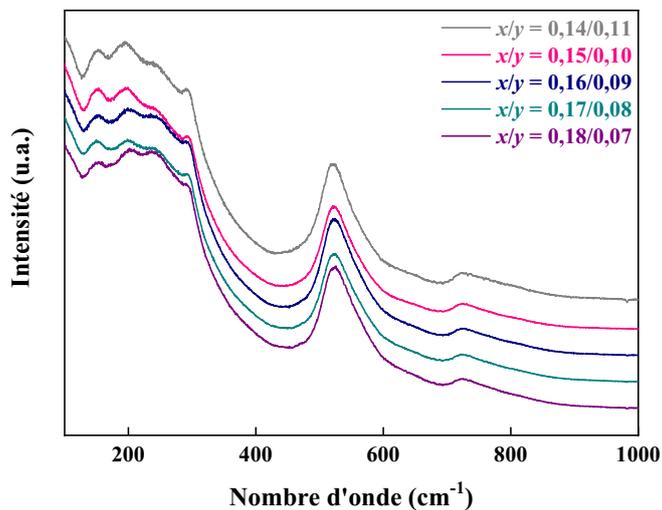
Figure 153 : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.



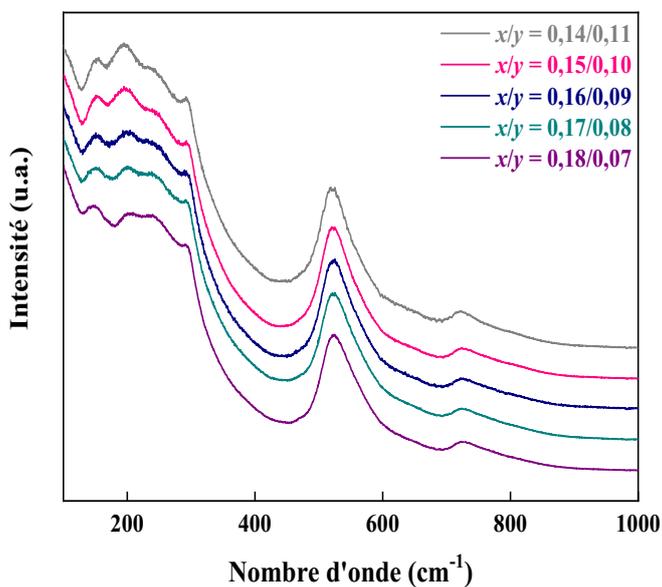
**Figure 154** : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Annexe 17 : Spectres Raman des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ .**

Les *Figure 155* et *Figure 156* présente les spectres Raman des céramiques frittées à 1350 °C et 1450 °C.



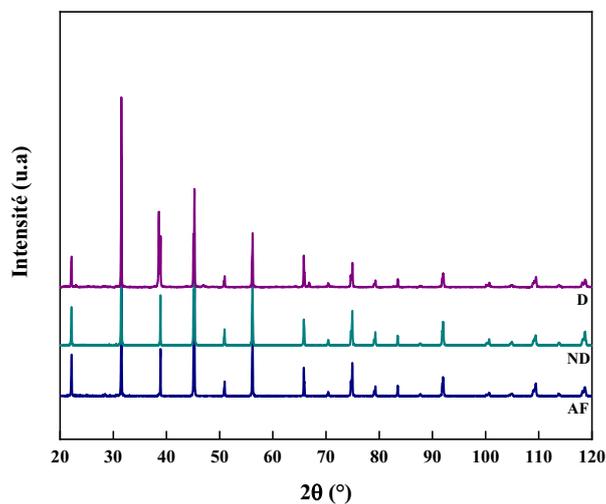
*Figure 155 : Spectres Raman des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1350 °C.*



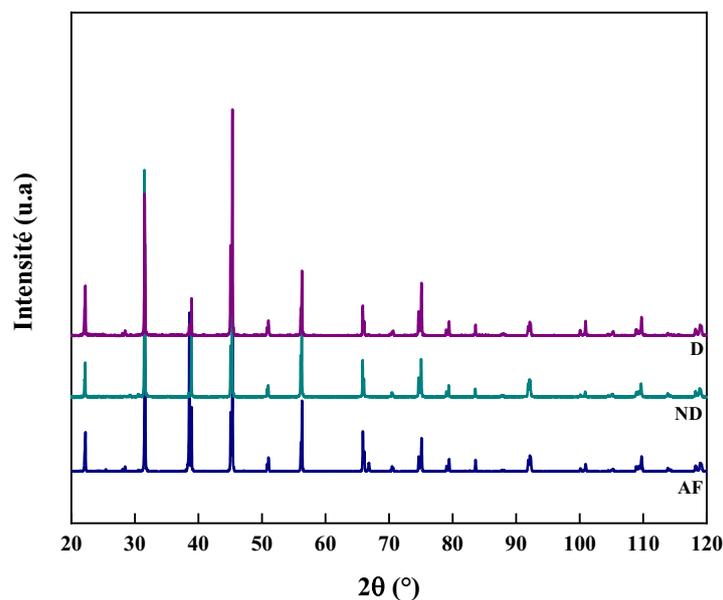
*Figure 156 : Spectres Raman des céramiques de  $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}Zr_yO_3$  frittées à 1450 °C.*

**Annexe 18** : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$

Les *Figure 157* et *Figure 158* présentent les diffractogrammes des céramiques dopées ou non au cuivre frittées à 1400 °C.



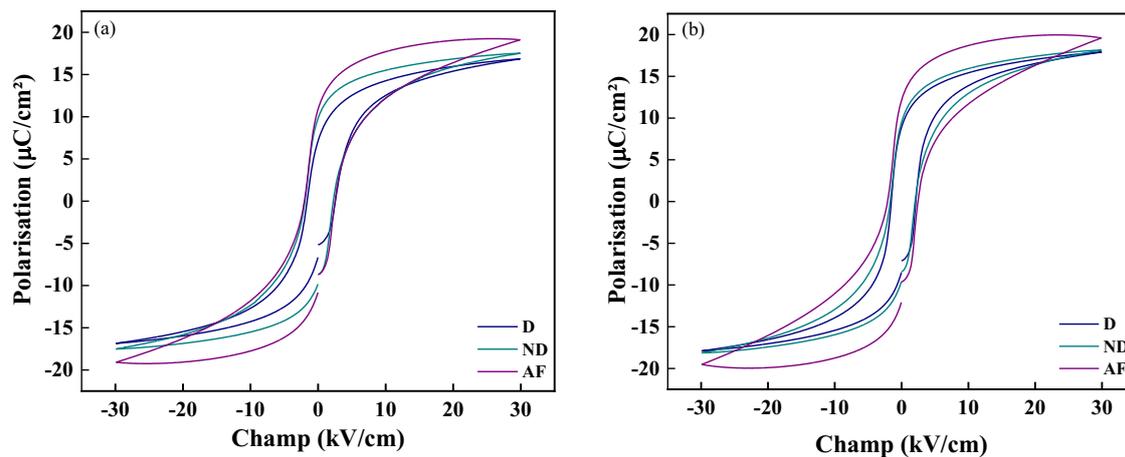
*Figure 157* : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).



