

THÈSE*présentée à l'INSA Centre Val de Loire***POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'INSA CENTRE VAL DE LOIRE**

PAR

Rémy UL**ÉCOLE DOCTORALE
ÉNERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**Discipline / Spécialité : **Énergétique / Matériaux**

Céramiques piézoélectriques : le titanate de baryum dopé pour transducteurs acoustiques

soutenue le : **27/09/2018 à 10h00****INSA Centre Val de Loire – Amphithéâtre Petit Amphi**
3 rue de la Chocolaterie, 41000 BLOIS**JURY****Philippe PAPET****Christian COURTOIS****Mario MAGLIONE****Dragan DAMJANOVIC****Franck LEVASSORT****Mai PHAM-THI****Louis-Pascal TRAN-HUU-HUE****Michaël LEMATRE**

Professeur, Institut Charles Gerhardt Montpellier – Rapporteur

Professeur, Université de Valenciennes – Rapporteur

Professeur, Université de Bordeaux

Professeur, EPFL, Lausanne, Suisse

Professeur, Université de Tours

Experte en matériaux fonctionnels, Thales R&T Fr

Professeur, INSA Centre Val de Loire

Maître de conférences, INSA Centre Val de Loire

RÉSUMÉ

Des céramiques piézoélectriques sans-plomb de composition $(Ca_zBa_{1-z})(Ti_{1-x-w}Co_xNb_w)O_{3-\delta}$ ont été synthétisées par procédé céramique. L'utilisation de Li_2O ou de Li_2CO_3 comme fondant a permis d'obtenir des matériaux denses à une température de 1100 °C au lieu des 1300 °C usuellement requis pour fritter le $BaTiO_3$. L'insertion des dopants Ca/Co/Nb dans la structure pérovskite augmente les propriétés fonctionnelles : le coefficient piézoélectrique d_{33} et le coefficient de couplage k_p atteignent respectivement 255 pC/N et 43,5%. De plus, un recuit sous O_2 des échantillons dopés au cobalt mène à un $d_{33} = 265$ pC/N et à un $k_p = 42,8\%$.

En fonction de la nature des dopants, un caractère « doux » ou « dur » a été observé dans les céramiques piézoélectriques. Le dopage par les ions Co/Li mène à un comportement « dur » et provoque des phénomènes de vieillissement. On observe ainsi pour un BT:Co,Li vieilli, un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ à double boucle ou déformé pour des échantillons respectivement non-polarisés ou polarisés. Les cycles

d'hystérésis déformés révèlent alors la présence d'un champ interne au sein du matériau qui augmente au cours du temps. Ce champ interne peut néanmoins être réduit par l'utilisation des dopants niobium ou fluor. Ces phénomènes particuliers sont dus à la formation de dipôle de défaut $(M_{Ti}'' - V_O^{••})^x$ causée par compensation de charge des dopants accepteurs par les lacunes d'oxygène. Enfin, les grandes valeurs du coefficient de qualité mécanique ($Q_m > 1000$) permettent d'augmenter la résilience des céramiques synthétisées vis-à-vis de fortes contraintes, mécanique ou électrique. Cela rend ces matériaux compétitifs comparés au PZT 4 pour des applications de type transduction acoustique.

SUMMARY

$(Ca_zBa_{1-z})(Ti_{1-x-w}Co_xNb_w)O_{3-\delta}$ lead-free piezoelectric ceramics were prepared using solid-state reaction. The use of a Li_2O or Li_2CO_3 sintering aid enables one to obtain dense ceramics at a temperature of 1100 °C instead of the 1300°C used for $BaTiO_3$ in conventional sintering. Insertion of Li/Ca/Co/Nb in the perovskite structure improves functional properties: for micrograin-size ceramics, a piezoelectric charge constant and electromechanical coupling factor of $d_{33} = 255$ pC/N and $k_p = 43,5\%$ were reached, respectively. Furthermore, a thermal annealing of the cobalt doped sample under O_2 atmosphere led to $d_{33} = 265$ pC/N and $k_p = 42,8\%$.

Soft/hard characteristics of the piezoelectric ceramics are observed depending on the dopant ions. The Co/Li acceptor dopants lead to hard piezoelectric ceramics and aging phenomena. The aged BT:Co,Li exhibits double loops and a distorted hysteresis cycle for non-poled and poled ceramics, respectively. Distorted hysteresis loops for BT:Co,Li show an increased internal bias field with aging time. Insertion of donor dopants such as niobium ions significantly reduces the internal field. These behaviors are related to the presence of defect dipoles $(M_{Ti}'' - V_O^{••})^x$ due to the insertion of acceptor dopants in the B sites following the oxygen vacancies to equilibrate charge compensation. The high mechanical quality factors ($Q_m > 1000$) obtained for the doped $BaTiO_3$ ceramics affords stability against mechanical stress and electrical stress of up to 400 V_{RMS}/mm , which makes these materials competitive with PZT4 for acoustic transducer applications.

Mots-clés : $BaTiO_3$, céramique piézoélectrique, dopage, propriétés non-linéaires, transducteurs acoustiques

Keywords : $BaTiO_3$, piezoelectric ceramic, doping, aging behavior, nonlinear properties, acoustic transducers