

CFA '18 LE HAVRE ■ 23-27 avril 2018
14^{ème} Congrès Français d'Acoustique



Homogénéisation de Céramiques Piézoélectriques Texturées Sans Plomb pour la Transduction Ultrasonore

A. Balé^a, A.-C. Hladky-Hennion^b, R. Rouffaud^a, P. Marchet^c et F. Levassort^a

^aGREMAN UMR7347 CNRS, U.Tours, INSA-CVL, GREMAN site ST, 10 rue Thales de Milet, 37100 Tours, France

^bUniv. Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Univ. Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

^cSPCTS UMR7315 CNRS, Université de Limoges, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges, France
antoine.bale@univ-tours.fr

Aujourd'hui, les céramiques piézoélectriques sont intégrées dans de nombreux dispositifs et en particulier pour les applications ultrasonores (sous-marines, imagerie médicale, CND...). La plupart intègre des matériaux de type PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) mais cela pose des problèmes sanitaires et environnementaux dûs au plomb qu'ils contiennent. De ce fait, de nombreuses études sont actuellement en cours pour le développement de céramiques sans plomb ($\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ et BaTiO_3) qui possèderaient des propriétés électromécaniques au moins équivalentes à la composition générique PZT. Le développement de céramiques texturées sans plomb doit permettre d'atteindre cet objectif tout en produisant des échantillons de grande taille. Ces matériaux peuvent être considérés de façon assez simple comme un composite contenant trois phases : une phase monocristalline dont la proportion augmente en fonction du taux de texturation, une phase polycristalline qui correspond à la matrice d'origine et une phase poreuse (air) plus ou moins importante en fonction des conditions de frittage. En prenant en compte ce matériau à une échelle spatiale bien supérieure à celle de la microstructure, il est considéré comme homogène et caractérisé par un jeu de constantes effectives. Dans ce cadre, cette étape d'homogénéisation n'a fait l'objet que de peu d'études, et est ici abordée à l'aide d'une méthode d'homogénéisation reposant sur la généralisation des connexions séries et parallèles. On considère pour ce modèle un volume élémentaire représentatif (VER) qui permet d'extraire un tenseur élasto-électrique effectif. Parallèlement, une étude paramétrique par éléments finis a été effectuée sur le même VER afin de corroborer les résultats obtenus et d'explorer les limites du modèle développé. Les résultats obtenus montrent d'une part qu'un très fort taux de texturation est généralement nécessaire et d'autre part que la présence de porosité n'est pas néfaste pour optimiser les propriétés recherchées. Enfin, les propriétés théoriques de transducteurs mono-élément (bande passante, sensibilité) intégrant ces matériaux sont quantifiées et comparées à celles de transducteurs à base de PZT.

1 Introduction

Bien que les monocristaux piézoélectriques possèdent d'excellentes propriétés électromécaniques, leur utilisation est limitée dans plusieurs applications à cause de leur plus faible robustesse mécanique, leur temps de fabrication assez long et donc leur prix, ainsi que des limitations de taille et de géométrie des échantillons. Afin de palier à ces difficultés, un compromis peut être trouvé avec l'élaboration de céramiques texturées. En effet, l'orientation des grains de céramique engendre des propriétés piézoélectriques bien supérieures à une céramique de la même composition mais sans orientation privilégiée. De cette manière, ses propriétés se rapprochent fortement de celles d'un monocristal.

À cause de la complexité de la structure de la céramique texturée, les modèles prédictifs des propriétés piézoélectriques effectives se font rares : Li [1] a proposé un modèle basé sur une approche auto-consistante pour déterminer le tenseur électroélastique complet d'agrégats polycristallins de BaTiO_3 texturé. Une texturation uniaxiale est considérée dans ce modèle en utilisant une fonction de distribution d'orientation supposée gaussienne. Un certain nombre d'auteurs ont développé diverses méthodes s'appuyant également sur une approche auto-consistante [2, 3]. Jayachandran *et al.* [4] ont adopté une modélisation de la céramique texturée par la méthode des éléments finis (FEM). La modélisation s'effectue au niveau microscopique et à l'échelle de la maille cristallographique permettant aux auteurs de définir des orientations précises. Ils ont étudié l'effet de la texturation sur les propriétés effectives de plusieurs matériaux comme le BaTiO_3 (BT), le PbTiO_3 (PT) ou le PMN-42PT. De plus, grâce à l'adaptabilité de la FEM, ils peuvent prendre en compte la porosité, des fractures ou des défauts de fabrication provoquant des contraintes résiduelles.