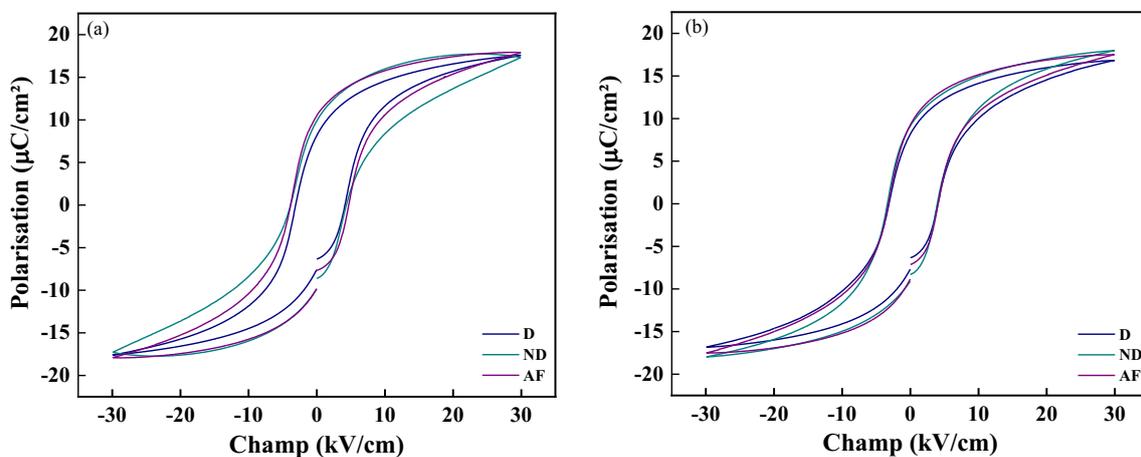
*Figure 158* : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

**Annexe 19 :** Cycles d'hystérésis des céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$

Les Figure 159 et Figure 160 présentent les cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  et  $\text{Ba}_{0,83}\text{Ca}_{0,17}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  frittées  $1350^\circ\text{C}$  et  $1450^\circ\text{C}$ .



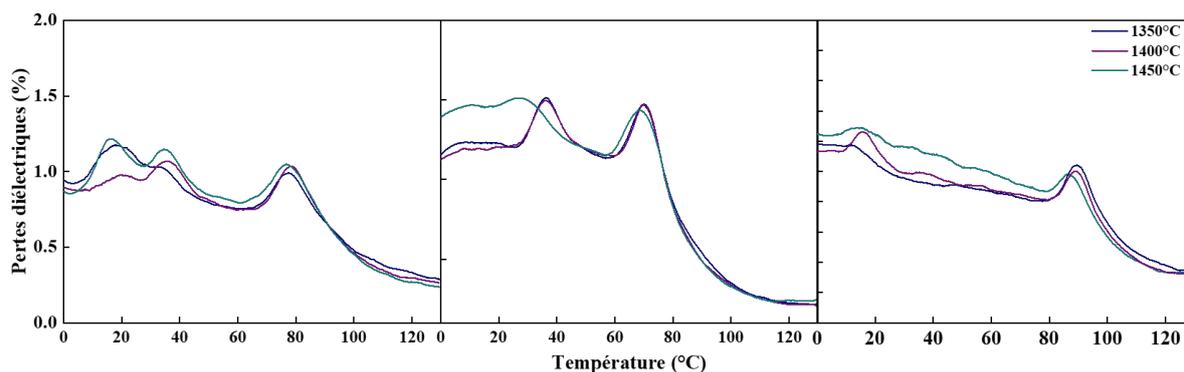
**Figure 159 :** Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{O}_3$  frittées à (a)  $1350^\circ\text{C}$  et (b)  $1400^\circ\text{C}$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).



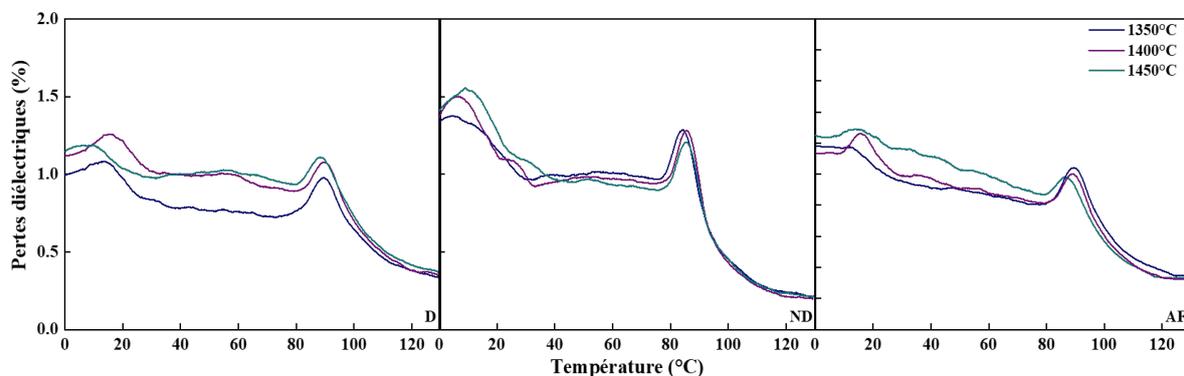
**Figure 160 :** Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,92}\text{Zr}_{0,08}\text{O}_3$  frittées à (a)  $1350^\circ\text{C}$  et (b)  $1400^\circ\text{C}$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

**Annexe 20** : Pertes diélectriques des céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$

Les *Figure 161* et *Figure 162* présentent les pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF), frittées à trois températures de frittage différentes.



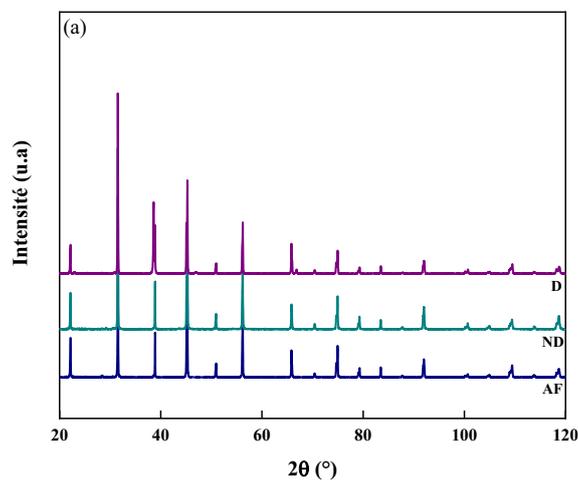
**Figure 161** Pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées aux trois températures de frittage.



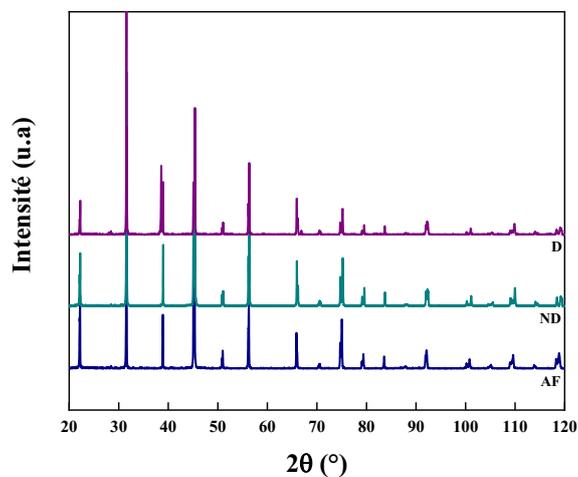
**Figure 162** : Pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,85}Ca_{0,15}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées aux trois températures de frittage.

