



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Paul Sabatier – Toulouse III
Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par Christophe VOISIN
Le 20 Mars 2013

Titre

Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de BaTiO₃. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l'oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées

JURY

M. VERELST	Professeur – CEMES, Université de Toulouse	Président
F. GERVAIS	Professeur – Université de Tours	Rapporteur
J.G. NOUDEM	Professeur – CRISMAT, Université de Caen	Rapporteur
H. MOUSSA	Docteur Ingénieur – HISPANO SUIZA groupe SAFRAN	Examineur
R. DE SOUZA	Professeur – Université d'Aix-la-Chapelle, Allemagne	Invité
J.C. NINO	Professeur – Université de Floride, Gainesville, USA	Invité
C. TENAILLEAU	Maître de Conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse	Invité
S. GUILLEMET-FRITSCH	Chargée de Recherches CNRS (HDR) – CIRIMAT, Université de Toulouse	Directeur de thèse
P. DUFOUR	Maître de Conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse	Co-directeur de thèse

Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : CIRIMAT – Institut Carnot - UMR 5085

Directeur(s) de Thèse : Sophie GUILLEMET-FRITSCH et Pascal DUFOUR

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse, au sein de l'équipe de recherche OVM « Oxydes à Valences Mixtes ». Cette thèse a été financée dans le cadre du projet « ISS2 POWER & CONTROL ».

Je tiens avant tout à remercier Philippe Tailhades pour m'avoir accueilli au sein du CIRIMAT.

J'adresse mes profonds remerciements à mes deux directeurs de thèse Sophie Guillemet-Fritsch, Chargée de Recherches CNRS au CIRIMAT, et Pascal Dufour, Maître de Conférences au CIRIMAT, pour avoir mis à mon profit leurs connaissances scientifiques ainsi que leurs nombreuses qualités humaines qui m'ont permis de pouvoir mener à bien mon travail tout au long de ces trois années. Je tiens également à remercier Christophe Tenailleau, Maître de Conférences au CIRIMAT, pour son implication dans le projet, sa générosité et ses précieux conseils dispensés au cours de ces trois années de thèse. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour leur écoute, leur disponibilité et leur complicité qui m'ont donné la possibilité de pouvoir travailler dans un cadre des plus agréables.

Je remercie Marc Verelst, Professeur à l'Université Paul Sabatier, d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie également François Gervais, Professeur à l'Université de Tours, et Jacques Guillaume Noudem, Professeur à l'Université de Caen, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulés.

Mes remerciements s'adressent aussi à Houmam Moussa, Docteur-Ingénieur de la société Safran, pour avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examineur mais également pour avoir suivi avec intérêt son évolution pendant ces trois ans.

Je tiens également à remercier Roger de Souza, Professeur à l'Université RWTH d'Aix-la-Chapelle (Allemagne), pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant deux mois où j'ai eu la possibilité de travailler dans un excellent cadre.

J'adresse mes sincères remerciements à Juan Claudio Nino, Professeur à l'Université de Gainesville (Etats-Unis), pour son aide sur la détermination des mécanismes de polarisation et pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je remercie également Zarel Valdez-Nava, Chargé de Recherches CNRS au LAPLACE, pour sa disponibilité, ses conseils et ses vastes connaissances scientifiques sur les matériaux diélectriques.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues du CIRIMAT dont la sympathie m'a permis de passer trois années dans un environnement de travail très agréable. Je tiens plus particulièrement à remercier Geoffroy Chevalier, dit Jojo, pour son aide et pour m'avoir permis de réaliser un nombre conséquent d'échantillons par frittage SPS mais également Isabelle Pasquier, pour les observations microscopiques au MEB-FEG. Je n'oublie pas bien sûr l'indispensable Marie-Claire, que je remercie pour sa disponibilité et sa bonne humeur.

J'adresse également mes remerciements à mes collègues de bureau : Sandrine, Anne et David pour leur sympathie et leur bonne humeur et qui ont rendu ces trois années de thèse beaucoup plus faciles. Mes plus vifs remerciements aussi à toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois ans : Lisa, JB, Pablo, Bryan, Lucie, Fred, Dexter, Benoît, Lorie, Jean, Hélène, Elisa, Jérem, Souf, Papy, Oana, Bobby, Guigui, Alexis, Noé et tous les autres bien entendu. Un grand merci également à Corsico, mon cher compatriote, pour son aide et les nombreuses séances de cinéma qui m'ont permis de bien relâcher la pression.

Je souhaite également remercier l'ensemble de mes amis toulousains et corses. Le retour au « pays » a toujours été pour moi un bonheur, vous revoir tous et les très bons moments passés en votre compagnie m'ont permis de m'aérer la tête et de retourner à ma thèse avec toujours plus de motivation !

Pour conclure, j'adresse un grand merci à l'ensemble de ma famille et en particulier à mes parents pour m'avoir fait l'énorme plaisir d'être présents le jour de ma soutenance et pour leur soutien sans faille.

Merci à tous !

Table des matières

Introduction générale	9
------------------------------------	----------

Chapitre 1

Introduction bibliographique

1.1. Introduction	15
1.2. Généralités sur les condensateurs céramiques	16
1.2.1. Matériaux et propriétés	18
1.2.2. Elaboration des condensateurs	19
1.3. Le matériau diélectrique : le titanate de baryum BaTiO₃.....	20
1.3.1. Structure cristalline	20
1.3.2. Synthèse des poudres de BaTiO ₃	21
1.3.3. Mise en forme par frittage SPS (Spark Plasma Sintering).....	26
1.4. Elaboration de céramiques de BaTiO₃ frittées par Spark Plasma Sintering (SPS) et propriétés électriques	29
1.4.1. Elaboration des céramiques : influence de la morphologie de la poudre de départ et des conditions de frittage	29
1.4.2. Propriétés électriques des céramiques de BaTiO ₃ frittées par SPS	32
1.4.3. Recuit des céramiques	36
1.4.4. Améliorations des propriétés électriques	41

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

2.1. Méthodes d'élaboration.....	53
2.1.1. Elaboration des poudres par coprécipitation.....	53
2.1.2. Mise en forme des poudres d'oxyde	54
2.1.2.1. Composés massifs.....	54
2.1.2.2. Composés multicouches	55
2.1.3. Frittage SPS (Spark Plasma Sintering).....	55
2.1.4. Dépôt des électrodes	56
2.2. Méthodes de caractérisation.....	57
2.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	57
2.2.2. Observations microscopiques.....	57
2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage	57
2.2.2.1. Microscopie électronique à transmission	57
2.2.3. Analyses thermogravimétriques.....	58
2.2.4. Dosages par spectrométrie d'émission atomique (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy ICP-AES)	58

2.2.5. Mesures de surfaces spécifiques.....	58
2.2.6. Analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).....	59
2.2.7. Caractérisation des céramiques	61
2.2.7.1. Détermination de la densité	61
2.2.7.2. Mesures de rugosité.....	61
2.2.7.3. Mesures électriques	61
2.2.7.4. Analyses par Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire à Temps de Vol (ToF-SIMS)	61

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation de poudres de BaTiO₃, de céramiques massives et de composants multicouches

3.1. Introduction	69
3.2. Elaboration des poudres BaTiO₃	69
3.2.1. Source de titane.....	69
3.2.2. Décomposition des précurseurs oxaliques	69
3.2.3. Caractérisation de la poudre d'oxyde BaTiO ₃	72
3.2.3.1. Analyse structurale.....	72
3.2.3.2. Analyse microstructurale	74
3.2.4. Influence du rapport Ba/Ti.....	75
3.2.4.1. Influence du rapport Ba/Ti sur la structure	75
3.2.4.2. Influence du rapport Ba/Ti sur la microstructure	76
3.3. Mise en forme et élaboration par SPS des céramiques massives	78
3.3.1. Comportement des poudres au frittage	78
3.3.2. Caractérisations structurales	81
3.3.2.1. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiCl ₃	81
3.3.2.2. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiOCl ₂	83
3.3.3. Caractérisations microstructurales.....	84
3.3.3.1. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiCl ₃	84
3.3.3.2. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiOCl ₂	85
3.3.4. Variation de la taille des grains de la céramique	86
3.4. Elaboration par SPS de condensateurs multicouches.....	92
3.4.1. Introduction	92
3.4.2. Mise en forme et frittage des condensateurs multicouches BaTiO ₃ /Ni.....	93
3.4.2.1. Mise en forme des condensateurs multicouches BaTiO ₃ /Ni	93
3.4.2.2. Conditions de frittage	94
3.4.3. Caractérisations structurales	95
3.4.4. Caractérisation microstructurale	96
3.5. Conclusion du chapitre 3	97

Chapitre 4

Nanocéramiques BaTiO_{3-δ} :

Optimisation du recuit et étude de la diffusion d'oxygène

4.1. Introduction	103
4.2. Caractérisations électriques des céramiques après frittage SPS	103
4.3. Etude du processus de recuit des céramiques.....	104
4.3.1. Optimisation du processus de recuit.....	104
4.3.1.1. Influence de la source de titane	104
4.3.1.2. Influence de la vitesse de refroidissement	106
4.3.1.3. Influence de la durée de recuit.....	108
4.3.1.4. Influence du rapport Ba/Ti.....	109
4.3.2. Influence de l'épaisseur des céramiques sur le comportement capacitif.....	112
4.3.3. Evolution de la répartition des lacunes d'oxygène au cours du recuit	114
4.3.4. Conclusion	115
4.4. Etude de la diffusion de l'oxygène dans les céramiques massives	116
4.4.1. Matériaux étudiés.....	117
4.4.1.1. Validation du choix des matériaux	117
4.4.1.2. Caractérisation des matériaux	117
4.4.1.3. Préparation de la surface des matériaux	118
4.4.2. Echange isotopique de l'oxygène ¹⁸ O ₂ / ¹⁶ O ₂	119
4.4.2.1. Description du montage expérimental.....	119
4.4.2.2. Protocole	120
4.4.3. Exploitation des résultats.....	121
4.4.3.1. Méthode SIMS	122
4.4.3.2. Interprétation : traitement des données brutes	123
4.4.3.3. Détermination des profils de diffusion	124
4.4.3.4. Analyse des profils de diffusion.....	126
4.4.4. Conclusion	136
4.5. Conclusion du chapitre 4	137

Chapitre 5
Nanocéramiques BaTiO_{3-δ} : Mécanismes de polarisation

5.1. Introduction	143
5.2. Mesures électriques en température.....	143
5.2.1. Mise en évidence des phénomènes de polarisation	143
5.2.2. Origine de la relaxation diélectrique.....	147
5.2.2.1. Polarisation interfaciale	147
5.2.2.2. Polarisation d'électrode	148
5.2.2.3. Polarisation par hopping	148
5.2.3. Modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR).....	149
5.2.4. Variations en fréquence des propriétés électriques.....	151
5.2.5. Détermination des énergies d'activation associées aux différents mécanismes de polarisation.....	153
5.2.5.1. Modèle de polarisation par hopping thermiquement activé.....	154
5.2.5.2. Modèle de Debye	155
5.2.5.3. Conclusion	156
5.2.6. Détermination de la contribution des différents mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale.....	157
5.2.7. Modèle schématique.....	158
5.3. Conclusion du chapitre 5	159
 Conclusion générale.....	 163
 Annexes	 167

Introduction générale

Dans le secteur de l'aéronautique, les systèmes électriques au sein d'un avion sont de plus en plus nombreux, de part l'accroissement des fonctionnalités, des besoins des usagers (confort), mais aussi par besoin d'améliorer les performances des actionneurs électromécaniques et hydrauliques. Ces dernières années, la stratégie de remplacer ce type d'actionneurs par du tout électrique se fait de plus en plus pressante. Trois raisons expliquent cet engouement : d'abord, l'objectif permanent de réduire la masse globale de l'avion et donc sa consommation en carburant. En effet, l'utilisation de systèmes électriques à la place de circuits hydrauliques donne de la flexibilité en termes de conception. Cela permet ainsi d'optimiser les architectures des systèmes de l'avion, et d'aboutir finalement à des gains de masse. Ensuite, cette même flexibilité de conception offre un important potentiel de personnalisation des systèmes. Enfin, la maintenance sera plus efficace car les circuits électriques peuvent être contrôlés en temps réel et leur vérification est plus facile que la recherche d'une fuite hydraulique.

Le groupe Safran, motoriste et équipementier leader dans le paysage aéronautique mondial, s'est engagé à partir de 2005 dans un ambitieux programme de recherche et développement autour de l'avion « plus » électrique. Les avantages sont ici multiples, qu'ils soient économiques, technologiques ou environnementaux. Dans cette optique, le groupe Safran travaille sur différents aspects de l'avion plus électrique tels que l'ensemble propulsif (moteur et nacelle), les systèmes de freinage et d'atterrissage, les actionneurs électriques de commandes de vol ou la gestion de l'énergie électrique.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet ISS2 (Innovating Solutions for Systems 2) POWER & CONTROL, via le pôle de recherche en électronique de puissance Safran Power Electronics Center (SPEC) piloté par Hispano Suiza. Ce projet, qui regroupe plusieurs laboratoires en France (CIRIMAT, Laplace, EG2LAB, IMS, Ampère...), s'inscrit dans la volonté du groupe d'élaborer un avion plus électrique. Dans le cadre du projet ISS2, le laboratoire CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux), par le biais de cette thèse, travaille sur l'élaboration de condensateurs céramiques, destinés à être montés sur un « bus bar » ou sur un circuit imprimé pour être utilisés dans un convertisseur DC/AC. Dans l'optique de réduire la masse globale de l'avion et donc sa consommation de carburant, l'objectif de ces travaux est de réaliser des condensateurs céramiques de taille réduite (gain de place) et présentant des propriétés électriques optimales, à savoir une permittivité relative élevée, de faibles pertes diélectriques et une stabilité dans une gamme de température comprise entre -55 et 100°C.

Les condensateurs sont des composants électriques dont la fonction est de stocker des charges électriques pour ensuite les restituer dans le circuit électrique, d'où leur principale caractéristique électrique : la capacité de stockage. Actuellement dans l'industrie, et depuis plusieurs décennies, le titanate de baryum BaTiO_3 est le matériau diélectrique le plus utilisé pour la fabrication de condensateurs céramiques. Fritté de manière conventionnelle, il présente à la température de Curie une permittivité relative de l'ordre de quelques dizaines de milliers. Des travaux antérieurs réalisés au laboratoire CIRIMAT [1-3] ont montré que le frittage SPS (Spark Plasma Sintering) permet l'élaboration de condensateurs céramiques présentant des permittivités relatives colossales ($> 10^5$). Cependant, les condensateurs céramiques élaborés présentent des pertes diélectriques élevées ($> 10\%$), trop importantes pour envisager l'usage de ces céramiques dans l'industrie.

L'objectif premier de ces travaux est donc d'élaborer, grâce à la technique de frittage SPS, des condensateurs céramiques à base de BaTiO_3 présentant des permittivités relatives élevées associées à de faibles pertes diélectriques. La réalisation de cet objectif passe par l'optimisation de toutes les étapes d'élaboration des condensateurs : la synthèse de la poudre, le frittage des céramiques et le recuit sous atmosphère oxydante. A ce jour, quelques modèles ont été proposés afin d'expliquer l'origine des permittivités relatives colossales. Cependant, le sujet est toujours objet de débats et de nombreuses controverses. Un second objectif de ces travaux est donc de déterminer l'origine des propriétés électriques exceptionnelles mises en évidence dans les nanocéramiques de BaTiO_3 .

Ce mémoire de thèse est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une introduction bibliographique plaçant ces travaux dans leur contexte. Un état de l'art sur les propriétés électriques de condensateurs céramiques réalisés à base de BaTiO_3 élaborés par Spark Plasma Sintering y est également présenté.

Le second chapitre est consacré aux différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

La synthèse et les caractérisations structurales et microstructurales de poudres de BaTiO_3 de différentes stœchiométries sont présentées dans le troisième chapitre. Les caractéristiques des céramiques massives, élaborées par Spark Plasma Sintering, sont

également décrites. En complément, une étude sur la faisabilité d'assemblages multicouches par frittage SPS est réalisée.

Le quatrième chapitre porte sur l'optimisation des propriétés électriques des nanocéramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$, de part une étude poussée du processus de recuit sous atmosphère oxydante des céramiques, qui suit le frittage SPS. Une étude originale portant sur la diffusion de l'oxygène dans les céramiques massives est également effectuée.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la détermination de l'origine des permittivités relatives colossales, grâce à des mesures électriques en température.

Références bibliographiques

[1] S. Guillemet-Fristch, M. Boulos, B. Durand, T. Lebey, Q. Nguyen, Céramiques à base de titanate de baryum dopé au lanthane, nouveau procédé de préparation et utilisation, Brevet CNRS-UPS N° 06/03414 (2009).

[2] M. Boulos, *Elaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramiques et de couches, et propriétés électriques. Applications aux matériaux à très fortes valeurs de permittivité*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2005).

[3] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_{3-x}$ materials, *Adv. Mat.* 20, 551-55 (2008).

Chapitre 1

Introduction bibliographique

1.1. Introduction

Depuis les débuts de l'aéronautique, l'avion s'est fait de plus en plus électrique à chaque génération. Cet engouement s'explique par l'objectif permanent de réduire la masse globale de l'avion et donc sa consommation en carburant. En effet, l'utilisation de systèmes électriques à la place de circuits hydrauliques donne de la flexibilité en termes de conception et de maintenance et permet d'optimiser les architectures des systèmes de l'avion et d'aboutir finalement à des gains de masse.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce cadre et s'intègrent dans le projet industriel Innovating Solutions for Systems (ISS2) mis en place par une collaboration entre plusieurs partenaires industriels, acteurs majeurs dans le domaine de l'aéronautique tels que Safran, Airbus, Saft ou Lieber Aerospace. Ce projet, via le pôle de recherche en électronique de puissance Safran Power Electronics Center (SPEC) piloté par Hispano Suiza, s'inscrit dans la volonté de ces partenaires industriels de réaliser d'ici quelques années un avion plus électrique.

Dans le cadre de ce projet, mes travaux de thèse portent sur l'élaboration d'un condensateur qui devrait être monté sur un « bus bar » ou sur un circuit imprimé pour être utilisé dans un convertisseur DC/AC. Ce convertisseur est la combinaison d'un inverseur, d'un câble de courant et d'un moteur (Figure 1-1).

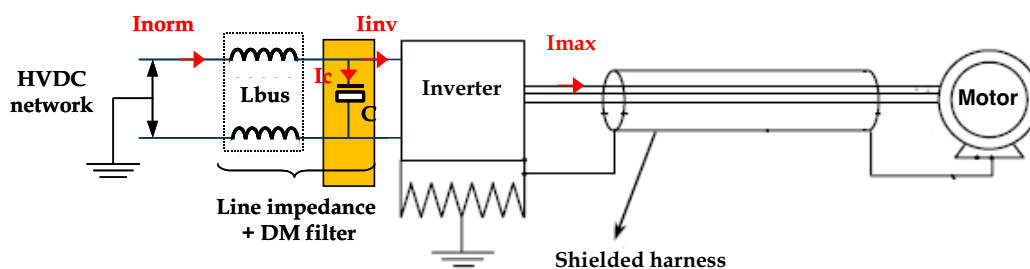


Figure 1-1 : Moteur d'entraînement alimenté en 3 phases par un réseau HVDC

Dans un tel montage, le rôle du condensateur est de fournir l'énergie nécessaire pour les commutateurs. De plus, le condensateur assure, par la combinaison avec des composants inductifs, une puissance de qualité sur le réseau HVDC.

Le condensateur devra présenter les propriétés suivantes :

- Température d'utilisation comprise entre -55°C et 100°C
- Tension d'alimentation comprise entre 450 et 650 VDC
- Support d'une surtension de 850 volts durant 1 seconde
- Durée de vie : 25 ans
- Capacité $\sim 0,1 \mu\text{F}$

Dans ce chapitre, après avoir donné les généralités sur les condensateurs céramiques, nous effectuerons, en premier lieu, un état de l'art sur le matériau diélectrique BaTiO_3 . Nous discuterons de sa structure, de son élaboration et de sa mise en forme par frittage. En second lieu, un état de l'art des propriétés électriques de condensateurs céramiques réalisés à base de BaTiO_3 élaborés par Spark Plasma Sintering (SPS) sera également présenté.

1.2. Généralités sur les condensateurs céramiques

De manière générale, un condensateur peut être défini comme un «réservoir d'énergie». Il est constitué, le plus souvent, de deux conducteurs (armatures) séparés par un milieu isolant de faible épaisseur (Figure 1-2).

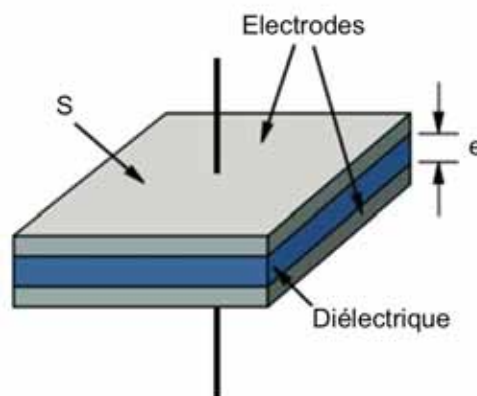


Figure 1-2 : Schéma d'un condensateur

Son rôle principal est d'emmagasiner des charges électriques, puis de les restituer au moment désiré par l'utilisateur. Il est caractérisé par sa capacité (C), qui constitue une

mesure de la quantité de charges qui peut être accumulée dans le condensateur, par transfert entre les deux conducteurs qui le constituent. Cette quantité de charges est proportionnelle à la tension aux bornes du condensateur (équation 1.1):

$$Q = C \times U \quad (\text{éq. 1.1})$$

où :

- Q est la charge stockée (C)
- U est la tension aux bornes du composant (V)
- C est la capacité électrique du condensateur (F)

La capacité est souvent exprimée en fonction de la nature de l'isolant (matériau diélectrique) entre les armatures et des caractéristiques géométriques du condensateur (équation 1.2):

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{S}{e} \quad (\text{éq. 1.2})$$

où :

- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,84 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
- ϵ_r est la permittivité relative du matériau diélectrique (sans unité)
- S est la surface des armatures en regard (m^2)
- e est la distance entre les armatures (m)

Cette relation fait apparaître que des valeurs de capacité élevées peuvent être obtenues de trois manières :

- une permittivité relative du matériau diélectrique élevée
- la surface d'armatures en regard élevée
- une faible épaisseur de matériau diélectrique entre les armatures

Les caractéristiques importantes à connaître pour l'utilisation du composant dans les circuits électroniques sont les suivantes :

- la valeur de la capacité (C) : c'est la capacité du condensateur à stocker des charges électriques. De fortes valeurs de capacité sont recherchées.

- le facteur de perte ($\tan\delta$) : ce sont les charges perdues dans le composant. Elles englobent les pertes par conduction et les pertes dues aux mouvements atomiques ou moléculaires sous un champ électrique alternatif. On cherchera à minimiser au maximum ce facteur de perte.
- La tension maximum d'utilisation (V_{\max}) : elle dépend de la nature et de l'épaisseur du matériau diélectrique entre les électrodes, et découle de la valeur de la rigidité diélectrique du matériau, souvent exprimée en $V.\text{mm}^{-1}$.

Enfin, listons quelques unes des principales fonctions des condensateurs utilisés dans les circuits électroniques :

- ❖ Stockage d'énergie
- ❖ Transformation d'un signal (filtrage, découplage)
- ❖ Stabilisation des alimentations électriques (le condensateur régule la tension délivrée autour d'une valeur moyenne)

1.2.1. Matériaux et propriétés

Les condensateurs céramiques sont très courants dans tous les types de circuits électroniques. En effet, ils possèdent une large gamme de capacité (de 0,5 pF jusqu'à environ 20 μF) et présentent des dimensions très faibles (le format le plus petit, 0402, est un format de composant rectangulaire de côtés 0,4 mm x 0,2 mm !). Leurs principaux inconvénients sont leur faible tension d'utilisation (les céramiques utilisées ont de relativement faibles rigidités diélectriques) et leur faible résistance mécanique. Les caractéristiques électriques du composant varient en fonction de la nature du matériau diélectrique. Ces matériaux sont généralement des composés à structure pérovskite à base de titanate de baryum, strontium, calcium, plomb, etc... Nous distinguons trois types de diélectriques :

- Le diélectrique de type I : la valeur de la permittivité relative est comprise entre 10 et 100, et varie linéairement avec la température.
- Le diélectrique de type II : la valeur de la permittivité relative est comprise entre 2 000 et environ 20 000. Le matériau utilisé est le titanate de baryum qui est sensible à la température, aux non linéarités du champ électrique, et au temps.

- Le diélectrique de type III : ces matériaux sont des diélectriques de type I ou II dont les grains sont semiconducteurs. La région isolante se trouve donc localisée à la surface sur une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques micromètres. La valeur de la permittivité relative peut atteindre 100 000 mais sous une tension réduite, en générale inférieure à 25 V.

Les titanates BaTiO_3 , $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ et $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ sont aujourd'hui les matériaux diélectriques les plus utilisés pour la fabrication des condensateurs céramiques, du fait de leurs fortes valeurs de permittivité relative (voisine de 10 000 au maximum pour les matériaux massifs et entre 500 et 2000 pour les couches). Les valeurs des pertes sont faibles (comprises entre 10^{-1} et 10^{-3}), et les rigidités diélectriques sont de l'ordre de 5 kV/mm.

1.2.2. Elaboration des condensateurs

Les condensateurs céramiques fabriqués industriellement se présentent sous forme de disques monocouche ou de pavés multicouches (Figure 1-3).



Figure 1-3 : Condensateurs céramiques sous forme de disque (a) et de pavé multicouches (b)

- Les condensateurs monocouche

Les composants sous forme de disque, appelés également condensateurs monocouche, sont fabriqués par pressage de la poudre d'oxyde puis frittage de la pastille. Les capacités atteintes sont généralement assez faibles, mais le procédé est très simple à mettre en œuvre.

- Les condensateurs multicouches

Les composants multicouches élaborés à partir de couches épaisses de matériaux

diélectriques mises en forme par coulage en bande permettent d'atteindre des capacités bien supérieures. Le procédé de fabrication est plus contraignant, même s'il est aujourd'hui très bien maîtrisé industriellement.

1.3. Le matériau diélectrique : le titanate de baryum BaTiO_3

Le titanate de baryum est connu depuis 1927, mais ce sont Wainer & Solomon [1] aux Etats-Unis, Ogawa & Waku [2] au Japon et Vul & Goldman [3] en Russie qui rapportent les premiers, les propriétés diélectriques exceptionnelles de ce matériau dans les années 40.

1.3.1. Structure cristalline

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite. Celle-ci, de motif ABO_3 , est composée d'un réseau tridimensionnel de cations B^{n+} ($3 \leq n \leq 6$) formant avec les anions O^{2-} des octaèdres BO_6 liés par leurs sommets, et de cations A^{m+} ($1 \leq m \leq 3$) occupant les sites dodécaédriques.

Dans le cas idéal, à haute température, BaTiO_3 est de structure pérovskite cubique (paramètre de maille: $a = 4 \text{ \AA}$, $\text{Ba}^{2+} = \text{A}^{m+}$ et $\text{Ti}^{4+} = \text{B}^{n+}$). BaTiO_3 est de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$: les cations Ti^{4+} sont situés au centre de la maille unitaire, les cations Ba^{2+} aux sommets du cube et les anions O^{2-} au centre des faces (Figure 1-4).

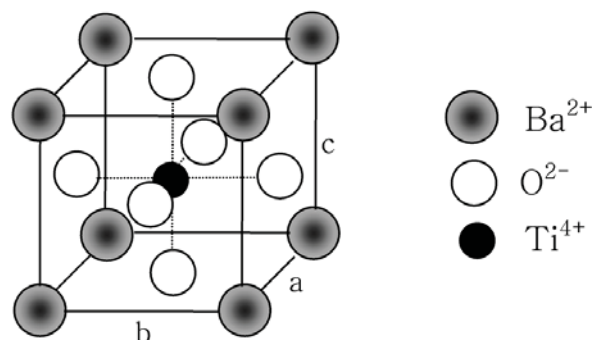


Figure 1-4 : Structure cristalline cubique de BaTiO_3

La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti^{4+} étant très mobile dans l'octaèdre, la polarisabilité d'orientation est forte. A la température de Curie de $120^{\circ}C$, les ions Ti^{4+} sont tous dans des positions d'équilibre au centre de leur octaèdre. Lorsque la température diminue, ces ions passent d'une position énergétiquement favorable à une autre, en dehors du centre de l'octaèdre. Ces changements induisent une modification des paramètres de maille et donc de la phase cristalline de $BaTiO_3$. A température ambiante, le titanate de baryum est de structure quadratique (Figure 1-5)

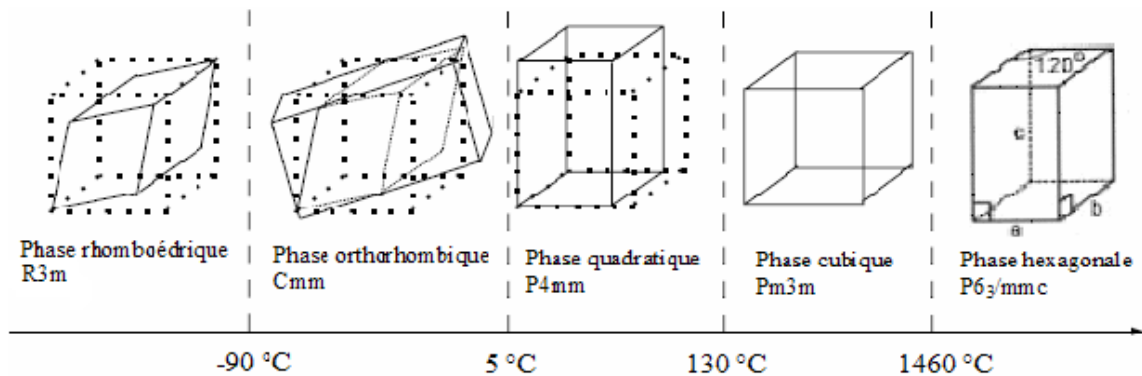


Figure 1-5 : Transitions de phases successives de $BaTiO_3$

1.3.2. Synthèse des poudres de $BaTiO_3$

Au cours de ces travaux, les poudres de $BaTiO_3$ ont été synthétisées par coprécipitation suivie d'un traitement thermique de calcination. Cette méthode, basée sur l'obtention de précurseurs oxaliques de baryum et de titane obtenus par coprécipitation de chlorures métalliques, permet après calcination, la formation de la phase $BaTiO_3$.

Les premiers travaux sur la synthèse du titanyl oxalate de baryum $BaTiO(C_2O_4)_2$ ont été réalisés par Pechard & al. [4]. Ils ont obtenu directement l'oxalate par précipitation à partir de solutions de chlorure de baryum et d'oxychlorure de titane en présence d'acide oxalique (agent précipitant) selon la réaction (équation R1):



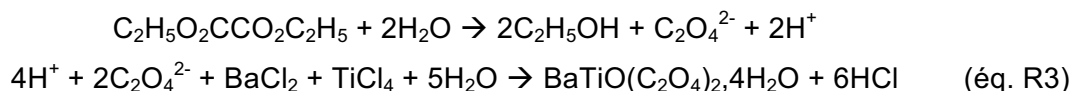
Cet oxalate mixte est ensuite décomposé thermiquement (600-800°C) dans une seconde étape pour former le titanate de baryum.

En 1956, Clabaugh & *al.* [5] ont proposé un procédé pour la synthèse du titanyl oxalate de baryum mixte à partir de BaCl₂, TiCl₄ et de l'acide oxalique H₂C₂O₄ selon la réaction (équation R2):



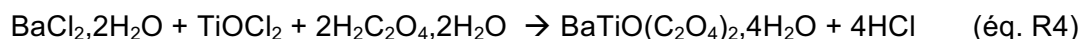
Des résultats similaires ont également été rapportés par d'autres auteurs [6, 7].

Kim & *al.* [8] ont synthétisé le titanyl oxalate de baryum en utilisant un oxalate de diéthyl comme agent précipitant et BaCl₂ et TiCl₄ comme source du baryum et du titane respectivement. La solution résultante est chauffée dans un bain-marie à 65°C pour permettre la décomposition de l'oxalate de diéthyl et la formation du titanyl oxalate de baryum selon les réactions suivantes (équations R3) :



Après filtration, lavage à l'éthanol pur et séchage, le titanyl oxalate de baryum est calciné à 850°C sous air pendant 2 heures. La poudre BaTiO₃ obtenue cristallise dans une structure quadratique de taille de grains d'environ 200 nm.

TiCl₄ étant très réactif vis-à-vis de l'air et difficile à manipuler, de nombreux auteurs l'ont remplacé par TiOCl₂, plus simple d'utilisation. Par exemple, Jung & *al.* [9] ont synthétisé le titanyl oxalate de baryum à partir des précurseurs suivants : BaCl₂ et TiOCl₂ en présence d'acide oxalique comme agent précipitant (équation R4):



Ces auteurs, par contrôle du lavage de l'oxalate, ont montré qu'une importante concentration d'impuretés telles que H⁺/Cl⁻ permettrait de stabiliser la forme cubique de l'oxyde final et par conséquent de limiter sa taille de grains à environ 100 nm.

Guillemet & *al.* [10] ont mis au point une technique de synthèse du titanyl oxalate de baryum en utilisant BaCl_2 et TiCl_3 en présence d'acide oxalique. Les chlorures métalliques sont dissous dans l'eau puis versés dans un milieu contenant l'acide oxalique en milieu éthanolique. Un bullage d'air est utilisé dans le milieu réactionnel afin d'oxyder les ions Ti^{3+} en Ti^{4+} . Après mûrissement, centrifugation, lavage et séchage, l'oxalate est calciné sous air à 850°C pendant 4 heures. La poudre BaTiO_3 ainsi obtenue présente une structure cubique avec une taille de grains légèrement inférieure à 100 nm. Par cette voie, les auteurs ont montré qu'il était facile d'obtenir une poudre dopée lanthane $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ en substituant stœchiométriquement BaCl_2 par LaCl_3 . L'oxyde de structure cubique présente ainsi une taille de grains de l'ordre de 50 nm.

Ianculescu & *al.* [11] ont étudié l'influence de la nature du solvant lors de la coprécipitation sur les caractéristiques des oxalates et oxydes. L'utilisation de l'eau comme solvant dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'oxalates présentant de larges agglomérats d'environ $10\ \mu\text{m}$ et de structures lamellaires. Le phénomène de mûrissement d'Ostwald permet d'expliquer facilement ce fort grossissement des particules en solution aqueuse. Après calcination à 850°C sous air, les oxydes présentent exactement la même morphologie. Par contre, l'utilisation de l'éthanol comme solvant conduit à la formation d'oxalates, qui, après calcination, sont constitués de petites particules d'environ 100 nm, uniformes en taille et en forme (Figure 1-6).

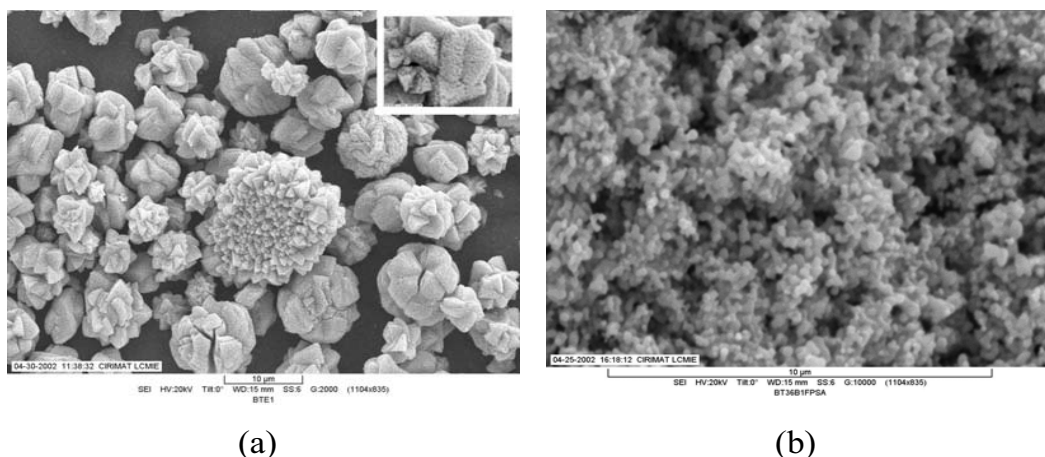
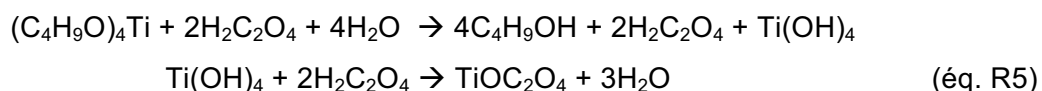
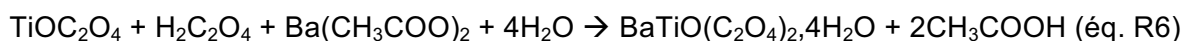


Figure 1-6 : Images MEB des poudres d'oxydes de BaTiO_3 obtenues à partir de précurseurs oxalates synthétisées dans l'eau (a) et dans l'éthanol (b) [11]

Des précurseurs différents, autres que les chlorures, peuvent être utilisés pour synthétiser le titanyl oxalate de baryum. Simon-Seveyrat & *al.* [12] ont utilisé $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, l'acétate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ en présence d'acide oxalique. Dans un premier temps, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ réagit avec l'acide oxalique pour former l'hydroxyde correspondant $\text{Ti}(\text{OH})_4$ qui réagit ensuite avec l'acide oxalique pour former TiOC_2O_4 (équation R5) :

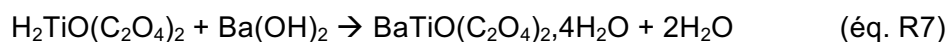


L'acétate de baryum est ensuite ajouté lentement dans le milieu de réaction et le titanyl oxalate de baryum se forme selon la réaction suivante (équation R6):



L'oxalate est ensuite calciné sous air, 10 heures à 650°C et 4 heures à 850°C. Cette technique permet de synthétiser des poudres de BaTiO_3 de structure cubique avec une taille de grains de 150 nm.