L'influence de la porosité dans les céramiques piézoélectriques a largement été étudiée. Pendant qu'un certain nombre de travaux montre que la forte porosité dégrade les propriétés diélectriques et piézoélectriques des matériaux, il a aussi été montré que la porosité permet une importante augmentation des valeurs de la figure de mérite

d_{hg} pour les applications sous-marines ou du coefficient de couplage k_t (mode épaisseur) pour les applications médicales [5, 6]. De plus, la présence de porosité diminue l'impédance acoustique du matériau, ce qui permet un meilleur transfert d'énergie avec son milieu de propagation (eau, tissus biologiques par exemple).

La modélisation des céramiques poreuses que l'on peut considérer comme des composites à 2 phases a été beaucoup étudiée à partir d'un volume élémentaire représentatif (VER) ou l'analyse fractale. La revue de Rybyanets [7] sur le sujet donne tous les détails complémentaires. Dans ce papier, nous développons un schéma d'homogénéisation simple pour les céramiques texturées, basé sur un calcul avec un VER, où nous incluons en plus la porosité. Cela permet de déterminer les propriétés élastiques, piézoélectriques et diélectriques de la céramique texturée et poreuse. Le but de ce travail est d'évaluer l'influence de la texturation et de la porosité sur certaines propriétés et, en particulier, le coefficient de couplage k_t du mode épaisseur d'un tel matériau.

Dans un premier temps, nous décrivons le modèle implémenté et justifierons le choix du VER. La validation du modèle est faite grâce au calcul par éléments finis. Dans un second temps, les simulations sur les coefficients du mode épaisseur d'un matériau PMN-PT sont détaillées. Enfin, dans une dernière partie, la simulation de la réponse électro-acoustique d'un transducteur mono-élément intégrant une céramique poreuse texturée est réalisée et comparée à d'autres configurations standards.

2 Description du modèle

La « Templated Grain Growth » (TGG) est une technique qui permet la fabrication de céramiques à haut degré de texturation avec de très bonnes caractéristiques piézoélectriques [8]. Avec un traitement thermique à haute température (frittage), les germes monocristallins qui sont orientés dans une poudre de céramique pourront croître au dépend de la matrice environnante. Lorsque le processus est terminé, le matériau synthétisé peut être décrit, à l'échelle de la microstructure, par un volume élémentaire

TABLEAU 1 – Valeurs des tenseurs élastique c^E (en 10^{10} Pa), piézoélectrique e (en C/m²) et diélectrique (normalisé par ϵ_0) pour le monocristal PMN-33PT et la céramique PMN-34,5PT, ainsi que le k_t et la masse volumique (en kg/m³).

Constantes	c_{11}^E	c_{12}^E	c_{13}^E	c_{33}^E	c_{44}^E	c_{66}^E	e_{15}	e_{31}	e_{33}	$\epsilon_{11}^S/\epsilon_0$	$\epsilon_{33}^S/\epsilon_0$	k_t	ρ
PMN-33PT	11,5	10,3	10,2	10,3	6,9	6,6	10,1	-3,9	20,3	1434	680	0,64	8060
PMN-34,5PT	17,5	11,7	11,9	15,5	2,7	2,9	17,1	-6,4	27,3	2373	2825	0,4	8060

représentatif (VER).

2.1 Volume Élémentaire Représentatif

Lorsque les germes de monocristal sont alignés dans une matrice de céramique polycristalline et qu'ils croissent, ils entrent en contact entre eux. Durant ce processus, des volumes de porosité fermée peuvent également se former. Pour modéliser une telle microstructure, le concept de connectivité introduit par Newnham *et al.* [9] est utilisé : les grains en contact sont assimilés à une connectivité 3-3 avec les propriétés du monocristal alors que la porosité est représentée par une connectivité 0-3. Cela se traduit par un volume avec 3 branches (connectivité 3-3) placées dans un coin d'un cube unitaire et par une inclusion cubique (connectivité 0-3) située dans le coin opposé à la connectivité 3-3. La vue éclatée de ce VER (ici, un cube de volume unitaire) est représentée Fig.1.