### Annexe 21 : Diffractogrammes des céramiques $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{1-y}Zr_yO_3$ .

Les Figure 163 et Figure 164 présentent les diffractogrammes des céramiques dopées ou non au cuivre frittées à 1400 °C.



**Figure 163** : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).



**Figure 164** : Diffractogrammes des céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à 1400 °C : dopées (D), non dopées (ND) et avec aide au frittage (AF).

## Annexe 22 : Cycles d'hystérésis des céramiques $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$ et $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$

Les Figure 165 et Figure 166 présentent les cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

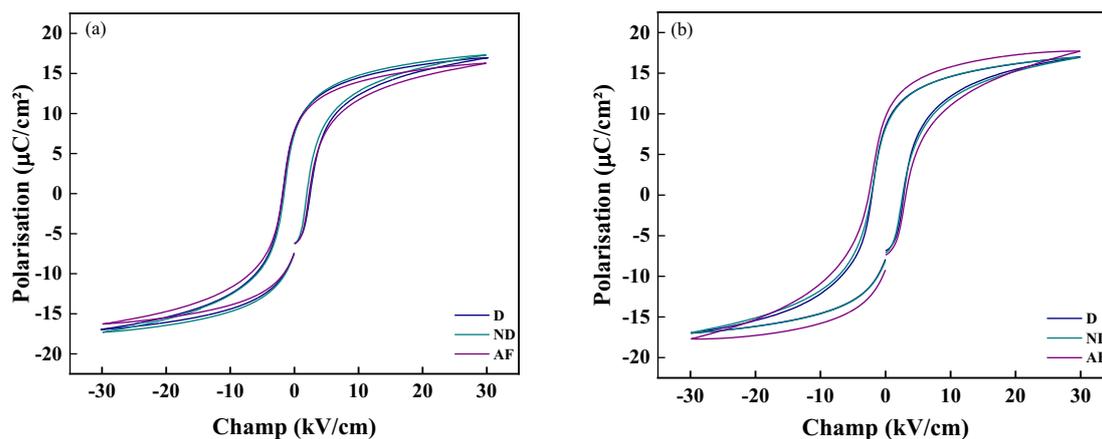


Figure 165 : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées à (a)  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (b)  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

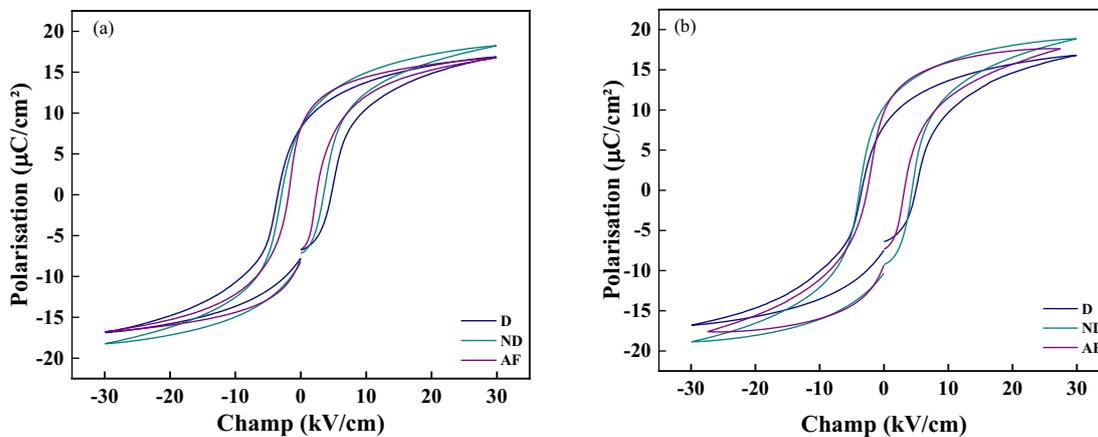
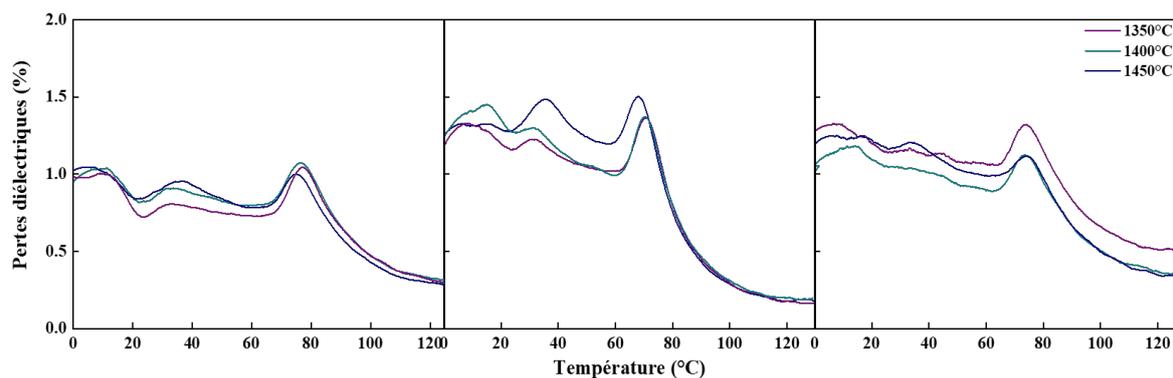


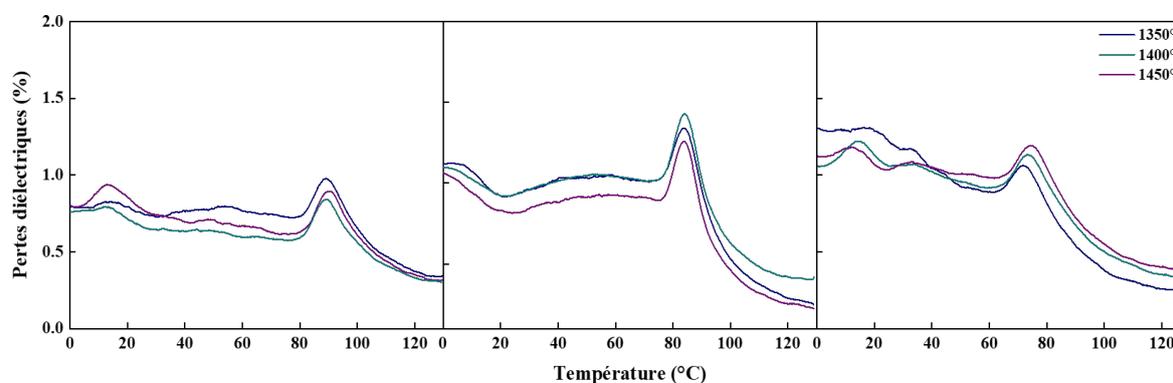
Figure 166 : Cycles d'hystérésis mesurés sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à (a)  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  et (b)  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  : dopées (D), non dopées (ND) et aide au frittage (AF).

**Annexe 23 : Pertes diélectriques des céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$**

Les Figure 167 et Figure 168 présentent les pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  et  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées à trois températures de frittage différentes.



**Figure 167 :** Pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,90}Zr_{0,10}O_3$  frittées aux trois températures de frittage.



**Figure 168 :** Pertes diélectriques mesurées sur les céramiques  $Ba_{0,83}Ca_{0,17}Ti_{0,92}Zr_{0,08}O_3$  frittées aux trois températures de frittage.