Khollam & *al.* [13] ont proposé une autre méthode de coprécipitation pour la synthèse de BaTiO_3 (Figure 1-7). Une solution isopropanolique de tetrabutoxyde de titane $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ est versée dans une solution aqueuse d'acide oxalique et le composé $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ est formé. Une suspension d'hydroxyde de baryum $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dans un mélange isopropanol et eau distillée est ensuite ajoutée dans la solution. L'oxalate se forme selon la réaction chimique (équation R7):



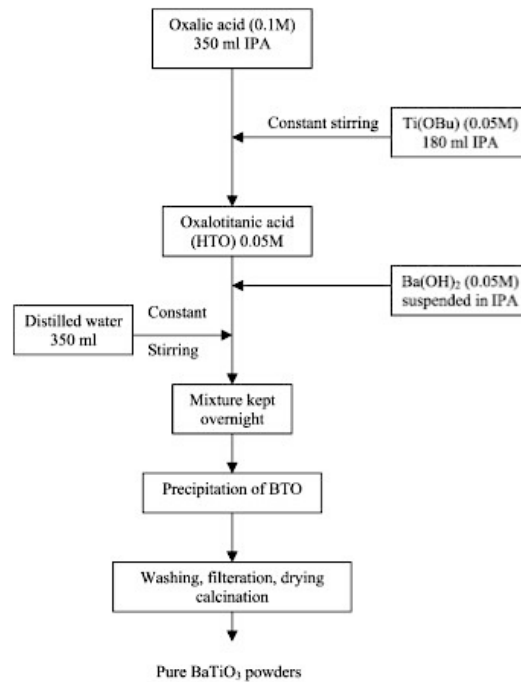


Figure 1-7 : Méthode de synthèse du titanate de baryum selon Kholam [13]

L'oxalate est ensuite lavé, filtré, séché et calciné à 750°C sous air pendant 4 heures. La poudre d'oxyde obtenue, de morphologie sphérique, présente une structure cubique avec une taille de grains de 100 nm.

La décomposition thermique de l'oxalate sous air a été étudiée par différents auteurs. Jung & *al.* [14] ont mis en évidence la formation de BaCO₃ et TiO₂ par le biais de la phase intermédiaire Ba₂Ti₂O₅CO₃(CO₂) formée lors de la calcination de l'oxalate entre 450 et 600°C. De plus, si la température de décomposition est inférieure à 700°C, l'oxyde BaTiO₃ n'est pas formé.

L'augmentation de la température de décomposition du titanyl oxalate de baryum se traduit logiquement par une augmentation de la taille des particules de la poudre. Shut & *al.* [15] ont montré qu'une augmentation de la température de calcination de 800 à 1150°C provoque un grossissement de l'oxyde de 68 nm à 2 µm et s'accompagne d'une transition de phase structurale cubique-quadratique.

Wada & *al.* [16] ont étudié la décomposition thermique de l'oxalate sous atmosphère contrôlée. Lors d'une première étape, le titanyl oxalate de baryum BaTi(C₂O₄)₂.H₂O est calciné à 460°C sous oxygène pendant 2 heures afin d'éliminer toutes les espèces

carbonées. Lors de la seconde étape, d'une durée de 1 heure, plusieurs traitements thermiques à températures variables sont réalisés sous vide afin d'obtenir l'oxyde. Ainsi, une augmentation de la température de 600 à 1000°C lors de cette seconde étape se traduit par une augmentation de la taille des grains de la poudre de 23 à 331 nm et par un changement de structure cubique à quadratique.

Finalement, Gotor & *al.* [17] ont obtenu des nanopoudres de BaTiO₃ de structure cubique par calcination, sous vide, et à des températures contrôlées, voisines de 700°C, de taille de grains variant de 55 à 154 nm.

La synthèse des poudres de BaTiO₃ par coprécipitation est largement utilisée, mais il faut cependant noter qu'il existe d'autres méthodes de synthèse dites de chimie « douce ». Les voies sol-gel [18-22], hydrothermale [23-26], « polymère » [27-29] conduisent également à l'obtention de BaTiO₃.

La synthèse par coprécipitation présente de nombreux avantages et permet de contrôler la morphologie et la taille de grains des poudres. Au cours de cette étude, cette dernière a donc été choisie afin de synthétiser les poudres de BaTiO₃.

1.3.3. Mise en forme par frittage SPS (Spark Plasma Sintering)

Diverses techniques de mise en forme de BaTiO₃ sont décrites dans la littérature : les massifs (sous forme de pastilles), les couches minces et les couches épaisses. Le frittage permet la densification du matériau et l'élimination de la porosité. Préalablement aux mesures électriques, les électrodes sont déposées à la surface de la céramique.

A ce jour, différentes techniques de frittage existent afin d'obtenir des céramiques de BaTiO₃ denses :

- frittage traditionnel [30, 31]
- frittage sous pression (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP) [32, 33]
- frittage assisté par champ électrique (Field Assisted Sintering Technology FAST, Spark Plasma Sintering SPS) [34]
- frittage micro-ondes [35, 36]

Le frittage flash SPS ou Spark Plasma Sintering est une technique récente. Les mécanismes physiques permettant la densification sont encore méconnus. De nombreuses études sont réalisées dans le but d'optimiser les paramètres de frittage et ainsi obtenir des matériaux densifiés et présentant de faible taille de grains, comparés aux matériaux frittés conventionnellement.

Au cours du frittage SPS, une pression uni-axiale est appliquée à l'échantillon (Figure 1-8).

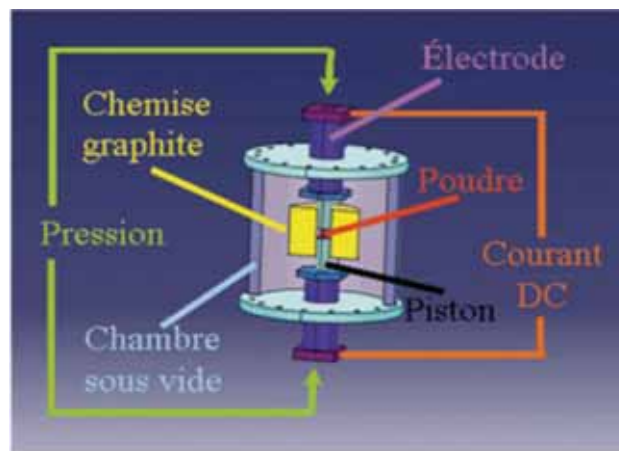


Figure 1-8: Représentation schématique du dispositif SPS

La différence majeure avec le pressage à chaud conventionnel réside dans le fait que la source de chaleur est ici un courant continu pulsé appliqué via des électrodes. Ce courant passe soit par l'enceinte conductrice pour un matériau isolant, soit à travers de l'échantillon si celui-ci est conducteur (Figure 1-9).

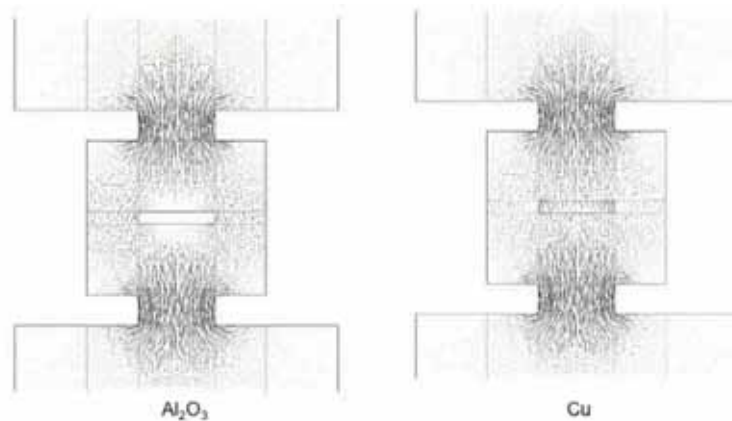


Figure 1-9 : Modélisation des distributions de courant dans un moule lors de la densification de l'alumine ou du cuivre [37]

L'enceinte agit en tant que source de chauffage, ce qui permet d'avoir un bon transfert de chaleur vers la matrice et l'échantillon et d'obtenir des montées en température élevées. Il est possible d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C et des pressions pouvant aller jusqu'à 200 MPa. Le frittage est généralement réalisé dans une chambre placée sous vide secondaire. Ainsi, il est possible de fritter des objets à des températures plus faibles (de quelques centaines de degrés) et surtout des temps de manipulation bien plus courts (quelques minutes) que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles.

Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène :

i) La formation d'un arc électrique ou d'un plasma entre les grains [38] qui nettoierait la surface des grains et qui la rendrait fortement active, favorisant le transfert de matière et ainsi le frittage [39].

ii) L'application d'un champ électrique permettrait une densification plus rapide, grâce à des phénomènes d'électromigration [40].

iii) L'accroissement de la cinétique de frittage pourrait s'expliquer par une pression de frittage plus élevée que pour les méthodes de frittage conventionnelles. Par ailleurs, la température de frittage indiquée peut être sous-estimée, car mesurée hors échantillon et non au cœur de celui-ci [41, 42].

A l'heure actuelle, aucune de ces trois hypothèses n'a pu être démontrée comme prépondérante et les phénomènes intervenant lors du frittage flash restent encore mal connus. La seule certitude est que la cinétique de densification est nettement augmentée par rapport aux méthodes conventionnelles.

Les différentes variables de densification sont : la rampe de montée en température, les températures, les pressions de frittage, le temps de palier et la séquence de pulses de courant.

De nombreux auteurs ont préparé des céramiques de BaTiO₃ par frittage SPS. Les études ont porté généralement sur l'influence des conditions de frittage et de la qualité de la poudre initiale sur les propriétés électriques de céramiques de BaTiO₃.

1.4. Elaboration de céramiques de BaTiO₃ frittées par Spark Plasma Sintering (SPS) et propriétés électriques

1.4.1. Elaboration des céramiques : influence de la morphologie de la poudre de départ et des conditions de frittage

Les propriétés électriques des céramiques BaTiO₃ frittées de façon conventionnelle sont fortement dépendantes de la taille des grains [43, 44]. Des céramiques présentant de faible taille de grains étant difficilement réalisables par frittage conventionnel, le frittage SPS est un bon candidat pour l'obtention de nanocéramiques de BaTiO₃. L'obtention de céramiques de BaTiO₃ de densification élevée et de faible taille de grains, frittées par SPS, apparaît donc comme un objectif majeur. Les études ont porté principalement sur l'influence de la synthèse de la poudre de départ et des conditions de frittage SPS sur les caractéristiques structurales, et microstructurales des céramiques.

Yoon & *al.* [49] ont élaboré des poudres BaTiO₃ par deux voies différentes : voie alcoxyde-hydroxyde et voie microémulsion. Ils obtiennent des poudres de taille 40 et 10 nm respectivement mais de rapport Ba/Ti=0,94 et 1, qui dépend de la synthèse. Ces poudres frittées par SPS à 1000°C conduisent à des céramiques densifiées à 98%, de structure quadratique avec des tailles de grains de 300 et 350 nm environ.

Différentes méthodes de synthèse de la poudre initiale ont été rapportées, l'objectif étant d'obtenir de faibles tailles de grains (Tableau 1-1) :

Méthode de synthèse de la poudre	Taille des grains (nm)	Structure de la poudre	Réf.
Sol-gel	13	C	[45]
	75	C	[46]
Sol-cristal	50	C	[47]
Hydrothermale	100	C	[48]
Alcoxyde-hydroxyde	40	Q	[49]
	600	Q	[50]
Coprécipitation	20	C	[51]
	40	C	[52]
	70	C	[53]
	100	C	[10]
	150	C	[54]

C : structure pérovskite cubique ; Q : structure pérovskite quadratique

Tableau 1-1 : Taille de grains et structure de la poudre de BaTiO₃ pour différentes méthodes de synthèse

La méthode de synthèse de la poudre BaTiO₃ a une influence substantielle sur la taille des grains et la structure.

Par ailleurs, les conditions de frittage utilisées ont également une influence notable sur les caractéristiques des céramiques.

De nombreux auteurs [45, 47, 49, 50, 53, 56] ont constaté qu'une augmentation de la température et du temps de palier de frittage conduisait à une croissance des grains et une meilleure densification.

Takeuchi & *al.* [48] ont élaboré des céramiques de BaTiO₃ par frittage SPS à 900, 1000 et 1100°C à partir de poudres élaborées par voie hydrothermale. Les céramiques sont densifiées à plus de 95% et la taille de grains est de l'ordre de 1 µm. Par diffraction des rayons X, ils ont observé la coexistence des phases pérovskites quadratique et cubique dans les différentes céramiques. Ces auteurs ont mis en évidence une augmentation de la taille

des grains et de la densification des matériaux avec l'augmentation de la température et du temps de palier de frittage.

Liu & *al.* [56] ont montré l'existence d'une fenêtre de cinétique, pour une température de frittage comprise entre 850 et 925°C, dans laquelle la croissance des grains est limitée et la densification des céramique élevée et constante, d'une valeur de 98% de la densité théorique du titanate de baryum (Figure 1-10).

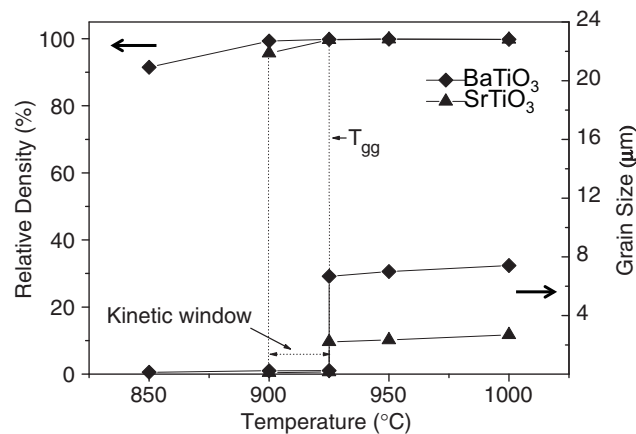


Figure 1-10 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains et densification des céramiques : mise en évidence d'une fenêtre de cinétique [56]

Pour des températures de frittage supérieures à 925°C, la croissance des grains est fortement accélérée et la taille de grains de la céramique passe de 1 à 7 µm. Toutes les céramiques étudiées ici cristallisent dans la phase quadratique.

Enfin, Li & *al.* [55] ont étudié l'influence de la température, du temps de frittage et également de la vitesse de montée en température, sur les tailles de grains et les densifications des céramiques BaTiO₃ frittées par SPS. Les auteurs ont montré qu'une montée plus rapide en température limite la croissance des grains des céramiques pour une température de frittage donnée. Par exemple, pour une température de frittage de 920°C et un temps de palier de frittage de 1 minute, une augmentation de la vitesse de chauffe de 250°C à 400°C/min se traduit par une diminution de la taille des grains de la céramique de 300 à 250 nm.

Les conditions de frittage SPS rapportées dans la littérature ainsi que les caractéristiques des céramiques obtenues sont données dans le tableau 1-2.

Conditions de frittage SPS							
Température (°C)	Temps de palier (minutes)	Pression (MPa)	Vitesse de chauffe (°C/min)	Taille des grains	Structure de la céramique	Densification (%)	Réf.
1100	3	39	200	600 nm	-	97	[50]
1100	5	39	200	1 µm	C + Q	97	[48]
1050	3	50	50	250 nm	C + Q	96	[10, 54]
1000	2	100	200	300 nm	-	97	[53]
1000	3	39	200	500 nm	-	98	[47]
1000	5	75	100	350 nm	C + Q	98	[49]
950	2	50	100	2 µm	Q	98	[56]
920	1	30	400	250 nm	-	99	[55]
900	3	50	200	200 nm	C + Q	99	[45]
800	2	100	200	50 nm	C	97	[52]

C : structure pérovskite cubique ; Q : structure pérovskite quadratique

Tableau 1-2 : Conditions de frittage SPS et caractéristiques des céramiques de BaTiO₃

1.4.2. Propriétés électriques des céramiques de BaTiO₃ frittées par SPS

Dans le but d'augmenter la permittivité relative des matériaux, des céramiques avec de faibles tailles de grains sont recherchées. Le frittage SPS permet, en fonction de la morphologie de la poudre de départ et des conditions de frittage, d'élaborer des céramiques de BaTiO₃ denses avec des tailles de grains inférieures au micromètre. Sauf précision, les propriétés électriques mentionnées ici ont été déterminées à température ambiante, à une fréquence de 1 kHz.

Les permittivités relatives des céramiques de BaTiO₃ obtenues par frittage SPS sont supérieures aux permittivités relatives des matériaux élaborés par frittage classique [44], environ 5000 à la température de Curie et à une fréquence de 1 kHz. Par exemple, Takeuchi & al. [47, 48, 50] ont élaboré des céramiques denses de taille de grains inférieure au micron

présentant une permittivité relative de 10 000 à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz.

En 2004, Li & *al.* [51] ont élaboré par SPS à 900°C des céramiques d'une taille de grains inférieure à 100 nm présentant une permittivité relative assez faible, d'environ 1500 à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz. Ces auteurs ont mis en évidence une forte diminution de la permittivité relative avec la taille des grains (Figure 1-11).

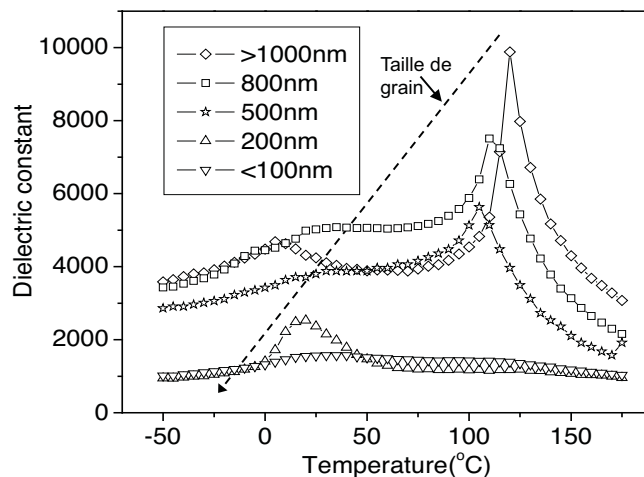


Figure 1-11 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour des céramiques de BaTiO₃ de différentes tailles de grains frittées par SPS (1 kHz) [51]

De plus, en diminuant la taille de grains de la céramique, la température de transition ferroélectrique-paraélectrique (température de Curie) diminue et pour une taille de grains inférieure à 100 nm, la transition disparaît. Ces auteurs [51] expliquent ce phénomène par une diminution de la quantité de phase quadratique et des contraintes internes restant dans les céramiques. Les diminutions de la tétragonalité et de la taille de grains des céramiques induisent une diminution de la surface des murs de domaine par volume, ce qui détériore les propriétés électriques. Les mêmes observations ont été faites par Zaho & *al.* [53] et par Luan & *al.* [45].

Contrairement à ces observations, Guillemet-Fritsch & *al.* [54] ont rapporté des permittivités relatives colossales d'environ 300 000 à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz pour des céramiques frittées à 1050°C présentant une taille de grains de 250-300 nm. De plus, la transition de Curie n'est plus observée (Figure 1-12).

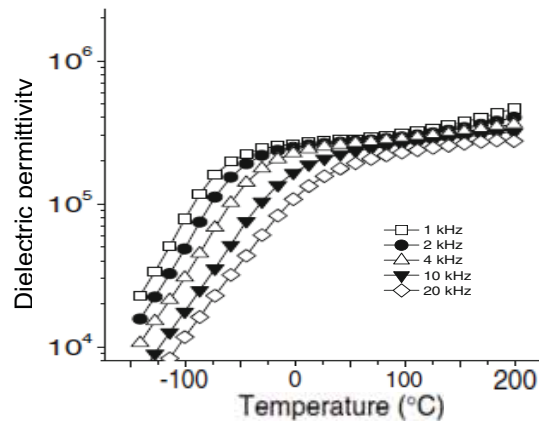


Figure 1-12 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la température pour différentes fréquences : permittivités relatives colossales [10]

Les auteurs expliquent ces propriétés non-usuelles par une polarisation interfaciale de polarons due à la présence, en quantité importante, de cations Ti^{3+} . Cette polarisation interfaciale conduit à la création de grains semiconducteurs entourés de joints de grains isolants [57, 58], les cations Ti^{3+} provenant de la réduction des cations Ti^{4+} par compensation de charges [59].

De telles propriétés électriques ont déjà été obtenues pour des céramiques de $BaTiO_3$ frittées conventionnellement. En effet, des permittivités colossales de 200 000 à température ambiante ont été atteintes dans des céramiques multicouches de grains microniques dont la préparation incluait l'incorporation de couches métalliques par l'intermédiaire d'un frittage classique complexe en plusieurs étapes [60]. Les auteurs ont également expliqué cette haute valeur de permittivité relative dans les matériaux par un phénomène de polarisation interfaciale. En 2004, Yu & *al.* [61] obtiennent des valeurs de permittivités colossales sur des monocristaux de titanate de baryum hexagonal frittés classiquement. Des valeurs de permittivités relatives d'environ 100 000 ont été mesurées sur des matériaux déficitaires en oxygène. Une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner (accumulation de charges aux interfaces augmentant la permittivité relative), causée par la présence de défauts cristallins tels que des dislocations vis aux interfaces, permet d'expliquer de telles valeurs de permittivités relatives. Cependant, les interfaces internes et la nature des transporteurs de polarisation n'ont pu être totalement identifiés. Depuis quelques années, une large classe de matériaux diélectriques présentant des permittivités relatives colossales a été proposée. Dans ce type de matériaux, les permittivités relatives sont dues principalement aux contributions de polarisations diélectriques telles que la polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner ou à l'effet IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) [62, 63]. Mira & *al.* [63]

attribuent des valeurs de permittivités relatives colossales de l'ordre de 300 000 à une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner. Des valeurs aussi élevées ont également été déterminées dans des céramiques de CCTO ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) de taille de grains d'environ 300 μm [64], attribuées dans ce cas à l'effet IBLC [65]. Le modèle IBLC consiste à modéliser la céramique par des grains semiconducteurs séparés par des joints de grains isolants. La capacité est exaltée lorsque la taille des grains augmente et l'épaisseur du joint de grain diminue [66].

Les céramiques de BaTiO_3 présentant des permittivités relatives élevées montrent généralement des pertes diélectriques également élevées supérieures à 10% [10, 47, 54]. Guillemet-Fritsch & *al.* [54] expliquent ces pertes diélectriques par la création de joints de grains peu résistifs qui ne peuvent jouer le rôle de barrières entre les grains semiconducteurs. L'obtention d'un couple permittivité relative élevée / faibles pertes diélectriques pour des céramiques de BaTiO_3 frittées par SPS paraît difficile.

Le tableau 1-3 indique les propriétés électriques rapportées dans la littérature pour des céramiques de BaTiO_3 frittées par SPS.

Taille des grains	Densification (%)	ϵ' (T_{amb} , 1 kHz)	ϵ'_{max}	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Pertes diélectriques (T_{amb} , 1 kHz)	Réf.
1 μm	97	7 000	12 000	120	< 3%	[48]
600 nm	97	3 500	6 000	120	< 3%	[50]
500 nm	98	10 000	15 000	120	> 18%	[47]
350 nm	98	4 000	7 000	120	4%	[49]
300 nm	-	2 500	3 200	120	-	[53]
250 nm	96	300 000	300 000	-	> 10%	[10, 54]
200 nm	99	3 800	6 500	120	-	[45]
100 nm	97	1 500	1 500	-	-	[51]
50 nm	97	900	1 120	120	4%	[52]

Tableau 1-3 : Propriétés électriques des céramiques BaTiO_3 frittées par SPS

Par rapport au frittage classique, le frittage SPS permet donc d'élaborer des céramiques de BaTiO_3 présentant des permittivités relatives très élevées mais avec cependant des pertes diélectriques demeurant également trop importantes pour envisager l'emploi de ces matériaux dans l'industrie. Le nombre de polarons Ti^{3+} , la sous-stœchiométrie en oxygène des céramiques et donc le nombre de lacunes d'oxygène présents dans les céramiques semblent être les facteurs clés permettant de contrôler ces propriétés électriques. L'étape de recuit de la céramique effectuée après le frittage SPS apparaît donc comme primordiale.

1.4.3. Recuit des céramiques

Le frittage SPS est un procédé sous vide secondaire alors que le frittage classique est lui réalisé sous air. Au cours du frittage SPS, la poudre initiale est placée dans une matrice en graphite qui accentue le caractère réducteur du frittage. En conséquence de ce milieu extrêmement réducteur, les céramiques élaborées sont déficientes en oxygène et notées $\text{BaTiO}_{3-\delta}$. Il est maintenant admis que ces céramiques sous-stœchiométriques en oxygène contiennent une grande quantité de lacunes d'oxygène [54]. En 2004, Woodward & al. [59] ont démontré par EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) que Ti^{4+} est réduit en Ti^{3+} comme un mécanisme de compensation de charges. Les cations Ti^{3+} présents dans les céramiques leur confèrent une couleur bleu foncé et modifient considérablement la résistivité, la permittivité relative et les pertes diélectriques [67]. Un nombre très important de cations Ti^{3+} induit un comportement semiconducteur, diminuant ainsi la résistivité et entraînant la perte du comportement capacitif des échantillons. Il est donc important de réoxyder les céramiques par le biais d'un traitement thermique de post-recuit sous atmosphère oxydante. Le traitement thermique permettant l'oxydation des Ti^{3+} en Ti^{4+} , les céramiques retrouvent généralement ainsi la couleur blanche de la poudre initiale.

Le traitement de réoxydation consiste à recuire la céramique sous atmosphère oxydante à une température variant de 850 à 1200°C selon les auteurs, avec des durées n'excédant pas 24 heures [51, 76, 68]. A notre connaissance, aucune étude n'a porté sur l'influence des paramètres du traitement de recuit (température, durée, atmosphère...) sur les propriétés électriques de céramiques de BaTiO_3 frittées par SPS. Par contre, Liu & al. [69] ont étudié la réoxydation sous air de céramiques de BaTiO_3 ($\text{Ba}/\text{Ti} > 1$) frittées conventionnellement sous atmosphère réductrice à 1150°C. Ils ont montré une variation

inusuelle de la résistivité, mesurée à température ambiante, en fonction de la température de recuit : la résistivité augmente jusqu'à une température de recuit de 750°C puis diminue au-delà de cette température. A partir de résultats de mesures de spectroscopie d'impédance complexe, cette variation a été attribuée à la suppression des lacunes d'oxygène dans les zones de déplétion, situées aux joints de grains. La diffusion de l'oxygène, lors de la réoxydation de multicouches de BaTiO₃, a fait l'objet de nombreuses études [70, 71]. Par exemple, Yang & *al.* [72, 73] ont montré que, dans les multicouches BaTiO₃-Ni, BaTiO₃ peut être considéré comme un semiconducteur de type n avec des défauts issus des lacunes d'oxygène créées lors du traitement thermique de ces matériaux. Des couches de déplétion de charges sont formées au niveau des joints de grains [74], elles sont considérées comme des doubles barrières de Schottky, agissant contre la mobilité des lacunes d'oxygène (Figure 1-13).

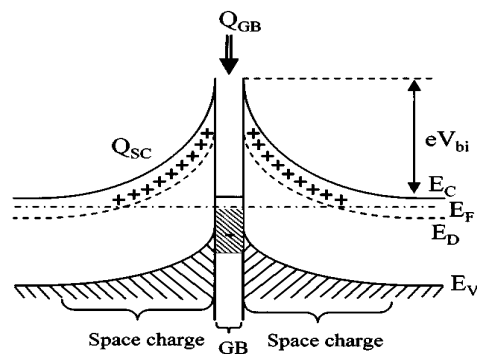


Figure 1-13 : Représentation schématique d'une double barrière de Schottky au joint de grain [72]

Les mêmes observations ont été faites par Oyama & *al.* [75]. Ils ont étudié, par des calculs théoriques en utilisant des techniques de simulation atomistique, les interactions entre les joints de grains et les lacunes d'oxygène de multicouches BaTiO₃-Ni. Les auteurs ont mis en évidence que les joints de grains jouent le rôle de barrières de diffusion des lacunes d'oxygène.

Le tableau 1-4 rapporte les exemples les plus significatifs des conditions de recuit des céramiques de BaTiO₃ frittées par SPS, rapportées par différents auteurs.

Température de recuit (°C)	Temps de recuit (heures)	Densification (%)	Taille des grains	ϵ' (T_{amb} , 1 khz)	Pertes diélectriques (T_{amb} , 1 khz)	Réf.
1200	2	97	600 nm	3 500	< 3%	[50]
1000	2	97	1 μ m	7 000	< 3%	[48]
1000	12	99	700 nm	5 444	2%	[76]
900	2	98	500 nm	10 000	> 18%	[47]
850	24	98	800 nm	5 000	-	[51]

Tableau 1-4 : Caractéristiques après recuits sous air de céramiques de BaTiO₃ frittées par SPS

Le mécanisme apparaissant au cours du traitement de réoxydation après frittage sous atmosphère réductrice de composants multicouches ou massifs est toujours sujet à controverse. Afin de mieux comprendre ce mécanisme, la diffusion d'un isotope de l'oxygène [77, 78] a été étudiée par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS). C'est l'isotope ¹⁸O qui est utilisé comme marqueur car présent en plus grande abondance à l'état naturel. Cette expérimentation s'effectue en plusieurs étapes [79]. Dans un premier temps, l'échantillon est pré-recuit sous oxygène ¹⁶O₂ à une température, pression d'oxygène et temps donnés. Ensuite, l'oxygène ¹⁸O est incorporé à la surface de l'échantillon par le biais d'un second recuit sous une atmosphère riche en ¹⁸O₂, à la même température et pression d'oxygène que le premier recuit mais pendant un temps plus court. Le profil de diffusion de l'isotope dans le solide est alors déterminé par SIMS. Enfin, les paramètres de transport de l'oxygène, coefficients de diffusion et d'échange de surface, sont calculés en ajustant les données expérimentales à une solution appropriée de l'équation de diffusion [80].

Cette méthode a permis en 1991 à Hasegawa & *al.* [81] de mettre en évidence une diffusion rapide de l'oxygène aux joints de grains lors de la réoxydation de céramiques de BaTiO₃ dopées frittées de manière classique. Les mêmes observations ont été faites, en 2012, par Frömling & *al.* [82]. A partir d'expériences de diffusion de l'oxygène ¹⁸O et d'analyse SIMS dans des céramiques de titanate de baryum dopé frittées conventionnellement, les auteurs montrent que la diffusion de l'oxygène est plus rapide le long des joints de grains pour des températures de recuit comprises entre 600 et 900°C (Figure 1-14).

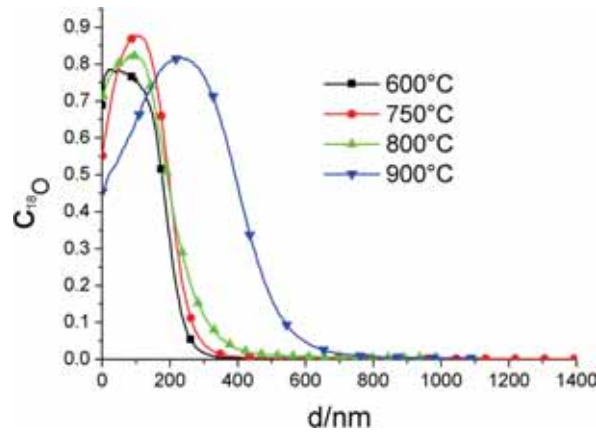


Figure 1-14 : Profils de diffusion de l'oxygène dans une céramique de BaTiO₃ dopé recuite à différentes températures [82]

L'allure des profils de diffusion, représentés par l'évolution de la fraction isotopique $C^{18}\text{O} = I^{16}\text{O} / (I^{16}\text{O} + I^{18}\text{O})$ en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon, témoigne de la présence d'une couche de surface, de composition différente de celle du cœur de l'échantillon. Cette couche de surface contient des charges d'espace et une concentration plus élevée en lacunes d'oxygène. L'oxygène ¹⁸O diffuse beaucoup plus rapidement à travers cette couche, quelle que soit la température de recuit de la céramique.

En utilisant la même technique, Watanabe & *al.* [83] ont mis en évidence l'effet barrière des joints de grains à la diffusion de l'oxygène dans des céramiques de BaTiO₃ frittées classiquement sous différentes atmosphères (oxydante et réductrice) (Figure 1-15).

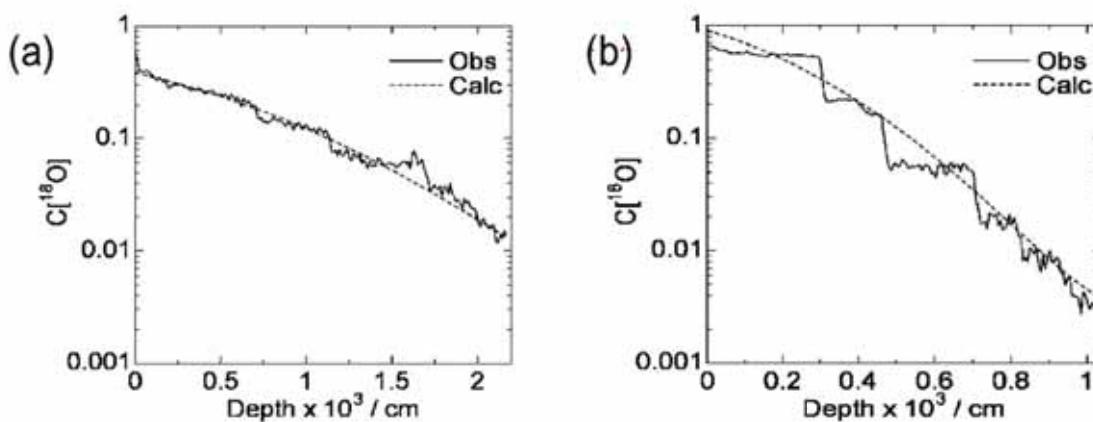


Figure 1-15 : Profils de diffusion de l'oxygène dans une céramique oxydée (a) et réduite (b) [83]

Les profils de diffusion du traceur de l'oxygène présentent des allures différentes, qui dépendent de l'atmosphère de frittage (Figure 1-15). La diffusion de l'oxygène est plus rapide dans la céramique réoxydée. Les marches discontinues observées dans les profils correspondent, selon les auteurs, à la diffusion du marqueur de l'oxygène aux joints de grains. L'aspect « escalier », beaucoup plus marqué dans les céramiques réduites, est expliqué par l'effet barrière des joints de grains à la diffusion de l'oxygène. Ils ont expliqué cet effet bloquant par la formation de défauts complexes entre les défauts de type accepteur et les lacunes d'oxygène, ces défauts étant présents en plus grande concentration dans la céramique réduite.

De Souza & al. [84] ont également étudié la diffusion de l'oxygène et le comportement des lacunes d'oxygènes dans un monocristal de SrTiO_3 de structure pérovskite.

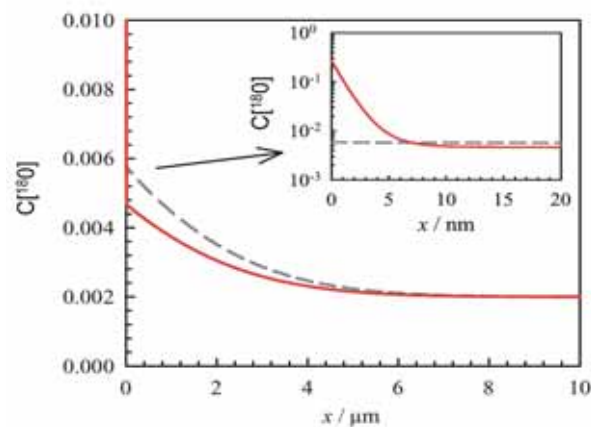


Figure 1-16 : Profil de diffusion de l'oxygène dans un monocristal de SrTiO_3 [84]

Ces derniers ont mis en évidence, en analysant les profils de diffusion de l'oxygène ^{18}O (Figure 1-16) et par une modélisation numérique permettant de calculer les coefficients de diffusion et d'échange de surface de l'oxygène, la présence d'une couche de déplétion de charges d'espace en surface. Cette couche de surface entraîne une variation du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon, ce coefficient étant plus faible en surface. La concentration des lacunes d'oxygène n'est donc pas modifiée par le recuit sous oxygène du monocristal. Les auteurs ont attribué ce comportement original à une faible concentration d'impuretés dans le monocristal, jouant le rôle de dopants de type accepteur.

En conclusion, nous avons vu que la technique de diffusion d'un isotope de l'oxygène ^{18}O suivie d'une analyse SIMS permet d'investiguer la diffusion de l'oxygène dans une céramique. La méthode est cependant délicate à mettre en place et l'interprétation des données difficile.

1.4.4. Améliorations des propriétés électriques

Comme nous l'avons vu précédemment, le frittage SPS conduit à des nanocéramiques de BaTiO_3 de permittivités relatives élevées mais montrant des pertes diélectriques très élevées également. Cependant, différentes approches sont envisagées pour améliorer ces propriétés électriques. En effet, les propriétés électriques des céramiques peuvent être optimisées en modifiant chimiquement la poudre de départ, soit par dopage, soit en réalisant des structures cœur-coquille ou en élaborant des poudres composites.

Les caractéristiques de la poudre d'oxyde peuvent être modifiées en vue de diminuer les pertes diélectriques de la céramique BaTiO_3 élaborée par SPS. Par exemple, Chung & al. [68, 86] effectuent un enrobage des particules de BaTiO_3 d'une couche de silice de 5 nm d'épaisseur (Figure 1-17).

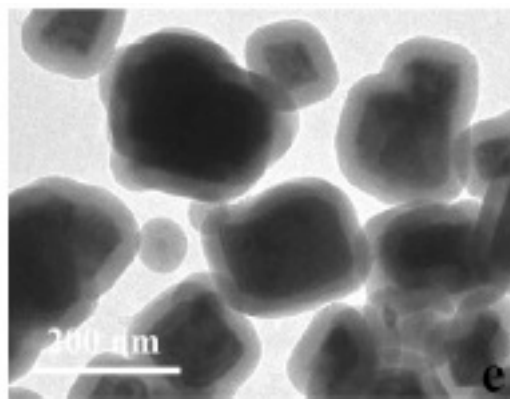


Figure 1-17 : Image MET d'une poudre à structure cœur-coquille $\text{BaTiO}_3@SiO_2$ [85]

Après frittage SPS à 1100°C et un recuit sous air à 800°C pendant 12 heures, les céramiques présentent des permittivité colossales de l'ordre de 100 000 et de faibles pertes diélectriques (5%), à température ambiante pour une fréquence de 10 kHz. La silice joue le

rôle d'une barrière diélectrique contre la réoxydation permettant de maintenir les joints de grains très résistifs et donc de diminuer les pertes diélectriques.