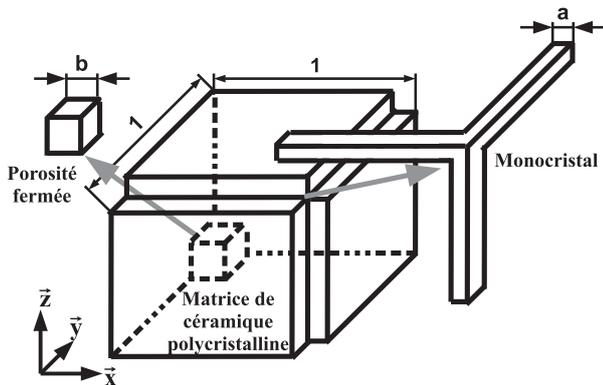


FIGURE 1 – Volume élémentaire représentatif (VER) pour le processus TGG.

À travers cette représentation, la céramique texturée est considérée comme un composite à 3 phases. Les deux inclusions sont définies par 2 variables indépendantes a et b , représentant respectivement la connectivité 3-3 et la connectivité 0-3 (Fig.1).

Comme le précisent Levassort *et al.* [10], une simple décomposition de cette cellule unitaire en connectivité 2-2 ou 1-3 ne peut pas être effectuée à cause des limites de compacité de cette dernière. En effet, si $b = 1 - a$, les deux inclusions sont en contact mais ne remplissent pas tout le volume du VER considéré. C'est pour cela que l'approche « composite de composites » est adoptée où le VER décrivant le matériau est vu comme un composite 3-3 dans lequel la matrice polycristalline et la porosité fermée sont considérées comme un composite 0-3. Cette démarche implique un calcul intermédiaire des tenseurs effectifs avant d'avoir les tenseurs effectifs finaux. La base des étapes de calcul a

déjà été détaillée [10] et nous ne décrivons dans ce qui suit, uniquement les différences.

La première étape est l'homogénéisation du composite 0-3 qui exclut les 3 branches de monocristal et qui a un volume défini par $V_{0-3} = 1 - 3a^2 + 2a^3$. Pour la description qui suit, la matrice $[K]$ définit les composantes du tenseur électroélastique effectif. Pour calculer ces paramètres effectifs, la cellule 0-3 est divisée en 2 blocs et 2 calculs d'homogénéisation seront nécessaires. Comme dans [10], la première étape consiste en l'homogénéisation de la connectivité série 2-2 (air + céramique polycristalline) en utilisant la fraction volumique intermédiaire v_1 définie par

$$v_1 = \frac{b}{(1 - 3a^2 + 2a^3)^{1/3}} \quad (1)$$

Finalement, la matrice intermédiaire $[K]_{0-3}$ est calculée en assemblant les deux derniers blocs [10] en connectivité 1-3 et en utilisant la fraction volumique :

$$v_2 = \frac{b^2}{(1 - 3a^2 + 2a^3)^{2/3}} \quad (2)$$

La deuxième étape est l'homogénéisation du composite 3-3. Il s'agit de l'homogénéisation entre le monocristal (3 branches) et la matrice homogénéisée précédemment et représentée par la matrice effective $[K]_{0-3}$. Cette étape passe par la division en 4 blocs de la cellule unitaire comme expliquée dans [10] et pour chaque bloc, une matrice électroélastique effective est calculée. Lors de l'assemblage final de ces 4 blocs en faisant, dans l'ordre, des calculs pour les connectivités 2-2, 1-3 puis 1-3 à nouveau, nous obtenons le tenseur élasto-électrique effectif final $[K]$.