## Références

- (1) J. Ravez, C. Broustera, A. Simon, Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the BaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> system, *Journal of Materials Chemistry*, **1999**, 9, 1609-1613
- (2) W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Physical Review Letters*, **2009**, 103, 257602.
- (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<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Zr<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, **2013**, 93, 496-502.
- (4) D. Bochenek, P. Niemiec, R. Skulski, M. Adamczyk-Habrajska, Electrophysical properties of a multicomponent PZT-type ceramics for actuator applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2019**, 133, 128-134.
- (5) A. Prasatkhetragarn, R. Yimnirun, Phase formation, electrical properties and morphotropic phase boundary of 0.95Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>-0.05Pb(Mn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Ceramics International*, **2012**, 39, 91-95.
- (6) European Commission. Directive 2002/96/EC: Waste electrical and electronic equipment (WEEE), *Official Journal of the European Union*, **2003**, 24, L37.
- (7) European Commission. EU-Directive 2011/65/EU: Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), *Official Journal of the European Union*, **2011**, 88, L174.
- (8) E. Ringgaard, T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 2701-2706.
- (9) E. Ringgaard, T. Wurlitzer, W. W. Wolny, Properties of Lead-Free Piezoceramics Based on Alkali Niobates, *Ferroelectrics*, **2005**, 319, 97-107.
- (10) W. P. Cao, W. L. Li, D. Xu, Y. F. Hou, W. Wang, W. D. Fei, Enhanced electrocaloric effect in lead-free NBT-based ceramics, *Ceramics International*, **2014**, 40, 9273-9278.
- (11) V. Dorcet, G. Trolliard, P. Boullay, Reinvestigation of phase transition in Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> by TEM, Part I. First order rhombohedral to orthorhombic phase transition, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 5061-5073.
- (12) S. T. Zhang, A.B Kounga, E. Aulbag, H. Ehrenberg, J Roedel, Giant strain in lead-free piezoceramics Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>-K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> system, *Applied Physics Letters*, **2007**, 91, 112906.
- (13) S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?, *Journal of Electroceram*, **2007**, 19, 251-257.
- (14) J. Curie, P. Curie, Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémidres a faces inclinés, *Compte Rendu de l'Académie des sciences Paris*, **1880**, 91, 294.
- (15) C. Kornphom, N. Vittayakorn, T. Bongkarn, Low firing temperatures and high ferroelectric properties of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics synthesized by the combustion technique, *Ferroelectrics*, **2016**, 491, 44-53.
- (16) H-W. Wang, ; S-Y Cheng, C-M Wang, Optimization of poling process for piezoelectric PZT ceramics, *Proceedings. Japan IEMT Symposium, Sixth IEEE/CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium*, **1989**, 263-266.
- (17) A. Rose, *Phys.org*, **1839**, 48, 558.
- (18) A. Bjørnetun Haugen, J.S. Forrester, D. Damjanovic, B. Li, K.J. Bowman, J.L. Jones, Structure and phase transitions in 0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>) from -100°C to 150°C, *Journal of Applied Physics*, **2013**, 113, 014103.

- (19) M. Johnsson, P. Lemmens, Crystallography and Chemistry of Perovskites, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, **2007**.
- (20) M. A. A. Halim, M. N. A. Wahab, F. S. A. Saad, M. J. A. Safar, H. Ali, Piezoelectric vibration control through fuzzy logic for direct current converter, *International Colloquium on Signal Processing and its Applications*, **2010**, 58-61.
- (21) B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics, *Journal of Applied Physics*, **1954**, 25, 809.
- (22) K. Tewatia, A. Sharma, M. Sharma, A. Kumar, Factors affecting morphological and electrical properties of Barium Titanate: A brief review. *Materials Today: Proceedings*, **2020**, 44.
- (23) J. Rödel, K. G. Webber, R. Dittmer, W. Jo, M. Kimura, D. Damjanovic, Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application, *Journal of the European Ceramic Society*, **2015** 35(6), 1659-1681.
- (24) D. Berlincourt et H. Jaffe, Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate, *Physical Review*, **1958**, 111,143-148.
- (25) L. Egerton, M. Dolores, M. Dillon, Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate, *Journal of The American Ceramic Society*, **1959**, 42, 438–442.
- (26) P. K. Panda, B. Sahoo, PZT to Lead Free Piezo, Ceramics: A Review, *Ferroelectrics*, **2015**, 474(1), 128–143.
- (27) Y.J. Dai, J.S Pan, X.W. Zhang, Composition range of morphotropic phase boundary and electrical properties of NBT-BT system, *Key Engineering Materials*, **2007**, 336-338, 206–209.
- (28) M. W. Hooker, Properties of PZT-based piezoelectric ceramics between 150 and 250°C, **1998**, 208708.
- (29) B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric ceramics, *Elsevier, Academic Press London and NewYork*, **2012**, 3, 328.
- (30) A.J. Moulson, J.M. Herbert, Electroceramics: materials, properties and applications, *John Wiley & Sons*, **2003**, 2, 576.
- (31) S.K. Mishra, A.P. Singh, D. Pandey, Thermodynamic nature of phase transitions in  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics near the morphotropic boundary, *Philosophical Magazine Part B*, **1997**, 76, 213-226.
- (32) B. Wu, I.M. Goldman, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, **1946**, 19, 177.
- (33) G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Billinge, Structure of the ferroelectric phases of barium titanate, *The Journal of Physical Chemistry*, **1993**, 97, 2368-2377.
- (34) T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: alternatives for PZT, *Journal of Electroceramics*, **2007**, 19, 111-124.
- (35) R.H. Buttner, E.N. Maslen, Structural parameters and electron difference density in  $\text{BaTiO}_3$ , *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, **1992**, 48, 764-769.
- (36) T. Takenaka, H. Nagata, Y. Hiruma, Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics, *Japanese Journal of Applied Physics*, **2008**, 47, 3787-3801.
- (37) V. Pal, O.P. Thakur, R.K. Dwivedi, Structural investigation of Ca/Zr co-substituted  $\text{BaTiO}_3$  through XRD and Raman spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 741, 707-714.
- (38) T. Karaki, K. Yan, M. Adachi, Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering, *Japan Society of Applied Physics*, **2007**, 46, 7036-7038.
- (39) 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, *Japan Society of Applied Physics*, **2006**, 45, L30-L32.
- (40) H. Takahashi, Y. Numamoto, J. Tani, S. Tsurekawa, Piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics with high performance fabricated by microwave sintering, *Japan Society of Applied Physics*, **2006**, 45, 7405-7408.