Par substitution d'une partie du titane par de l'étain, Aldica & al. [87] constatent une diminution des pertes diélectriques jusqu'à une valeur de 1% (T_{amb} , $f = 10$ kHz). De plus, la température de Curie est beaucoup plus faible que celle des matériaux $BaTiO_3$ non dopés. En 2007, Elissalde & al. [89] ont réalisé par SPS à 1200°C des multicouches $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 / MgO / Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$. En utilisant 1,5% en masse de MgO, ils observent des pertes diélectriques très faibles de l'ordre de 0,2% (T_{amb} , $f = 10$ kHz). Par contre, la permittivité relative diminue également à une valeur de 700 environ. En incluant 4% en masse de MgO dans une poudre d'oxyde de $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$, Chung & al. [90] ont également élaboré par SPS à 1200°C des céramiques $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3 - MgO$. Un couple permittivité relative / pertes diélectriques de 2500 / 0,5% (T_{amb} , $f = 10$ kHz) est obtenu.

En modifiant les caractéristiques de la poudre d'oxyde initiale, certains auteurs ont également pu augmenter la permittivité relative de la céramique correspondante de $BaTiO_3$ élaborée par SPS. En substituant une partie du titane par du lanthane, Valdez-Nava & al. [67] atteignent des valeurs de permittivités relatives très élevées de l'ordre de 10^6 (T_{amb} , $f = 10$ kHz). Les ions Ba^{2+} et La^{3+} étant de valence différente, une plus grande quantité d'ions Ti^{3+} est formée lors du frittage, par un mécanisme de compensation de charges, en comparaison avec des céramiques de $BaTiO_3$ non dopées. Cette grande quantité d'ions Ti^{3+} entraîne une augmentation de la permittivité relative, par un phénomène de polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner. Les pertes diélectriques sont cependant trop élevées. Enfin, Wu & al. [88] ont augmenté la permittivité relative des céramiques en réalisant des composites $Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3 -$ nanotubes de carbone (Figure 1-18). Une masse aussi faible que 0,025% en nanotubes de carbone permet d'atteindre une permittivité relative de 600 000 (T_{amb} , $f = 10$ kHz). Les auteurs attribuent cette permittivité relative colossale à une polarisation de type Maxwell-Wagner provenant de l'association de nanotubes de carbone conducteurs et des interfaces des grains de $Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ qui elles sont résistives.

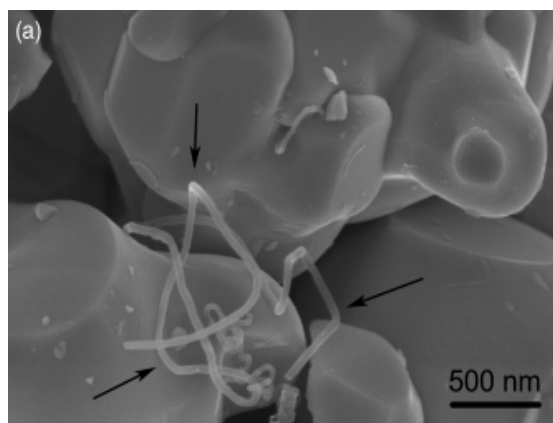


Figure 1-18 : Image MEB d'une poudre composite $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – Nanotubes de Carbone (flèches : nanotubes de carbone) [88]

Le tableau 1-5 liste les propriétés électriques de divers composés élaborés à base de BaTiO_3 par frittage SPS.

Composé	ϵ' (T_{amb} , 10 kHz)	ϵ'_{max}	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	Pertes diélectriques (T_{amb} , 10 kHz)	Réf.
$\text{BaTiO}_3@SiO_2$	130 000	140 000	130	5%	[68], [86]
$\text{Ba}(\text{Ti}_{0,87}\text{Sn}_{0,13})\text{O}_3$	3 800	5 000	60	1%	[87]
$\text{Ba}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{TiO}_3$	800 000	800 000	-	> 20%	[10]
$\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$ - NTC	560 000	560 000	-	11%	[88]
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ / MgO / $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$	700	700	20	0,2%	[89]
$\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ - MgO	2 500	2 500	20	0,5%	[90]

Tableau 1-5 : Propriétés électriques de composés à base de titanate de baryum élaborés par SPS

Références bibliographiques

- [1] E. Wainer, N. Solomon, High titania dielectrics, *Trans. Electrochem. Soc.* 89, (1946).
- [2] T. Ogawa, S. Waku, On barium titanate ceramics, *Busseiron Kenkyu* 6, 1-27 (1947).
- [3] B.M. Vul, J.M. Goldmann, Dielectric constants of titanates of metals of the second group, (*Doklady Akademii Nauk SSSR, Seriya A*) *Compt. Rend. Acad. Sci. U.S.S.R.*, 46, 139-42 (1945).
- [4] Pechard, C.R. *Acad. Sci. Paris* 116, 1513 (1893).
- [5] W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard, R. Gilchrist, Preparation of barium titanyl oxalate tetrahydrate for conversion to barium titanate of high purity, *J. Res. Natl. Bur. Stds.* 56, 289-91 (1956).
- [6] K. Kudaka, K. Izumi, K. Sasaki, Preparation of stoichiometric barium titanyl oxalate tetrahydrate, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 61, 1236 (1982).
- [7] H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, M. Tanada, Preparation of barium titanate by oxalate method in ethanol solution, *Ceram. Int.* 11, 17-22 (1985).
- [8] S. Kim, M. Lee, T. Noh, C. Lee, Preparation of barium titanate by homogeneous precipitation, *J. Mater. Science* 31, 3643-45 (1996).
- [9] W.S. Jung, J. Park, Y. Park, D.H. Yoon, Effects of impurities on the properties of BaTiO₃ synthesized from barium titanyl oxalate, *Ceram. Int.* 36, 1997-2002 (2010).
- [10] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering, *J. Electroceram.* 22, 238-44 (2009).
- [11] A. Ianculescu, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Brăileanu, M. Crișan, D. Berger, BaTiO₃ nanopowders and nanocrystalline ceramics: I. Nanopowders, new developments in advanced functional ceramics, 89-117 (2007).
- [12] L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard, D. Guyomar, Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications, *Ceram. Int.* 33, 35-40 (2007).
- [13] Y.B. Kholam, A.S. Deshpande, H.S. Potdar, S.B. Deshpande, S.K. Date, A.J. Patil, A self-sustaining acid-base reaction in semi-aqueous media for synthesis of barium titanyl oxalate leading to BaTiO₃ powders, *Mater. Lett.* 55, 175-81 (2002).
- [14] W.S. Jung, B.K. Min, J. Park, D.H. Yoon, Formation mechanism of barium titanate by thermal decomposition of barium titanyl oxalate, *Ceram. Int.* 37, 669-72 (2011).
- [15] V.N. Shut, S.V. Kostomarov, Properties of barium titanate powders in relation to the heat treatment of the barium titanyl oxalate precursor, *Inorg. Mater.* 48, 613-18 (2012).

- [16] S. Wada, S. Kondo, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Preparation of highly dispersed barium titanate nanoparticles from barium titanyl oxalate nanoparticles and their dielectric properties, *Jap. J. Appl. Phys.* 47, 7612-16 (2008).
- [17] F.J. Gotor, L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, Synthesis of BaTiO₃ by applying the sample controlled reaction temperature (SCRT) method to the thermal decomposition of barium titanyl oxalate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 505-13 (2003).
- [18] L. Wang, L. Liu, D. Xue, H. Kang, C. Liu, Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloys Compd.* 440, 78-83 (2007).
- [19] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, J. Hao, Structure and electrical properties of BaTiO₃ prepared by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 482, 137-40 (2009).
- [20] R. Kaviani, A. Saidi, Sol-gel derived BaTiO₃ nanopowders, *J. Alloys Compd.* 468, 528-32 (2009).
- [21] B. Cui, P. Yu, X. Wang, Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol-gel process using hexanoic and hexanedioic acid as surfactant, *Micro. Eng.* 86, 352-56 (2009).
- [22] W.K. Kuo, B. Lo, Y.C. Ling, Steric stabilization of sol-gel prepared BaTiO₃ precursors with nonylphenoxy polyethoxy ethanol, *Mater. Chem. Phys.* 60, 132-36 (1999).
- [23] X. Wei, G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen, G. Han, Size-controlled synthesis of BaTiO₃ nanocrystals via a hydrothermal route, *Mater. Lett.* 62, 3666-69 (2008).
- [24] X.H. Zhu, J.M. Zhu, S.H. Zhou, Z.G. Liu, N.B. Ming, D. Hesse, Microstructural characterization of BaTiO₃ ceramic nanoparticles synthesized by the hydrothermal technique, *Diffus. Defect. Data B* 106, 41-6 (2005).
- [25] T.V. Anuradha, S. Ranganathan, Combustion synthesis of nanostructured barium titanate, *Scripta Materialia* 44, 2237-41 (2001).
- [26] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, B. Thierry, Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 973-77 (1999).
- [27] W.S. Cho, E. Hamada, Synthesis of ultrafine BaTiO₃ particles from polymeric precursor: their structure and surface property, *J. Alloys Compd.* 266, 118-22 (1998).
- [28] P. Duran, F. Capel, J. Tartaj, D. Gutierrez, C. Moure, Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors, *Solid State Ionics* 141-142, 529-39 (2001).
- [29] V. Vinothini, P. Singh, M. Balasubramanian, Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method, *Ceram. Int.* 32, 99-103 (2006).

- [30] H. Xu, L. Gao, Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO₃ powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties, *Mater. Lett.* 58, 1582-86 (2004).
- [31] R.N. Basu, H.S. Maiti, Effect of sintering time on the resistivity of semiconducting BaTiO₃ ceramics, *Mater. Lett.* 5, 99-102 (1987).
- [32] Y. Hirata, A. Nitta, S. Sameshima, Y. Kamino, Dielectric properties of barium titanate prepared by hot isostatic pressing, *Mater. Lett.* 29, 229-34 (1996).
- [33] L.A. Xue, Y. Chen, E. Gilbert, R.J. Brook, The kinetics of hot-pressing for undoped and donor-doped BaTiO₃ ceramics, *J. Mater. Sci.* 25, 1423-28 (1990).
- [34] J.R. Groza, M. Garcia, J.A. Schneider, Surface effects in field-assisted sintering, *J. Mater. Res.* 16, 286-92 (2001).
- [35] T. Ohji, T. Sekino, K. Niihara, Microwave sintering BaTiO₃ ceramics using liquid phase sintering, *Key Engineering Materials* 317-318, 131-34 (2006).
- [36] K. Zhu, J. Qiu, H. Ji, Y. Chen, Microwave sintering of lead-free barium titanate piezoelectric ceramics from barium titanate powders synthesized by a hydrothermal method, *J. Mater. Process. Res.* 11, 293-96 (2010).
- [37] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennarri, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process : II. Modelling of current and temperature distribution, *Mater. Sci. Eng.* 394, 139-48 (2005).
- [38] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng.* 287, 183-88 (2000).
- [39] M. Nygren, Z. Shen, On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering, *Solid State Sci.* 5, 125-31 (2003).
- [40] Z.A. Munir, H. Schmalzried, The effect of external fields on mass-transport and defect-related phenomena, *J. Mater. Synthesis Process.* 1, 3-16 (1996).
- [41] R.S. Dohedoe, G.D. West, M.H. Lewis, Spark plasma sintering of ceramics, *Bulletin of Ecers* 1, 19-24 (2003).
- [42] A. Krell, M.P.B. Van Bruggen, Spark plasma sintering of ceramics, *Bulletin of Ecers* 2, 35 (2004).
- [43] I.J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori, D.C. Sinclair, Hydrothermal synthesis and characterisation of BaTiO₃ fine powders : precursors, polymorphism and properties, *J. Mater. Chem.* 9, 83-91 (1999).
- [44] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 58, 1619-25 (1985).
- [45] W. Luan, L. Gao, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering, *Ceram. Inter.* 30, 405-410 (2004).

- [46] B. Li, X. Wang, L. Li, Synthesis and sintering behavior of BaTiO₃ prepared by different chemical methods, *Mater. Chem. Phys.* 78, 292-98 (2002).
- [47] T. Takeuchi, Y. Suyama, D.C. Sinclair, H. Kageyama, Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol-crystal method, *J. Mater. Sci.* 36, 2329-34 (2001).
- [48] T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Preparation of dense BaTiO₃ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 939-43 (1999).
- [49] S. Yoon, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Grüner, Z. Shen, S. Iwaya, C. Pithan, R. Waser, Spark plasma sintering of nanocrystalline BaTiO₃-powders: Consolidation behavior and dielectric characteristics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 1723-31 (2011).
- [50] T. Takeuchi E. Betourne, M. Tabuchi, H. Kageyama, Dielectric properties of spark-plasma-sintered BaTiO₃, *J. Mater. Sci.* 34, 917-24 (1999).
- [51] B. Li, X. Wang, L. Li, H. Zhou, X. Liu, X. Han, Y. Zhang, X. Qi, X. Deng, Dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ prepared by spark-plasma-sintering, *Mater. Chem. Phys.* 83, 23-28 (2004).
- [52] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, Ferroelectric properties of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Nanotech.* 15, 1113-17 (2004).
- [53] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics, *Phys. Rev. B* 70, 024107 (2004).
- [54] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Colossal permittivity in ultrafine grain size BaTiO_{3-x} and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x} materials, *Adv. Mat.* 20, 551-55 (2008).
- [55] B. Li, X. Wang, M. Cai, L. Hao, L. Li, Densification of uniformly small-grained BaTiO₃ using spark-plasma-sintering, *Mater. Chem. Phys.* 82, 173-180 (2003).
- [56] J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, B. Su, T.W. Button, Spark plasma sintering behavior of nano-sized (Ba, Sr)TiO₃ powders: determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 2689-94 (2006).
- [57] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, M. Maglione, Space-charge relaxation in perovskites, *Phys. Rev. B* 49, 6878-93 (1994).
- [58] M. Maglione, Polarons, Free charge localisation and effective dielectric permittivity in oxides, In : V.S. Vikhnin, G.K. Liu, editors, *Springer Series of Topics in Solid-State Sciences*, New York (2010).
- [59] D.I. Woodward, I.M. Reaney, Vacancy ordering in reduced barium titanate, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4650-52 (2004).

- [60] S. Jayanthi, T.R. Kutty, Giant dielectrics from modified boundary layers in n-BaTiO₃ ceramics involving selective melting reactions of silver/glass composites at the grain boundaries, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 16, 269-79 (2005).
- [61] J. Yu, P.F. Paradis, T. Ishikawa, S. Yoda, Maxwell-Wagner effect in hexagonal BaTiO₃ singles crystals grown by containerless processing, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2899-2901 (2004).
- [62] N. Biskup, A. de Andres, J.L. Martinez, C. Perca, Origin of the colossal dielectric response of Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃, *Phys. Rev. B* 72, 024115 (2005).
- [63] J. Mira, A. Castro-Couceiro, M. Sanchez-Andujar, B. Rivas-Murias, J. Rivas, M.A. Senaris-Rodriguez, High dielectric constant in charge-ordered Ca_{1.75}Pr_{0.25}MnO₄, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 39, 1192-96 (2006).
- [64] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, Characterization of grain boundary impedance in fine- and coarse- grained CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *Phys. Rev. B* 73, 094124 (2006).
- [65] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, CaCu₃Ti₄O₁₂ : One-step internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2153-55 (2002).
- [66] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A.A. Levchenko, A. Navrotsky, T. Lebey, Grain growth-controlled giant permittivity in soft chemistry CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 485-89 (2008).
- [67] Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, N. El Horr, T. Lebey, P. Dufour, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Structural characterization of dense reduced BaTiO₃ and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO₃ nanoceramics showing colossal dielectric values, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 17-23 (2011).
- [68] U.C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, C. Estournès, Controlling internal barrier in low loss BaTiO₃ supercapacitors, *Appl. Phys. Lett.* 94, 072903 (2009).
- [69] J. Liu, S. Gong, L. Quan, B. Chen, D. Zhou, Reoxidation effect of Ba-excessive barium titanate ceramics for laminated positive temperature coefficient thermistors, *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 1640-44 (2012).
- [70] M.R. Opitz, K. Albertsen, J.J. Beeson, D.F. Henning, J.L. Routbort, C.A. Randall, Kinetic process of reoxidation of base metal technology BaTiO₃-based multilayer capacitors, *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 1879-84 (2003).
- [71] K. Kaneda, S. Lee, N.J. Donnelly, W. Qu, C.A. Randall, Y. Mizuno, Kinetics of oxygen diffusion into multilayer ceramic capacitors during the reoxidation process and its Implications on dielectric properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 3934-40 (2011).

- [72] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M.A. Henderson, R.A. Hill, J.J. Beeson, D.J. Skamser, Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation, *J. Appl. Phys.* 96, 7492-99 (2004).
- [73] G.Y. Yang, G.D. Lian, E.C. Dickey, C.A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M.A. Henderson, R.A. Hill, J.J. Beeson, D.J. Skamser, Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part II— insulation resistance degradation under applied dc bias, *J. Appl. Phys.* 96, 7500-08 (2004).
- [74] R. Hagenbeck, Electrical properties of grain boundaries in titanate ceramics, *Solid State Phenom.* 80-81, 21-32 (2001).
- [75] T. Oyama, N. Wada, H. Takagi, Trapping of oxygen vacancy at grain boundary and its correlation with local atomic configuration and resultant excess energy in barium titanate: A systematic computational analysis, *Phys. Rev. B* 82, 134107 (2010).
- [76] M. Hiroshi, Electromechanical properties of BaTiO₃ ceramics prepared by spark plasma sintering and other methods, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 09KD04 (2009).
- [77] R.A. De Souza, M. Martin, Probing diffusion kinetics with secondary ion mass spectroscopy, *Mater. Res. Soc. Bull.* 34, 907-14 (2009).
- [78] R.A. De Souza, M. Martin, Secondary ion mass spectroscopy (SIMS) – a powerful tool for studying mass transport over various length scales, *Phys. Stat. Sol.* 4, 1785-1801 (2007).
- [79] R.A. De Souza, R.J. Chater, Oxygen exchange and diffusion measurements : The importance of extracting the correct initial and boundary conditions, *Solid State Ionics* 176, 1915-20 (2005).
- [80] R.A. De Souza, M. Martin, Using ¹⁸O/¹⁶O exchange to probe an equilibrium space-charge layer at the surface of a crystalline oxide : method and application, *Phys. Chem. Phys. Chem.* 10, 2356-67 (2008).
- [81] A. Hasegawa, S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, The enhanced penetration of oxygen along the grain boundary in semiconducting barium titanate, *Jap. J. Appl. Phys.* 30, 1252-55 (1991).
- [82] T. Frömling, J. Hou, W. Preis, W. Sitte, H. Hutter, J. Fleig, Oxygen tracer diffusion in donor doped barium titanate, *J. Appl. Phys.* 110, 043531 (2011).
- [83] K. Watanabe, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, H. Haneda, Visualization of grain boundary as blocking layer for oxygen tracer diffusion and a proposed defect model in non doped BaTiO₃ ceramics, *Appl. Phys. Express* 4, 055801 (2011).
- [84] R.A. De Souza, V. Metlenko, Behavior of oxygen vacancies in single-crystal SrTiO₃: Equilibrium distribution and diffusion kinetics, *Phys. Rev. B* 85, 174109 (2012).

- [85] S. Mornet, C. Elissalde, V. Hornebecq, O. Bidault, E. Duguet, A. Brisson, M. Maglione, Controlled growth of silica shell on $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ nanoparticles used as precursors of ferroelectric composites, *Chem. Mater.* 17, 4530-36 (2005).
- [86] A. Artemenko, C. Elissalde, U.C. Chung, C. Estournès, S. Mornet, I. Bykov, M. Maglione, Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides, *Appl. Phys. Lett.* 97, 132901 (2010).
- [87] G. Aldica, M. Cernea, R. Radua, R. Trusca, Application of spark plasma sintering to processing of dense $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.13$) ceramic, *J. Alloy. Compd.* 505, 273-77 (2010).
- [88] Y.J. Wu, S.H. Su, J.P. Cheng, X.M. Chen, Spark plasma sintering of barium zirconate titanate/carbon nanotube composites with colossal dielectric constant and low dielectric loss, *J. Am. Ceram. Soc.* 94, 663-65 (2011).
- [89] C. Elissalde, M. Maglione, C. Estournès, Tailoring dielectric properties of multilayer composites using spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 973-76 (2007).
- [90] U.C. Chung, C. Elissalde, M. Maglione, C. Estournès, M. Paté, J.P. Ganne, Low-losses, highly tunable $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ composite, *Appl. Phys. Lett.* 92, 042902 (2008).

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Cette partie décrit les différentes étapes de préparation des céramiques ainsi que les méthodes d'élaboration et de caractérisation des poudres, des céramiques massives et des multicouches.

2.1. Méthodes d'élaboration

2.1.1. Elaboration des poudres par coprécipitation

Les poudres d'oxalate de baryum et de titane sont préparées par coprécipitation d'une solution aqueuse de chlorures de baryum et de titane et d'une solution éthanolique d'acide oxalique selon l'organigramme présenté sur la figure 2-1. Les paramètres de synthèse ont été optimisés au cours de la thèse de Madona Boulos [1] en vue d'obtenir des poudres de taille nanométrique (~ 100 nm), homogènes, et de composition chimique contrôlée.

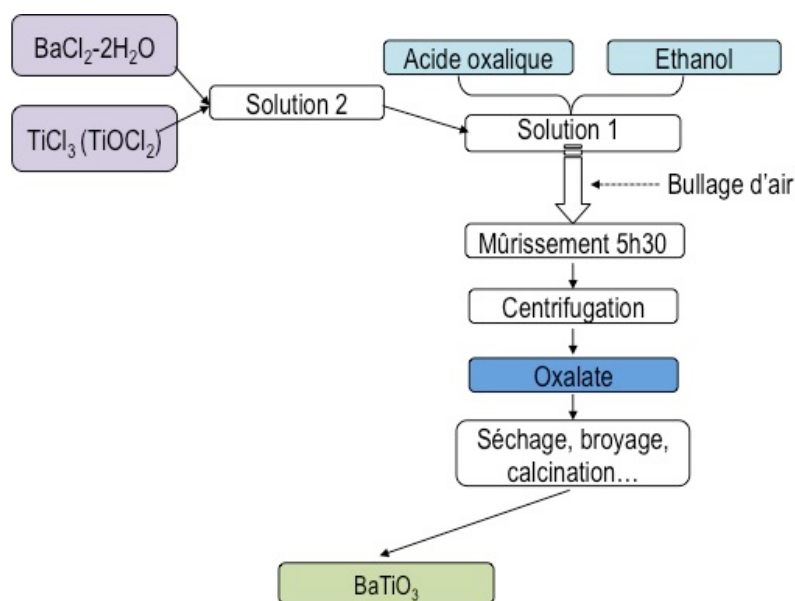


Figure 2-1 : Schéma de principe de la synthèse de BaTiO₃ par coprécipitation

La poudre précurseur subit ensuite un traitement thermique de calcination dans un four à moufle sous air. Plusieurs températures comprises entre 850 °C et 1220 °C ont été testées. La figure 2-2 décrit le cycle de calcination « classique » pour une température de pallier de 850 °C.

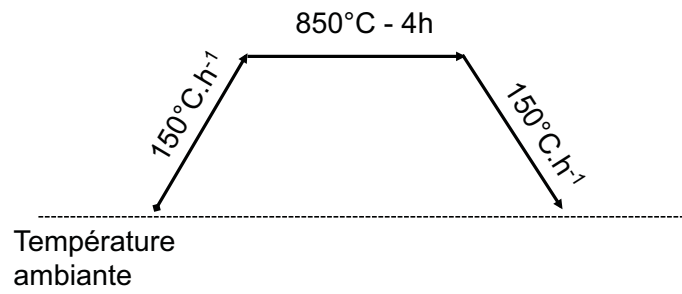


Figure 2-2 : Cycle de calcination « classique » des oxalates

2.1.2. Mise en forme des poudres d'oxyde

2.1.2.1. Composés massifs

Au cours de cette étude, les composés massifs ont été élaborés par frittage SPS (Spark Plasma Sintering). La poudre, sans liant, est introduite dans une matrice en graphite de diamètre 8 mm (Figure 2-3). Des feuilles de graphite sont placées entre la poudre et la matrice et entre la poudre et les pistons dans le but d'éviter toute réaction entre la matrice et le matériau et de faciliter le démoulage de la pièce.

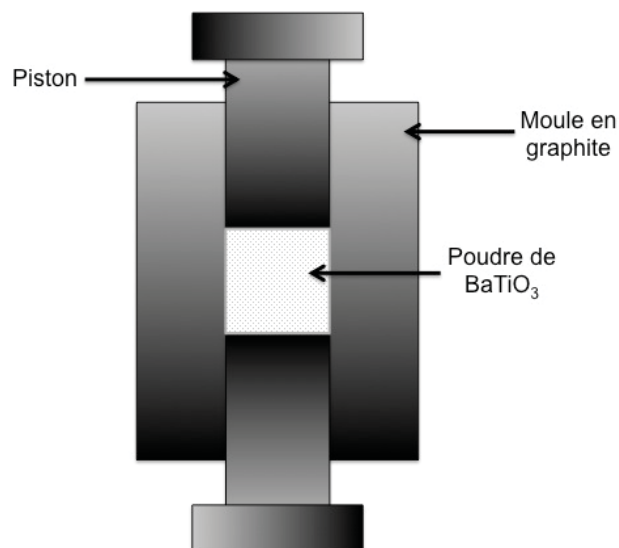


Figure 2-3 : Schéma représentatif d'un ensemble pistons-moule-poudre pendant le frittage SPS

2.1.2.2. Composés multicouches

Les composés multicouches ont également été élaborés par SPS. L'empilement « poudre de BaTiO₃ / nickel » a été réalisé directement dans la matrice en graphite. Deux types d'empilement ont été étudiés :

- bandes de BaTiO₃ / feuillets métalliques de nickel (épaisseur 0,01 mm). Les bandes de BaTiO₃ ont été élaborées par coulage en bandes par Roman Nava Quintero dans le cadre de ses travaux de thèse [2]
- poudre de BaTiO₃ / poudre de nickel

2.1.3. Frittage SPS (Spark Plasma Sintering)

Rattachée au laboratoire CIRIMAT, la plateforme nationale de frittage flash (PNF2) est installée à l'Université de Toulouse depuis 2004. Elle est équipée d'un appareil de type SPS Dr. Sinter 2080 de Sumitomo Coal Mining (Figure 2-4). La technique de frittage "flash" (ou SPS) est une technique de frittage apparue récemment en France et déjà très développée au Japon, où plus de 200 machines sont opérationnelles en laboratoire et en industrie. A présent, cette technique est largement répandue en France puisque de nombreux sites, industries et laboratoires en sont équipés.

Le SPS est un procédé où les poudres (métaux, céramiques, polymères et leurs composites) sont introduits dans une enceinte en graphite de diamètre variable (8, 15, 20, 20, 36 ou 50 mm de diamètre) permettant d'appliquer une pression uniaxiale lors du frittage (200 Mpa maximum). La différence majeure de ce procédé par rapport aux méthodes conventionnelles réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon. L'enceinte elle-même agit donc en tant que source de chauffage, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 600 °C/min et plus). Il est également possible de travailler sous vide secondaire ou sous atmosphère neutre (argon, azote).

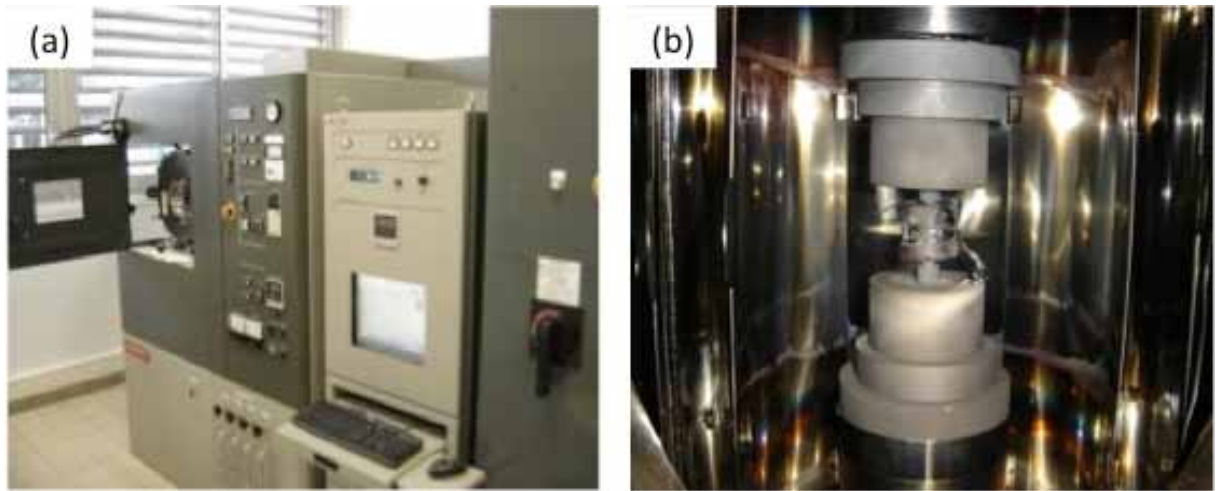


Figure 2-4 : Vue d'ensemble de la machine SPS Dr. Sinter 2080 avec de gauche à droite les trois unités de traitement (enceinte de réaction, pompes à vide, presse hydraulique), de pilotage informatique et de puissance (production de courants pulsés) (a), Enceinte de réaction (b)

Ce procédé de frittage présente les avantages suivants par rapport au frittage conventionnel :

- Mise en œuvre aisée et rapide.
- Durée de cycle très rapide (quelques minutes).
- Densification très élevée.
- Peu ou pas de croissance des grains.

2.1.4. Dépôt des électrodes

Après frittage, une couche métallique d'or a été déposée sur les 2 faces opposées des échantillons afin de constituer les armatures du condensateur. Les deux faces ont été métallisées avec un métalliseur à pulvérisation cathodique automatique en vide secondaire Cressington 208 Auto équipé d'un moniteur d'épaisseur MTN 20. L'épaisseur des électrodes est d'environ 30 nm.

2.2. Méthodes de caractérisation

2.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D4 ENDEAVOUR. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu}=0,15418$ nm). Les diagrammes ont été enregistrés sur un intervalle angulaire en 2θ compris entre 25° et 70° (le pas d'acquisition est de $0,013^{\circ}$ avec un temps de comptage par pas de 22 secondes). L'analyse a également permis d'effectuer des estimations de la quantité des phases présentes dans les poudres par la méthode des intensités relatives.

2.2.2. Observations microscopiques

2.2.2.1. Microscopie électronique à balayage

L'étude de la morphologie des poudres de $BaTiO_3$ ainsi que celle des céramiques réalisées par SPS est effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG) JEOL-6700F. Le bombardement électronique se fait grâce à une tension d'accélération pouvant varier entre 0,5 et 30 kV, les images étant généralement réalisées sous 20 kV. Un analyseur X à dispersion d'énergie nous permet d'effectuer des microanalyses chimiques qualitatives des échantillons. Un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM-6400 a également été utilisé au cours de ces travaux.

2.2.2.2. Microscopie électronique à transmission

Un microscope électronique à transmission de type JEOL JEM 2100F a permis d'affiner la microstructure des poudres de $BaTiO_3$ ainsi que des céramiques. Les céramiques sont préalablement amincies grâce à une scie à fil diamanté.

2.2.3. Analyses thermogravimétriques

La décomposition sous air de l'oxalate pour obtenir la poudre de BaTiO₃ a été étudiée par analyses thermogravimétrique (A.T.G.) et thermique différentielle (A.T.D.) au moyen d'une thermobalance SETARAM 92-16-8 qui permet de coupler ces deux analyses. Les mesures ont été effectuées avec une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹. Ces analyses permettent de déterminer les différentes pertes de masse ainsi que les réactions endo/exothermiques se produisant au sein des échantillons en fonction de la température. L'analyse A.T.G. consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. L'analyse ATD, quant à elle, permet de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et la référence en platine afin de déterminer les réactions exothermiques ou endothermiques apparaissant au cours du chauffage.

2.2.4. Dosages par spectrométrie d'émission atomique (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy ICP-AES)

L'analyse chimique a été faite par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). C'est une analyse par spectroscopie d'émission atomique dans laquelle l'émission de photons par les atomes est induite par excitation dans un plasma (9000°C). La solution contenant des atomes à analyser est nébulisée puis injectée dans la flamme d'un plasma à Ar. Les photons émis lors de la désexcitation des atomes sont analysés dans la direction perpendiculaire au plasma par un spectromètre. La longueur d'onde émise est caractéristique de l'atome analysé et cette technique permet donc l'analyse qualitative et quantitative.

L'appareil utilisé est un spectromètre Jobin Yvon (JY 2000). Les teneurs des différents éléments sont déterminées avec une précision relative de l'ordre de 1%. Les mesures ont été effectuées par l'entreprise Marion Technologies.

2.2.5. Mesures de surfaces spécifiques

Les mesures de surface spécifique S_w de poudres de BaTiO₃ sont basées sur la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode B.E.T.) qui consiste à déterminer, à 78K,

le volume gazeux nécessaire pour recouvrir d'une monocouche de gaz la surface S de l'échantillon. L'appareil utilisé pour ce type de mesures est le Micromeritics Flow Sorb II 2300 et l'adsorbat utilisé est N_2 . La méthode utilisée dite « méthode un point » est basée sur la détermination d'un volume gazeux désorbé. Connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbat (dans notre cas N_2), l'aire de l'échantillon est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées, lui-même déduit du volume de gaz adsorbé. La surface spécifique S_w , exprimée en $m^2.g^{-1}$ est donnée par la relation $S_w = S / m$, avec m : la masse de l'échantillon. Cette méthode nécessite au préalable un étalonnage de l'appareillage. Avant toute mesure, les poudres doivent subir un dégazage à $250^\circ C$ pendant environ 2 heures. La précision des mesures est de l'ordre de 10%.

Dans le cas où les particules sont assimilables à des sphères (faible anisotropie de forme), il est possible d'estimer leur taille moyenne d_{BET} (nm) à partir de la relation : $d_{BET} = 6 / \rho S_w$, avec ρ : la densité du matériau.

2.2.6. Analyses par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de détecter les espèces paramagnétiques caractérisées par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés (appelés aussi électrons célibataires) sur la couche de valence. Nous avons eu recours à cette méthode pour vérifier la présence de cations Ti^{3+} dans les poudres de $BaTiO_3$.

En l'absence de champ magnétique, l'énergie de l'état fondamental d'un spin est dégénérée. L'application d'un champ magnétique statique B lève cette dégénérescence (Figure 2-5). La différence d'énergie $\Delta E = g\mu_B B$ entre ces deux états est une fonction linéaire du champ magnétique statique B avec g : le facteur de Landé de l'électron ($g=2$ pour l'électron libre) et μ_B : le magnéton de Bohr.

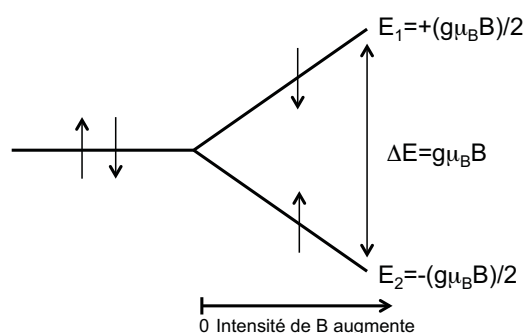


Figure 2-5 : Levée de dégénérescence de l'état fondamental pour un spin $1/2$ sous l'effet d'un champ magnétique B : l'effet Zeeman

Le principe de la RPE consiste à induire une transition entre ces deux niveaux d'énergie soumis à un champ magnétique B par l'absorption d'une onde hyperfréquence de fréquence ν . Lorsque l'énergie induite par cette onde électromagnétique incidente et la différence entre deux niveaux d'énergie sont égales, c'est-à-dire $h\nu = g\mu_B B$, le système absorbe l'énergie de l'onde électromagnétique. On obtient alors le phénomène de résonance paramagnétique électronique. On travaille très souvent à fréquence fixe (dans le domaine des micro-ondes, 10-1000 GHz) et on fait varier le champ magnétique jusqu'à obtenir la résonance. La meilleure façon de détecter le champ de résonance est de mesurer la puissance absorbée par le matériau. Etant donné que seuls les spins non appariés résonnent, le signal obtenu est proportionnel au nombre de spins participant à la résonance. Cependant, l'énergie de transition étant trop faible pour être exploitée directement, c'est la dérivée de la courbe d'absorption qui est utilisée grâce à un fréquencemètre à modulation d'amplitude (Figure 2-6). On obtient ainsi une meilleure détection et une plus grande sensibilité.

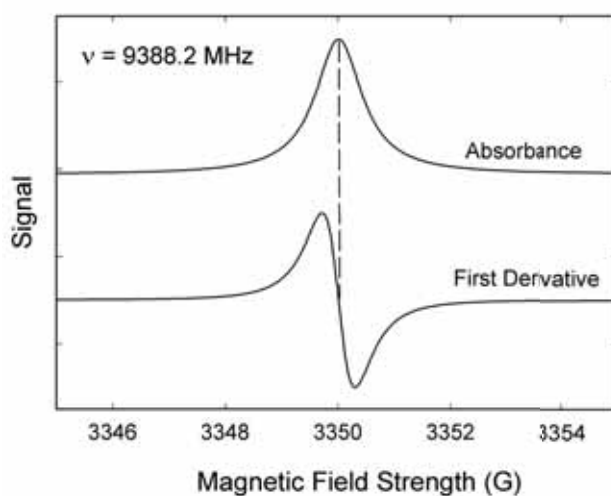


Figure 2-6 : Signal d'absorption et sa dérivée en fonction du champ magnétique

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Elexsys E500 EPR. Les échantillons, sous forme de poudre, sont placés dans des tubes et introduits directement dans l'appareil.

2.2.7. Caractérisation des céramiques

2.2.7.1. Détermination de la densité

La pesée hydrostatique dans l'eau a été utilisée pour déterminer la densité apparente des céramiques (méthode d'Archimède), à l'aide d'une balance électronique de type Kern ARJ220-4M. Les densités sont données par la formule : $d = m_{\text{air}} / (m_{\text{air}} + m_{\text{eau}})$. Les densifications sont exprimées en pourcentage de la densité théorique.

2.2.7.2. Mesures de rugosité

La topographie de surfaces des céramiques massives élaborées par SPS a été déterminée par analyse en profilométrie 3D menée sur un profilomètre de type Veeco Wyko NT1100. L'acquisition des données se fait par balayage à l'aide du logiciel de reconstruction 3D Vision 32 de Veeco.

2.2.7.3. Mesures électriques

Les mesures diélectriques (capacité et pertes) et de spectroscopie d'impédance (module et angle de phase de l'impédance) ont été réalisées à l'aide d'un impédance-mètre de type Agilent 4294A entre 40 Hz et 110 MHz. L'amplitude du signal utilisé est de 1 V.