2.2 Validation

Pour tester notre méthode d'homogénéisation, nous prenons l'exemple d'une céramique texturée composée de PMN-33PT [11] (germe de monocristal) et du PMN-34,5PT [12] (matrice polycristalline). Les bases de données complètes de ces 2 matériaux sont données dans le tableau 1. Afin de vérifier les résultats obtenus par notre modèle, une étude paramétrique par éléments finis est faite en utilisant la même cellule unitaire définie en Fig.1. Pour privilégier le mode épaisseur, un empilement de 10 VER selon l'axe \vec{z} de la figure 1 est fait pour le calcul en éléments finis. La structure maillée est polarisée dans le sens de l'épaisseur et le calcul est fait grâce au logiciel ATILA [13].

Les fréquences de résonance (f_r) et d'antirésonance (f_a) sont relevées sur l'impédance électrique de la structure maillée qui est calculée dans la plage de $1,5 \cdot 10^5$ Hz à $2,5 \cdot 10^5$ Hz. Le coefficient de couplage du mode épaisseur

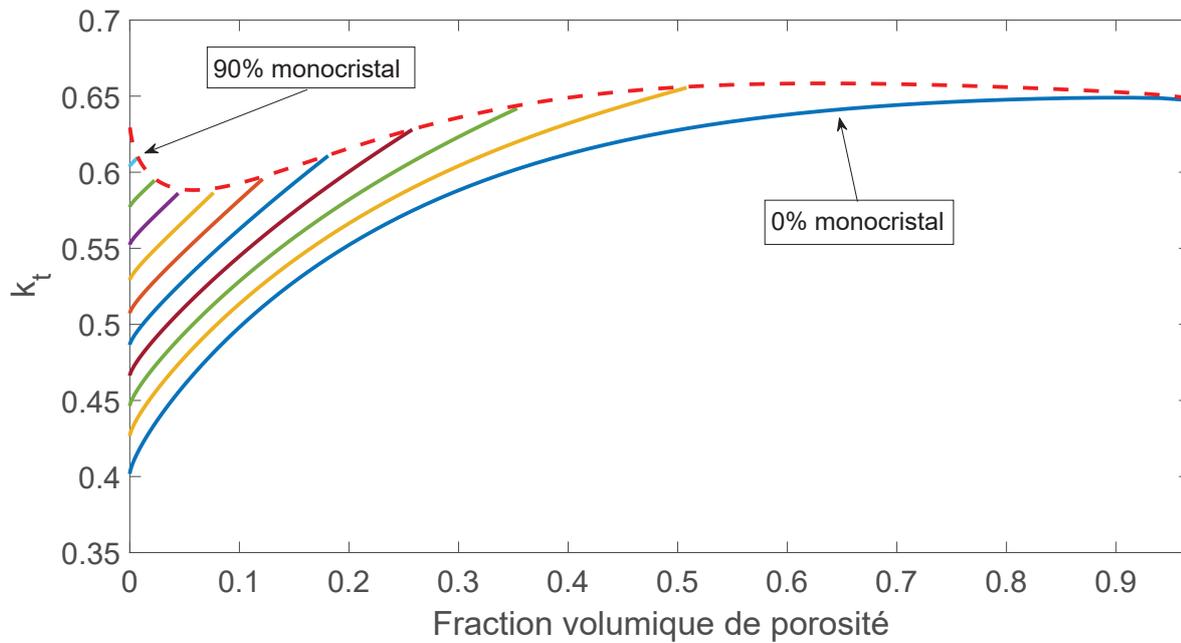


FIGURE 2 – Variations de coefficient de couplage k_t en fonction de la fraction volumique de porosité. Les différentes lignes correspondent aux différentes fractions volumiques de monocristal retenues en commençant à 0% de monocristal (céramique polycristalline poreuse) jusqu'à 90% avec un pas de 10%.