- (41) J.L. Zhang, P.F. Ji, Y.Q. Wu, X. Zhao, Y.Q. Tan, C.L. Wang, Strong piezoelectricity exhibited by large-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Applied Physics Letters*, **2014**, 104, 222909.
- (42) J.C. Wang, P. Zheng, R.Q. Yin, L.M. Zheng, J. Du, L. Zheng, J.X. Deng, K.X. Song, H.B. Qin, Different piezoelectric grain size effects in BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Ceramics International*, **2015**, 41, 14165.
- (43) P. Pinceloup, Synthèse hydrothermale de poudres de titanate de baryum, réalisation et caractérisation des céramiques, *Thèse*, **1997**, 253.
- (44) V. Pal, O. P. Thakur, R. K. Dwivedi, Structural investigation of Ca/Zr co-substituted BaTiO<sub>3</sub> through XRD and Raman spectroscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 741, 707-714.
- (45) H Msouni, A Tachafine, M EL Aatmani, D Fasquelle, J C Carru, M EL Hammioui, M Rguiti, A Zegzouti, A Outzourhit, M Daoud, Structural, dielectric and piezoelectric study of Ca-, Zr-modified BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Bulletin of Materials Science*, **2017**, 40, 925-931.
- (46) G. K. Sahoo, Synthesis and characterization of Zr and Ca modified BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics, *Thèse Institut national de technologie à Rourkela*, **2015**, 205.
- (47) N. Wang, B. P. Zhang, M. Jian, L. Zhao, J. Pei, Phase structure and electrical properties of Sn and Zr modified BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Ceramics International*, **2016**, 43, 641- 649.
- (48) W. Li, Z.J. Xu, R.Q. Chu, P. Fu, Large piezoelectric coefficient in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>) (Ti<sub>0.96</sub>Sn<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **2011**, 94, 4131-4133.
- (49) M.M. Vijatović, B.D. Stojanović, J.D. Bobić, T. Ramoska, P. Bowen, Properties of lanthanum doped BaTiO<sub>3</sub> produced from nanopowder *Ceramics International*, **2010**, 36, 1817-1824.
- (50) F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, Doping mechanisms and electrical properties of La-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, 3, 1205-1210.
- (51) K. Kowalski, M. Ijjaali, T. Bak, B. Dupre, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, *Electrical properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2001**, 62, 543551.
- (52) M. Kahn, Influence of grain growth on dielectric properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1971**, 54, 455-457.
- (53) Z. C. Li, B. Bergman, Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped by single dopants, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 441-445.
- (54) Z.Q. Zhuang, M.P. Harmer, D.M. Smyth, R.E. Newnham, The effect of octahedrally-coordinated calcium on the ferroelectric transition of BaTiO<sub>3</sub>, *Material Research Bulletin*, **1987**, 22, 1329-1335.
- (55) P.S.R. Krishna, D. Pandey, V.S. Tiwari, R. Chakravarthy, Effect of powder synthesis procedure on calcium site occupancies in barium calcium titanate: A Rietveld analysis, *Applied Physics Letter*, **1992**, 62, 231-233.
- (56) V.S. Tiwari, N. Singh, D. Pandey, Structure and properties of (Ba,Ca)TiO<sub>3</sub> ceramics prepared using (Ba,Ca)CO<sub>3</sub> Precursors : I, crystallographic and microstructural studies, *Journal of the American Ceramic Society*, **1994**, 77, 1813-1818.
- (57) R.C. Devries, R. Roy, Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, **1955**, 38, 142-146.
- (58) C. Kuper, R. Pankrath, H. Hesse, Growth and dielectric properties of congruently melting Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> crystals, *Applied Physics A*, **1997**, 65, 301-305.
- (59) T. Mitsui, W.B. Westphal, Dielectric and x-ray studies of CaxBa<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> and CaxSr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>, *Physical Review*, **1961**, 124, 1354-1359.
- (60) D.A. Berlincourt, F. Kulesar, Electromechanical properties of BaTiO<sub>3</sub> compositions showing substantial shifts in phase transition points, *Journal of the Acoustical Society of America*, **1952**, 24, 709-713.
- (61) L. Zhang, O.P. Thakur, A.F. Gillian, M.K. Andrew, G. Mould, D.C. Sinclair, A.R. West, Comment on the use of calcium as a dopant in X8R BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics, *Applied Physics Letter*, **2007**, 90, 142914.

- (62) V.S. Tiwari, D. Pandey, P. Groves, The influence of a powder processing technique on chemical homogeneity and the diffuse phase transition behaviour of BaCaTiO<sub>3</sub> ceramics, *Journal of Physics*, **1989**, 22, 837-843.
- (63) D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, Invariant lattice strain and polarization in BaTiO<sub>3</sub>–CaTiO<sub>3</sub> ferroelectric alloys, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2010**, 22, 052204
- (64) V. S. Puli, D. K. Pradhan, B. C. Riggs, D. B. Chrisey, R. S. Katiyar, Investigations on structure, ferroelectric, piezoelectric and energy storage properties of barium calcium titanate (BCT) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 584, 369–373.
- (65) N. Nanakorn, P. Jalupoom, N. Vaneesorn, A. Thanaboonsombut, Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Ceramics International*, **2008**, 34, 779-782.
- (66) B.L. Cheng, C. Wang, S.Y. Wang, H. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang, Dielectric properties of (Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>) (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films grown by pulsed-laser deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, **2005**, 25, 2295-2298.
- (67) Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of Ba(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Journal of applied physics*, **2002**, 92, 1489-1493.
- (68) D. Hennings, A. Schnell, Diffuse ferroelectric phase transitions in Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **1982**, 65, 539-544.
- (69) S.M. Neirman, The Curie point temperature of Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> solid solutions, *Journal of Materials Science*, **1988**, 23, 3973-3980.
- (70) T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Structure-property phase diagram of BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> system, *Journal of the American Ceramic Society*, **2008**, 91, 1769-178.
- (71) Y. Zhi, A. Chen, R. Guo, A.S. Bhalla, Piezoelectric and strain properties of Ba(Ti<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics, *Journal of applied physics*, **2002**, 92, 1489-1493.
- (72) N.K. Karan, R.S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, and A.S. Bhalla, Raman spectral studies of Zr<sup>4+</sup> rich BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (0.5 ≤ x ≤ 1.00) phase diagram, *Journal of Raman Spectroscopy*, **2009**, 40, 370-375.
- (73) D.F.K. Hennings, H. Schreinemacher, Ca-acceptors in dielectric ceramics sintered in reductive atmospheres, *Journal of the European Ceramic Society*, **1995**, 15, 795-800.
- (74) T.A. Jain, K.Z. Fung, J. Chan, Effect of the A/B ratio on the microstructures and electrical properties of (Ba<sub>0.95±x</sub>Ca<sub>0.05</sub>)(Ti<sub>0.82</sub>Zr<sub>0.18</sub>)O<sub>3</sub> for multilayer ceramic capacitors with nickel electrodes, *Journal of Alloys and Compound*, **2009**, 468, 370-374.
- (75) M. McQuarrie, F.W. Behnke, Structural and dielectric studies in the system (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub>, *Journal of the American Ceramic Society*, **1954**, 37, 539-543.
- (76) M.E. Villafuerte-Castrejón, E. Morán, A. Reyes-Montero, R. Vivar-Ocampo, J-A. Peña-Jiménez, S-O. Real-López, L. Pardo, Towards lead-free piezoceramics: facing a synthesis challenge, *Materials*, **2016**, 9, 21.
- (77) D. Damjanovic, A. Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh, J. Trodahl, Elastic, dielectric, and piezoelectric anomalies and Raman spectroscopy of 0.5Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub>-0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub>, *Applied Physics Letters*, **2012**, 100, 19290.
- (78) D.S. Keeble, F. Benabdallah, P.A. Thomas, M. Maglione, J. Kreisel, Revised structural phase diagram of (Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>), *Applied Physics Letters*, **2013**, 102, 092903.
- (79) A.B. Haugen, J.S. Forrester, D. Damjanovic, B. Li, K.J. Bowman, J.L. Jones, Structure and phase transitions in 0.5(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>)-0.5(BaZr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>) from 2100°C to 150°C, *Journal of Applied physics*, **2013**, 113, 014103.
- (80) 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<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> lead-free solid solution, *Applied Physics Letters*, **2014**, 105, 162908.
- (81) F. Cordero, F. Craciun, M. Dinescu, N. Scarisoreanu, C. Galassi, W. Schranz, V. Soprunyuk, Elastic response of (1 - x)Ba(Ti<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> - x(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> (x = 0.45-0.55) and the role of the intermediate orthorhombic phase in enhancing the piezoelectric coupling, *Applied Physics Letters*, **2014**, 105, 232904.