Les propriétés électriques en température (20 à 300 K) ont été obtenues grâce un électromètre de type Agilent 4284A LCR couplé à un équipement cryogénique de type CTI – Cryogenics, Model 22. Ces mesures en température ont été réalisées à l'université de Gainesville en Floride (Etats-Unis).

2.2.7.4. Analyses par Spectroscopie de Masse à Ionisation Secondaire à Temps de Vol (ToF-SIMS)

Après avoir réalisé les expériences d'échange isotopique, dont la technique sera présentée au Chapitre 4, la spectrométrie ToF-SIMS a été utilisée pour analyser, avec une grande sensibilité, les espèces chimiques de l'extrême surface des céramiques. Elle est basée sur le mode statique d'émission ionique secondaire. Par opposition au SIMS

dynamique, méthode d'analyse élémentaire qui par essence dégrade et érode la surface bombardée, le ToF-SIMS met en œuvre une dose totale d'ions primaires inférieure à 10^{12} ions par cm^2 soit un ion primaire pour 1000 atomes de la surface. Le ToF-SIMS est en conséquence une méthode d'ionisation douce et permet l'analyse moléculaire de surface. Sa principale application est l'analyse élémentaire et moléculaire à très haute sensibilité de traces en extrême surface. On peut, grâce à un dispositif de balayage du faisceau d'ions primaires, obtenir une cartographie à une résolution submicronique des différents éléments et espèces moléculaires présents à la surface. Le ToF-SIMS est basé sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet d'un bombardement d'ions primaires incidents d'énergie comprise entre 0,1 et 50 keV. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : des photons, des électrons secondaires, des particules neutres (atomes et molécules), des ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon (Figure 2-7).

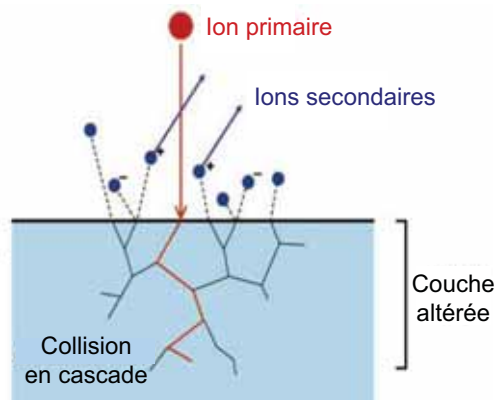


Figure 2-7 : Schéma représentant une collision en cascade initiée par l'impact d'un ion primaire

La profondeur d'implantation varie de 40 Å à plus de 150 Å selon la nature du substrat et des ions primaires. Le transfert de l'énergie nécessaire à la désorption des particules secondaires, se trouvant dans la première couche atomique ou moléculaire de la surface, s'effectue en un temps très court (10^{-11} s à 10^{-12} s). La profondeur d'émission SIMS est très faible, de 0,2 à 0,5 nm, faisant du SIMS une des techniques les plus sensibles à l'extrême surface.

L'appareil utilisé est une machine ToF-SIMS IV de IONTOF GmbH (Münster, Allemagne) localisée à l'Institut de Physique Chimie de l'Université RWTH de Aachen (Figure 2-8).

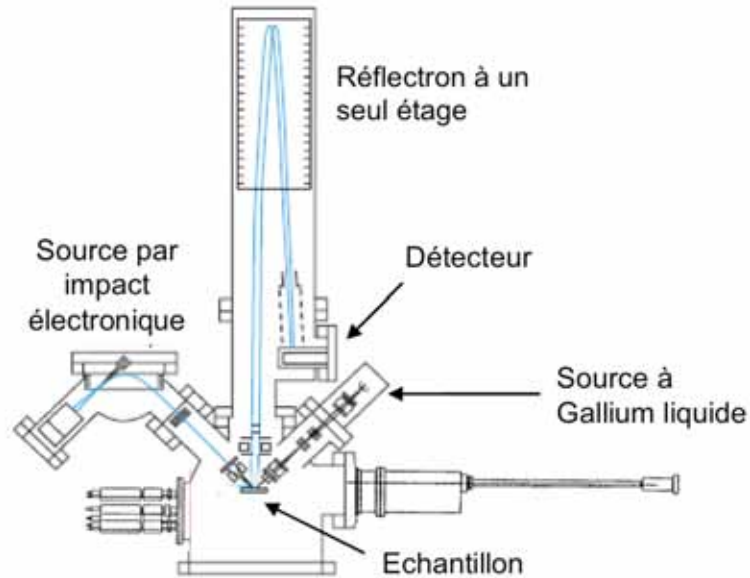


Figure 2-8 : Représentation schématique de l'instrument ToF-SIMS IV de IONTOF

- Sources d'ions primaires

Les ions secondaires sont émis sous l'impact d'un faisceau pulsé d'ions primaires. Il existe deux manières de produire des pulses d'ions primaires de durées assez courtes pour obtenir de fortes résolutions massiques [3] (Figure 2-9).

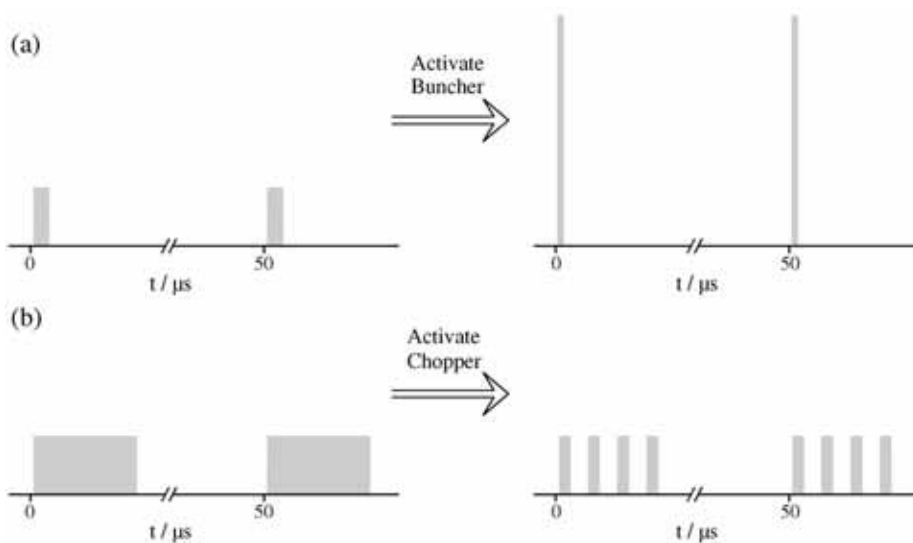


Figure 2-9 : Diagramme schématisant les deux modes principaux du canon Ga^+ : fonctionnement en mode « bunched » (a) et en mode « burst » (b)

La première est d'envoyer des pulses d'ions d'environ 20 ns à travers un condensateur afin de former un paquet d'ions de seulement 0,6 ns (mode « bunched »). La seconde méthode consiste à moduler un long pulse, d'une durée de 100 ns par exemple, avec un signal de fréquence proche du MHz dans le but de couper plusieurs pulses de 1 ns (bursts) à partir d'un paquet d'ions plus large (mode « burst »). La nature des ions utilisés détermine les caractéristiques de l'analyse : source d'ions césium Cs^+ 8 keV pour l'analyse spectroscopique et moléculaire, source mono-isotopique d'ions gallium Ga^+ 25 keV pour l'imagerie.

- Analyseur de masse en temps de vol

L'analyseur extrait les ions secondaires créés par le bombardement des ions primaires. Ces ions émis sont focalisés et envoyés dans le tube d'analyse avec une même énergie cinétique. Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est proportionnel à la racine carrée de la masse de cette particule. C'est le principe physique de l'analyseur à temps de vol (T.O.F.). Au sommet de ce tube se trouve un miroir électrostatique (réflectron). Le réflectron permet de renvoyer les ions vers le détecteur en compensant les différences d'énergie des ions secondaires. Il permet ainsi d'augmenter la résolution en masse de l'analyseur.

- Neutraliseur

Le bombardement de surfaces isolantes crée une accumulation de charges électriques qui détériore gravement ou empêche la détection des ions secondaires. Il est alors nécessaire de neutraliser la surface par un flux correctement ajusté d'électrons à faible énergie. La faible intensité d'ions primaires et la possibilité de travailler en régime pulsé (tirs d'électrons alternés avec les tirs d'ions) permet de trouver un équilibre satisfaisant pour tout type de surfaces isolantes.

- Spectres de masse

Les spectres de masse donnent l'intensité des ions secondaires détectés en fonction de leur masse indiquée par le rapport masse sur charge (m/z). Du fait des mécanismes de formation, les ions secondaires positifs et négatifs sont très généralement monochargés

($z = \pm 1$). Le spectre d'ions positifs est dominé par les espèces électropositives (ex : Li^+ , Na^+ , K^+ ,...) et le spectre d'ions négatifs par les espèces électronégatives (ex : F^- , Cl^- , O^- ,...).

Dans notre cas, nous avons utilisé un canon Ga^+ comme source d'ions primaires, utilisé en mode « burst », avec une énergie des ions de 25 keV. Un faisceau d'ions Cs^+ d'énergie 2 keV a été utilisé pour pulvériser et graver la surface des échantillons. Des électrons d'énergie 20 eV ont été utilisés pour la compensation de charges. La surface d'analyse est de $300 \mu\text{m}^2$ et le temps de cycle de 30 μs .

Références bibliographiques

[1] M. Boulos, *Elaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramiques et de couches, et propriétés électriques. Applications aux matériaux à très fortes valeurs de permittivité*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2005).

[2] R. Nava Quintero, *Réduction de l'épaisseur des couches diélectriques à base de titanate de baryum pour condensateurs céramiques*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2011).

[3] R.A. De Souza, J. Zehnpfenning, M. Martin, J. Maier, Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS, *Solid State Ionics* 176, 1465-71 (2005).

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation de poudres de BaTiO_3 , de céramiques massives et de composants multicouches

3.1. Introduction

Ce chapitre concerne les caractérisations structurales et microstructurales des poudres de BaTiO₃, céramiques massives et composants. Lors de cette étude, les poudres de BaTiO₃ sont synthétisées par « chimie douce » selon le principe de coprécipitation suivi d'un traitement thermique de calcination. Cette méthode de synthèse des poudres a été choisie car elle est facile à mettre en œuvre et permet d'élaborer des poudres de petite taille de grains et de stœchiométries contrôlées. L'influence de divers paramètres, comme le précurseur de titane ou la stœchiométrie, sur les caractéristiques des poudres obtenues, sera étudiée. Les caractéristiques structurales et microstructurales des céramiques massives et des composants multicouches obtenus par SPS seront décrites.

3.2. Elaboration des poudres BaTiO₃

3.2.1. Source de titane

Afin d'étudier l'influence de la valence du titane sur les caractéristiques structurales et microstructurales des poudres de BaTiO₃ mais également sur les propriétés électriques des céramiques correspondantes, deux précurseurs de titane ont été utilisés :

- a) le trichlorure de titane TiCl₃
- b) l'oxychlorure de titane TiOCl₂

3.2.2. Décomposition des précurseurs oxaliques

L'analyse par thermogravimétrie (ATG/ATD) d'un précurseur oxalique de rapport stœchiométrique Ba/Ti=1 est représentée par la figure 3-1. Cette analyse permet d'identifier les différentes réactions apparaissant au cours de la calcination, et de connaître la température de formation de l'oxyde. La figure 3-1 présente l'analyse thermique effectuée sous air jusqu'à 1200°C avec une montée en température de 5°C.min⁻¹.

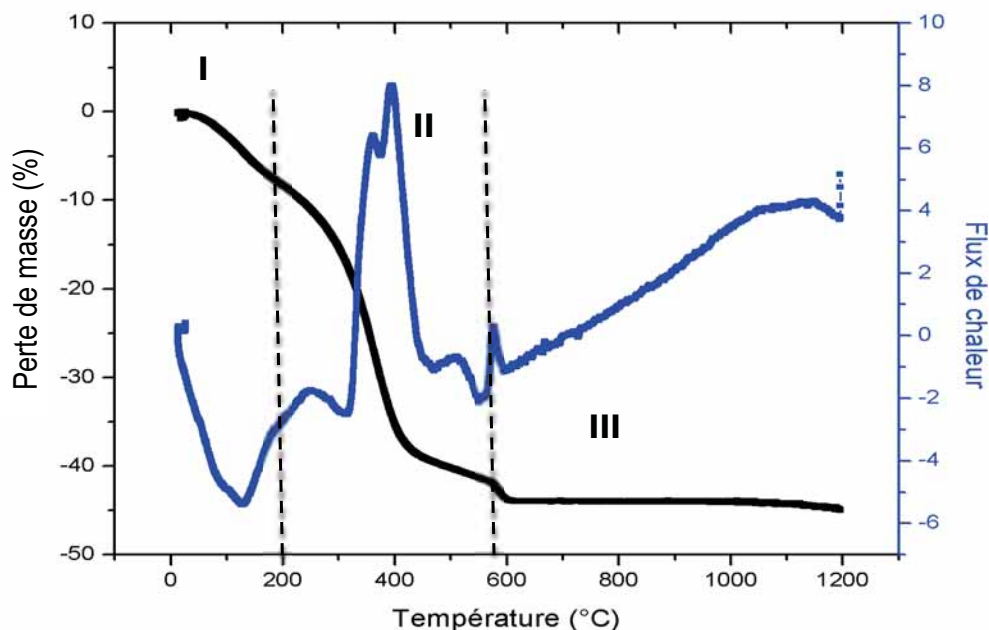


Figure 3-1 : Courbe ATG/ATD de décomposition de l'oxalate mixte de titanate de baryum sous air jusqu'à 1200°C avec une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹

Cette décomposition du précurseur oxalate met en évidence une décomposition en 3 étapes correspondant à une perte globale de masse d'environ 43,5%.

On observe 3 zones de pertes :

- Zone I : perte de 11% (température ambiante – 200°C)
- Zone II : perte de 30% (200°C – 580°C)
- Zone III : perte de 2,5% (580°C – 750°C)

A 600°C, la perte de masse devient nulle, indiquant que l'oxyde BaTiO₃ est formé à partir de cette température.

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur la formation de l'oxyde BaTiO₃, l'oxalate a été calciné à différentes températures comprises entre 400 et 1100°C pendant 4 heures. La figure 3-2 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres calcinées.

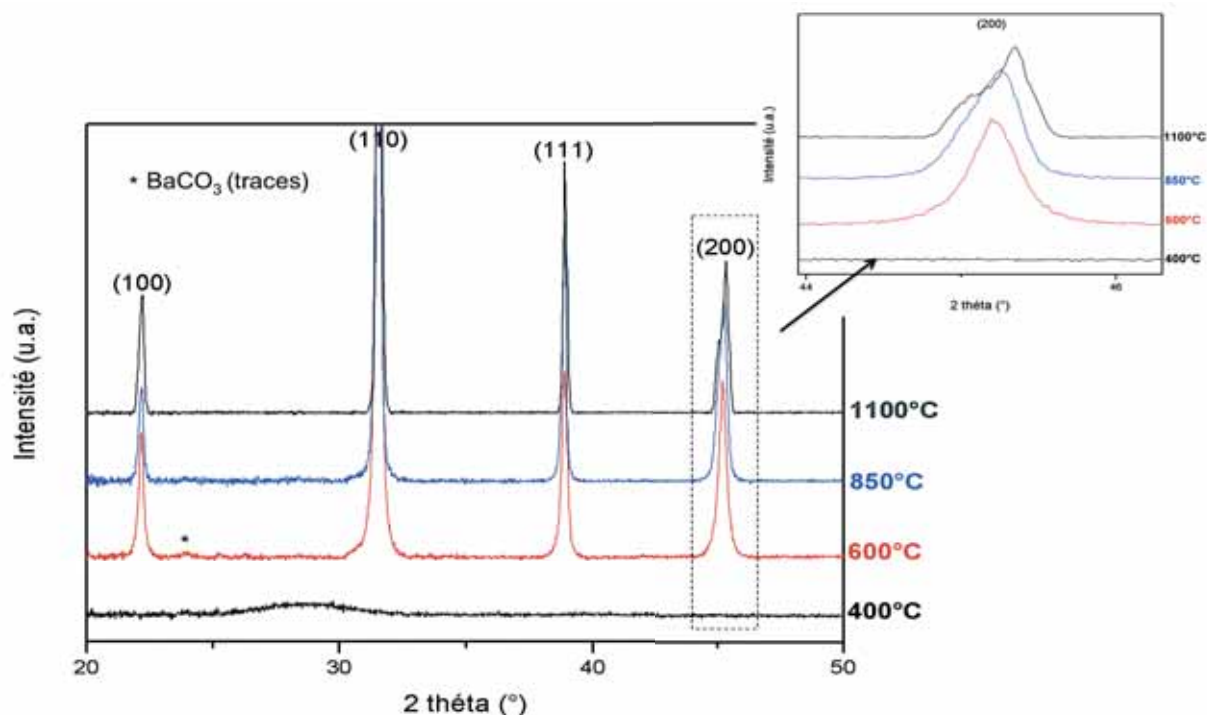


Figure 3-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxalate mixte de titanate de baryum calciné à 400°C, 600°C, 850°C et 1100°C pendant 4 heures

La figure montre qu'une température de calcination de l'oxalate de 400°C n'est pas suffisante pour obtenir l'oxyde BaTiO₃, en accord avec les résultats d'analyse ATG. Le composé est amorphe à cette température. A partir de 600°C, l'oxyde de titanate de baryum est complètement cristallisé mais des traces de carbonate de baryum BaCO₃ sont cependant visibles en plus de la phase BaTiO₃. A 850°C, seule la phase BaTiO₃ est visible. La symétrie du pic d'indices (200) montre que pour des températures de calcination de l'oxalate de 600°C et 850°C, l'oxyde obtenu est de structure cubique. Pour une température de calcination de 1100°C, on observe un dédoublement du pic (200) et l'oxyde de titanate de baryum synthétisé est de structure quadratique. En effet, la forme cubique de BaTiO₃ est stable pour des faibles tailles de grains [1, 2]. En augmentant la température de calcination, la taille des grains de l'oxyde augmente et la forme quadratique apparaît.

Lors de travaux antérieurs réalisés au laboratoire [3], notre équipe a montré qu'une température de calcination de 850°C pendant 4 heures permettait la synthèse d'une poudre de BaTiO₃ de taille de grains d'environ 100 nm, taille qui a été mise en évidence comme étant la plus favorable pour l'obtention de céramiques présentant de bonnes propriétés électriques. Dans la suite de notre étude, une température de calcination de l'oxalate de 850°C a donc été choisie et permettra l'obtention d'une poudre monophasée de titanate de

baryum, sans traces de carbonate de baryum BaCO₃, de structure cubique et présentant une taille de grains d'environ 100 nm.

3.2.3. Caractérisation de la poudre d'oxyde BaTiO₃

3.2.3.1. Analyse structurale

Quel que soit le précurseur de titane, TiCl₃ ou TiOCl₂, les deux oxydes obtenus (Ba/Ti=1), après calcination de l'oxalate dans les mêmes conditions, sont identiques. La seule différence est la couleur, l'oxyde synthétisé à partir de TiOCl₂ étant blanc alors qu'il est légèrement jaunâtre s'il est préparé à partir de TiCl₃.

L'analyse par diffraction des rayons X de ces deux oxydes montre que la phase pérovskite obtenue est de symétrie cubique (Figure 3-3).

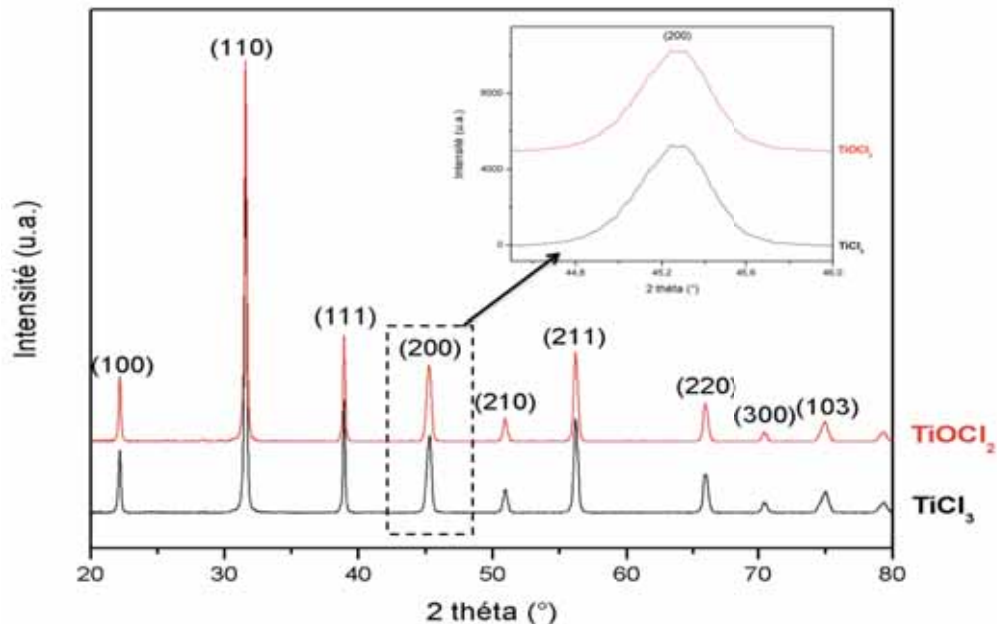


Figure 3-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes synthétisés à partir de TiCl₃ et TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

Cette différence de couleur provient probablement d'une différence du degré d'oxydation du titane d'une poudre à l'autre. Des mesures de résonance paramagnétique

électronique (RPE) ont été réalisées sur ces deux poudres afin d'identifier le degré d'oxydation du titane. La technique RPE identifie les éléments contenant des électrons célibataires. Ici, la seule espèce capable de donner un signal est Ti³⁺ (1 e⁻ célibataire : S=1/2). La figure 3-4 montre un spectre RPE des deux oxydes.

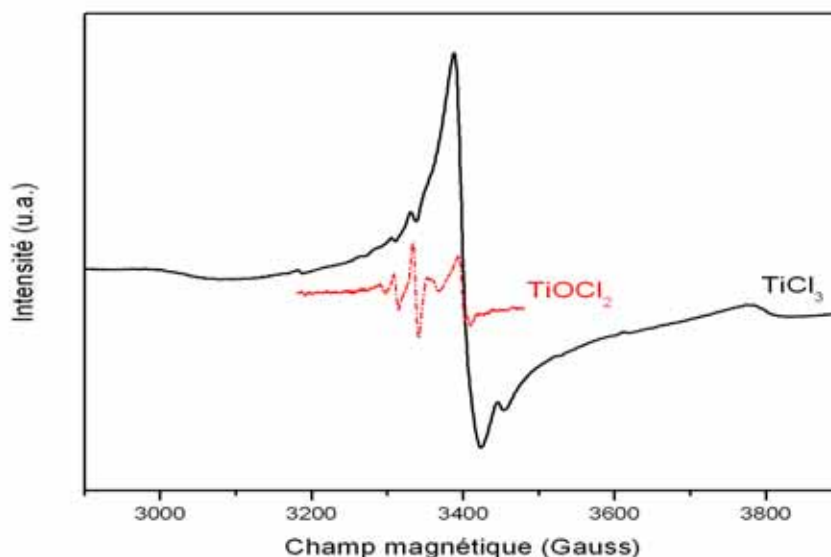


Figure 3-4 : Spectres RPE des oxydes synthétisés à partir de TiCl₃ et TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

On observe un signal à 3400 Gauss, caractéristique de l'ion Ti³⁺ [4], pour la poudre synthétisée avec TiCl₃. Nous supposons donc que durant la synthèse, le bullage n'est pas suffisant pour oxyder totalement les ions Ti³⁺ en ions Ti⁴⁺. L'oxyde ayant subi le traitement de calcination, la température et la durée du traitement, de 4 heures, ne sont pas suffisants pour oxyder totalement les cations Ti³⁺ en Ti⁴⁺. Des poudres ont alors été calcinées pendant 10 heures, toujours à 850°C, dans le but de voir une éventuelle évolution du degré d'oxydation. Le signal RPE des oxydes calcinés pendant 10 heures est identique à celui des oxydes calcinés pendant 4 heures à la même température. Comme attendu, un faible signal, totalement différent du précédent, est observé pour la poudre synthétisée à partir du précurseur TiOCl₂. Ce signal n'est pas suffisamment intense pour indiquer significativement la présence de Ti³⁺. Les conditions expérimentales utilisées ici (température, masse de poudre analysée, champ électrique) sont les mêmes pour les deux poudres mais, la RPE étant une technique qualitative, nous ne pouvons déterminer la concentration exacte d'ions Ti³⁺ dans les poudres.

Les surfaces spécifiques des deux oxydes ont également été mesurées par la méthode BET (Tableau 3-1).

Oxyde	Précurseur du titane	S _w (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)
BaTiO ₃	TiCl ₃	7,2	136
BaTiO ₃	TiOCl ₂	6,4	158

Tableau 3-1 : Surfaces spécifiques des oxydes synthétisés à partir de TiCl₃ et TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

Les deux poudres présentent des valeurs de surfaces spécifiques très proches, voisines de 7 m².g⁻¹. La taille des grains peut être estimée à partir de la formule $d_{BET} = 6 / \rho S_w$ ($\rho = 6,02 \text{ g.cm}^{-3}$; densité de BaTiO₃). Dans les deux cas, elle est approximativement de 150 nm.

3.2.3.2. Analyse microstructurale

Les images MEB-FEG des poudres de titanate de baryum (Ba/Ti=1), synthétisées avec TiCl₃ et TiOCl₂ comme sources de titane, sont présentées dans la figure 3-5.

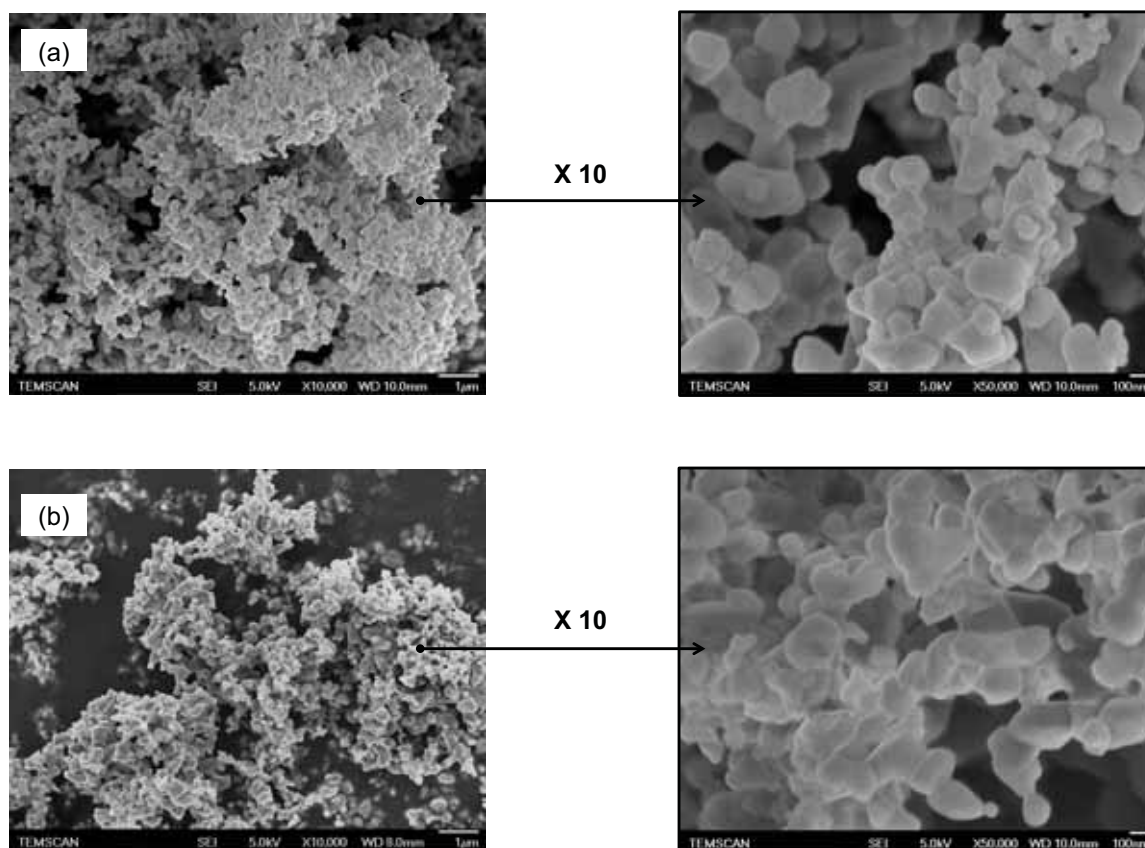


Figure 3-5 : Images MEB-FEG des oxydes de titanate de baryum synthétisés à partir de TiCl₃ (a) et TiOCl₂ (b) (Ba/Ti=1)

Les deux poudres présentent une morphologie similaire. On observe des particules plus ou moins sphériques légèrement agglomérées de taille de grains d'environ 150 nm, valeurs en adéquation avec celles calculées à partir des surfaces spécifiques.

3.2.4. Influence du rapport Ba/Ti

L'influence du rapport Ba/Ti sur les propriétés structurales et microstructurales des poudres synthétisées à partir TiCl₃ et TiOCl₂ a été étudiée. Des analyses chimiques réalisées par ICP ont permis de déterminer le rapport Ba/Ti de façon précise.

3.2.4.1. Influence du rapport Ba/Ti sur la structure

La figure 3-6 représente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres de BaTiO₃ de différents rapports Ba/Ti synthétisées à partir de TiCl₃ (Figure 3-6 (a)) et TiOCl₂ (Figure 3-6 (b)). Les poudres étudiées ont été synthétisées avec un rapport Ba/Ti=1 et avec un excès de titane soit Ba/Ti=0,95 ; 0,9 et 0,62.

La phase BaTiO₃ de structure pérovskite cubique est observée pour chaque poudre. D'autre part, la phase BaTi₂O₅ est également observée dans le cas des poudres présentant un excès de titane, en accord avec le diagramme de phase. L'intensité de cette phase augmente logiquement lorsque le rapport Ba/Ti diminue, observations en accord avec les travaux de Lee & *al.* [5].

Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'influence de la phase additionnelle, BaTi₂O₅, sur les caractéristiques microstructurales des poudres et des céramiques, ainsi que sur leurs propriétés électriques.

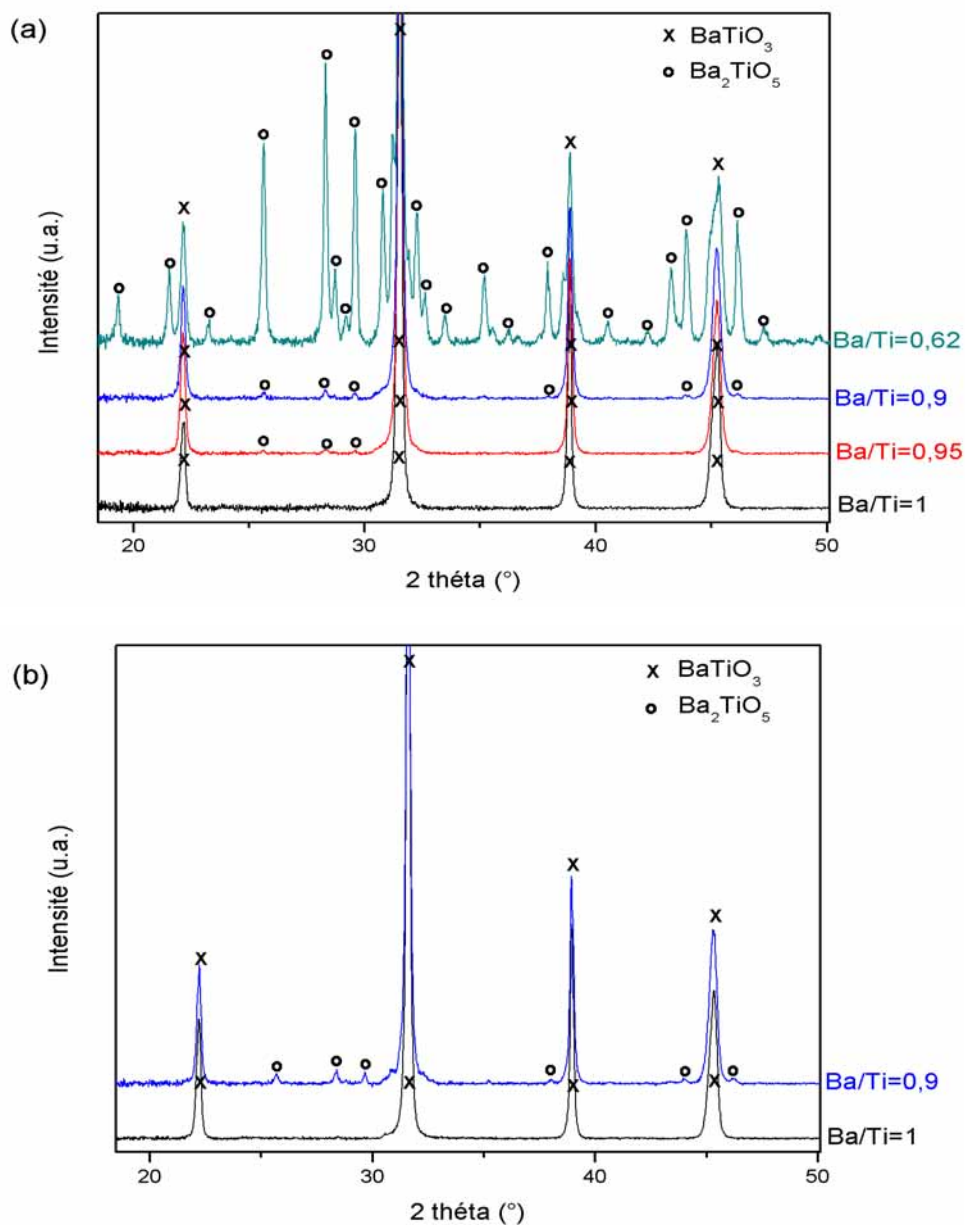


Figure 3-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des oxydes de BaTiO₃ de différents rapports Ba/Ti synthétisés à partir de TiCl₃ (a) et TiOCl₂ (b)

3.2.4.2. Influence du rapport Ba/Ti sur la microstructure

Les poudres de BaTiO₃, synthétisées à partir de TiCl₃, ont également été caractérisées par MEB-FEG (Figure 3-7).

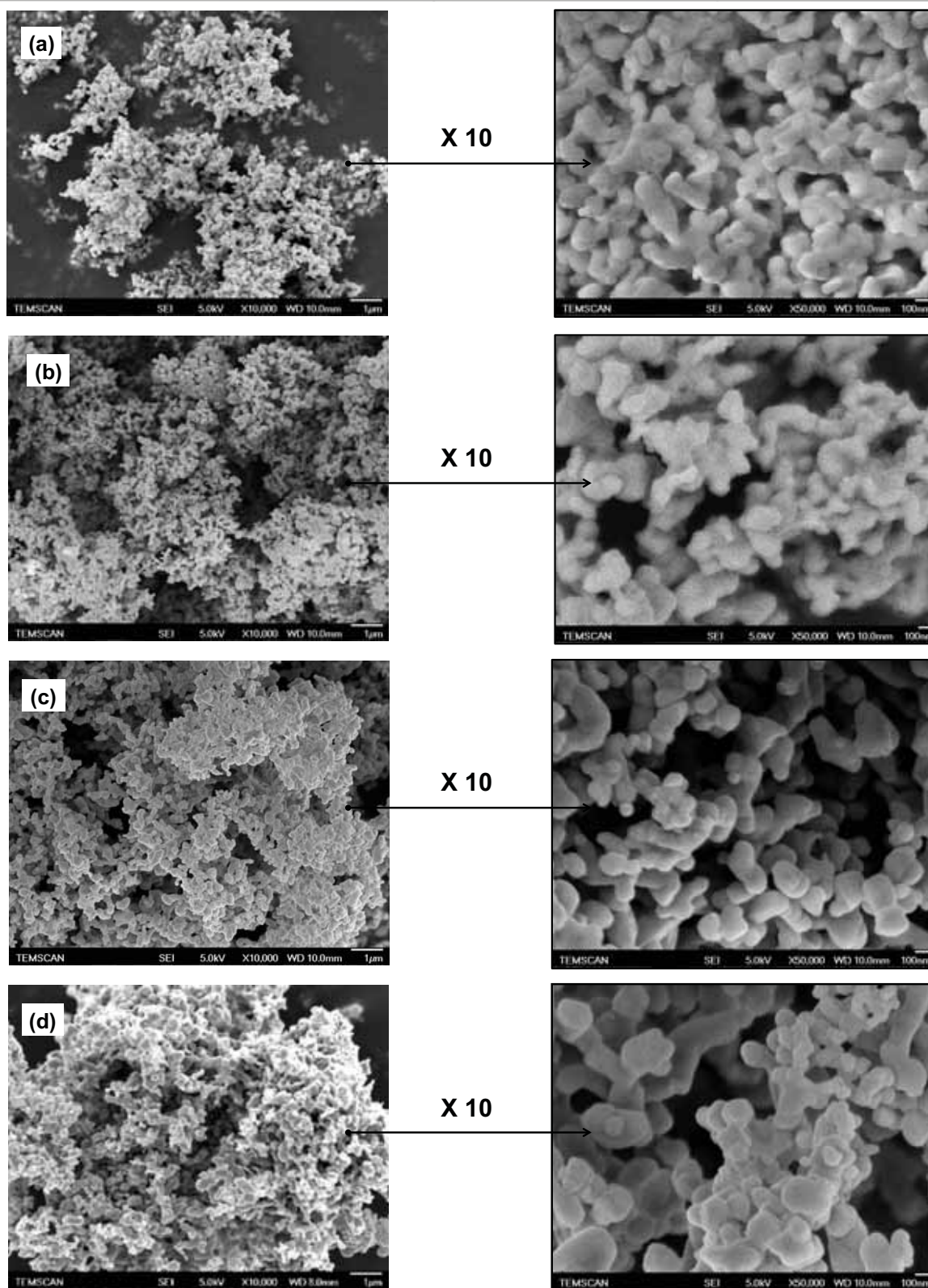


Figure 3-7 : Images MEB-FEG des poudres de BaTiO_3 synthétisées à partir de TiCl_3 :
 $\text{Ba}/\text{Ti}=0,62$ (a), $\text{Ba}/\text{Ti}=0,9$ (b), $\text{Ba}/\text{Ti}=0,95$ (c), $\text{Ba}/\text{Ti}=1$ (d)

Les micrographies présentées sur la figure 3-7 montrent que, quel que soit le rapport Ba/Ti , la morphologie de chaque poudre est similaire. Pour chaque composition, les

particules sont de formes sphériques et légèrement agglomérées. L'augmentation de la teneur en titane conduit à une diminution de la taille des grains. La taille de grains est d'environ 150 nm pour la poudre de rapport Ba/Ti=1, 100 nm pour les poudres de rapport Ba/Ti=0,95 et 0,9 et 80 nm pour la poudre de composition 0,62.