(k_t) est calculé, pour les éléments finis, par l'expression :

$$k_t^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \tan\left(\frac{\pi f_a - f_r}{2 f_a}\right) \quad (3)$$

alors que pour la méthode matricielle, on utilise la relation :

$$k_t^2 = \frac{e_{33}^2}{c_{33}^D \epsilon_{33}^S} \quad (4)$$

La variation des coefficients de couplage en fonction de la porosité est donnée dans le tableau 2 et les valeurs peuvent être comparées entre la méthode matricielle présentée dans ce travail et les éléments finis. Dans un premier temps, il est important de noter que le maximum de porosité (fraction volumique) atteignable (0.13 ici) est donné par la limite de compacité du modèle. Les résultats entre la méthode matricielle et les éléments finis sont généralement en bon accord. Les faibles différences (inférieures à 1%) peuvent être attribuées aux deux méthodes de calculs du coefficient de couplage [14].

3 Résultats

La validation de la méthode matricielle étant faite, il est possible de l'utiliser afin de quantifier l'influence de

la porosité dans le comportement électromécanique de la céramique texturée. Le coefficient de couplage (k_t) est calculé pour différentes valeurs de porosité, puis la réponse électroacoustique d'un transducteur mono-élément intégrant la céramique texturée poreuse est simulée pour le cas où la porosité est la plus avantageuse d'un point de vue électromécanique. Les simulations sont effectuées avec les mêmes matériaux que lors de la validation.

3.1 Coefficient de couplage

La Figure 2 représente les variations des valeurs de k_t en fonction de la porosité pour différentes fractions volumiques de monocristal. La courbe en traits pointillés correspond à la limite de compacité évoquée précédemment. Si l'on se place sur la valeur fixe de porosité égale à 0%, nous constatons que la courbe à 0% de monocristal a une valeur égale au k_t de la céramique PMN-34,5PT de la Table 1, ce qui est cohérent. De même, lorsque la fraction volumique de monocristal tend vers 100%, le k_t à 0% de porosité tend vers la valeur du k_t du monocristal PMN-33PT (table 1). Il est à noter que les valeurs proches d'une fraction volumique de porosité égale à 1 sont volontairement omises car ces configurations sont irréalistes en accord avec les matériaux qui peuvent être fabriqués.

Sur la Figure 2, on remarque que pour une fraction

TABLEAU 2 – Comparaisons des coefficients de couplage en épaisseur obtenus par le calcul en éléments finis (FEM) et par la méthode matricielle (MM) en fonction de la porosité pour une fraction volumique de monocristal fixée (50%).

porosité (volumique)(%)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12,5
k_t (%) (FEM)	50,3	50,7	52,3	52,6	53,4	54,2	55,2	55,9	56,5	57,4	58	59	59,5
k_t (%) (MM)	50,7	51,8	52,5	53,4	54,1	54,8	55,5	56,2	56,9	57,5	58,2	58,8	59,8