- (82) V. Sreenivas Puli, D.K. Pradhan, W. Pérez, R.S. Katiyar, Structure, dielectric tunability, thermal stability and diffuse phase transition behavior of lead free BZT–BCT ceramic capacitors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2013**, 74, 466-475.
- (83) D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, X. Ren, Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>-50(Ba<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)TiO<sub>3</sub> Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary, *Journal of Applied Physics*, **2011**, 109, 054110.
- (84) C-H. Gao, X -Y. Huang, W-B. Zhao, Z-W. Zhu, Effect of zirconium content on the property of BCTZ lead-free piezoelectric ceramics, *IEEE 2013 Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, **2013**, 1-4.
- (85) J. Wu, D. Xiao, W. Wu, Q. Chen, J. Zhu, Z. Yang, J. Wang, Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, **2012**, 32, 891–898.
- (86) W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Polymorphic phase transition and piezoelectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Physica B*, **2010**, 405, 4513-4516.
- (87) W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d<sub>33</sub> coefficient of lead-free (Ba<sub>0.93</sub>Ca<sub>0.07</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> ceramics sintered at optimal temperature, *Material Science Engineering : B*, **2011**, 176, 65-67.
- (88) W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, Piezoelectric and dielectric properties of (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **2010**, 93, 2942-2944.
- (89) W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d<sub>33</sub> coefficient in (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)(Ti<sub>0.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>)O<sub>3</sub> lead-free ceramics with relative high Curie temperature, *Materials Letters*, **2010**, 64, 2325-2327.
- (90) H. Msouni, A. Tachafine, M.E. Aatmani, D. Fasquelle, J.C. Carru, M.E. Hammioui, M. Rguitti, A. Zegzouti, A. Outzouehit, M. Daoud, Structural dielectric and piezoelectric study of Ca-, Zr- modified BaTiO<sub>3</sub> lead-free ceramics, *Bulletin of Materials Science*, **2017**, 40, 925-931.
- (91) J. Wu, W. Wu, D. Xiao, J. Wang, Z. Yang, Z. Peng, Q. Chen, J. Zhu, Composition and poling condition-induced electrical behavior of (Ba<sub>0.85</sub>Ca<sub>0.15</sub>)(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **2012**, 32, 891-898.
- (92) 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<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> ceramics with compositions near the morphotropic phase boundary, *Ceramics Internationals*, **2014**, 40, 14907-14912.
- (93) R. Yang, W. Fu, X Deng, Z. W. Tan, Y. Zhang, L. Han, C. Lu, X. Guan, Preparation and characterization of (Ba<sub>0.88</sub>Ca<sub>0.12</sub>)(Zr<sub>0.12</sub>Ti<sub>0.88</sub>)O<sub>3</sub> powders and ceramics produced by sol-gel process, *Advanced Materials Research*, **2010**, 148-149, 1062–1066.
- (94) Z.Tan, W. Fu, X. Deng, R.Yang, X. Guan, C. Lu, Y. Zhang, L. Han, Li, Ferroelectric and piezoelectric properties of (1-x)BaTi<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-xBa<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics prepared by sol-gel technique, *Advanced Materials Research*, **2011**, 148-149, 1480–1485.
- (95) 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, *Journal of the European Ceramic Society*, **2015**, 35, 1785-1798.
- (96) T-H. Hsieh, S-C. Yen, D-T. Ray, A study on the synthesis (Ba,Ca)(Ti,Zr)O<sub>3</sub> nano powders using Pechini polymeric precursor method, *Ceramics International*, **2012**, 38, 755-759.
- (97) A. Reyes-Montero, F. Rubio-Marcos, L. Pardo, A. Del Campo, R. López-Juárez, M.E. Villafuerte-Castrejón, Electric field effect on the microstructure and properties of Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> (BCTZ) lead-free ceramics, *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6, 5419-5429.
- (98) A. Reyes-Montero, L. Pardo, R. López-Juárez, A.M. González, M.E. Villafuerte-Castrejón, Lead-free Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics processed below 1300°C, *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 584, 28-33.

- (99) 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  $\text{Ba}_{0.18}\text{Ca}_{0.02}\text{Ti}_{0.09}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  lead-free ceramics prepared by different methods, *Materials Science and Engineering B*, **2014**, 185, 114-122.
- (100) P. Wang; Y. Li; Y. Lu, Enhanced piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$  lead-free ceramics by optimizing calcination and sintering temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, **2011**, 31, 2005–2012.
- (101) J. Hao, W. Bai, W. Li, J. Zhai, Correlation between the microstructure and electrical properties in high-performance  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **2013**, 95, 1998-2006.
- (102) Z. Wang, X. Chen, X. Chao, J. Wang, P. Liang, Z. Yang, Low temperature sintering and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3\text{-xCu}^{2+}$  ceramics obtained by the sol-gel technique, *Ceramics International*, **2016**, 42, 18037-18044.
- (103) H. Sun, Y. Zhang, X. Liu, Y. Liu, W. Chen, Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered  $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  lead-free ceramics, *Ceramics International*, **2015**, 41, 555-565.
- (104) C.C. Jin, C.H. Liu, X.C. Liu, Y. Wang, H.L. Hwanga, Experimental and simulation study on BCTZ-based flexible energy harvesting device filled with Ag-coated Cu particles, *Ceramics International*, **2018**, 44, 17391-17398.
- (105) W-C. Yi, T.S. Kalkur, E. Philofsky, L. Kammerdiner, A.A. Rywak, Dielectric properties of Mg-doped  $\text{Ba}_{0.96}\text{Ca}_{0.04}\text{Ti}_{0.84}\text{Zr}_{0.16}\text{O}_3$  thin films fabricated by metalorganic decomposition method, *Applied Physics Letters*, **2001**, 78, 3517-3519.
- (106) J. Miao, Z. Zhang, Z. Liu, Y. Li, Investigation on the dielectric properties of Mg-doped  $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$  ceramics, *Ceramics International*, **2015**, 41, 487-491.
- (107) P. Adhikari, R. Mazumder, S. Abhinay, Electrical and mechanical properties of MgO added  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT–0.5BCT) composite ceramics, *Journal of Electroceramics*, **2016**, 37, 127-136.
- (108) A. Kirianov, T. Hagiwara, H. Kishi, H. Ohsato, Effect of Ho/Mg ratio on formation of core-shell structure in  $\text{BaTiO}_3$  and on dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2002**, 41, 6934-6937.
- (109) Y. Wang, X. Wang, Z. Peng, L. Li, Microstructure and electrical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_3$  based dielectric ceramics, *Key Engineering Materials*, **2014**, 602-603, 734-737.
- (110) P. Adhikari, R. Mazumder, et G.K. Sahoo, Electrical and mechanical properties of  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  (BZT–BCT) lead free ferroelectric ceramics reinforced with nano-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Ferroelectrics*, **2016**, 490, 60-69.
- (111) M. Gao, W. Ge, X. Li, H. Yuan, C. Liu, H. Zhao, Y. Ma, Y. Chang, Enhanced Dielectric and Energy Storage Properties in Fe-Doped BCZT Ferroelectric Ceramics, *Chemical Engineering Journal*, **2021**, 410, 128341.
- (112) P. Wannasut, N. Pisitpipathsin, A. Watcharapasorn, P. Jaiban, Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{1-x/2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3\text{-x}$  ceramics, *Chiang Mai Journal of Science*, **2018**, 45, 2817-2825.
- (113) Y. Zhang, H-J. Sun, W. Chen, Li-modified  $\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  lead-free ceramics with highly improved piezoelectricity, *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, 694, 745-751.
- (114) X. Chen, X. Ruan, K. Zhao, X. He, J. Zeng, Y. Li, L. Zheng, C.H. Park, G. Li, Low sintering temperature and high piezoelectric properties of Li-doped  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  lead-free ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, 632, 103-109.
- (115) X. Huang, R. Xing, C. Gao, Z. Chen, Influence of  $\text{CeO}_2$  doping amount on property of BCTZ lead-free piezoelectric ceramics sintered at low temperature, *Journal of Rare Earths*, **2014**, 32, 733-737.
- (116) E. Chandrakala, J. P. Praveen, A. Kumar, A.R. James, D. Das, Strain-induced structural phase transition and its effect on piezoelectric properties of (BZT-BCT)-(CeO<sub>2</sub>) ceramics, *Journal of The American Ceramic Society*, **2016**, 99, 3659-3669.