En conclusion, nous avons mis en évidence que la nature du précurseur de titane utilisé, TiCl₃ ou TiOCl₂, n'a pas d'influence sur la structure et la microstructure des poudres de BaTiO₃ (Ba/Ti=1). Ces poudres cristallisent dans la structure cubique et présentent une taille de grains d'environ 150 nm. De plus, une diminution du rapport Ba/Ti dans les poudres synthétisées à partir de TiCl₃ se traduit par la formation d'une phase additionnelle BaTi₂O₅, dont la teneur augmente logiquement avec la teneur en titane, et par une légère diminution de la taille des grains.

3.3. Mise en forme et élaboration par SPS des céramiques massives

3.3.1. Comportement des poudres au frittage

Les poudres de BaTiO₃ ont été frittées par SPS. Les conditions de frittage ont été mises au point lors de travaux antérieurs [3, 6]. Le cycle de frittage, utilisé pour toutes les poudres, est représenté sur la figure 3-8.

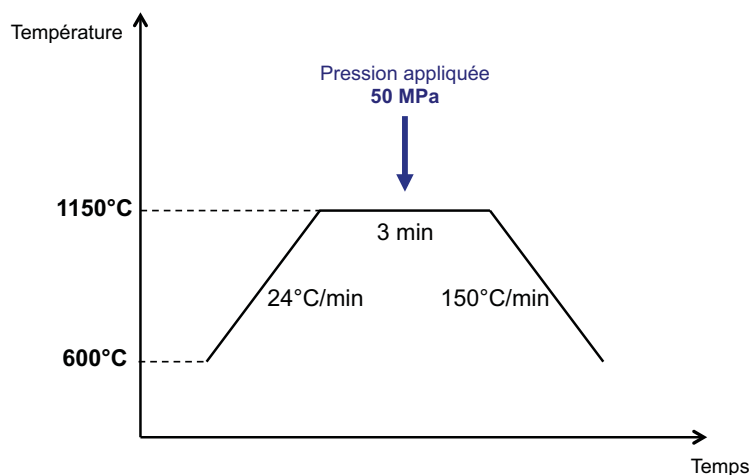


Figure 3-8 : Cycle de frittage utilisé pour l'élaboration de céramiques de BaTiO₃

La poudre (0,9 g) est placée dans une matrice en graphite de diamètre interne 8 mm. Une feuille de papier graphite est placée entre le piston et la poudre mais également entre la poudre et la matrice pour faciliter le démoulage après le frittage. Les poudres sont frittées sous vide (pression résiduelle de la cellule < 10 Pa). Le cycle de pulses utilisé est de 12 pulses de courant suivis de 2 périodes de courant nul. Une vitesse de chauffe de 24°C/min est utilisée de 600 à 1150°C, température à laquelle un palier de 3 minutes est appliqué. Un pyromètre optique, focalisé sur un petit trou à la surface de la matrice, est utilisé pour mesurer et contrôler la température. Une pression uniaxiale de 50 MPa est appliquée 2 minutes avant le palier. Enfin, le courant électrique est coupé et la pression relâchée lors du refroidissement, 4 minutes après le palier.

L'enregistrement des déplacements des pastilles crues s'effectue directement durant le processus de frittage. Pour une poudre de BaTiO₃ de rapport Ba/Ti=1, synthétisée à partir de TiCl₃ ou TiOCl₂, les courbes de déplacement observées sont représentées sur la figure 3-9.

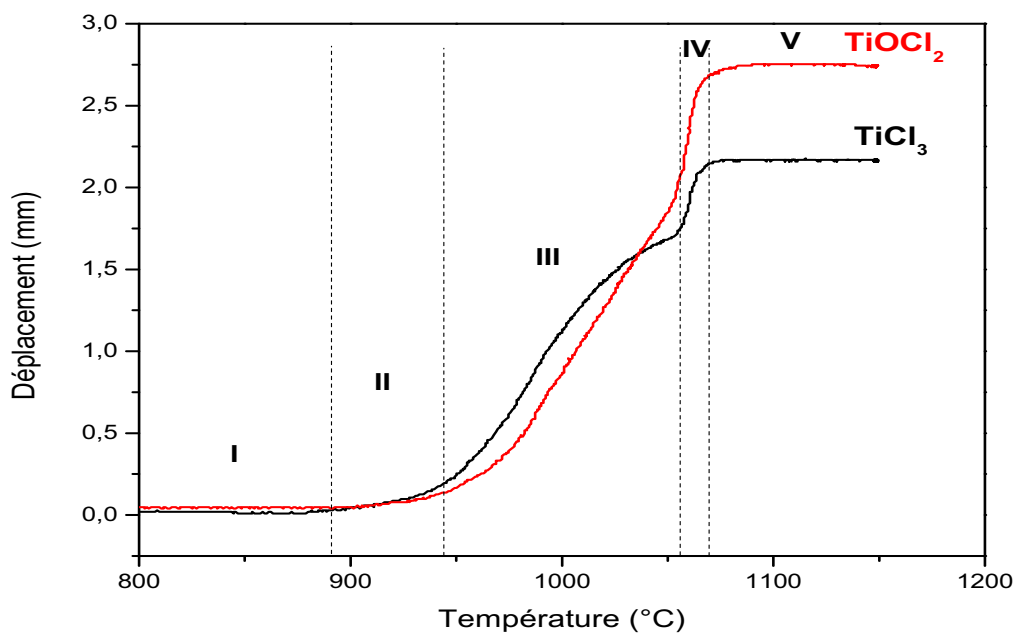


Figure 3-9 : Courbes de déplacement durant le frittage SPS de poudres de BaTiO₃ de rapport Ba/Ti=1 synthétisées à partir de TiCl₃ et TiOCl₂

Les allures des courbes de déplacement des oxydes sont similaires. Chaque courbe de déplacement de la poudre peut être découpée en plusieurs zones :

a) Zone I :

Aucun déplacement n'est observé, la température demeure trop faible pour permettre le frittage.

b) Zone II :

A partir d'environ 890°C, une légère augmentation du déplacement est observée. Celle-ci correspond au stade préliminaire de réarrangement du compact granulaire.

c) Zone III :

La densification commence et au fur et à mesure que la température augmente, les grains grossissent et les pores s'éliminent.

d) Zone IV :

A 1060°C environ, la forte augmentation du déplacement est attribuée à l'application d'une pression uniaxiale de 50 MPa.

e) Zone V :

Finalement, la plus haute valeur du déplacement est atteinte. Le frittage des particules est terminé et la céramique est densifiée.

Le déplacement maximal atteint par l'oxyde élaboré avec TiOCl₂ est supérieur à celui de la poudre synthétisée avec TiCl₃. Les deux céramiques élaborées présentant une même densification d'environ 98%, cette différence de déplacement maximal de la poudre peut être expliquée par la différence des valeurs de densité à cru des deux pastilles. Afin de déterminer ces densités à cru, des pastilles ont été élaborées par pressage uniaxial avec une pression appliquée de 3 tonnes pendant 30 secondes. Les poudres synthétisées à partir de TiOCl₂ présentent une densité à cru d'environ 56%, valeur moins importante que celle des poudres élaborées à partir de TiCl₃ qui est d'environ 60%. La densité à cru des poudres synthétisées à partir de TiOCl₂ étant plus faible, la poudre subit un déplacement plus important durant le frittage et nous obtenons finalement une céramique de même densification d'environ 98%.

Les courbes de déplacement mesurées pour les poudres synthétisées à partir de TiCl₃ et de composition Ba/Ti=0,95, 0,9 et 0,62 présentent les mêmes allures. Les céramiques élaborées après frittage de composition Ba/Ti=1, 0,95 et 0,9 ont une densification d'environ 98% de la densité théorique du titanate de baryum (6,02 g.cm⁻³) alors que les céramiques de composition Ba/Ti=0,62 montrent une densification plus faible, d'environ 94%. Pour déterminer la densification de ces céramiques, la densité théorique de la poudre de composition Ba/Ti=0,62 utilisée a été calculée en tenant compte de la proportion importante de la phase BaTi₂O₅, d'une densité de 5,13 g.cm⁻³, présente dans la poudre. La poudre de composition Ba/Ti=0,62 présente ainsi une densité théorique d'environ 5,76 g.cm⁻³. Cette faible valeur de densification de la céramique comparée aux céramiques d'autres compositions peut être expliquée par le nombre plus important de lacunes d'oxygène présentes dans la céramique. En effet, El Horr & al. [7] ont montré que, pour des céramiques de BaTiO₃ dopées au lanthane et élaborées par SPS, un taux de lanthane dans la céramique trop important conduit à une diminution de la densification des céramiques, provenant de la présence, en quantité importante, de lacunes d'oxygènes. Dans notre cas, la céramique de composition Ba/Ti=0,62 présente un excès de titane important et le nombre élevé de lacunes d'oxygène contribue à diminuer le taux de densification.

3.3.2. Caractérisations structurales

3.3.2.1. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiCl₃

Des céramiques ont été élaborées par SPS à partir de poudres de différents rapports Ba/Ti synthétisées à partir de TiCl₃.

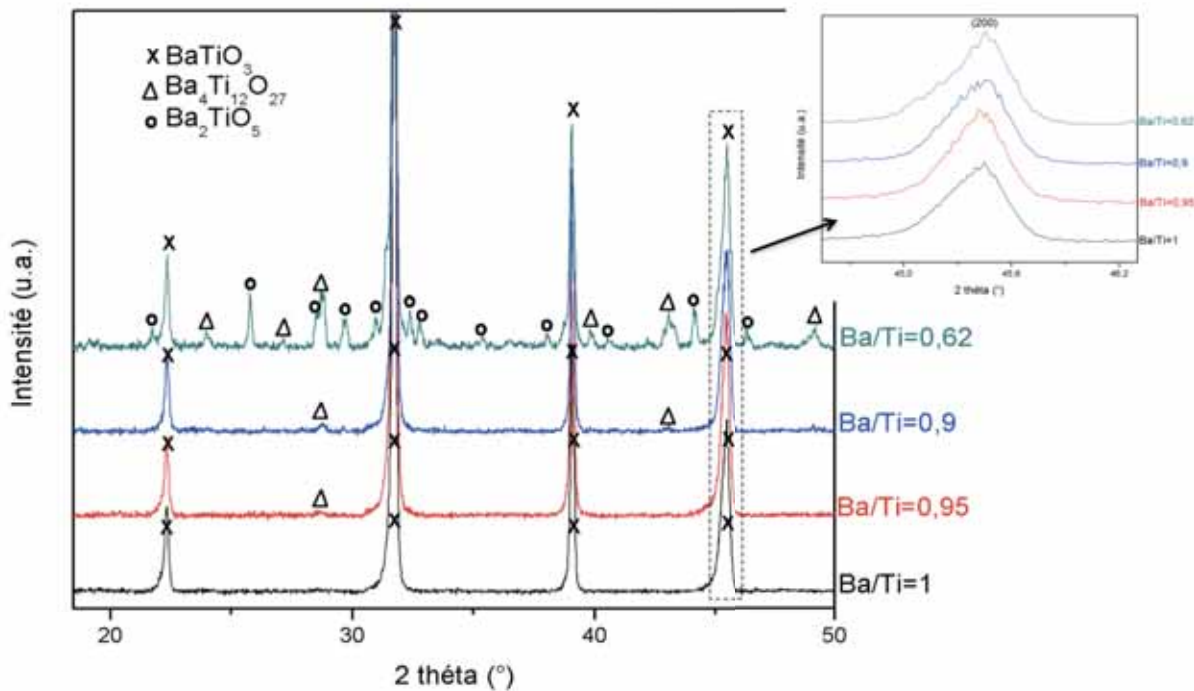


Figure 3-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X de céramiques BaTiO₃-TiCl₃ de différents rapports Ba/Ti

Ces céramiques ont été caractérisées par diffraction des rayons X (Figure 3-10). La phase BaTiO₃, constituée d'un mélange de phases type pérovskite cubique et quadratique, apparaît dans toutes les céramiques. Ce mélange de phases est mis en évidence par l'élargissement du pic (200), observation en accord avec des précédents résultats décrits dans la littérature [7, 8]. Aucune phase secondaire n'est formée pour la céramique de rapport Ba/Ti=1. Par contre, la phase additionnelle Ba₄Ti₁₂O₂₇ est observée pour les céramiques présentant un excès de titane (Ba/Ti=0,62 ; 0,9 ; 0,95). Ces résultats corroborent ceux rapportés par Lee & al. [9] qui mettent en évidence la phase Ba₄Ti₁₂O₂₇ dans des céramiques de BaTiO₃ présentant un excès de titane réoxydées sous faible PO₂ (~ 10⁻¹⁸ bars). La phase Ba₄Ti₁₂O₂₇ provient de la phase BaTi₂O₅ dont seule une partie des cations Ti⁴⁺ a été réduite. Elle peut alors s'écrire Ba₄Ti₂³⁺Ti₁₀⁴⁺O₂₇. La proportion de cette phase augmente logiquement lorsque le rapport Ba/Ti diminue. Dans le cas de la céramique Ba/Ti=0,62, une seconde phase additionnelle, BaTi₂O₅, est également détectée. Cette phase est présente dans la poudre initiale (Figure 3-6). Dans les conditions de manipulations utilisées, une fraction de la phase BaTi₂O₅ n'a pas été réduite pour se transformer en Ba₄Ti₁₂O₂₇ au cours du frittage. Pour cette composition riche en titane, le système est particulièrement complexe et le diagramme de phases est difficile à établir. En effet, à ce jour dans la littérature, aucune

étude n'a porté sur des céramiques de BaTiO₃ frittées par SPS présentant un fort excès de titane (Ba/Ti < 0,9).

3.3.2.2. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir de TiOCl₂

Des céramiques de composition fixée (Ba/Ti=1) issues de poudres synthétisées à partir de TiOCl₂ ont été élaborées par SPS. Dans le cas de ces céramiques, seule la composition Ba/Ti=1 a été étudiée car elle permettra de mener une étude de la diffusion de l'oxygène dans des céramiques présentant seule la phase BaTiO₃ pérovskite totalement réoxydées, état non accessible pour les autres compositions (cf. Chapitre 4).

Le diagramme de diffraction des rayons X d'une céramique frittée par SPS dans les conditions «standards» (1150°C, 3 min, 25°C/min) issue d'une poudre synthétisée à partir de TiOCl₂ de composition Ba/Ti=1 est donnée figure 3-11.

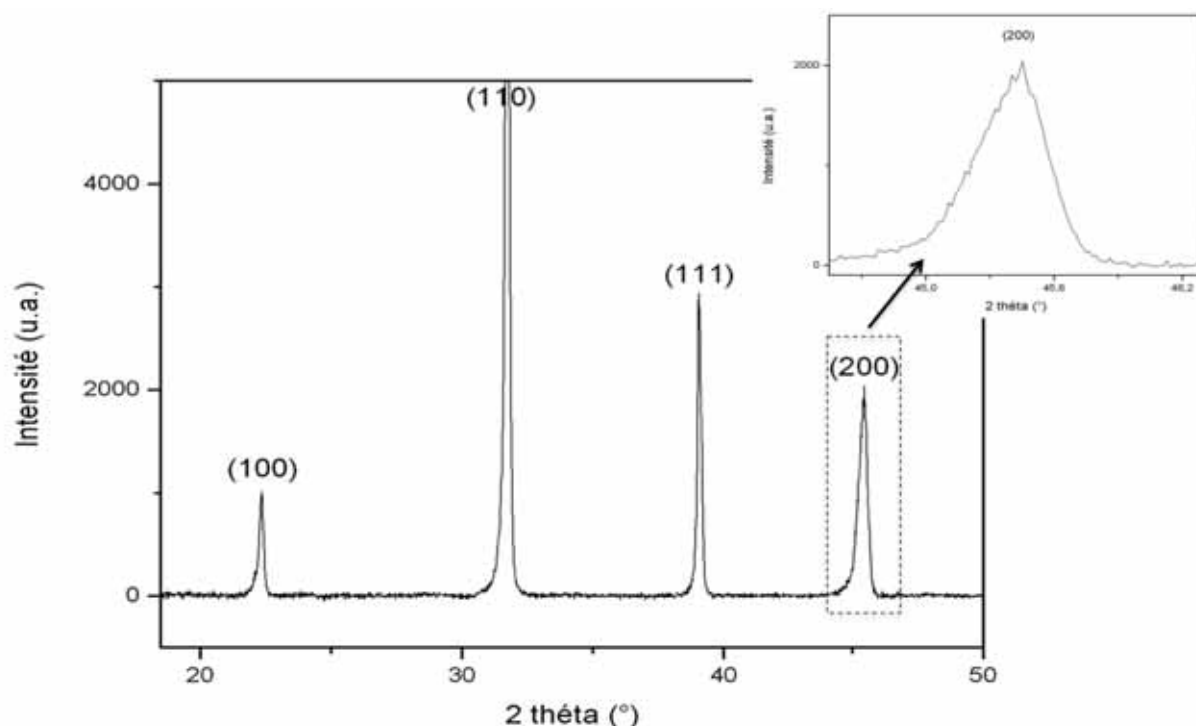


Figure 3-11 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une céramique BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

Cette céramique présente les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour la céramique BaTiO₃-TiCl₃. En effet, aucune phase additionnelle n'est formée et un mélange de phases type pérovskite cubique et quadratique est présent.

3.3.3. Caractérisations microstructurales

3.3.3.1. Céramiques issues des poudres synthétisées à partir TiCl₃

Les céramiques de compositions différentes ont été caractérisées en fracture par MEB-FEG (Figure 3-12). Dans tous les cas, la microstructure est fine et homogène. Les céramiques présentant un excès de titane ont une faible taille de grains, d'environ 150 à 200 nm. Contrairement à ce qui est reporté dans la littérature pour des céramiques de BaTiO₃ frittées classiquement entre 1200 et 1300°C [10, 11], aucun grossissement des grains n'est observé lors de la diminution du rapport Ba/Ti (excès de titane). La céramique de composition Ba/Ti=1 présente quant à elle une taille de grains légèrement supérieure, d'environ 250 nm. Il n'y a quasiment pas eu de croissance des grains au cours du frittage contrairement au frittage classique où la taille de grain peut atteindre plusieurs micromètres [12]. En effet, la taille moyenne des grains des poudres initiales est d'environ 100 nm (Figure 3-7). La faible température, associée à une très courte durée de palier, permet d'éviter la croissance des grains lors du frittage SPS. Aucune porosité apparente n'est visible sur les clichés MEB-FEG. Des valeurs de densification élevées de 98% de la densité théorique pour les compositions Ba/Ti=1, 0,95 et 0,9 et 94% pour la composition 0,62, confirment ces observations.

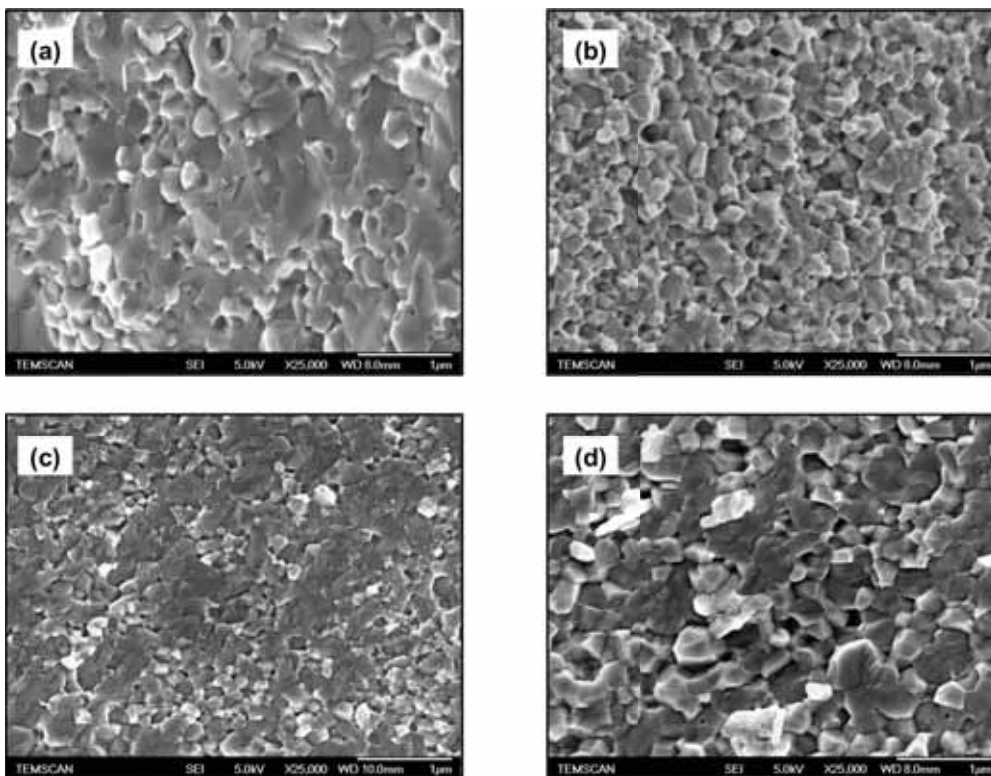


Figure 3-12 : Images MEB-FEG de céramiques BaTiO₃-TiCl₃ de différents rapports Ba/Ti: Ba/Ti=0,62 (a), Ba/Ti=0,9 (b), Ba/Ti=0,95 (c), Ba/Ti=1 (d)

Les céramiques $\text{BaTiO}_3\text{-TiCl}_3$ de composition $\text{Ba/Ti}=0,95$ et 1 ont également été observées par METHR (Figure 3-13). Une nanostructure dense et homogène est observée. Les céramiques sont constituées de grains nanométriques compacts et la largeur des joints de grain est estimée à 1 nanomètre.

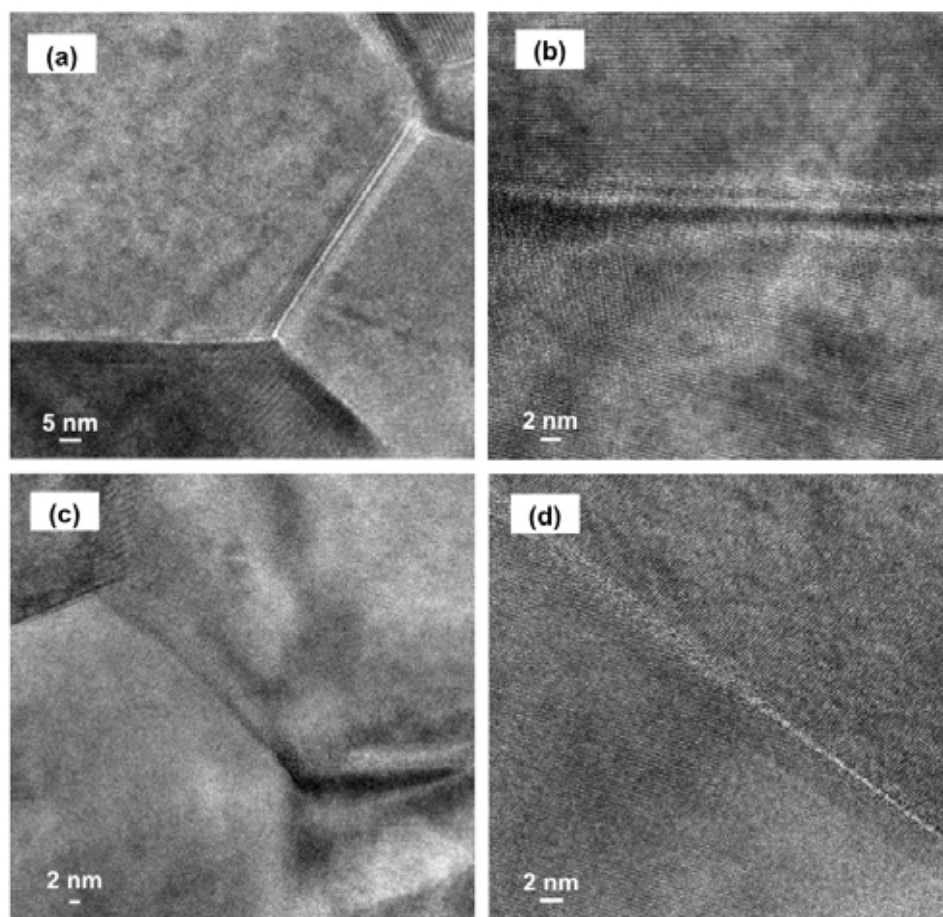


Figure 3-13 : Images METHR de céramiques $\text{BaTiO}_3\text{-TiCl}_3$ de différents rapports Ba/Ti :
 $\text{Ba/Ti}=0,95$ (a, b), $\text{Ba/Ti}=1$ (c, d)

3.3.3.2. Céramiques issues des poudres $\text{BaTiO}_3\text{-TiOCl}_2$

Les céramiques $\text{BaTiO}_3\text{-TiOCl}_2$ de rapport $\text{Ba/Ti}=1$ frittées dans les mêmes conditions «standards» présentent également une microstructure fine et homogène (Figure 3-14). La taille de grains est ici légèrement supérieure, voisine de 300 nm. La densification atteint 98% de la densité théorique.

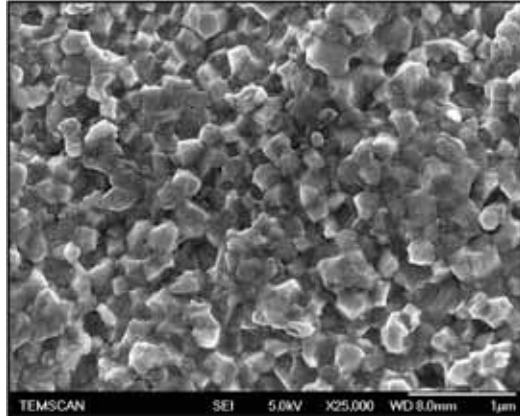


Figure 3-14 : Image MEB-FEG d'une céramique BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

3.3.4. Variation de la taille des grains de la céramique

Dans l'optique de réaliser une étude de diffusion de l'oxygène dans des céramiques frittées par SPS (cf. Chapitre 4), nous avons souhaité élaborer des céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1) de différentes tailles de grains. Une étude a donc porté sur la réalisation de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ de taille de grains supérieure à 300 nm. Afin d'effectuer l'étude de diffusion sur des céramiques présentant une morphologie similaire, une structure et une qualité de joint de grain identiques, nous avons utilisé uniquement la technique de frittage SPS pour élaborer les céramiques. Les paramètres de frittage tels que la température, le temps de palier et la vitesse de montée en température ont été modifiés. On rappelle ici les conditions standards : température de frittage de 1150°C, temps de palier de 3 minutes et vitesse de montée en température de 24°C/min.

i) température de frittage

Dans un premier temps, la température de frittage des céramiques a été modifiée. Pour des températures de frittage comprises entre 1150 et 1213°C, aucun changement structural n'est observé. Les céramiques présentent la phase BaTiO₃, mélange de phases pérovskites cubique et quadratique, comme celle frittées dans les conditions standards (Figure 3-11). Un changement structural est observé pour les céramiques frittées à 1220°C. Dans ce cas, la structure hexagonale est présente [13] et nous observons encore une faible quantité de structure quadratique (Figure 3-15). Ces résultats sont en accord avec Arend & al. [14] qui, sous atmosphère réductrice, ont obtenu par frittage classique à 1325°C, des céramiques BaTiO₃ de structure hexagonale. L'obtention de la phase hexagonale à 1220°C n'est pas surprenante car le frittage SPS se passe sous atmosphère réductrice et permet

également de fritter à plus basse température. Rappelons que pour réaliser des études de diffusion d'oxygène dans les céramiques, ces dernières doivent présenter une structure identique et donc cette phase hexagonale est non-désirable.

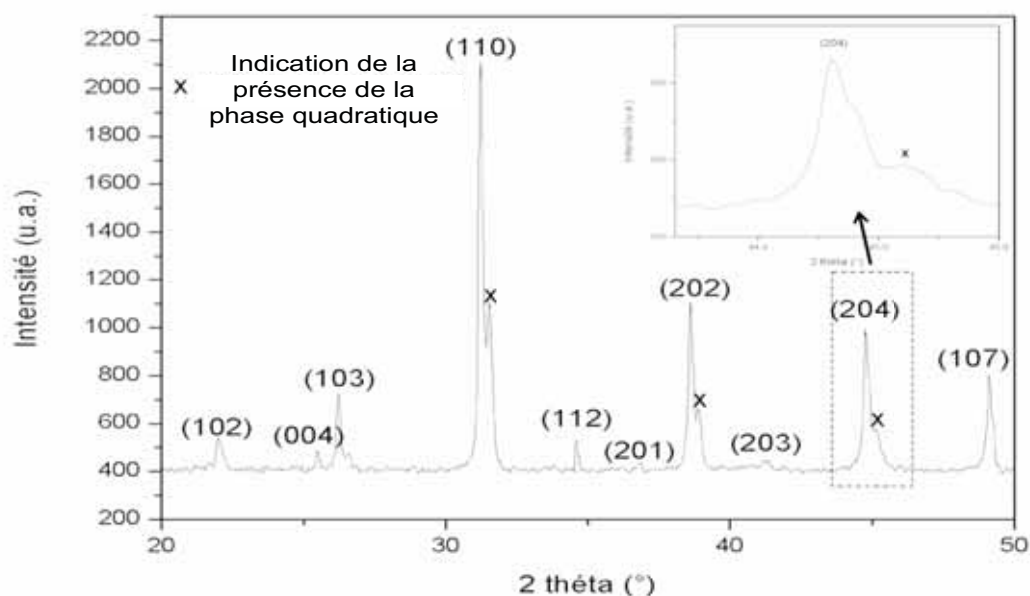


Figure 3-15 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une céramique BaTiO₃-TiOCl₂ frittée à 1220°C : cristallisation de la phase BaTiO₃ hexagonale

La microstructure des céramiques a ensuite été observée (Figure 3-16). L'augmentation de la température de frittage de 1150 à 1213°C provoque une croissance des grains tout en restant inférieure au micron, respectivement de 300 à 700 nm environ. A partir d'une température de frittage de 1220°C, un fort grossissement des grains est alors observé jusqu'à des tailles de plusieurs micromètres. Ces observations sont en accord avec les fortes croissances de grains observées par Kolar & *al.* [15] dans des céramiques de BaTiO₃ présentant une structure hexagonale, frittées sous atmosphère réductrice à 1320°C. Licheri & *al.* [16] ont également mis évidence que, lors du frittage par SPS de céramiques de BaTiO₃ à 1300°C, l'apparition de la phase BaTiO₃ hexagonale s'accompagne d'un fort grossissement des grains. Les céramiques présentent une densification de 98% de la densité théorique, quelle que soit la température de frittage.

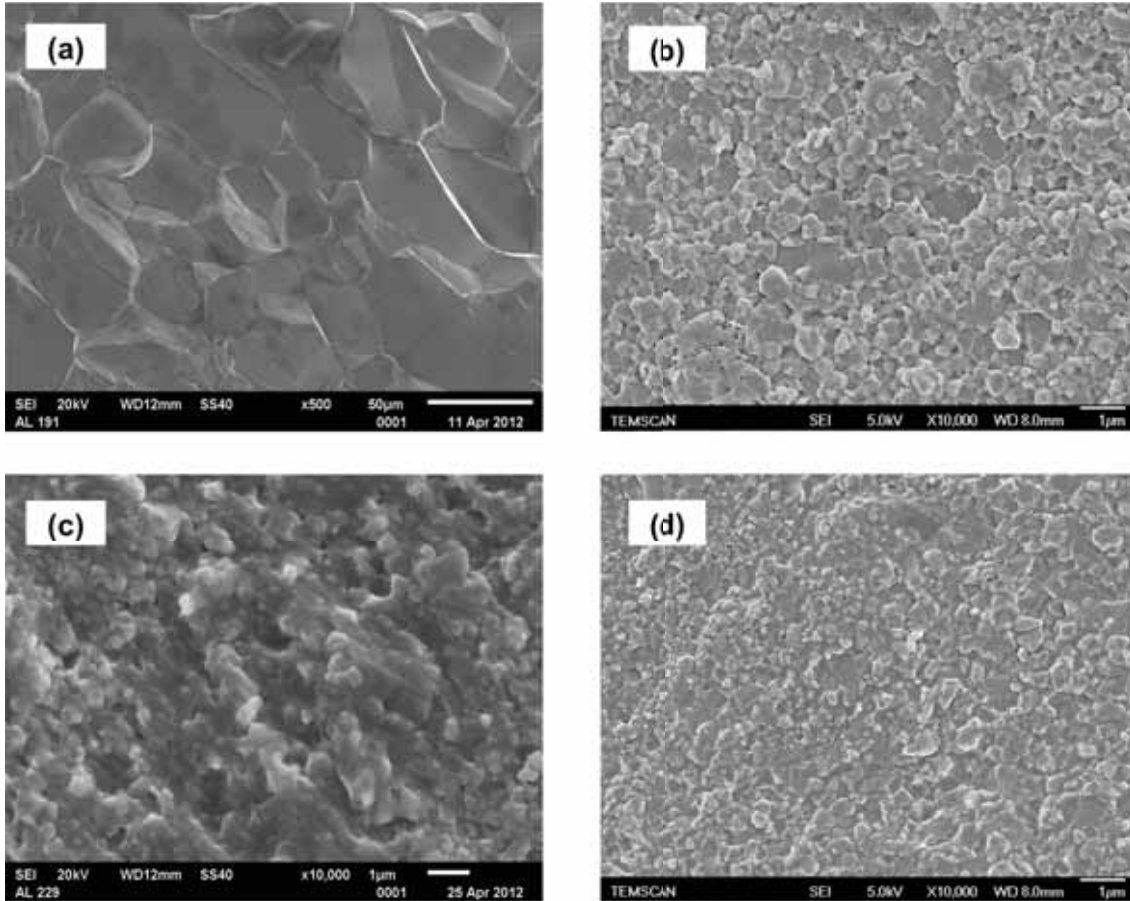


Figure 3-16 : Images MEB de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ frittées à : 1220°C (a), 1213°C (b), 1200°C (c) et 1150°C (d)

ii) temps de palier

L'augmentation du temps de palier peut également conduire à un grossissement des grains. La vitesse de montée en température et la température de frittage sont ici fixées à 24°C/min et 1150°C respectivement et différentes durées de palier ont été choisies : 3, 45, 52 et 60 minutes. Toutes les céramiques présentent une densification de 98%. Pour des paliers variant de 3 à 52 minutes, aucune modification structurale n'est observée et nous mettons en évidence dans les céramiques, un mélange de phases type pérovskite cubique et quadratique (Figure 3-11). Seules les céramiques frittées avec un temps de palier de 60 minutes subissent un changement structural et présentent alors une structure hexagonale (Figure 3-15). Dans ce cas, les grains de la céramique ont nettement grossi (Figure 3-17) pour atteindre des tailles de plusieurs micromètres. L'augmentation du temps de palier de 3 à 52 minutes entraîne un grossissement des grains moins marqué, seulement de 300 à environ 700 nm.

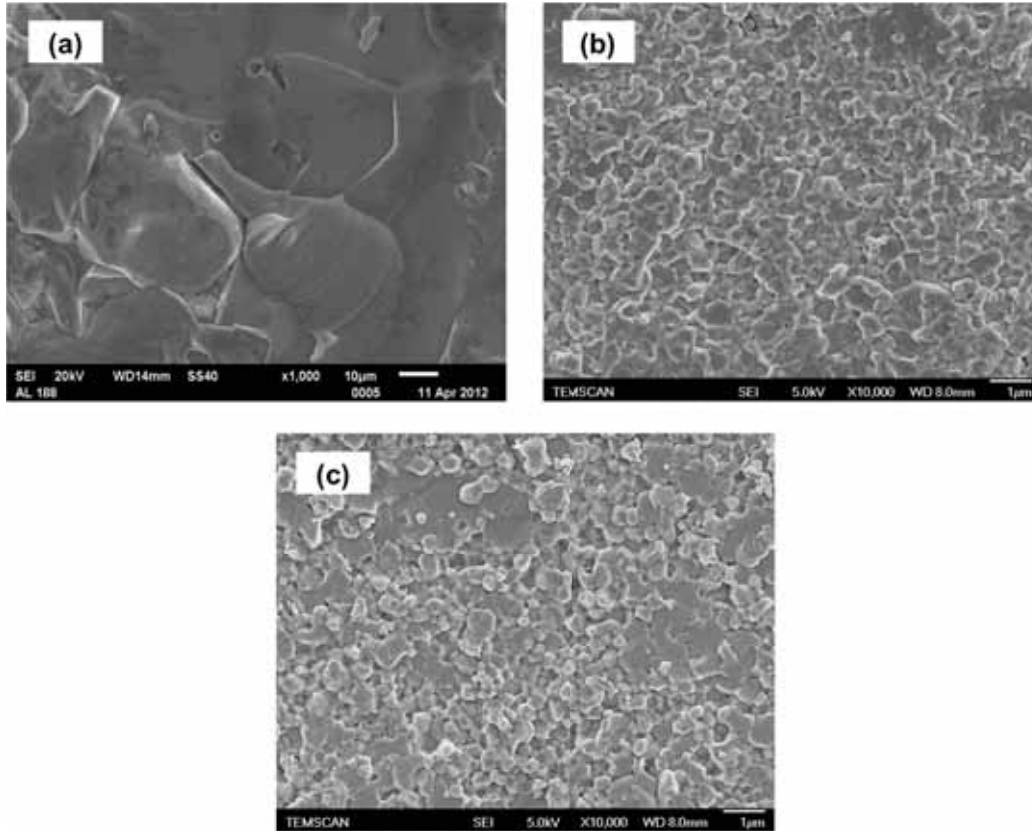


Figure 3-17 : Images MEB de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ frittées avec un temps de palier de : 60 min (a), 52 min (b) et 45 min (c)

iii) vitesse de montée en température

L'influence de la vitesse de montée en température a été étudiée en gardant comme paramètres constants la température de frittage à 1150°C et le temps de palier à 3 minutes. Une diminution de la vitesse de montée en température de 24 à 10°C/min n'a aucune influence sur la structure des céramiques (mélange de phases pérovskites cubique et quadratique) (Figure 3-11). Au niveau microstructural, la figure 3-18 montre que cette diminution de la vitesse de montée en température entraîne une augmentation de la taille des grains, de 300 à environ 500 nm.