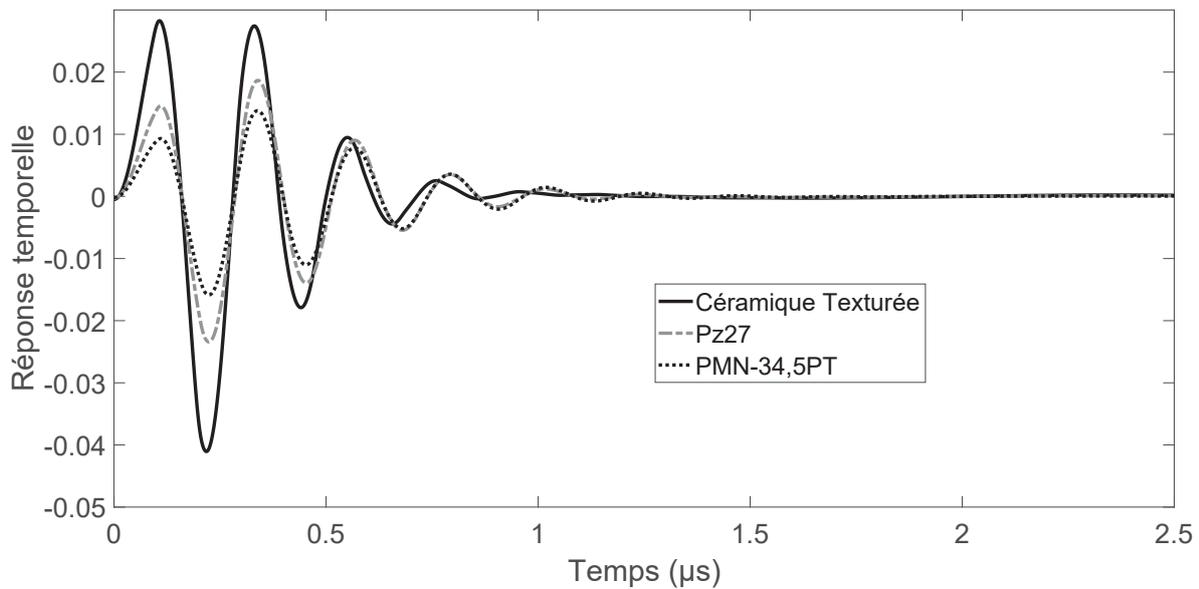


FIGURE 3 – Réponse temporelle (unité arbitraire) dans l'eau de 3 transducteurs mono-éléments avec un *backing* et sans lame adaptatrice.

volumique de monocristal constante, le k_t augmente avec l'augmentation de porosité. De même, pour une valeur de porosité constante, le coefficient de couplage augmente avec une hausse de monocristal. Pour résumer, il y a deux manières d'obtenir un coefficient de couplage élevé : à faible texturation (faible fraction volumique de monocristal), il faut une forte porosité ou, à faible porosité, il est nécessaire d'avoir une importante texturation.

Pour l'élaboration du transducteur mono-élément, la céramique texturée poreuse avec 70% de monocristal et 4,4% de porosité est retenue pour son fort k_t (58,6%) et comparée avec un PZT.

3.2 Transducteur monoélément

Afin de mettre en évidence les bonnes performances de la céramique texturée choisie, des simulations de réponses électro-acoustiques sont effectuées pour quantifier son efficacité dans un transducteur mono-élément. Pour ce faire, un *backing* d'impédance acoustique de 15 MRa est choisi et placé à l'arrière de la pastille de céramique texturée qui a un diamètre de 10mm. La fréquence centrale est choisie à 4,5MHz en adaptant l'épaisseur de la céramique et le mono-élément est plongé dans l'eau pour le calcul et sans lame adaptatrice en face avant. Cette simulation s'appuie sur le schéma électrique équivalent KLM [15].

En gardant ces mêmes paramètres, la simulation est effectuée avec des céramiques PMN-34,5PT [12] et Pz27 [10], et la monocristal PMN-33PT [11]. Les réponses temporelles sont calculées dont 3 seulement sont reproduites sur la figure 3 pour ne pas surcharger la représentation. Les paramètres de sensibilité et de bande-passante relative à -6dB sont résumés dans le tableau 3.

Il est à noter que la sensibilité du transducteur avec la céramique texturée est augmentée de +7,5dB par rapport à la céramique polycristalline PMN-34,5PT de base. Ses performances restent légèrement plus faibles que celles du monocristal pur de PMN-33PT même si elles sont fortement proches. La céramique Pz27 est ajoutée puisqu'elle est une

TABEAU 3 – Comparaison des sensibilités normalisées par rapport à la sensibilité du PMN-34,5PT et des bande-passantes à -6dB (BP_{-6dB} en %).

	PMN-34,5PT	Pz27	Céramique Texturée	PMN-33PT
Sens. (dB)	0	+3	+7,5	+8,9
BP _{-6dB}	37,6	43	57	58

référence dans ce type d'application et on s'aperçoit qu'elle est 2,5 fois moins sensible que la céramique texturée avec 4% de porosité.

Pour la bande-passante relative, l'écart est également conséquent. On gagne 20% par rapport au PMN-34,5PT et 15% par rapport au Pz27 et la différence avec le monocristal est négligeable.

4 Conclusion

Un modèle analytique de cellule unitaire basé sur du calcul matriciel pour les céramiques texturées poreuses a été présenté. Ce modèle est utilisé pour extraire les tendances du comportement électromécanique de la céramique texturée et plus spécifiquement, les paramètres impliqués dans le mode d'épaisseur. Les résultats ont montré une augmentation du coefficient de couplage k_t qui peut être atteinte par deux moyens : une haute texturation de la céramique avec peu de porosité ou une texturation plus faible avec une forte porosité. Le modèle présenté ici a néanmoins quelques limitations comme le fait qu'une structure idéale (cellule unitaire polarisée totalement) soit considérée ou encore, l'hypothèse d'une porosité fermée.