- (117) R. Hayati, M.A. Bahrevar, Y. Ganjkanlou, V. Rojas, J. Koruza, Electromechanical properties of Ce-doped  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  lead-free piezoceramics, *Journal of Advanced Ceramics*, **2019**, 8, 186-195.
- (118) P. Du, L. Luo, W. Li, Q. Yue, H. Chen, Optical temperature sensor based on upconversion emission in Er-doped ferroelectric  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramic, *Applied Physics Letters*, **2014**, 104, 152902.
- (119) J. Dai, P. Du, J. Xu, C. Xu, L. Luo, Piezoelectric and upconversion emission properties of Er<sup>3+</sup>-doped  $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$  ceramic, *Journal of Rare Earths*, **2015**, 33, 391-396.
- (120) X. Cheng, M. Shen, Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Solid State Communications*, **2007**, 141, 587-590.
- (121) Y. Huang, C. Zhao, X. Lv, H. Wang, J. Wu, Multiphase coexistence and enhanced electrical properties in  $(1-x-y)\text{BaTiO}_3-x\text{CaTiO}_3-y\text{BaZrO}_3$  lead-free ceramics, *Ceramics International*, **2017**, 43, 13516-13523.
- (122) 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  $\text{BaTiO}_3$ , *Applied Physics Letter*, **2014**, 104, 252906.
- (123) Y. Yao, C. Zhao, D. Lv, D. Wang, H. Wu, Y. Yang, X. Ren, Large piezoelectricity and dielectric permittivity in  $\text{BaTiO}_3-x\text{BaSnO}_3$  system: the role of phase coexisting, *Europhysics Letters*, **2012**, 98, 27008.
- (124) A. Chen, Z. Yu, Z. Jing, Zhi, R. Guo, A.S. Bhalla, L. Cross, Piezoelectric and electrostrictive strain behavior of Ce-doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. *Applied Physics Letters*, **2002**, 80, 3424-3426.
- (125) S. H. Shin, J. Yoo, S. D. Lee, Dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3 + 0.004\text{CuO}$  ceramics for piezoelectric actuator, *Ferroelectrics Letters Section*, **2014**, 41, 56-63.
- (126) T. Chen, T. Zhang, G. Wang, J. Zhou, J. Zhang, Y. Liu, Effect of CuO on the microstructure and electrical properties of  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$  piezoceramics, *Journal of Materials Science*, **2012**, 47, 4612-4619.
- (127) S. Yotthuan, C. Kornphom, S. Prasertpalichat, T. Suriwong, S. Pinitsoontorn, T. Bongkarn, Phase ratio, dielectric, ferroelectric, and magnetic properties of BCTZ ceramics with CuO doping synthesized by the solid-state combustion technique, *Physica Status Solidi A*, **2019**, 216, 1800803.
- (128) Y. Cui, X. Liu, M. Jiang, Y. Hu, Q. Su, H. Wang, Lead-free  $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3-\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x\text{wt}\%\text{CuO}$  ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, **2011**, 23, 1342-1345.
- (129) Y. Liu, Y. Chang, S. Yang, F. Li, Y. Sun, J. Wu, B. Yang, W. Cao, Improved densification behavior and energy harvesting properties of low-temperature sintered  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  piezoceramics with a CuO additive, *Ceramics International*, **2019**, 45, 10518-10524.
- (130) Y. Zhang, H. Sun, W. Chen, Improved electrical properties of low-temperature sintered Cu doped  $\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$ , *Ceramics. Journal of Electronic Materials*, **2016**, 45, 5006-5016.
- (131) Z. Wang, X.; Chen, X.; Chao, J. Wang, P. Liang, Z. Yang, Zupei (2016). Low temperature sintering and dielectric properties of  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3-x\text{Cu}^{2+}$  ceramics obtained by the sol-gel technique, *Ceramics International*, **2016**, 42, 18037-18044.
- (132) J. Li, X. Sun, X. Zhang, Q. Chen, Z. Peng, P. Yu, Synthesis and characterization of sol-gel derived  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3-x\text{CuO}$  ceramics, *Physica Status Solidi (a) applications and materials science*, **2013**, 210, 533-537.
- (133) S. Hunpratub, S. Phokha, S. Maensiri, P. Chindapasirt, (2016). Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ceramics synthesized by a hydrothermal method. *Applied Surface Science*, **2016**, 369, 334-340.
- (134) Z. Sun, Y. Pu, Giant dielectric behavior and complex impedance of  $\text{Cu}^{2+}$  doped  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  ceramics prepared by hydrothermal method, *Ferroelectrics*, **2016**, 487, 17-25.
- (135) H. Sun, Y. Zhang, X. Liu, Y. Liu, W. Chen, Effects of CuO additive on structure and electrical properties of low-temperature sintered  $\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{Ti}_{0.98}\text{O}_3$  lead-free ceramics. *Ceramics International*, **2015**, 41, 555-565.
- (136) W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Physical Review Letters*, **2009**, 103, 257602.