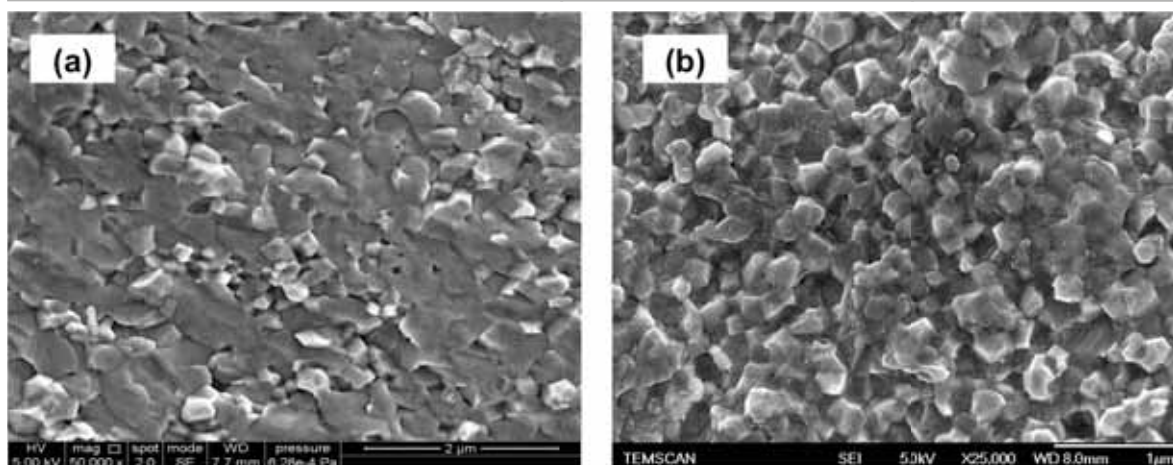


Figure 3-18 : Images MEB de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ frittées avec une vitesse de montée en température de : 10°C/min (a) et 24°C/min (b)

iv) Conclusion

La structure et les tailles de grains des céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1) élaborées avec différents paramètres de frittage sont récapitulées dans le tableau 3-2.

Température de frittage	Durée du palier	Vitesse de montée en température	Structure de la céramique	Taille de grain de la céramique
1200°C	3 min	24°C/min	C + Q	500 nm
1213°C	3 min	24°C/min	C + Q	700 nm
1220°C	3 min	24°C/min	H (+ traces Q)	> 30 µm
1150°C	45 min	24°C/min	C + Q	500 nm
1150°C	52 min	24°C/min	C + Q	700 nm
1150°C	60 min	24°C/min	H (+ traces Q)	> 20 µm
1150°C	3 min	10°C/min	C + Q	500 nm
1150°C	3 min	24°C/min	C+ Q	300 nm

H : structure hexagonale ; C : structure pérovskite cubique ; Q : structure pérovskite quadratique

Tableau 3-2 : Influence des paramètres de frittage SPS sur les structures et tailles de grains de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

La taille de grains des céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ peut être augmentée en augmentant la température de frittage, le temps de palier de frittage ou en diminuant la vitesse de montée en température. Nous avons mis en évidence l'existence de fenêtres étroites au niveau des paramètres de frittage où le grossissement des grains est très rapide.

- En augmentant la température de frittage de 1213 à 1220°C, la taille des grains augmente de 700 nm à plusieurs dizaines de micromètres alors que celle-ci évolue peu pour des températures de frittage comprises entre 1150 et 1213°C (Figure 3-19). Nygren [17], dans le cas de BaTiO₃, a également mis en évidence une température de frittage critique, d'environ 925°C, au-delà de laquelle un grossissement très rapide des grains est observé. On peut expliquer cette différence de température par la différence de taille de grains de la poudre initiale, qui est d'environ 80 nm pour Nygren alors que nous avons environ 150 nm.

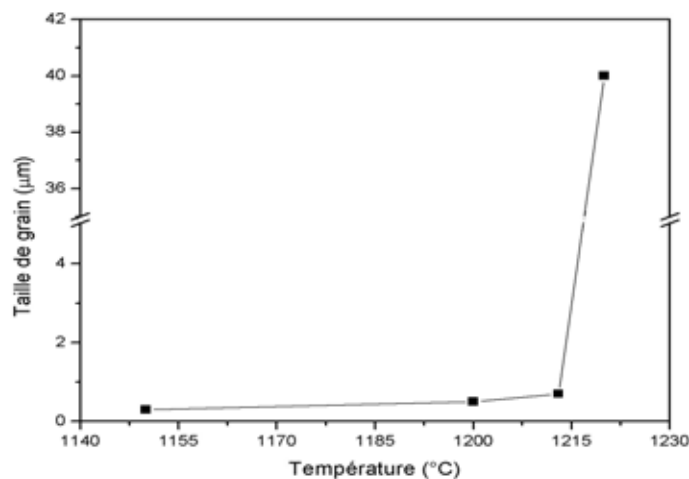


Figure 3-19 : Influence de la température de frittage sur la taille des grains des céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1)

- Le même phénomène a été observé en allongeant le temps de palier de 52 à 60 minutes, où les céramiques passent d'une taille de grain de 700 nm à plusieurs dizaines de micromètres. Il faut également noter que les céramiques présentant les plus grandes tailles de grain présentent une structure hexagonale, non désirable pour les études de diffusion d'oxygène.

- La diminution de moitié de la vitesse de montée en température a une influence moins marquée sur la croissance des grains. Des grains de plus grande taille pourraient être obtenus en diminuant de manière beaucoup plus importante la vitesse de montée en température. Cependant, de très faibles vitesses de montée en température augmenteraient considérablement la durée de frittage, enlevant alors l'un des principaux avantages du frittage SPS.

En conclusion, la réalisation de céramiques BaTiO₃-TiOCl₂ (Ba/Ti=1) de taille de grains de quelques micromètres et de structure pérovskite quadratique apparaît difficile. En effet, une température de frittage et un temps de palier trop importants conduisent à l'élaboration de céramiques de tailles de grains de plusieurs dizaines de micromètres et de structure hexagonale alors que la vitesse de montée en température a peu d'influence sur les tailles de grains finales des céramiques. La taille de grains maximale obtenue sur des céramiques de structure pérovskite quadratique est d'environ 700 nm (Tableau 3-2). A partir d'une taille de 700 nm, le taux de croissance des grains augmente fortement et le grossissement des grains est très accéléré. Une alternative pour palier à ce problème serait non pas de modifier les paramètres de frittage des céramiques mais de travailler en amont sur la taille des grains de la poudre initiale.

3.4. Elaboration par SPS de condensateurs multicouches

3.4.1. Introduction

Un condensateur multicouches est constitué par la mise en parallèle d'un certain nombre de condensateurs élémentaires, ce qui permet de réduire l'épaisseur d'un condensateur élémentaire, par rapport à celle d'un condensateur monocouche. Dans l'industrie, les empilements sont frittés de façon conventionnelle à haute température pour obtenir les propriétés électriques désirées. Les avantages du frittage SPS par rapport au frittage classique tels qu'une température de frittage plus basse et une durée de frittage plus courte pourraient s'avérer intéressants pour l'élaboration de structures multicouches, par exemple pour améliorer la qualité des interfaces en évitant les réactions chimiques et/ou les effets d'interdiffusion. Par exemple, Chung & *al.* [18] ont élaboré des multicouches Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃//MgO//Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ directement par frittage SPS à 1200°C. Les accroches

obtenues sont de bonne qualité et il n'y a pas d'interdiffusion entre les deux oxydes. Cependant, à ce jour, aucune étude n'a été portée à notre connaissance sur l'élaboration par frittage SPS de condensateurs multicouches BaTiO₃//Ni//BaTiO₃. Une étude préliminaire a donc été menée dans le but d'évaluer la faisabilité de condensateurs multicouches par SPS. Les verrous à lever apparaissent cependant nombreux. En effet, l'enjeu dans cette étude est, dans un premier temps, de déterminer des conditions de frittage optimales, communes aux deux matériaux, afin de réaliser des empilements bien densifiés. BaTiO₃ et le nickel ont en effet une taille de grain et une réactivité au frittage différentes. Le second objectif est d'éviter l'interdiffusion entre les deux matériaux, qui serait néfaste aux propriétés électriques du condensateur.

3.4.2. Mise en forme et frittage des condensateurs multicouches BaTiO₃/Ni

3.4.2.1. Mise en forme des condensateurs multicouches BaTiO₃/Ni

Au cours de l'étude, les condensateurs céramiques multicouches ont été mis en formes de deux manières différentes :

1) Mise en forme en deux étapes :

Cette méthode de mise en forme, actuellement la plus utilisée en industrie, consiste à réaliser un empilement, par alternance, de couches céramiques, réalisées par coulage en bande, et de couches de matériau conducteur (électrodes). Dans notre étude, un empilement de bandes de BaTiO₃ de quelques micromètres d'épaisseur (réalisées par coulage en bandes par Roman Nava Quintero lors de ses travaux de thèse [19]) découpées en feuilles et de feuillets métalliques de nickel d'épaisseur 0,01 mm de marque GoodFellow est d'abord réalisé. Cet empilement est ensuite thermocompressé à 100°C, sous une pression de 50 MPa pendant environ 20 secondes. Finalement, l'empilement est inséré dans la matrice en graphite. Une épaisseur de 1 mm de poudre nickel est rajoutée aux extrémités de l'empilement pour faciliter le frittage. Cette couche est facilement enlevée par polissage manuel.

2) Mise en forme en une étape :

Un empilement de lits de poudre de BaTiO₃ et de poudre de nickel est effectué directement dans la matrice SPS (Figure 3-20). La poudre de BaTiO₃, de rapport Ba/Ti égal

à 1, a été synthétisée à partir de TiCl_3 . La poudre de nickel est une poudre commerciale de GoodFellow de taille de grain de 5 micromètres environ, dont la structure a été contrôlée par diffraction des rayons X. Aucune phase secondaire n'a été détectée.

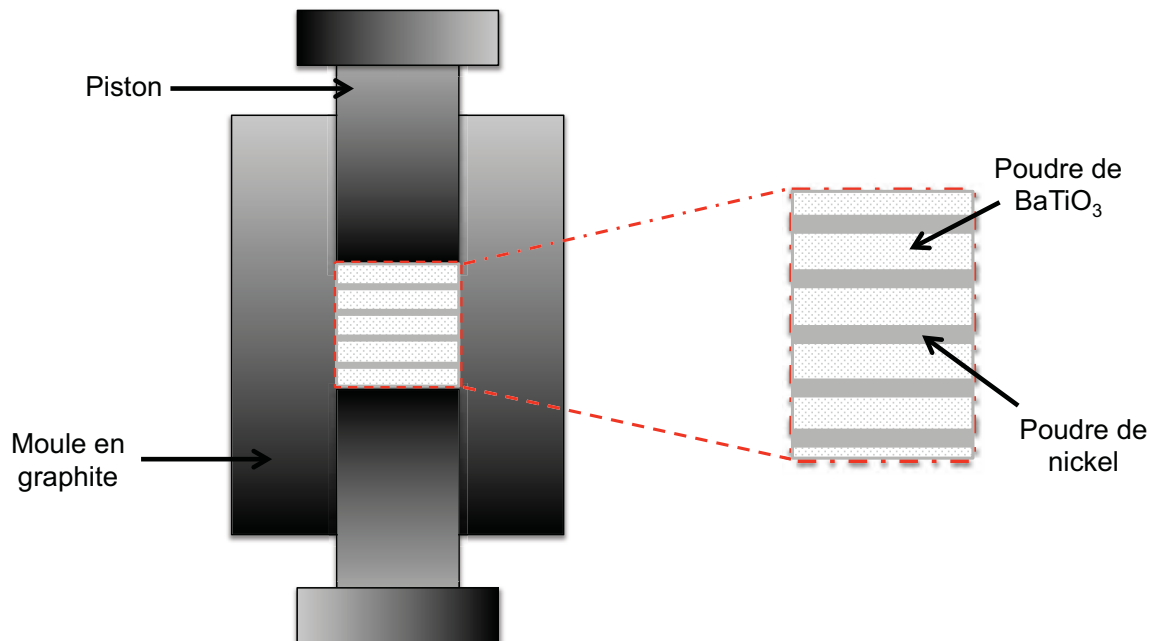


Figure 3-20 : Mise en forme de multicouches par frittage SPS

Les premiers composites réalisés sont présentés sur la figure 3-21.

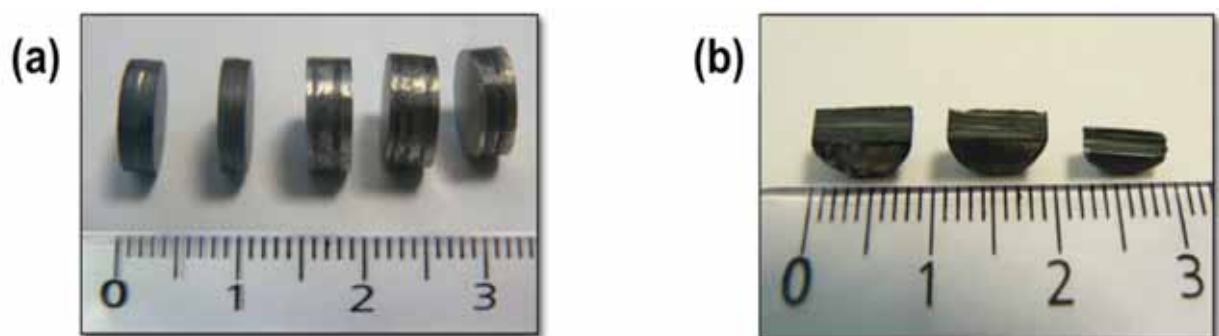


Figure 3-21 : Assemblages multicouches réalisés par frittage SPS : pastilles (a) et demi-pastilles (b)

3.4.2.2. Conditions de frittage

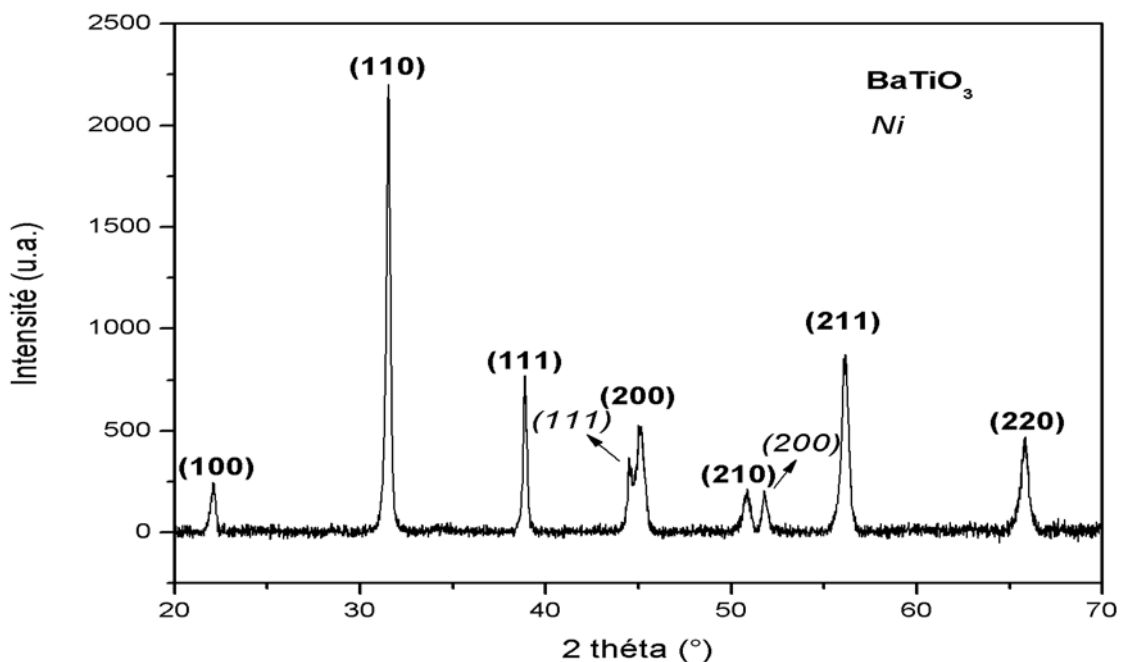
Les condensateurs céramiques multicouches, à base de BaTiO_3 et d'électrodes de nickel, sont généralement élaborés par frittage classique, à des températures variant entre 1200 et 1300°C [20, 21]. Le frittage SPS permettant de fritter à des températures inférieures,

nous avons choisi de fritter nos empilements à 1150°C et les paramètres de frittage utilisés sont donc identiques à ceux utilisés pour le frittage des céramiques massives (Figure 3-8) : température de frittage de 1150°C, temps de palier de 3 minutes, vitesse de montée en température de 24°C/min et pression appliquée de 50 MPa.

Après frittage, une délamination a été observée, par microscopie optique, sur les multicouches élaborés par la première méthode, entre les feuilles de nickel et les bandes de BaTiO₃. Dans la suite de cette étude, nous nous sommes donc uniquement focalisés sur les multicouches élaborés par la seconde méthode, par empilement de lits de poudre.

3.4.3. Caractérisations structurales

Les premiers assemblages, mis en forme à partir de poudres, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 3-22).



Le diagramme de diffraction des rayons X montre la présence de la phase BaTiO₃, mélange de phases type pérovskite cubique et quadratique, et la phase du nickel. Aucune

phase secondaire n'est observée, ce qui indique que, durant le frittage SPS, il n'y a eu aucune réaction entre BaTiO₃ et Ni.

3.4.4. Caractérisation microstructurale

Le même empilement, mis en forme à partir de poudres et fritté par SPS, a été caractérisé par microscopie électronique à balayage (Figure 3-23).

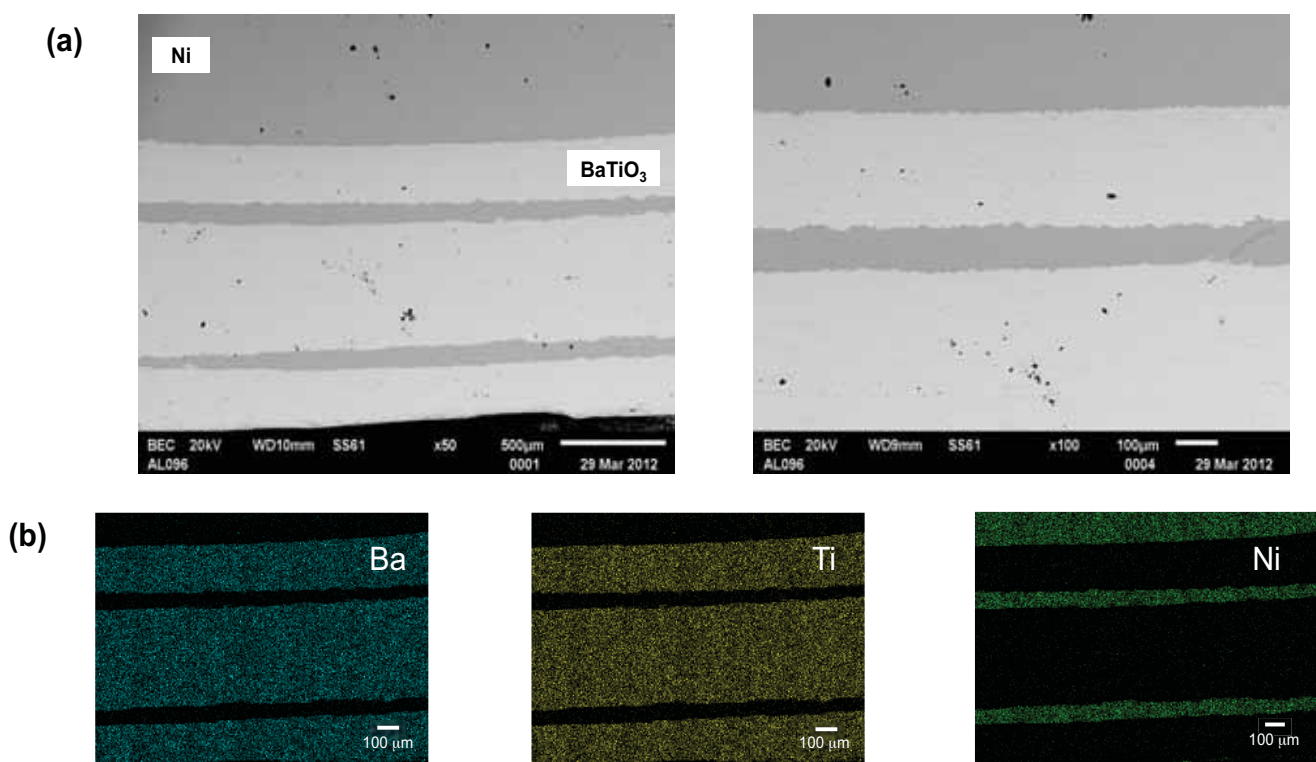


Figure 3-23 : Images MEB d'un multicouche BaTiO₃//Ni//BaTiO₃ élaboré par SPS (a) et cartographie EDX des différentes espèces ioniques (b)

Il apparaît des couches densifiées, relativement homogènes en épaisseur. Aucun pore ni fissure ne sont observés. Les densifications des multicouches ont été déterminées par pesée hydrostatique et sont supérieures à 96% de la densité théorique du mélange de poudres de BaTiO₃ et de nickel, calculée en prenant en compte la quantité de chaque poudre utilisée. L'accroche entre les couches semble de bonne qualité et aucune zone d'interdiffusion entre les deux espèces n'est mise en évidence. Ces observations ont été confirmées par une analyse en dispersion d'énergie (Figure 3-23 (b)) qui montre que chaque espèce ionique est présente uniquement dans la couche correspondante et ne diffuse pas dans l'autre couche.

3.5. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de la poudre, la mise en forme et le frittage par SPS de céramiques massives et de condensateurs multicouches. Une étude a été portée sur l'influence du précurseur du titane (degré d'oxydation du titane) utilisé lors de la synthèse de la poudre par coprécipitation et de la stœchiométrie (rapport Ba/Ti) sur la structure et microstructure des poudres.

Des poudres de BaTiO₃ ont été préparées par coprécipitation et calcination de l'oxalate à 850°C. Le précurseur de titane utilisé lors de la synthèse n'a aucune influence sur la structure de l'oxyde, qui présente la phase BaTiO₃ cubique. Les analyses RPE ont cependant mis en évidence une différence de degré d'oxydation du titane. En effet, contrairement aux poudres BaTiO₃-TiOCl₂, les poudres BaTiO₃-TiCl₃ présentent une concentration importante de cations Ti³⁺. Les deux poudres ont une morphologie et une taille de grain semblables, de 150 nm environ. Un excès de titane dans les poudres conduit à la formation d'une phase additionnelle : BaTi₂O₅, dont la teneur augmente logiquement avec la teneur en titane. La taille des grains des poudres diminue légèrement en diminuant le rapport Ba/Ti.

Des nanocéramiques massives densifiées à 98% ont été élaborées par SPS à 1150°C pendant 3 minutes avec une pression appliquée de 50 MPa et une vitesse de montée en température de 24°C/min. La nature du précurseur de titane utilisé n'a pas d'influence, sur la structure des céramiques qui présentent un mélange de phases pérovskite cubique et quadratique, et très peu sur la taille des grains. Dans les céramiques comportant un excès de titane, la phase additionnelle Ba₄Ti₁₂O₂₇ est observée, en plus de la phase pérovskite. La taille des grains diminue légèrement lorsque le rapport Ba/Ti diminue.

Des expériences ont été réalisées afin de modifier la taille des grains des céramiques. Nous avons mis en évidence l'existence de fenêtres très étroites de température et de durée de palier où la croissance des grains est très rapide.

Des condensateurs multicouches BaTiO₃//Ni//BaTiO₃ ont été préparés par frittage SPS soit d'empilement de bandes, soit d'empilement de poudres. Les multicouches réalisées par empilement de poudres présentent une densification élevée, une bonne accroche entre les différentes couches et aucune zone d'interdiffusion.

Références bibliographiques

- [1] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova, Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃, *J. Euro. Ceram. Soc.* 20, 1997-2007 (2000).
- [2] X.H. Zhu, J.M. Zhu, S.H. Zhou, Z.G. Liu, N.B. Ming, D. Hesse, Microstructural characterization of BaTiO₃ ceramic nanoparticles synthesized by the hydrothermal technique. *Solid State Phenom.* 106, 41-6 (2005).
- [3] M. Boulos, *Elaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramiques et de couches, et propriétés électriques. Applications aux matériaux à très fortes valeurs de permittivité*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2005).
- [4] T. Kolodiazny, A. Petric, Analysis of point defects in polycrystalline BaTiO₃ by electron paramagnetic resonance, *J. Phys. Chem. Solids* 64, 953-60 (2003).
- [5] S. Lee, C.A. Randall, Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 2589-94 (2007).
- [6] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chan-Ching, Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering, *J. Electroceram.* 22, 238-44 (2009).
- [7] N. El Horr, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, Microstructure of Ba_{1-x}La_xTiO_{3-δ} ceramics sintered by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31, 1087-96 (2011).
- [8] T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Preparation of dense BaTiO₃ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 939-43 (1999).
- [9] S. Lee, C.A. Randall, Comprehensive linkage of defect and phase equilibria through ferroelectric transition behavior in BaTiO₃-based dielectrics: Part 2. Defect modeling under low oxygen partial pressure conditions, *J. Am. Ceram. Soc.* 91, 1753-61 (2008).
- [10] Y.K. Cho, S.J.L. Kang, D.Y. Yoon, Dependence of grain growth and grain-boundary structure on the Ba/Ti ratio in BaTiO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 119-24 (2004).
- [11] J.H. Hwang, Y.H. Han, Defect chemistry of BaTiO₃ under nonstoichiometric Ba/Ti ratio, *Electrochem.* 68, 423-26 (2000).
- [12] Y. Xie, S. Yin, T. Hashimoto, Y. Tokano, A. Sasaki, T. Sato, Sintering and dielectric properties of BaTiO₃ prepared by a composite-hydroxide-mediated approach, *Mat. Res. Bulletin* 45, 1345-50 (2010).
- [13] J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, Refinement of hexagonal BaTiO₃, *Acta Cryst.* 50, 160-61 (2004).

- [14] H. Arend, L. Kihlborg, Phase composition of reduced and reoxidized barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 52, 63-5 (1969).
- [15] D. Kolar, U. Kunaver, A. Recnik, Exaggerated anisotropic grain growth in hexagonal barium titanate ceramics, *Phys. Stat. Sol. (a)* 166, 219-30 (1998).
- [16] R. Licheri, S. Fadda, R. Orru, G. Cao, V. Buscaglia, Self-propagating high-temperature synthesis of barium titanate and subsequent densification by spark plasma sintering (SPS), *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2245-53 (2007).
- [17] M. Nygren, SPS processing of nano-structured ceramics, *Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium*, 99-103 (2007).
- [18] C. Elissalde, M. Maglione, C. Estournès, Tailoring dielectric properties of multilayer composites using spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 973-76 (2007).
- [19] R. Nava Quintero, *Réduction de l'épaisseur des couches diélectriques à base de titanate de baryum pour condensateurs céramiques*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2011).
- [20] G.Y. Yang, E.C. Dickey, C.A. Randall, D.E. Barber, P. Pinceloup, M.A. Henderson, R.A. Hill, J.J. Beeson, D.J. Skamser, Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation, *J. Appl. Phys.* 96, 7492-99 (2004).
- [21] H.D. Kim, J.T. Song, The effects of sintering conditions and Ni powder size on the dielectric properties of X7R multilayer ceramic capacitor, *J. Ceram. Process. Res.* 12, 477-82 (2011).

Chapitre 4

Nanoc eramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$: Optimisation du recuit et étude de la diffusion d'oxygène

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à l'influence du traitement thermique de réoxydation sur les caractéristiques électriques des échantillons élaborés sous forme de céramiques massives. Nous déterminerons d'abord les caractéristiques électriques des céramiques après le frittage SPS. Ces dernières ne présentant pas de comportement capacitif, il sera nécessaire de les réoxyder par le biais d'un traitement de recuit sous atmosphère oxydante. Une étude sera ensuite portée sur l'influence de la source de titane et des différents paramètres de recuit sur les propriétés électriques de céramiques de différents rapports Ba/Ti. Un protocole optimisé sera donné de manière à avoir pour les céramiques des valeurs de permittivités relatives élevées associées à de faibles pertes diélectriques. La référence de mesure sera pour une fréquence de 1 kHz à température ambiante (norme utilisée pour ces matériaux). L'influence de l'épaisseur de la céramique sur le comportement capacitif sera ensuite étudiée. Enfin, un phénomène physique conduisant à la modification des propriétés électriques en cours de recuit des céramiques sera proposé. Dans la deuxième partie, une étude sera portée sur la diffusion de l'oxygène dans nos nanocéramiques par le biais d'un échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ suivi d'une caractérisation par SIMS (Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires).

4.2. Caractérisations électriques des céramiques après frittage SPS

Des céramiques denses BaTiO_{3-δ} ont été élaborées par frittage SPS et caractérisées électriquement à température ambiante entre 40 Hz et 110 MHz. Ces dernières présentent une permittivité relative qualifiée de colossale, d'environ 10⁶. Ces propriétés non-usuelles ont, pour origine, une polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner de polarons due à la présence importante de cations Ti³⁺ [1], provenant de la réduction des cations Ti⁴⁺ lors du frittage SPS (atmosphère réductrice). Cette polarisation interfaciale conduit à la création de grains de cœurs semiconducteurs, entourés de joints de grains isolants [2, 3]. Cependant, les céramiques présentent des pertes diélectriques élevées, largement supérieures à 1. Il apparaît clairement qu'après frittage SPS, les céramiques ne montrent pas un comportement capacitif mais semiconducteur. Cette propriété n'est pas intéressante pour envisager des applications industrielles de ces céramiques. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer, après le frittage SPS, une étape de réoxydation par recuit sous atmosphère oxydante. Dans la littérature, la plupart des traitements thermiques utilisés consistent à chauffer la céramique

sous une atmosphère oxydante à une température variant de 850 à 1200°C selon les auteurs, pour des durées n'excédant pas 24 heures [4-6]. A notre connaissance, aucune étude n'a été portée sur l'influence du traitement thermique de réoxydation sur les propriétés électriques de céramiques BaTiO_{3-δ} frittées par SPS.

4.3. Etude du processus de recuit des céramiques

4.3.1. Optimisation du processus de recuit

L'objectif du recuit des céramiques est de réoxyder les cations Ti³⁺, ce qui permet la création d'interfaces résistives et ainsi de diminuer les pertes diélectriques de nos matériaux. Lors de travaux antérieurs [1, 7], notre équipe a montré qu'une température de recuit de 850°C permet d'optimiser les propriétés électriques de ces matériaux. Par conséquent, au cours de nos travaux, nous avons donc fixé la température de recuit à 850°C et les réoxydations sont effectuées sous air. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la source de titane utilisée lors de la synthèse de la poudre sur les propriétés électriques des céramiques après recuit. Ensuite, l'influence de la vitesse de refroidissement et de la durée de réoxydation sur les propriétés électriques de céramiques BaTiO_{3-δ} de rapport Ba/Ti=1 a été étudiée. En dernier lieu, en utilisant les paramètres optimisés, des céramiques de rapport Ba/Ti variable ont alors été réoxydées.

4.3.1.1. Influence de la source de titane

Afin d'étudier l'influence de la quantité de cations Ti³⁺ présents dans les poudres BaTiO₃ de départ sur les propriétés électriques des céramiques frittées par SPS, deux poudres de composition Ba/Ti=1 ont été synthétisées en utilisant comme précurseurs de titane, soit TiCl₃ soit TiOCl₂. Après frittage SPS, les céramiques correspondantes subissent un recuit identique à 850°C sous air pendant 48 heures. Les propriétés électriques obtenues après recuit sont reportées dans le tableau 4-1.

Céramique	ε _r	tanδ	Couleur
BaTiO _{3-δ} -TiCl ₃	2 500	0,03	Bleu foncé
BaTiO _{3-δ} -TiOCl ₂	1 700	0,01	Blanche

Tableau 4-1 : Influence du précurseur de titane utilisé lors de la synthèse de la poudre sur les propriétés électriques et couleurs de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) recuites sous air à 850°C pendant 48 heures (f = 1 kHz)

La céramique synthétisée avec TiCl₃ présente une plus forte permittivité relative mais des pertes également supérieures à celle élaborée avec TiOCl₂. La différence de propriétés électriques entre les deux céramiques peut être expliquée par la quantité de cations Ti³⁺ et de lacunes d'oxygène présentes dans ces matériaux. En effet, les poudres de départ synthétisées avec TiCl₃ ont une plus grande quantité d'ions Ti³⁺ (cf. Chapitre 3). Afin de respecter la règle d'électroneutralité, il y a formation de lacunes d'oxygène, en nombre égal à celui des cations Ti³⁺. Lors du frittage SPS, l'atmosphère réductrice, due à l'utilisation d'une matrice en graphite et d'un frittage sous vide secondaire, conduit à la formation d'un nombre encore plus important de lacunes d'oxygène selon la réaction suivante (équation 4.1):



Ces lacunes entraînent la réduction des cations Ti⁴⁺ en Ti³⁺ par compensation de charges [8]. Par conséquent, après frittage SPS, la céramique BaTiO_{3-δ}-TiCl₃ contient un nombre de cations Ti³⁺ et de lacunes d'oxygène beaucoup plus important que la céramique BaTiO_{3-δ}-TiOCl₂. Après un recuit de 48 heures sous air à 850°C, ce nombre demeure important dans la céramique BaTiO_{3-δ}-TiCl₃. Durant le recuit, les lacunes d'oxygène migrent aux joints de grains, qui jouent alors le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène [9, 10]. Cette céramique n'est donc pas totalement réoxydée, d'où des pertes diélectriques plus élevées. La différence de couleur que présentent les deux céramiques après recuit confirme cette hypothèse. En effet, la céramique BaTiO_{3-δ}-TiCl₃ reste bleu foncé après recuit, indiquant la présence de cations Ti³⁺, signe que celle-ci n'est pas totalement réoxydée. Même pour un temps de recuit étendu à 5 jours, la céramique BaTiO_{3-δ}-TiCl₃ conserve cette couleur bleu foncé. Artemenko & al [11] ont également observé cette persistance de couleur après une réoxydation sous air d'une céramique de structure cœur-coquille BaTiO₃@SiO₂. Les auteurs attribuent ce comportement à la coquille SiO₂ qui bloque la diffusion des lacunes d'oxygène. De toutes ces observations, il apparaît clairement que la sous-stœchiométrie en oxygène et donc le nombre de lacunes d'oxygènes dans le matériau influence directement le

comportement des céramiques durant la réoxydation. Le fait que la céramique $BaTiO_{3-\delta}-TiOCl_2$ change de couleur et retrouve la couleur blanche de la poudre de départ confirme cette hypothèse. En effet, la poudre étant synthétisée avec $TiOCl_2$, le titane est uniquement sous la forme Ti^{4+} (cf. Chapitre 3) et la céramique contient donc une quantité beaucoup moins importante de lacunes d'oxygène après frittage SPS. Les lacunes d'oxygène étant moins nombreuses, ces dernières ne sont pas piégées aux joints de grains. Le traitement thermique permettant l'oxydation de la totalité des Ti^{3+} en Ti^{4+} , la céramique est alors totalement réoxydée après un recuit de 48 heures à $850^\circ C$ sous air et retrouve la couleur blanche de la poudre initiale.

A ce stade de l'étude, nous pouvons dire que la céramique préparée à partir de $TiCl_3$ présente un couple $\epsilon_r / \tan\delta$ plus élevé que la céramique préparée à partir de $TiOCl_2$. Dans la suite de cette étude, c'est donc la source de titane $TiCl_3$ que nous avons majoritairement utilisée.

4.3.1.2. Influence de la vitesse de refroidissement

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés électriques des céramiques, le protocole de recuit est le suivant: deux céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ ($Ba/Ti=1$) sont introduites dans un four préalablement chauffé sous air à une température de $850^\circ C$, pendant 5 minutes. Une céramique est refroidie par trempe à l'air alors que l'autre subit un refroidissement plus lent ($\sim 150^\circ C/h$).

La figure 4-1 montre l'évolution en fréquence, à température ambiante, de la permittivité relative et des pertes diélectriques de ces deux céramiques. Les caractéristiques électriques de ces deux échantillons sont également reportées dans le tableau 4-2, à $f = 1 \text{ kHz}$.

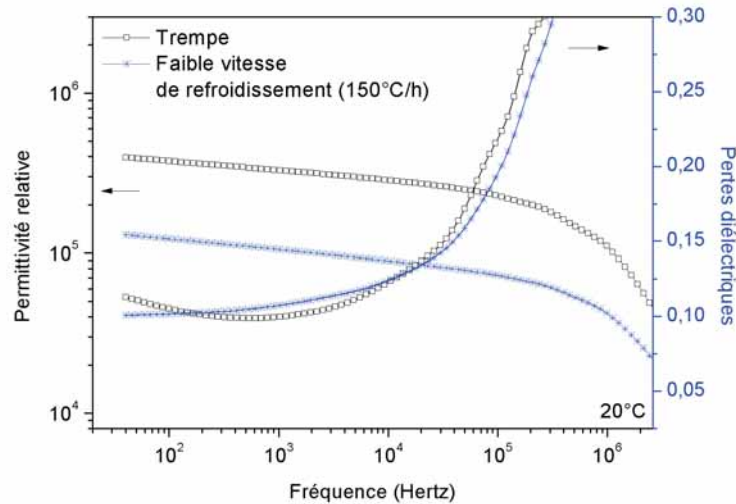


Figure 4-1 : Evolution en fonction de la fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) recuites sous air à 850°C pendant 5 minutes et ayant subi un refroidissement lent (~150°C/h) et rapide (trempe)

Vitesse de refroidissement	ϵ_r	$\tan\delta$
lente (~150°C/h)	105 975	0,11
rapide (trempe)	318 309	0,10

Tableau 4-2 : Propriétés électriques de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) recuites sous air à 850°C pendant 5 minutes et ayant subi un refroidissement lent (~ 150°C/h) et rapide (trempe) (f = 1 kHz)

Pour les deux céramiques, les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur, 0,1 mais par contre la différence est significative pour les valeurs de permittivités relatives. Pour la céramique refroidie par trempe, la permittivité relative est trois fois supérieure à celle refroidie lentement, respectivement 318 309 contre 105 975. On peut l'expliquer par le fait que lors du refroidissement lent, la réoxydation peut se poursuivre, ce qui n'est pas le cas au cours d'une trempe. Le temps de réoxydation semble être un facteur important lors du recuit pour l'optimisation des propriétés électriques et les essais suivants vont nous permettre d'étudier ce facteur.