Dans de futurs travaux, deux paramètres variants seront rajoutés : la texturation qui est réellement variable et l'orientation des grains de monocristal.

Remerciements

Ce travail a été réalisé avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche dans le cadre du projet HECATE (ANR 14-CE07-0028-01).

Références

- [1] J. YU LI, « Effective electroelastic moduli of textured piezoelectric polycrystalline aggregates », *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 48, no. 3, p. 529–552, 2000.
- [2] V. I. ALESHIN, I. P. RAEVSKIĬ et E. I. SITALO, « Electromechanical properties of a textured ceramic material in the (1 - x)PMN-xPT system : Simulation based on the effective-medium method », *Physics of the Solid State*, vol. 50, no. 11, p. 2150–2156, 2008.
- [3] J. RUGLOVSKY, J. LI, B. KAUSHIK et A. H. ATWATER, « The Effect of Biaxial texture on the Effective Electrochemical Constants of Polycrystalline Barium Titanate and Lead Titanate Thin Films », *Acta Materialia*, vol. 54, p. 3657–3663, 2006.
- [4] K. P. JAYACHANDRAN, J. M. GUEDES et H. C. RODRIGUES, « Homogenized electromechanical properties of crystalline and ceramic relaxor ferroelectric $0.58\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.42\text{PbTiO}_3$ », *Smart Materials and Structures*, vol. 16, no. 5, p. 1534–1541, 2007.
- [5] H. KARA, R. RAMESH, R. STEVENS et C. R. BOWEN, « Porous PZT ceramics for receiving transducers », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 50, no. 3, p. 289–296, 2003.
- [6] F. LEVASSORT, J. HOLC, E. RINGGAARD, T. BOVE, M. KOSEC et M. LETHIECQ, « Fabrication, modelling and use of porous ceramics for ultrasonic transducer applications », *Journal of Electroceramics*, vol. 19, p. 125–137, 2007.
- [7] A. N. RYBYANETS, « Porous Piezoceramics : Theory, Technology, and Properties », *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 58, no. 7, p. 1492–1507, 2011.
- [8] G. L. MESSING, S. TROLIER-MCKINSTRY, E. M. SABOLSKY, C. DURAN, S. KWON, B. BRAHMAROUTU, P. PARK, H. YILMAZ, P. W. REHRIG, K. B. EITEL, E. SUVACI, M. SEABAUGH et K. S. OH, « Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 29, no. 2, p. 37–41, 2004.
- [9] R. E. NEWNHAM, D. P. SKINNER et L. E. CROSS, « Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites », *Material Research Bulletin*, vol. 13, no. 5, p. 525–536, 1978.
- [10] F. LEVASSORT, M. LETHIECQ, R. DESMARE et L. P. TRAN-HUU-HUE, « Effective electroelastic moduli of 3-3(0-3) piezocomposites », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 46, no. 4, p. 1028–1034, 1999.
- [11] R. ZHANG, B. JIANG et W. CAO, « Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of multidomain $0.67\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.33\text{PbTiO}_3$ single crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 3471–3475, oct 2001.
- [12] T. DELAUNAY, *Caractérisation fonctionnelle et relations structure-propriétés de monocristaux piézoélectriques de type pérovskite*. Thèse doctorat, Université François-Rabelais, 2006.
- [13] « ATILA, Finite-Element Software Package for the analysis of 2D & 3D structures based on smart materials », 2010.
- [14] S. H. CHANG, C. C. CHOU et N. N. ROGACHEVA, « Analysis of Methods for Determining Electromechanical Coupling Coefficients of Piezoelectric Elements », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 42, no. 4, p. 630–640, 1995.
- [15] R. KRIMHOLTZ, D. A. LEEDOM et G. L. MATTHAEI, « New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducers », *Electronics Letters*, vol. 6, no. 13, p. 398, 1970.