- (137) K. Orlik, Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb pour des applications sonar ou de contrôle non destructif, *Thèse, Université Polytechnique Hauts de France, LMCPA*, **2019** ; 161.
- (138) Y. Tian, L. Wei, X. Chao, Z. Liu, Z. Yang, Phase transition behavior and large piezoelectricity near the morphotropic phase boundary of lead-free  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, **2013**, 93, 496-502.
- (139) V. K. Vignaswaran, S. H. Khosravi, G. Canu, A. Feteira, V. Buscaglia, K. Reichmann, M. Deluca, B-site vacancy induced Raman scattering in  $\text{BaTiO}_3$ -based ferroelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 4684-4688.
- (140) G. Herrera-Pérez, I. Castillo-Sandoval, O. Solís-Canto, G. Tapia-Padilla, R. Reyes-Rojas, L. E. Fuentes-Cobas, Local piezo-response for lead-free  $\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$  electro-ceramic by switching spectroscopy, *Materials Research*, **2018**, 21.
- (141) D. Damjanovic, A. Biancoli, L. Batooli, A. Vahabzadeh, J. Trodahl, Elastic, dielectric, and piezoelectric anomalies and Raman spectroscopy of  $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ , *Applied Physics Letters*, **2012**, 100, 19290. (84 dans biblio)
- (142) V. Bijalwan, J. Erhart, Z. Spetz, D. Sobola, V. Prajzler, P. Tofel, K. Maca, (2020). Composition driven  $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  lead-free ceramics with large quality factor and energy harvesting characteristics. *Journal of the American Ceramic Society*, **2020**, 104, 1088-1101.
- (143) A. Jalalian, A. M. Grishin, X. Wang, S. X. Dou, Fabrication of Ca, Zr doped  $\text{BaTiO}_3$  ferroelectric nanofibers by electrospinning, *Physica Statu Solidi C*, **2012**, 9, 1574-1576.
- (144) V. S. Puli, D. K. Pradhan, W. Pérez, R.S. Katiyar, Structure, dielectric tunability, thermal stability and diffuse phase transition behavior of lead free BZT–BCT ceramic capacitors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2013**, 74, 466-475.
- (145) Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric behavior of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  single crystals, *Journal of Applied Physics*, **2000**, 88, 410–415.
- (146) G. Singh, V. Sathe, V.S. Tiwari, Investigation of orthorhombic-to-tetragonal structural phase transition in  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$  ferroelectric ceramics using micro-Raman scattering, *Journal of Applied Physics*, **2014**, 115, 044103.
- (147) N. Chaiyo, D. P. Cann, N. Vittayakorn, Lead-free  $(\text{Ba,Ca})(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$  ceramics within the polymorphic phase region exhibiting large, fatigue-free piezoelectric strains, *Materials & Design*, **2017** ; 133, 109-121.
- (148) W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric effect in Pb-free ceramics, *Physical Review Letters*, **2009**, 103, 257602.

## Résumé

Les céramiques piézoélectriques sans plomb de formule  $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}$  (BCTZ) sont connues pour leurs propriétés piézoélectriques élevées. Cependant, leurs températures de Curie restent assez basses. Ainsi, cette étude se focalise sur l'optimisation des propriétés des céramiques par des variations fines des taux de calcium ( $0,13 \leq x \leq 0,18$ ) et/ou de zirconium ( $0,07 \leq y \leq 0,12$ ), ainsi que par dopage au cuivre, autour de la composition  $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Ti}_{0,90}\text{Zr}_{0,10})\text{O}_3$  ( $x/y = 0,15/0,10$ ). En jouant finement sur la diminution du taux de zirconium ( $y < 0,10$ ), il est possible d'augmenter le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  jusqu'à 410 pC/N d'une part, ou d'augmenter la température de Curie d'autre part, mais en restant à des températures inférieures à 100 °C (de 77 °C pour  $y = 0,10$  à 91 °C pour  $y = 0,08$ ). L'effet d'une fine augmentation du taux de calcium permet uniquement l'amélioration du coefficient piézoélectrique, la température de Curie n'étant pas affectée avec une valeur proche de 80 °C. Dans cette étude, l'augmentation de la la température de frittage permet également l'amélioration du coefficient piézoélectrique (391 pC/N contre 439 pC/N respectivement pour 1400 °C et 1450 °C). Par la suite, les travaux s'orientent sur des variations de composition autour des meilleures compositions trouvées pour  $y$  (0,09 et 0,08) et pour  $x$  (0,17), et portent sur la variation simultanée des taux de calcium et de zirconium, l'objectif étant de voir s'il est possible de cumuler les bénéfices sur les caractéristiques piézoélectriques des céramiques BCTZ déjà obtenus. La variation simultanée du taux de calcium et de zirconium ne permet pas d'amélioration supplémentaire du coefficient piézoélectrique (420 pC/N), ni de la température de Curie (95 °C). De plus, l'amélioration de la température de Curie se fait au détriment du coefficient piézoélectrique (223 pC/N pour la température de Curie la plus élevée, soit 95 °C). Enfin, la deuxième piste d'optimisation des propriétés des céramiques par dopage est plus exploratoire. Elle traite de l'étude de l'addition d'une quantité limitée de cuivre (0,5 % at.) aux céramiques de BCTZ par deux voies : ajout de cuivre dès la synthèse en modifiant la stoechiométrie (dopage) et ajout de cuivre après calcination (aide au frittage). Cette seconde étude n'amène cependant pas d'amélioration des propriétés piézoélectriques, ni de la température de Curie, par rapport aux céramiques ne contenant pas de cuivre.

**Mots clés :** BCTZ, pérovskite, céramiques sans plomb, propriétés piézoélectriques, propriétés ferroélectriques.

## Abstract

Lead-free piezoelectric ceramics with  $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}$  composition (BCTZ) are known for their high piezoelectric properties. However, they present relatively low Curie temperatures. Thus, this study focuses on the optimization of ceramic properties by fine variations of calcium ( $0.13 \leq x \leq 0.18$ ) and/or zirconium ( $0.07 \leq y \leq 0.12$ ) ratios around the composition  $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$  ( $x/y = 0.15/0.10$ ) or by copper doping. By finely adjusting the zirconium content ( $y < 0.10$ ), it is possible to increase the  $d_{33}$  piezoelectric coefficient up to 410 pC/N on the one hand, or to increase the Curie temperature on the other hand, but remaining at temperatures below 100 °C (from 77 °C when  $y = 0.10$  up to 91 °C when  $y = 0.08$ ). The effect of finely increasing the calcium content only allows the improvement of the piezoelectric coefficient, the Curie temperature being unaffected and close to 80 °C. In this study, the sintering temperature increase also allows the improvement of the piezoelectric coefficient (391 pC/N versus 439 pC/N for 1400 °C and 1450 °C, respectively). Subsequently, the work has been directed towards compositional variations around the best formulations found for  $y$  (0.09 and 0.08) and for  $x$  (0.17), and focuses on the simultaneous variation of calcium and zirconium amounts. The aim is to see if it is possible to cumulate the benefits on the piezoelectric characteristics of BCTZ ceramics already observed. The simultaneous variation of the calcium and zirconium contents does not allow any further improvement of the piezoelectric coefficient (420 pC/N) nor of the Curie temperature (95 °C). Furthermore, the improvement of the Curie temperature is at the expense of the piezoelectric coefficient (223 pC/N) for the composition with the highest Curie temperature, *i.e.* 95 °C). Finally, the second approach to optimize the properties of ceramics by doping is more exploratory. It deals with the study of the addition of a limited amount of copper (0.5 at. %) to BCTZ ceramics by two ways: addition of copper during the synthesis by modifying the stoichiometry (doping) or addition of copper after calcination (sintering aid). However, this second study does not lead to improvement of the piezoelectric properties, nor to the Curie temperature, compared to BCTZ ceramics without copper addition.

**Keywords:** BCTZ, perovskite, lead free ceramics, piezoelectric properties, ferroelectric properties.