4.3.1.3. Influence de la durée de recuit

L'influence de la durée de recuit sur les propriétés électriques de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) a ensuite été étudiée. On procède selon le protocole suivant : une céramique est recuite sous air à 850°C pendant 5 minutes puis refroidie très rapidement (trempe). La céramique est caractérisée électriquement (Tableau 4-3) puis l'électrode est retirée de la surface de l'échantillon. La céramique est ensuite réoxydée pendant 5 autres minutes dans les mêmes conditions. Cette manipulation est répétée jusqu'à atteindre un temps total de réoxydation de 45 minutes. La figure 4-2 représente la variation en fréquence des propriétés électriques de la céramique pour différentes durées de recuit, les valeurs électriques à 1 kHz étant reportées dans le tableau 4-3.

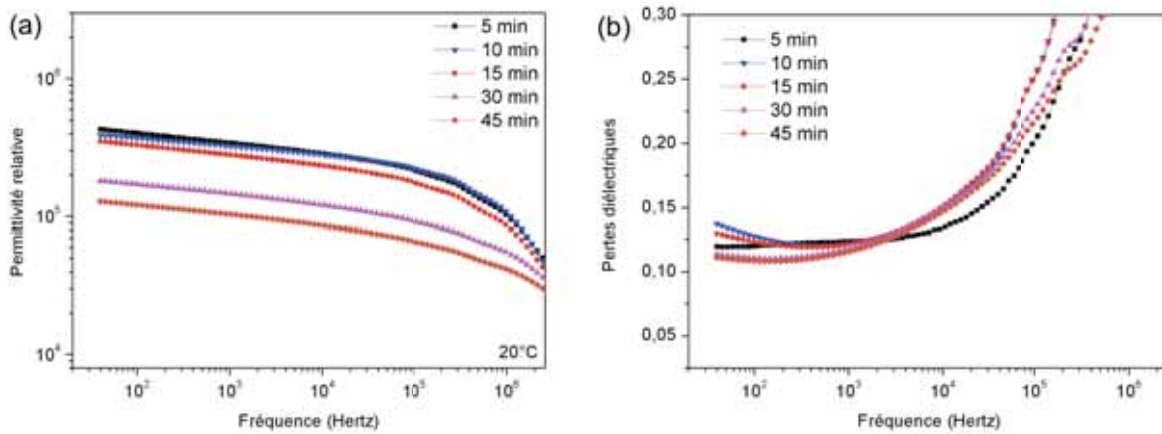


Figure 4-2 : Evolution en fonction de la fréquence de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) recuites sous air à 850°C pendant différentes durées suivies d'une trempe

Temps de recuit (minutes)	ϵ_r	$\tan\delta$
5	340 724	0,10
10	324 066	0,12
15	279 322	0,12
30	145 971	0,12
45	103 408	0,11

Tableau 4-3 : Propriétés électriques d'une céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=1) recuite sous air à 850°C pendant différentes durées suivies d'une trempe (f = 1 kHz)

Les pertes diélectriques restent constantes, proches d'une valeur de 0,12. Par contre, l'augmentation de la durée de recuit se traduit par une diminution des valeurs de permittivité relative, celle-ci variant de 340 724 pour un recuit de 5 minutes à 103 408 pour 45 minutes. Nous avons mis en évidence qu'un traitement de réoxydation des céramiques d'une durée très courte, seulement 5 minutes, modifie largement les propriétés électriques. En effet, la permittivité relative diminue très légèrement alors que les pertes diélectriques diminuent fortement, de valeurs bien supérieures à 1 à environ 0,1.

Après frittage SPS, la céramique possède un nombre de lacunes d'oxygène et donc de cations Ti^{3+} associés important. Un chauffage sous air à 850°C, même pendant un temps très court, permettrait la migration des lacunes d'oxygène aux joints de grains qui joueraient le rôle de piège pour former des barrières empêchant donc la diffusion de l'oxygène [12]. Ainsi, la forte concentration des lacunes d'oxygène aux joints de grains engendre un caractère résistif et par conséquent les pertes diélectriques diminuent. En quelques minutes de réoxydation, la céramique passe d'un comportement semiconducteur à un comportement capacitif. L'augmentation du temps de recuit conduit à une diminution de la concentration des lacunes d'oxygène au sein du grain et par conséquent de la quantité de cations Ti^{3+} . Du point de vue électrique, la polarisation interfaciale devient moins importante, provoquant alors une diminution de la permittivité relative. Il est évident que la quantité de Ti^{3+} est un facteur important dans l'optimisation des propriétés électriques.

Les essais suivants vont nous permettre de mettre en évidence l'influence du rapport Ba/Ti.

4.3.1.4. Influence du rapport Ba/Ti

Des céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ présentant un excès de titane ($Ba/Ti=0,95$ et $0,9$) ont été recuites dans les mêmes conditions. Les caractéristiques électriques correspondantes sont données dans la figure 4-3 et le tableau 4-4.

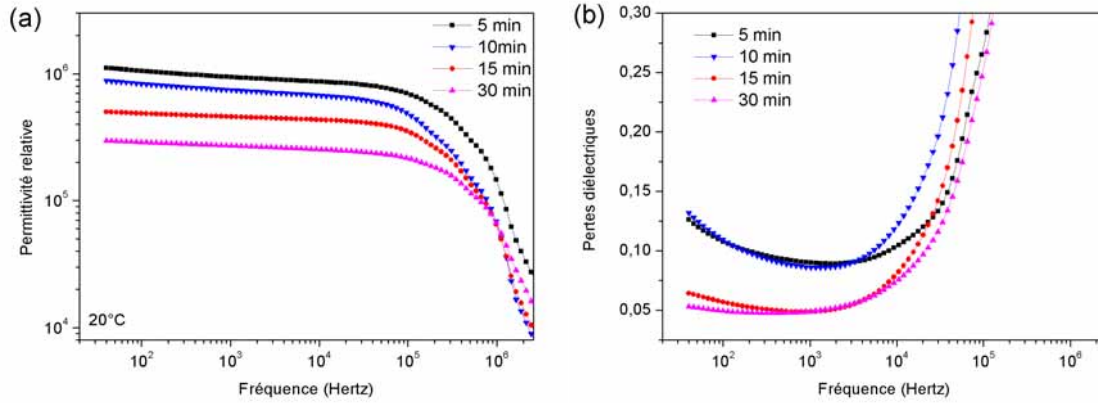


Figure 4-3 : Evolution en fonction de la fréquence de la permittivité relative (a) et des pertes diélectriques (b) de céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95) recuites sous air à 850°C pendant différentes durées suivi d'une trempe

Temps de recuit (minutes)	Ba/Ti=0,9		Ba/Ti=0,95		Ba/Ti=1	
	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$
5	1 270 250	0,13	942 444	0,09	340 724	0,10
10	900 040	0,08	744 584	0,09	324 066	0,12
15	877 438	0,07	458 842	0,05	279 322	0,12
30	550 422	0,09	270 889	0,05	145 971	0,12

Tableau 4-4 : Propriétés électriques de céramiques BaTiO_{3-δ} de différents rapports Ba/Ti recuites sous air à 850°C pour différentes durées suivi d'une trempe (f = 1 kHz)

Indépendamment du rapport Ba/Ti, la permittivité relative à température ambiante et à une fréquence de 1kHz diminue avec le temps de recuit. Cette évolution n'est pas surprenante car plus on augmente le temps de réoxydation, plus on diminue le nombre de Ti³⁺ présents dans le matériau. Les valeurs de permittivités relatives sont plus grandes pour le rapport Ba/Ti=0,9 car la quantité initiale de Ti³⁺ est plus importante que dans les deux autres échantillons. En effet, les poudres de départ, synthétisées avec TiCl₃, présentent une grande quantité de Ti³⁺ (cf. Chapitre 3). La teneur en Ti³⁺ est d'autant plus importante que l'excès de titane présent dans la poudre est important. Le phénomène de relaxation interfaciale de type Maxwell-Wagner sera plus marqué dans les matériaux présentant le plus grand nombre de cations Ti³⁺ (Ba/Ti=0,9).

Les pertes diélectriques évoluent dans le même sens et on note qu'à partir de 15 minutes de recuit, ces pertes diélectriques n'évoluent plus, voire augmentent légèrement dans le cas du rapport $Ba/Ti=0,9$. L'évolution des valeurs des pertes diélectriques est également en relation directe avec le rapport Ba/Ti et les pertes les plus faibles, 5%, sont obtenues pour un rapport de 0,95.

Pour un temps de recuit optimum de 15 minutes à $850^{\circ}C$ suivi d'une trempe, la figure 4-4 montre, en fonction des fréquences, l'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques des céramique $BaTiO_{3-\delta}$ en fonction du rapport Ba/Ti . On constate que le meilleur couple permittivité relative / pertes diélectriques est obtenu pour une céramique de rapport $Ba/Ti=0,95$.

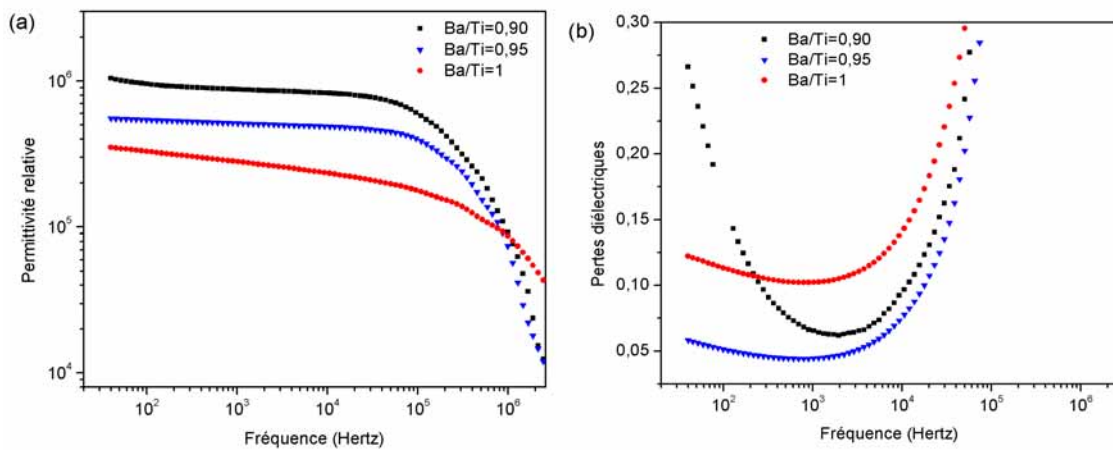


Figure 4-4 : Influence du rapport Ba/Ti sur les propriétés électriques de céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ recuites sous air à $850^{\circ}C$ pendant 15 minutes suivi d'une trempe : permittivité relative (a) et pertes diélectriques (b)

Les céramiques de composition $Ba/Ti=0,95$ présentent les valeurs de pertes diélectriques les plus faibles (Figure 4-4 (b)). L'augmentation des pertes diélectriques lorsque la teneur en titane augmente peut être expliquée par la présence d'une phase additionnelle dans les céramiques. En effet, rappelons que les céramiques ayant un excès de titane présentent, après frittage SPS, une phase additionnelle, $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ ($Ba_4Ti_2^{3+}Ti_{10}^{4+}O_{27}$), d'autant plus importante que le rapport Ba/Ti diminue (cf. Chapitre 3). Nous constatons que cette phase modifie les propriétés électriques des céramiques. A ce jour, aucune étude n'a été portée sur les propriétés électriques de la phase $Ba_4Ti_{12}O_{27}$. Afin de préciser le rôle de cette phase, une céramique de composition $Ba/Ti=0,62$ (cf. Chapitre 3), riche en phase $Ba_4Ti_{12}O_{27}$, obtenue par SPS, est recuite dans les mêmes

conditions que précédemment (850°C, 15 minutes, trempe). Cette céramique présente une permittivité relative de 346 681 et des pertes diélectriques de 0,15. Le couple $\epsilon_r / \tan\delta$ obtenu est moins intéressant que ceux obtenus pour les autres céramiques. Il apparaît donc qu'une concentration trop importante de cette phase additionnelle dans la céramique conduit à une dégradation des propriétés électriques.

Les paramètres optimisés pour le recuit sont : une durée de palier de 15 minutes, une température de 850°C et un refroidissement rapide (trempe). Dans ces conditions, une céramique de composition Ba/Ti=0,95 présente des propriétés électriques extrêmement intéressantes : une permittivité relative de l'ordre de 4.10^5 avec seulement 5% de pertes diélectriques (valeurs à 1kHz, T_{amb}).

La durée de recuit, particulièrement courte, nous a conduit à nous interroger sur l'homogénéité de nos échantillons. Avec cet objectif, l'influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques a été étudiée.

4.3.2. Influence de l'épaisseur des céramiques sur le comportement capacitif

L'évolution des propriétés électriques d'une céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95), dont le recuit a été optimisé, est donnée dans le tableau 4-5. L'épaisseur de l'échantillon est modifiée par un simple polissage entre les mesures. La figure 4-5 montre les variations des permittivités relatives et pertes diélectriques de la céramique en fonction de l'épaisseur polie.

Réduction d'épaisseur (µm)	ϵ_r	$\tan\delta$
0	319 223	0,05
1	291 201	0,07
3	283 061	0,09
8	461 871	1,3

Tableau 4-5 : Propriétés électriques d'une céramiques BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95) recuite à 850°C sous air pendant 15 minutes suivi d'une trempe dont l'épaisseur a été modifiée (f =1 kHz)

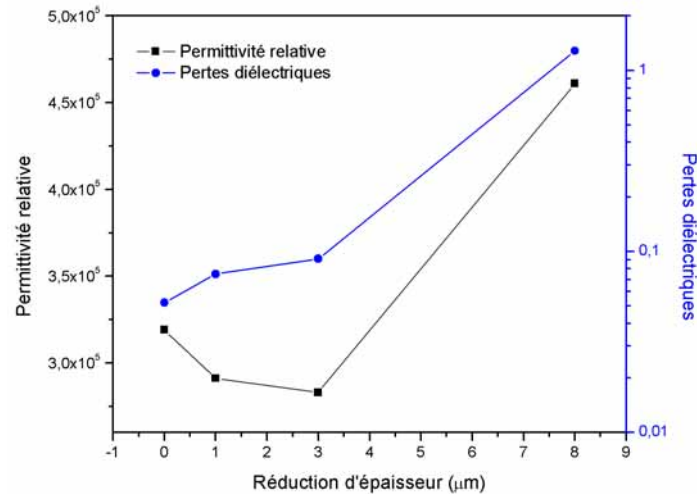


Figure 4-5 : Influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques d'une céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95) recuite sous air à 850°C sous air pendant 15 minutes suivi d'une trempe (température ambiante, 1 kHz)

Jusqu'à une variation d'épaisseur de 3 μm, les propriétés électriques varient peu. La diminution de l'épaisseur de la céramique conduit à une nette modification des propriétés électriques. Un changement de comportement est observé dès une variation de 8 μm. Le matériau n'a plus de comportement « capacitif », les pertes diélectriques étant supérieures à 1, alors que la permittivité relative continue d'augmenter mais de façon nettement moins marquée. Nous avons effectué ces mêmes expériences sur des céramiques de différentes compositions (rapports Ba/Ti=0,9, 0,97 et 1) et un comportement identique a été observé.

Ces observations mettent en évidence la présence d'un phénomène de surface et par conséquent une différence de composition entre le cœur des céramiques et la surface. Après frittage SPS, les céramiques ne présentent pas de comportement capacitif. La concentration en cations Ti³⁺ et en lacunes d'oxygène est élevée. Il est nécessaire d'effectuer un recuit afin de les réoxyder. Le recuit sous air des céramiques étant très court (15 minutes), on peut raisonnablement supposer que seule la surface des échantillons est modifiée. Après recuit, les surfaces des céramiques deviennent ainsi isolantes, de part la diminution de la concentration en lacunes d'oxygène. Le cœur des échantillons n'est pas modifié par le recuit et conserve un caractère semiconducteur. Le cœur a donc les mêmes propriétés électriques que les céramiques après frittage SPS et présente une permittivité relative colossale associée à de fortes pertes diélectriques. La configuration surface isolante / cœur semiconducteur est en accord avec le modèle SBLC (Surface Barrier Layer Capacitor) et permet de réduire les pertes diélectriques des matériaux tout en maintenant des permittivités relatives élevées. Ce mécanisme SBLC a également été mis en évidence par d'autres auteurs [13, 14].

4.3.3. Evolution de la répartition des lacunes d'oxygène au cours du recuit

Une illustration schématique de la répartition des lacunes d'oxygène au cours du recuit ($t=0$, $t=15$ min et $t=48$ h) est proposée (figure 4-6), pour les 3 types de céramiques :

- une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ de rapport Ba/Ti égal à 1 issue d'une poudre synthétisée à partir de $TiOCl_2$ (Ti^{4+})
- une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ de rapport Ba/Ti égal à 1 issue d'une poudre synthétisée à partir de $TiCl_3$ (Ti^{3+})
- une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ de rapport Ba/Ti égal à 0,95 issue d'une poudre synthétisée à partir de $TiCl_3$ (Ti^{3+})

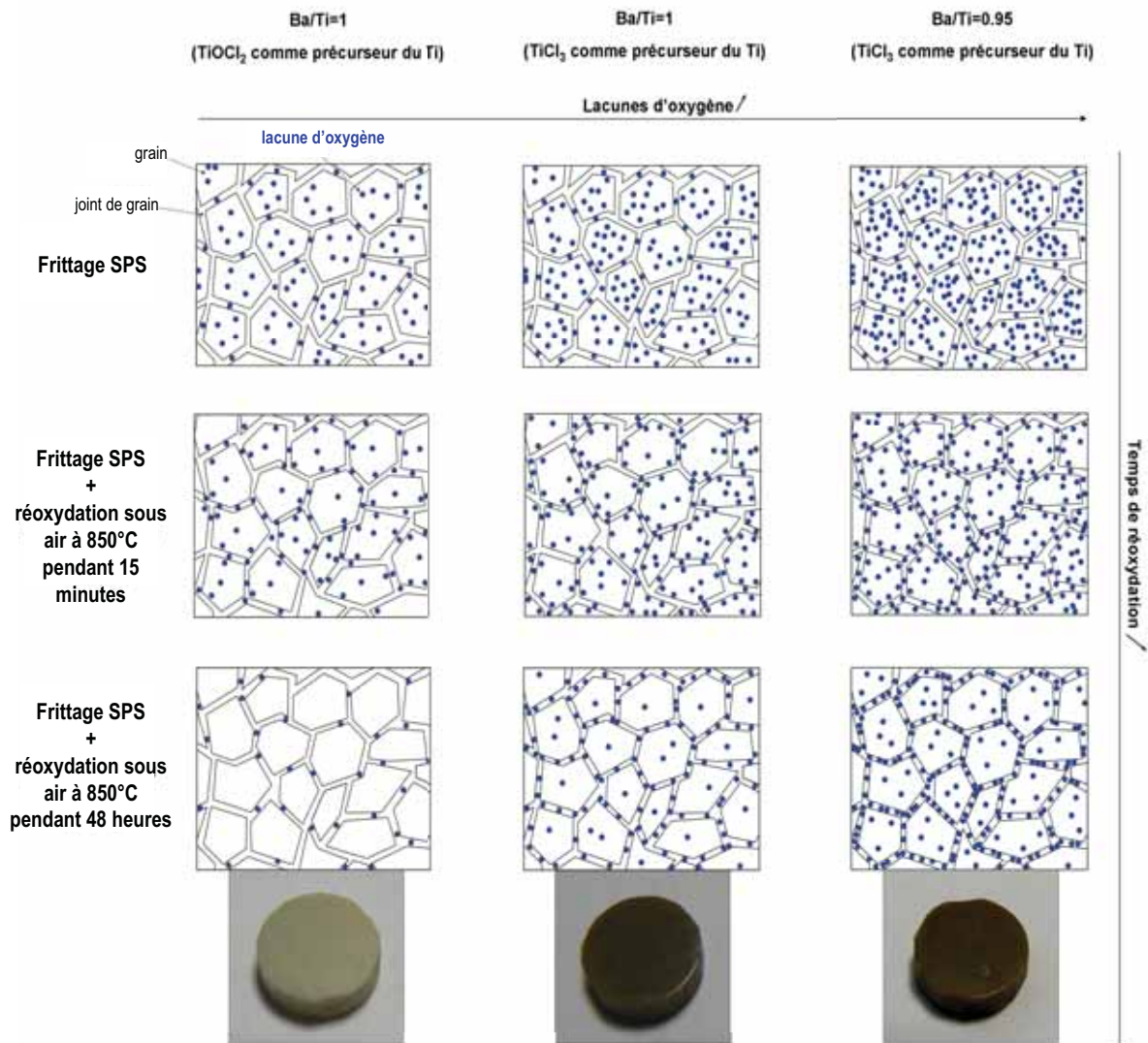


Figure 4-6 : Représentation schématique de la répartition des lacunes d'oxygène durant le traitement de recuit

- Sortie SPS : le nombre de lacunes d'oxygène est directement lié au nombre de cations Ti^{3+} présents dans nos céramiques. Le frittage SPS se fait en milieu réducteur d'où la création de cations Ti^{3+} . Par ailleurs, plus la quantité en titane est élevée, plus la quantité de cations Ti^{3+} sera grande. Pour des céramiques de rapport Ba/Ti inférieur à 1, le nombre de lacunes d'oxygène sera d'autant plus important car il y a plus de titane donc plus de lacunes après frittage. Egalement, les céramiques issues des poudres de $BaTiO_3$ synthétisées à partir de $TiCl_3$ présenteront plus de lacunes d'oxygène dues à la présence des cations Ti^{3+} initialement contenus dans la poudre de $BaTiO_3$ (cf. Chapitre 3).
- Après 15 minutes de recuit : durant ce temps très court, les lacunes d'oxygène se réorganisent et migrent jusqu'aux joints de grains [9, 10].
- Après un temps de réoxydation de 48h : les céramiques contenant le moins de cations Ti^{3+} sont quasiment réoxydées et présentent à nouveau une teneur stœchiométrique en oxygène, avec disparition des lacunes d'oxygène. La céramique retrouve alors la couleur initiale de la poudre de $BaTiO_3$, c'est-à-dire blanche. Par contre, pour les céramiques issues de poudres synthétisées à partir de source de Ti^{3+} , les nombreuses lacunes d'oxygène sont rapidement concentrées aux joints de grains, jouant le rôle de barrière de diffusion de l'oxygène [9, 10, 12]. Les céramiques ne se réoxydent pas totalement et gardent une couleur bleu foncé, synonyme de présence de cations Ti^{3+} et par conséquent de lacunes d'oxygène, et ceci même après un temps de recuit de 5 jours.

4.3.4. Conclusion

Après frittage SPS, les céramiques ne présentent pas de comportement capacitif et il est nécessaire d'effectuer un traitement de recuit sous atmosphère oxydante. Afin d'obtenir des propriétés électriques intéressantes, à savoir une permittivité relative élevée et de faibles pertes diélectriques, les paramètres de réoxydation tels que la durée et la vitesse de refroidissement ont été optimisés. Nous avons mis en évidence que la teneur et la répartition des lacunes d'oxygène associées aux cations Ti^{3+} contenus dans les poudres de départ ou dans les céramiques sont un facteur clé pour optimiser les propriétés électriques. Le meilleur couple permittivité relative / pertes diélectriques est obtenu pour des céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ contenant un excès de titane ($Ba/Ti=0,9$ et $0,95$) issues de poudres $BaTiO_3$ synthétisées à

partir de TiCl₃. Par réoxydation à 850°C sous air pendant 15 minutes suivi d'une trempe, des permittivités relatives colossales de l'ordre de 10⁵ associées à de faibles pertes diélectriques de 5% sont obtenues. Les céramiques élaborées présentent des capacités de l'ordre de 0,1 μF et répondent donc au cahier des charges défini par les partenaires industriels du projet.

Le traitement de réoxydation après frittage conditionne les propriétés électriques des céramiques. La compréhension des mécanismes de diffusion de l'oxygène apparaît donc comme nécessaire dans l'optique d'optimiser les propriétés électriques des condensateurs.

4.4. Etude de la diffusion de l'oxygène dans les céramiques massives

Le traitement thermique de réoxydation post-frittage SPS est une étape importante qui va modifier les propriétés électriques finales des céramiques. Lors de l'optimisation du processus de recuit, nous avons vu que les propriétés électriques sont fortement dépendantes de la localisation et du nombre de lacunes d'oxygène dans le matériau. Une étude de la diffusion de l'oxygène dans nos céramiques permet de préciser le comportement des lacunes. A notre connaissance, une telle étude portant sur des céramiques massives BaTiO_{3-δ} frittées par SPS n'a à ce jour jamais été réalisée.

Dans le cadre d'une bourse ATUPS, de 2 mois, j'ai pu réaliser une telle étude à l'Institut de Physique-Chimie de l'Université RWTH de Aix-la-Chapelle (Allemagne), au sein de l'équipe du Pr. Roger De Souza.

Le principe expérimental est basé sur l'échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ à la surface des échantillons en modulant les paramètres tels que la température et la pression partielle de dioxygène. L'étude a été réalisée sur des céramiques totalement réoxydées de façon à présenter un équilibre thermodynamique et ne plus contenir de lacunes d'oxygène, qui rendraient difficile l'interprétation des résultats de diffusion. Afin d'étudier le rôle des joints de grains, 2 types de céramiques de différentes tailles de grains, nanométrique et micrométrique, ont été étudiées. L'analyse de l'échange isotopique se fait grâce à l'étude des profils de diffusion déterminés par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS). Les différents paramètres, coefficients de diffusion (D*) et d'échange de surface (k*)

du traceur de l'oxygène, seront ensuite déterminés par résolution d'une solution appropriée de l'équation de diffusion appliquée aux données expérimentales. Une étude plus approfondie permettra de distinguer la diffusion en cœur, l'échange de surface ou la diffusion rapide de l'oxygène le long des joints de grain de la céramique.

4.4.1. Matériaux étudiés

4.4.1.1. Validation du choix des matériaux

Cette étude a été uniquement réalisée sur des céramiques BaTiO_{3-δ} issues de poudres synthétisées à partir de TiOCl₂. En effet, les céramiques issues de poudres synthétisées à partir de TiCl₃ ne se réoxydent pas totalement, même après un temps de recuit très long, rendant impossible l'étude de la diffusion pour ces céramiques. Ces céramiques, après recuit, contiennent un nombre trop important de lacunes d'oxygène et ne présentent pas d'équilibre thermodynamique nécessaire à cette étude. La diffusion de l'oxygène dans celles-ci est alors particulièrement complexe et la détermination des paramètres de diffusion difficile.

Pour notre étude, des céramiques de taille de grains nanométrique et micrométrique ont été retenues dans le but d'étudier ainsi le rôle des joints de grains. En se basant sur des travaux antérieurs [9, 10, 12], nous avons précédemment émis l'hypothèse que les joints de grains joueraient le rôle de barrière contre la diffusion de l'oxygène lors du recuit des céramiques. L'étude de la diffusion de l'oxygène dans des céramiques de différentes tailles de grains nous permettra donc peut-être de confirmer ou infirmer cette hypothèse.

4.4.1.2. Caractérisation des matériaux

Les caractéristiques des 2 types de céramiques étudiées, de tailles de grains nanométrique (nBTO) et micrométrique (mBTO), sont notées dans le tableau 4-6. La figure 4-7 présente également les diagrammes de diffraction des rayons X de ces dernières.

Type de céramique	Taille des grains de la céramique	Densification (%)	Structure de la céramique
nBTO	~ 300 nm	98	Cubique + Quadratique
mBTO	~ 1 μm	98	Cubique + Quadratique

Tableau 4-6 : Caractéristiques des céramiques étudiées

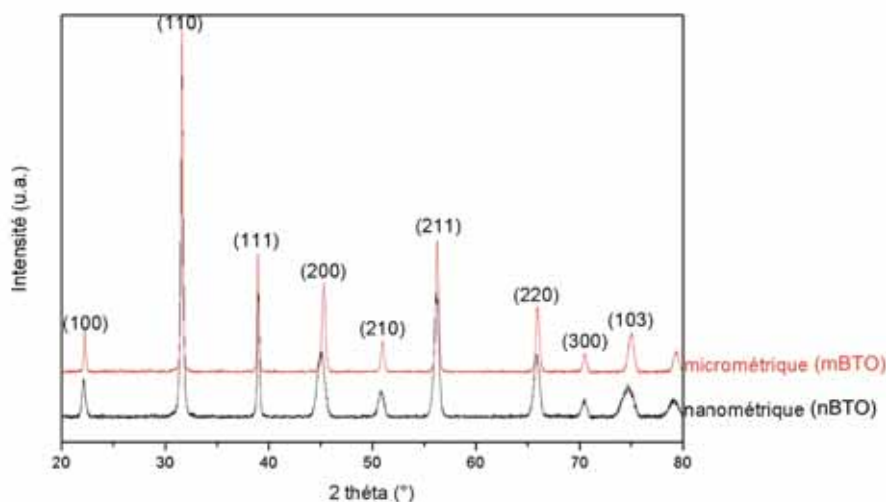


Figure 4-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques étudiées

Les céramiques étudiées cristallisent dans un mélange de phases type pérovskite cubique et quadratique (cf. Chapitre 3) et présentent une densification d'environ 98%. Pour comparer de façon précise la diffusion de l'oxygène dans ces céramiques, il est important que ces dernières présentent une même structure cristallographique (Figure 4-7) afin de ne pas faire intervenir le facteur « structure » dans le calcul du coefficient de diffusion. Les céramiques nanométriques (nBTO) et micrométriques (mBTO) présentent une taille de grains d'environ 300 nm et 1 μm respectivement. Pour les céramiques micrométriques, les poudres proviennent d'une calcination de l'oxalate à plus haute température et conduisent à la formation d'un d'oxyde de taille de grains plus importante. Par conséquent, les céramiques frittées à partir de cette poudre auront, pour une même température de frittage, une taille de grains supérieure tout en gardant la même structure cristallographique.

4.4.1.3. Préparation de la surface des matériaux

Pour que ces expériences soient réalisées dans les meilleures conditions, une préparation minutieuse de la surface des céramiques est nécessaire. En effet, ces

céramiques doivent présenter une très faible rugosité de surface, inférieure à 20 nm. Dans un premier temps, les matériaux ont été polis en utilisant de la pâte diamantée, de différentes gammes, la dernière étant une pâte diamantée de 1 µm permettant l'obtention au final d'un aspect poli-miroir. Les échantillons sont lavés à l'acétone dans un bain à ultra-sons afin d'enlever les résidus de polissage. La rugosité finale est contrôlée par microscopie interférentielle. La surface des échantillons étant alors peu rugueuse et propre, l'étude de la diffusion du traceur de l'oxygène (¹⁸O₂), réalisée par un échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂, à la surface des céramiques pourra ainsi être réalisée dans des conditions optimales.

4.4.2. Echange isotopique de l'oxygène ¹⁸O₂/¹⁶O₂

La technique d'échange isotopique de l'oxygène ¹⁸O₂/¹⁶O₂ est une technique complexe et peu répandue. Après la description détaillée du montage expérimental utilisé, le protocole ainsi que les différents paramètres seront ensuite présentés.

4.4.2.1. Description du montage expérimental

La figure 4-8 présente le montage utilisé.

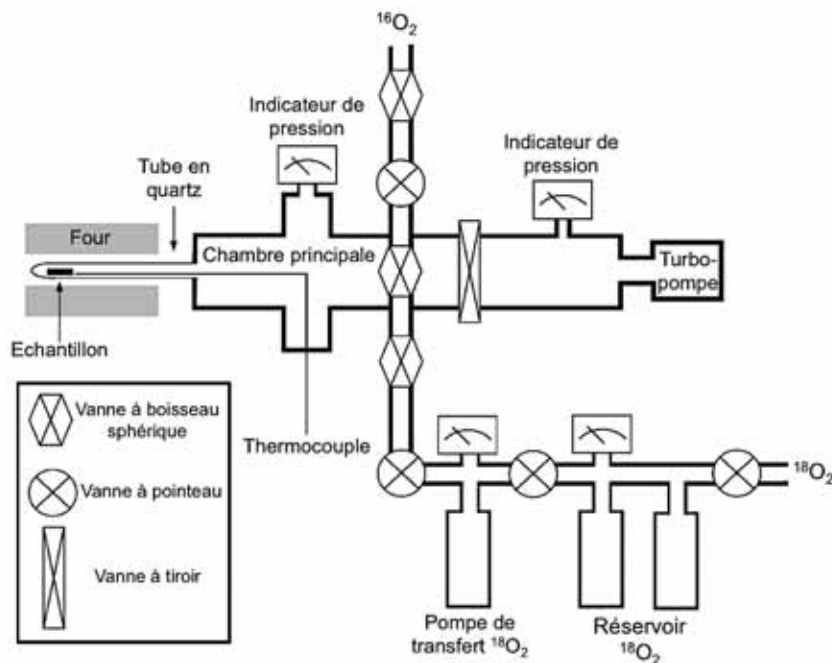


Figure 4-8 : Montage expérimental utilisé pour effectuer l'échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ [15]

Dans un premier temps, l'utilisation d'une turbo-pompe permet de créer un vide poussé (jusqu'à 10⁻⁷ mbar) dans la chambre principale. Les pressions partielles respectives des gaz ¹⁶O₂ et ¹⁸O₂ introduits dans l'enceinte sont réglées précisément à l'aide de vannes. Des réservoirs contenant de l'azote liquide permettent de récupérer l'oxygène 18 après l'expérimentation afin de le recycler, ce dernier étant extrêmement coûteux. L'échantillon à analyser, placé dans un tube en quartz, est chauffé dans un four tubulaire qui peut être rapidement retiré. Ce positionnement permet un refroidissement rapide (trempe) de l'échantillon.

4.4.2.2. Protocole

A) Description

L'échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ s'effectue en 2 étapes :

1) Etape préliminaire : premier recuit sous ¹⁶O₂

La céramique est introduite dans le tube en quartz et le milieu est purgé sous vide secondaire (10⁻⁷ mbar) pendant plusieurs heures afin d'éliminer de l'enceinte tout gaz indésirable. La céramique est ensuite chauffée à une température donnée (700 < T_{exp} < 900°C) sous une pression partielle fixée de ¹⁶O₂ (2 < PO₂ < 200 mbar) pendant environ 20 heures. Ce premier recuit a plusieurs objectifs : supprimer les dommages pouvant être générés par le polissage, équilibrer la concentration en ¹⁶O₂ à la surface, c'est-à-dire s'assurer qu'il n'y ait pas de gradients de concentrations en oxygène 16, et s'assurer que la concentration en ¹⁸O₂ à la surface de la céramique soit nulle.

2) Second recuit sous ¹⁸O₂ : échange isotopique

Le premier recuit effectué, l'échantillon est alors refroidi et l'enceinte est à nouveau purgée sous vide (10⁻⁷ mbar) pendant plusieurs heures. L'oxygène 18, dont la pression partielle est choisie égale à celle de l'oxygène 16 de l'étape précédente, est introduit dans l'enceinte maintenue à une température identique au premier recuit. Ce second recuit est effectué pendant un temps environ dix fois plus court que le premier recuit afin d'avoir une surface de l'échantillon stable, dont la structure et la composition chimique ne seront pas modifiées. Le recuit terminé, l'échantillon est refroidi rapidement (trempe) puis ramené à pression atmosphérique pour être récupéré.

B) Variables

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

- La température ($700 < T_{\text{exp}} < 900^{\circ}\text{C}$)
- La pression partielle d'oxygène ($2 < \text{PO}_2 < 200 \text{ mbar}$)
- Le temps de recuit sous $^{18}\text{O}_2$. Il sera d'autant plus long que la température de recuit est faible ($15 < t < 150 \text{ min}$)

Le tableau 4-7 indique les paramètres des différents échanges isotopiques $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ réalisés.

Echantillon	Taille des grains de la céramique	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	PO_2 (mbar)	Temps de recuit (minutes)
nBTO_G	Nanométrique	900	200	17
nBTO_A	nanométrique	850	200	22
nBTO_B	nanométrique	800	200	30
nBTO_C	nanométrique	750	200	61
nBTO_D	nanométrique	700	200	151
nBTO_E	nanométrique	800	20	31
nBTO_F	nanométrique	800	2	31
mBTO_A	micrométrique	900	200	17

Tableau 4-7 : Paramètres expérimentaux des échanges isotopiques $^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$ effectués

Après l'échange isotopique, les céramiques sont ensuite caractérisées par SIMS afin d'analyser la diffusion de l'oxygène à la surface de chaque échantillon.

4.4.3. Exploitation des résultats

La caractérisation des céramiques par Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire (SIMS) conduit aux intensités des différentes espèces isotopiques de l'oxygène. Les profils de diffusion dans ces céramiques sont ensuite déterminés à partir de ces intensités. Enfin, les paramètres décrivant le transport de l'oxygène, D^* et k^* , sont obtenus

par corrélation d'une solution appropriée de l'équation de diffusion aux données expérimentales.

4.4.3.1. Méthode SIMS

Le SIMS est une technique d'analyse permettant de déterminer de manière très précise la distribution spatiale des éléments dans un échantillon solide (cf. Chapitre 2). Au cours de cette étude, un faisceau d'ions primaires constitué d'ions Ga⁺ d'énergie 25 keV a été utilisé afin de produire des ions secondaires. Les mesures ont été effectuées en mode « burst », ce mode permettant de déterminer les ratios isotopiques avec une meilleure précision que le mode « bunched » [16] (cf. Chapitre 2). Un faisceau d'ions Cs⁺ d'énergie 2 keV a été utilisé pour pulvériser et graver la surface des échantillons. Des électrons d'énergie 20 eV ont été utilisés pour la compensation de charges.

Avant d'interpréter les résultats obtenus par SIMS, il est nécessaire de connaître les caractéristiques du cratère formé à la surface des échantillons, laissé par le bombardement des ions primaires. Les profondeurs des cratères ont été déterminées par microscopie interférentielle. La figure 4-9 présente les allures des profils déterminés selon les axes x et y pour un cratère type obtenu.

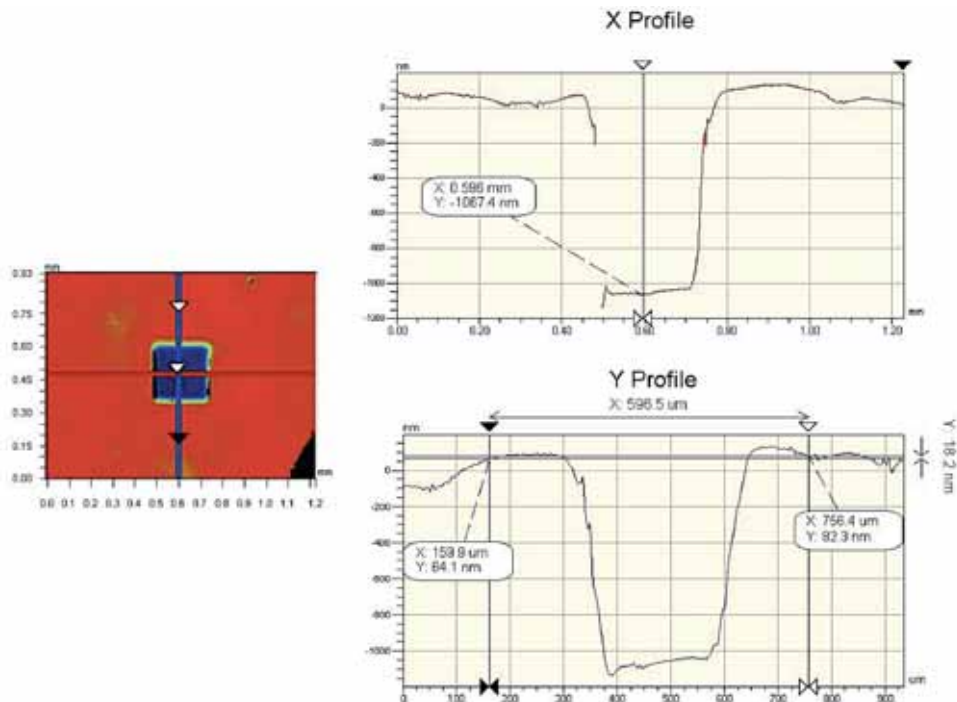


Figure 4-9 : Représentations des profils mesurés selon les axes x et y d'un cratère obtenu par SIMS

Les échantillons caractérisés par SIMS présentent un cratère de 300 μm² de surface et de profondeur comprise entre 1 et 1,5 μm.

4.4.3.2. Interprétation : traitement des données brutes

La figure 4-10, donnée à titre d'exemple, représente le spectre de masse cumulatif des ions secondaires de la céramique nBTO_A (Tableau 4-7), recuite à 850°C pendant 22 minutes sous une pression partielle d'oxygène 18 de 200 mbar.

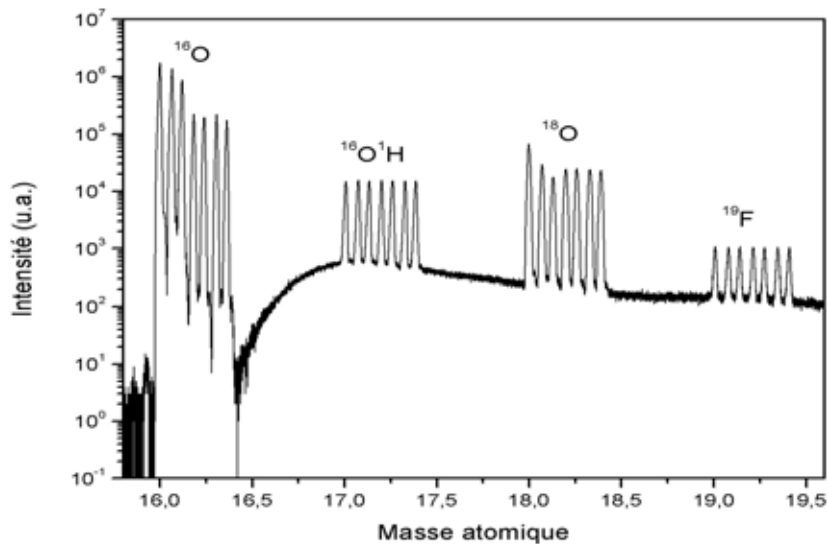


Figure 4-10 : Spectre de masse cumulatif des ions secondaires de la céramique nBTO_A

Pour chaque espèce atomique, le signal d'intensité est divisé en sept pics, appelés bursts, division provenant de l'utilisation de l'appareil de caractérisation SIMS en mode « burst » (cf. Chapitre 2). En se basant sur leur position sur le spectre de masse et par comparaison de leur intensité relative, les quatre groupes de sept bursts observés peuvent être attribués aux espèces ioniques suivantes : $^{16}\text{O}^-$, $^{16}\text{O}^1\text{H}^-$, $^{18}\text{O}^-$ et $^{19}\text{F}^-$. Les espèces $^{16}\text{O}^1\text{H}^-$ et $^{19}\text{F}^-$ proviennent d'un gaz résiduel présent dans l'enceinte principale de l'appareil et d'un résidu de polissage [16], malgré toutes les précautions prises lors du nettoyage de l'échantillon. En plus de ces groupes de bursts, le signal du bruit de fond est fortement intense et atteint son maximum pour une masse atomique de 17. Ce signal a déjà été signalé par Stephan [17] et a été attribué aux électrons générés par les collisions des ions primaires et secondaires avec les composants de la machine.

Les données brutes du SIMS sont ensuite traitées par le logiciel IONTOF afin d'obtenir les profils de diffusion de chaque espèce ionique dans l'échantillon.

4.4.3.3. Détermination des profils de diffusion

Les profils SIMS des diverses espèces d'ions secondaires de l'oxygène dans la céramique nBTO_A sont représentés sur la figure 4-11.

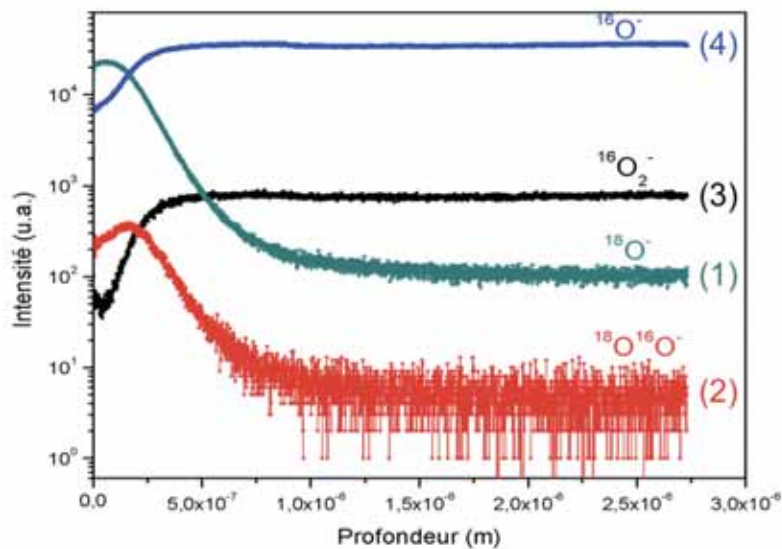


Figure 4-11 : Profils de diffusion des différentes espèces de l'oxygène dans l'échantillon nBTO_A

L'intensité des espèces monoatomiques (1) et diatomiques (2) de l'oxygène 18 diminue logiquement avec la profondeur de pénétration dans l'échantillon, contrairement à l'oxygène 16 diatomique (3) et monoatomique (4) dont l'intensité augmente. Cette observation n'est pas surprenante car, lors d'un échange isotopique, l'oxygène 16 est remplacé par l'oxygène 18.

La fraction isotopique de l'oxygène dans l'échantillon est définie par l'équation 4.2 :

$$n^* = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{18}\text{O}] + [^{16}\text{O}]} = \frac{I_{18\text{O}}}{I_{18\text{O}} + I_{16\text{O}}} \quad (\text{éq. 4.2})$$

avec :

- $[^{18}\text{O}]$, $[^{16}\text{O}]$ les concentrations respectives en oxygène 18 et 16
- $I_{18\text{O}}$, $I_{16\text{O}}$ les intensités respectives en oxygène 18 et 16

Cette fraction isotopique de l'oxygène est corrigée en prenant en compte la fraction isotopique contenue dans la phase gazeuse (n^*_{gaz}) et dans l'échantillon avant les expériences de diffusion (n^*_{bg}) [18] (équation 4.3) :

$$n^*_{\text{corr}} = \frac{n^*(x) - n^*_{\text{bg}}}{n^*_{\text{gaz}} - n^*_{\text{bg}}} \quad (\text{éq. 4.3})$$

avec :

- n^*_{bg} la fraction isotopique de l'oxygène présente initialement dans l'échantillon
- n^*_{gaz} la fraction isotopique de l'oxygène présente initialement dans le gaz utilisé durant le recuit
- x la profondeur de pénétration dans l'échantillon (m)

Les valeurs de n^*_{bg} et n^*_{gaz} ont été déterminées expérimentalement et sont égales à 0,0034 et 0,94 respectivement.

Le profil de diffusion de la fraction isotopique de l'oxygène dans la céramique nBTO_A est représenté sur la figure 4-12.

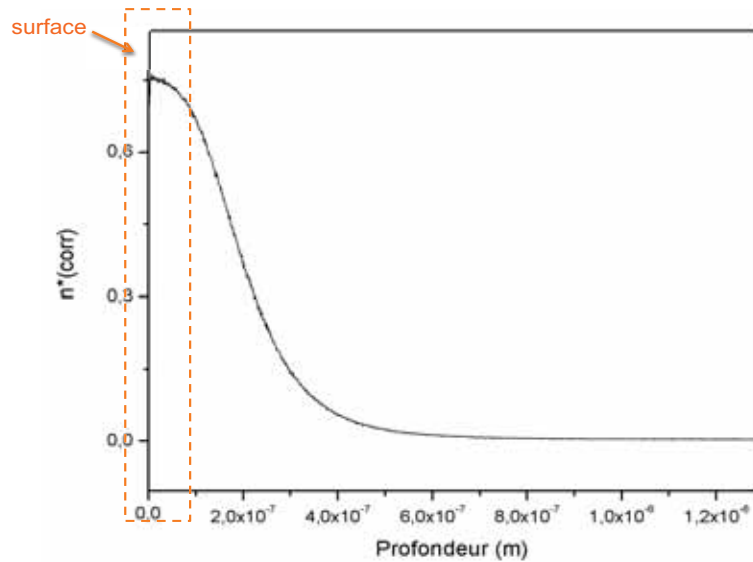


Figure 4-12 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon nBTO_A

Contrairement à ce qui est attendu, le profil de la fraction isotopique ne montre pas la forme typique d'une fonction erreur sur la totalité du profil. La fraction isotopique sur les premiers 100 nm est beaucoup plus faible qu'attendu. Pour tous les échantillons testés, la même variation de n^*_{corr} en surface a été observée.

Les profils de diffusion ainsi obtenus ont ensuite été analysés afin d'extraire les paramètres de diffusion de l'oxygène.

4.4.3.4. Analyse des profils de diffusion

Les courbes de diffusion sont comparées à des modèles théoriques de diffusion afin d'obtenir la meilleure corrélation. Deux modèles théoriques ont été utilisés au cours de cette étude. L'analyse du profil de diffusion de chaque expérience réalisée (Tableau 4-7) permet d'étudier l'influence des variables expérimentales utilisées lors de l'échange isotopique (T_{exp} , PO_2) et de la taille des grains sur la diffusion de l'oxygène dans nos matériaux. Le modèle théorique de diffusion le plus couramment utilisé est celui de Crank [19].

A) Modèle de diffusion de Crank

Dans le cas le plus simple de la diffusion dans un milieu semi-infini, limité par des cinétiques d'échange de surface, la solution à l'équation de diffusion peut s'écrire sous la forme suivante (équation 4.4) :

$$n_{\text{corr}}^* = \frac{n^*(x) - n_{\text{bg}}^*}{n_{\text{gaz}}^* - n_{\text{bg}}^*} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hx + h^2D^*t) \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t}\right) \quad (\text{éq. 4.4})$$

avec :

- n_{corr}^* la fraction isotopique corrigée de l'oxygène
- t le temps effectif de recuit de l'échantillon (s)
- D^* le coefficient de diffusion du traceur de l'oxygène (cm².s⁻¹)
- k^* le coefficient d'échange de surface (cm.s⁻¹)
- $h = \frac{k^*}{D^*}$

La figure 4-13 représente la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon nBTO_A et la corrélation optimale de l'équation 4.4 avec ce profil de diffusion.

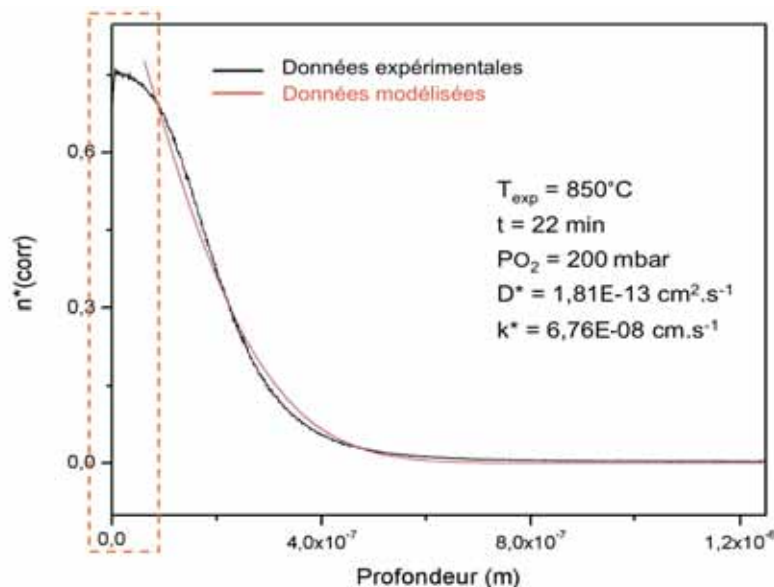


Figure 4-13 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon nBTO_A (courbe noire) et courbe de corrélation de ce profil de diffusion avec l'équation de diffusion de Crank (courbe rouge)

La corrélation entre les données expérimentales et l'équation de diffusion est faible. Une large déviation entre les données expérimentales et la courbe de corrélation est observée, proche de la surface de l'échantillon. A titre de comparaison, la figure 4-14 représente un profil de diffusion « type » de l'oxygène dans une céramique de structure pérovskite [20]. On note que dans ce cas, le profil de diffusion est très bien décrit avec la solution standard de l'équation de diffusion.

L'aplanissement de la fraction isotopique à la surface indique une accumulation de lacunes d'oxygène à proximité de la surface. Des profils de diffusion en surface similaires ont également été observés par Meyer & al. [21] et Frömling & al. [22] (Figure 4-15). Dans ces cas, la zone d'accumulation de lacunes d'oxygène provient d'une zone de charges d'espace. Nous proposons une explication alternative pour nos échantillons.

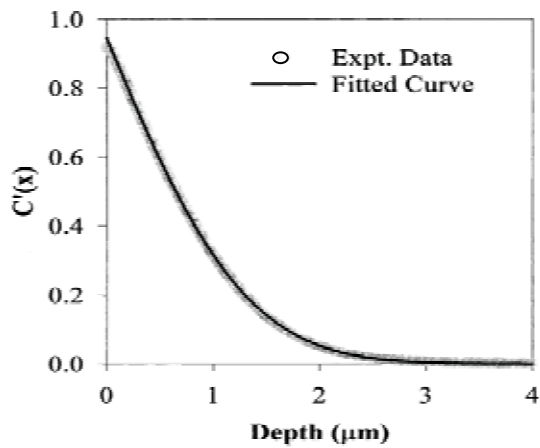


Figure 4-14 : Profil de diffusion « type » de l'oxygène dans une céramique de structure pérovskite [20]

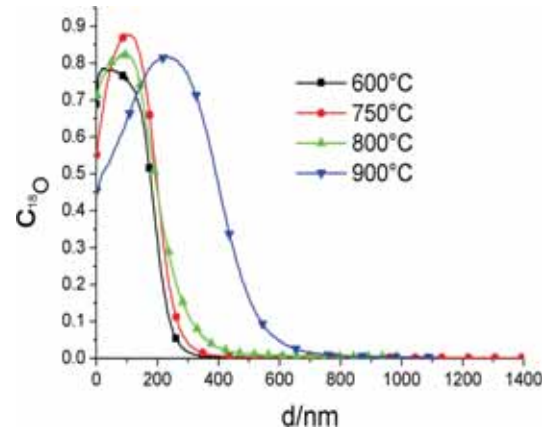


Figure 4-15 : Profils de diffusion de l'oxygène dans une céramique de $BaTiO_3$ dopée recuite à différentes températures déterminés par Frömling & al. [22]

L'inspection des données brutes obtenues par SIMS indique la présence d'une quantité non négligeable de chlore dans les échantillons. De plus, le profil de diffusion montre qu'il y a moins de chlore à la surface de l'échantillon, et ce sur une même échelle de longueur que le profil aplani (Figure 4-16).

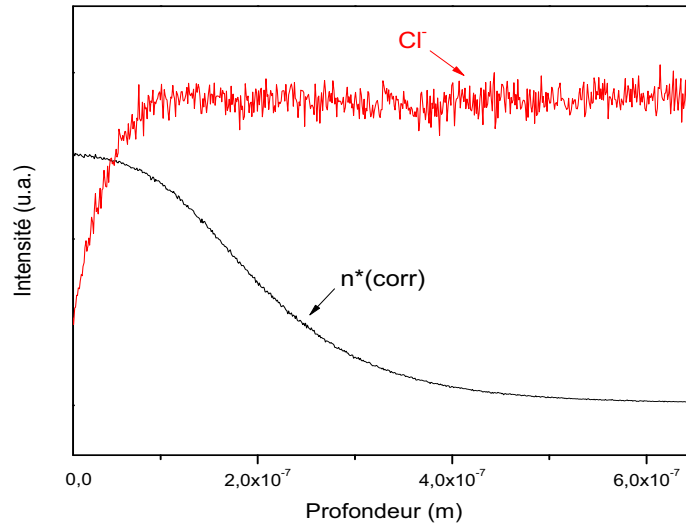


Figure 4-16 : Comparaison entre les profils de diffusion du chlore et de la fraction isotopique de l'oxygène pour l'échantillon nBTO_A

Le chlore remplaçant probablement l'oxygène, ce dernier agit comme un donneur Cl_O^\bullet . La diminution de la concentration en chlore à la surface correspond donc à une augmentation de la concentration en lacunes d'oxygène. Par électroneutralité et pour une concentration constante d'impuretés de type accepteur, on peut écrire l'équation suivante (équation 4.5):

$$[Acc'_{Ti}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Cl_O^\bullet] \quad (\text{éq. 4.5})$$

avec :

- $[Acc'_{Ti}]$ la concentration en dopants de type accepteur
- $[V_O^{\bullet\bullet}]$ la concentration en lacunes d'oxygène
- $[Cl_O^\bullet]$ la concentration en chlore

Par conséquent, nous avons utilisé un autre modèle de diffusion afin de pouvoir corréler au mieux nos résultats expérimentaux, particulièrement en surface, et ainsi vérifier notre hypothèse.

B) Second modèle de diffusion

Dans ce modèle, et contrairement à l'équation de diffusion précédente (équation 4.4), la valeur du coefficient de diffusion D^* peut varier en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon, selon l'équation 4.6 :

$$D^*(x) = p D_{\text{bulk}} \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{b} \right) \right) + D_{\text{bulk}} \quad (\text{éq. 4.6})$$

avec :

- p un facteur associé à la surface
- D_{bulk} le coefficient de diffusion de l'oxygène au cœur de l'échantillon, loin de la surface ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- b la longueur de décroissance de la zone d'accumulation à la surface

Cette équation traduit la présence, en surface des échantillons, d'une couche de composition différente du cœur provoquant une augmentation du coefficient de diffusion. En effet, à la surface, le coefficient de diffusion est augmenté par un facteur p sur une longueur donnée, définie par b.

Afin d'obtenir le profil de diffusion de la fraction isotopique de l'oxygène, il faut résoudre la seconde loi de Fick (équation 4.7) pour la fraction isotopique n^* , dans laquelle D^* est donné par l'équation 4.6 :

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D^*(x) \frac{\partial n^*}{\partial x} \right] \quad (\text{éq. 4.7})$$

La seconde loi de Fick est résolue numériquement avec le package des éléments finis COMSOL (COMSOL AB, Stockholm, Sweden), qui nous permettra ensuite, d'extraire le coefficient de diffusion en cœur D_{bulk} .

Les valeurs des coefficients d'échange de surface k^* sont déterminées selon les conditions aux limites pour des cinétiques limitées par la surface, selon l'équation 4.8 :

$$-D^*(x) \frac{\partial n^*}{\partial x} \Big|_{x=0} = k^* (n_{\text{gaz}}^* - n^*(x=0, t)) \quad (\text{éq. 4.8})$$

La figure 4-17 représente la corrélation du profil de diffusion du traceur de l'oxygène dans l'échantillon nBTO_B avec ce nouveau modèle de diffusion.

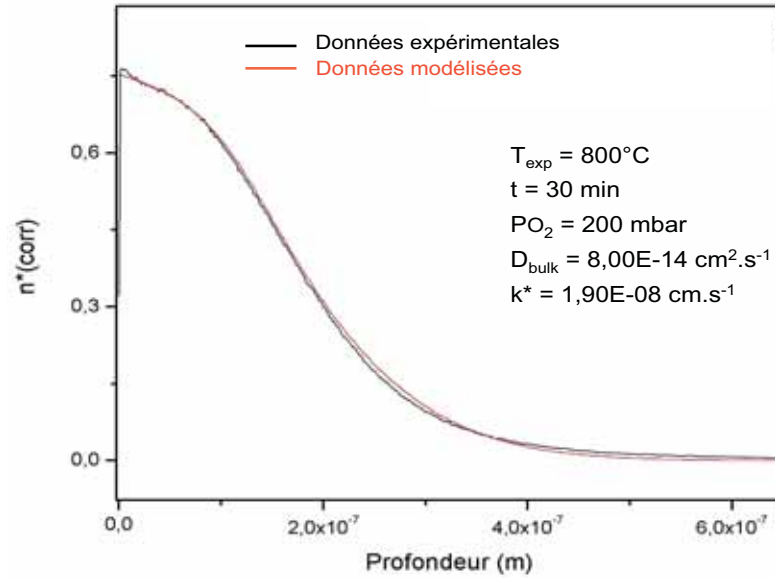


Figure 4-17 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans l'échantillon nBTO_B (courbe noire) et courbe de corrélation de ce profil de diffusion avec le nouveau modèle de diffusion (courbe rouge)

Le modèle utilisé permet de décrire de manière précise la totalité du profil de diffusion. Contrairement au modèle simple d'un coefficient de diffusion uniforme, l'allure inusuelle du profil de diffusion observée en surface de l'échantillon est ici parfaitement modélisée. La même observation a été réalisée pour tous les échantillons étudiés. Ce nouveau modèle permet donc de modéliser parfaitement l'allure du profil de diffusion de l'oxygène dans les céramiques BaTiO_{3-δ} frittées par SPS, prouvant l'existence en surface de nos échantillons d'une couche de composition différente du cœur, riche en lacunes d'oxygène, qui modifie la diffusion de l'oxygène.

Le paramètre b décrit donc la diffusion du chlore hors de l'échantillon. Les coefficients de diffusion du chlore sont déterminés selon l'équation 4.9 :

$$b = \sqrt{2D(\text{Cl}) t} \quad (\text{éq. 4.9})$$

avec :

- $D(\text{Cl})$ le coefficient de diffusion du chlore ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
- t le temps effectif de recuit de l'échantillon (s)

Les coefficients de diffusion du chlore sont d'environ deux ordres de grandeur plus faibles que les coefficients de diffusion de l'oxygène. Cette différence est peut-être due à la plus large taille de l'ion Cl^- comparée à celle de l'ion O^{2-} .

C) Influence de divers paramètres sur la diffusion de l'oxygène

L'influence des paramètres de recuit (T, PO₂) et de la taille de grains des céramiques sur la diffusion de l'oxygène a ensuite été étudiée. Les différents profils de diffusion et les paramètres de diffusion déterminés par le second modèle ont été comparés.

- Influence de la température de recuit

La figure 4-18 représente l'évolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration de nanocéramiques recuites à différentes températures sous une pression partielle d'oxygène de 200 mbar.

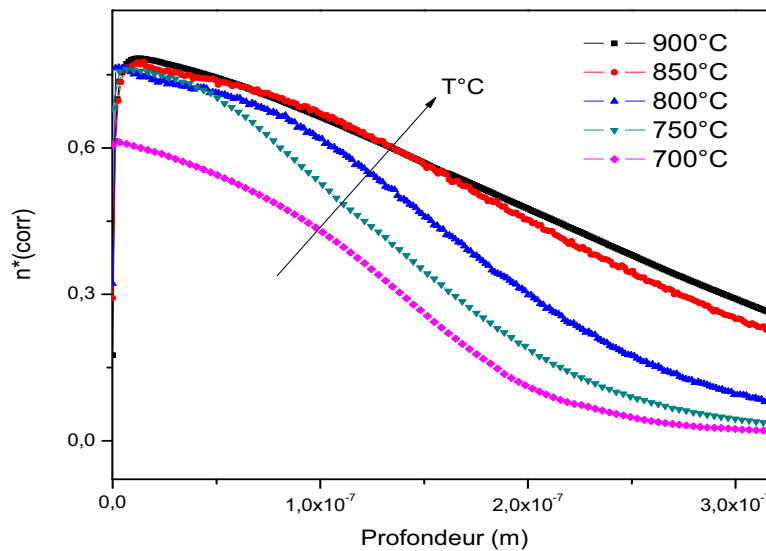


Figure 4-18 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans des céramiques nanométriques recuites à différentes températures (PO₂=200 mbar)

Les profils de diffusion obtenus présentent une allure similaire, quelle que soit la température de recuit. Logiquement, l'oxygène diffuse plus profondément dans l'échantillon lorsque la température de recuit augmente. En effet, l'espèce chimique ¹⁸O₂ devient plus mobile lorsque la température augmente et diffuse de plus en plus profondément dans la céramique. La figure 4-19 représente les variations des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de la profondeur de céramiques recuites à différentes températures (PO₂=200 mbar).

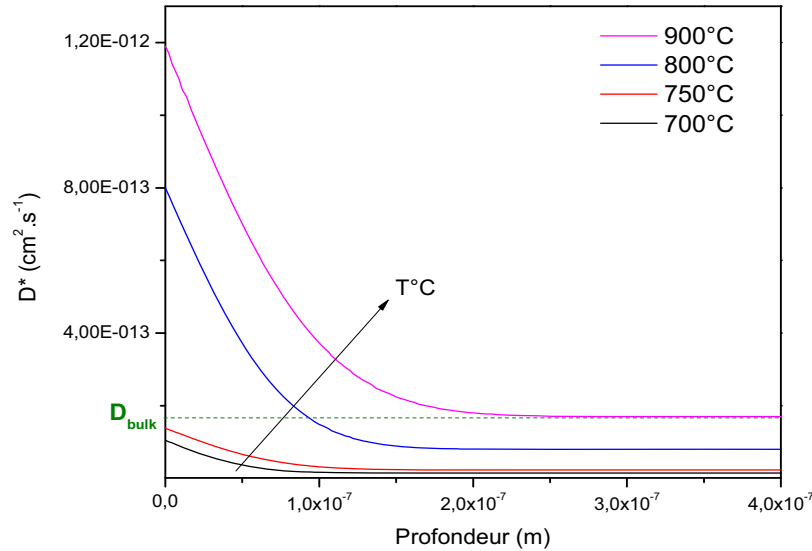


Figure 4-19 : Evolution des coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de la profondeur de céramiques recuites à différentes températures ($PO_2=200$ mbar)

Quelle que soit la température de recuit, l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la profondeur de l'échantillon est similaire. En effet, ce coefficient, plus important en surface de l'échantillon, diminue sur une profondeur pouvant aller jusqu'à environ 180 nm ($T_{exp}=900^\circ\text{C}$) puis devient constant. Le coefficient de diffusion est alors nommé D_{bulk} . Cette variation peut s'expliquer par une couche en surface différente de celle du cœur, contenant une quantité plus importante de lacunes d'oxygène. En surface, cette différence de composition permet à l'oxygène de diffuser plus rapidement et le facteur de diffusion D^* augmente.

Le tableau 4-8 indique les paramètres de diffusion de l'oxygène des céramiques nanométriques recuites à différentes températures sous une pression d'oxygène de 200 mbar.

Echantillon	Température de recuit ($^\circ\text{C}$)	D_{bulk} (cm ² .s ⁻¹)	k^* (cm.s ⁻¹)
nBTO_G	900	1,70E-13	7,80E-08
nBTO_B	800	8,00E-14	1,90E-08
nBTO_C	750	2,30E-14	4,30E-08
nBTO_D	700	1,50E-14	3,60E-08

Tableau 4-8 : Coefficients de diffusion (D_{bulk}) et d'échange de surface (k^*) de l'oxygène de céramiques nanométriques recuites à différentes températures déterminés par le nouveau modèle de diffusion ($PO_2=200$ mbar)

Lorsque la température de recuit augmente, les valeurs des coefficient de diffusion de l'oxygène D^* en surface et en cœur (D_{bulk}) de l'échantillon augmentent logiquement. Lorsque la température augmente, la mobilité de l'oxygène est plus importante et le coefficient de diffusion D^* ainsi que la profondeur d'échange augmentent logiquement. De la même façon, le coefficient d'échange de surface k^* augmente lorsque la température de recuit augmente.

- Influence de la pression partielle d'oxygène

La figure 4-20 représente les profils de diffusion de l'oxygène dans des céramiques nanométriques recuites à 800°C sous différentes pressions partielles d'oxygène. Les coefficients d'échange de surface de l'oxygène déterminés à partir du second modèle sont reportés dans le tableau 4-9.

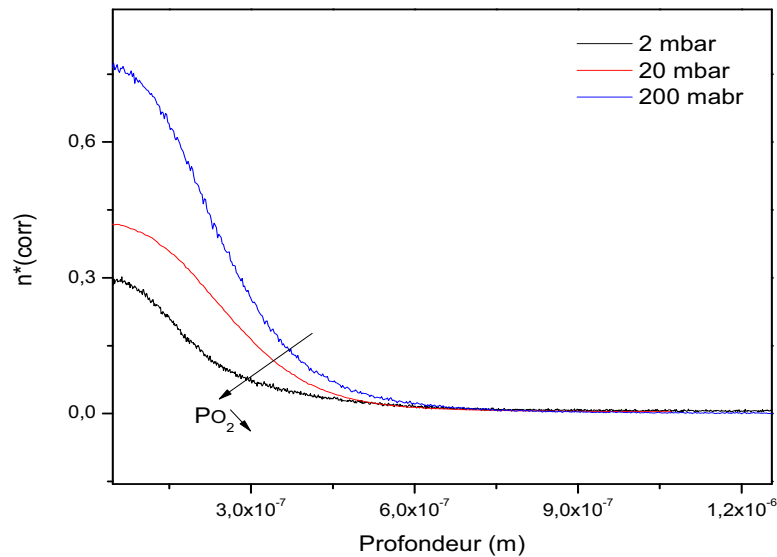


Figure 4-20 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans des céramiques nanométriques recuites à différentes pressions d'oxygène (T=800°C)

Echantillon	Pression partielle d'oxygène (mbar)	k^* (cm.s ⁻¹)
nBTO_B	200	1,00E-08
nBTO_E	20	8,30E-09
nBTO_F	2	1,35E-09

Tableau 4-9 : Coefficients d'échange de surface de l'oxygène (k^*) de céramiques nanométriques recuites sous différentes pressions partielles d'oxygène déterminés par le nouveau modèle de diffusion (T=800 °C)

Les allures des courbes sont similaires quelle que soit la pression partielle d'oxygène. La pression partielle d'oxygène diminuant, les réactions d'échange de surface deviennent de plus en plus lentes et ceci se traduit par une diminution du coefficient d'échange de surface de l'oxygène k^* . La fraction isotopique de l'oxygène devient de plus en plus faible en surface, ce qui signifie que la teneur en oxygène 18 à la surface des échantillons est différente selon la pression partielle d'oxygène utilisée lors du recuit.

- Influence de la taille de grains des céramiques

Des céramiques de tailles de grains respectivement de 300 nm et de 1 μm ont été recuites à 900°C sous une pression partielle d'oxygène de 200 mbar. Les profils de diffusion obtenus sont représentés sur la figure 4-21. Ces expériences sont actuellement en cours et le manque de temps ne nous a pas permis d'obtenir les paramètres de diffusion D^* et k^* .

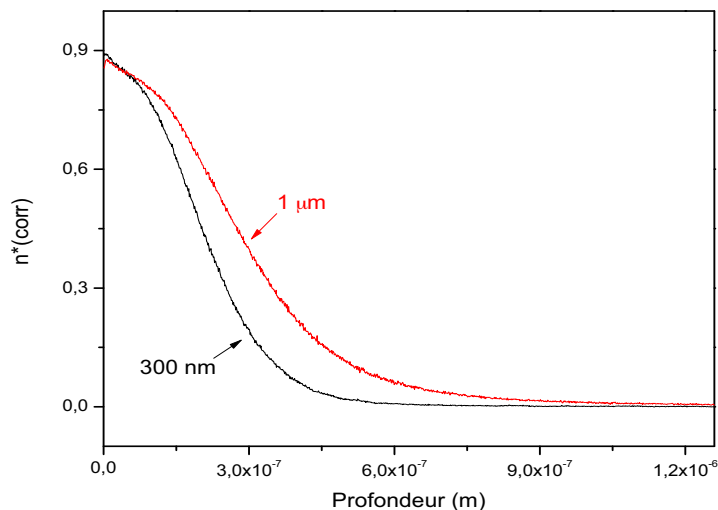


Figure 4-21 : Evolution de la fraction isotopique de l'oxygène en fonction de la profondeur de pénétration dans des céramiques de tailles de grains de 300 nm et 1 μm ($T=900$ °C, $\text{PO}_2=200$ mbar)

Les fractions isotopiques évoluent de façon similaire avec la profondeur, quelle que soit la taille de grains de la céramique. L'oxygène diffuse plus rapidement en profondeur dans la céramique lorsque la taille de grains augmente. Les céramiques de taille de grains micrométrique présentent une quantité de joints de grains moins importante que les céramiques nanométriques. Les joints de grains sembleraient donc jouer le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène. Ces résultats sont en accord avec les observations faites précédemment lors de l'optimisation du processus de recuit des céramiques (cf. partie 4.3.1.3) et celles faites par différents auteurs dans la littérature [9, 10, 12],

montrant que les joints de grains peuvent bloquer la diffusion de l'oxygène. De plus, on peut émettre l'hypothèse que les échantillons avec la plus grande taille de grains pourraient présenter une plus faible concentration de chlore, ce qui pourrait également donner lieu à des coefficients de diffusion plus rapides. Bien que la présence de chlore dans les échantillons complique l'analyse des profils de diffusion, ces observations mettent en évidence la différence du comportement de diffusion de l'oxygène dans les échantillons de tailles nanométrique et micrométrique. En raison de températures de calcination de l'oxalate, dont sont issues les poudres, différentes, la concentration de composants volatils peut varier considérablement entre les échantillons.

4.4.4. Conclusion

Pour la première fois à notre connaissance, une étude systématique a été réalisée sur la diffusion de l'oxygène dans des céramiques BaTiO_{3-δ}, de différentes tailles de grains, frittées par SPS. Cette étude a été réalisée grâce à des échanges isotopiques ¹⁸O₂/¹⁶O₂ suivi d'une caractérisation par SIMS. L'influence des différents paramètres de l'échange isotopique sur les profils et paramètres de diffusion a été étudiée. Les résultats montrent que la diffusion de l'oxygène dans nos céramiques apparaît comme un phénomène complexe. Un modèle de diffusion a été proposé dans lequel le coefficient de diffusion de l'oxygène varie en fonction de la profondeur de l'échantillon. La variation de ce coefficient en fonction de la profondeur traduit la présence en surface des céramiques d'une couche de composition différente du cœur, qui contrôle la cinétique de diffusion de l'oxygène à la surface de nos céramiques. Le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène des joints de grains a été mis en évidence.

4.5. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, une étude précise du processus de recuit de céramiques BaTiO_{3-δ} élaborées par SPS a été réalisée.

Après frittage SPS, les céramiques élaborées présentant un comportement semiconducteur, la réoxydation sous air de ces dernières apparaît nécessaire afin d'obtenir des échantillons présentant un comportement capacitif. Les paramètres de recuit clés tels que la vitesse de refroidissement et le temps de recuit ont été optimisés afin d'obtenir des propriétés électriques intéressantes : une permittivité relative élevée et de faibles pertes diélectriques. Nous avons mis en évidence que les propriétés électriques sont fortement dépendantes du nombre de lacunes d'oxygène associées aux cations Ti³⁺ et leurs localisations. Les meilleures propriétés électriques, couples $\epsilon_r / \tan\delta$ égaux à 458 842 / 5% et 877 438 / 7% (T_{amb} , 1 kHz), ont été obtenues pour des céramiques présentant un excès de titane et de composition Ba/Ti=0,95 et 0,9, respectivement.

Le processus de recuit ayant une forte influence sur les propriétés électriques des céramiques, une étude a été portée sur la diffusion de l'oxygène. Pour cela, une technique couplant un échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ et une caractérisation par SIMS des céramiques a été utilisée. Les premiers résultats montrent que la diffusion de l'oxygène dans nos céramiques apparaît comme un phénomène complexe. Deux phénomènes ont été mis en évidence : l'effet bloquant des joints de grains à la diffusion de l'oxygène ainsi qu'un phénomène de surface, ce dernier pouvant être interprété par la présence d'une couche de surface, riche en lacunes d'oxygène, de composition différente du cœur.

Références bibliographiques

- [1] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Colossal permittivity in ultrafine grain size $BaTiO_{3-x}$ and $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x}$ materials, *Adv. Mat.* 20, 551-55 (2008).
- [2] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, M. Maglione, Space-charge relaxation in perovskites, *Phys. Rev. B* 49, 6878-93 (1994).
- [3] M. Maglione, Polarons, Free charge localisation and effective dielectric permittivity in oxides, In : V.S. Vixhnin, G.K. Liu, editors, *Springer Series of Topics in Solid-State Sciences*, New York (2010).
- [4] B. Li, X. Wang, L. Li, H. Zhou, X. Liu, X. Han, Y. Zhang, X. Qi, X. Deng, Dielectric properties of fine-grained $BaTiO_3$ prepared by spark-plasma-sintering, *Mater. Chem. Phys.* 83, 23-28 (2004).
- [5] M. Hiroshi, Electromechanical Properties of $BaTiO_3$ Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering and Other Methods, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 09KD04 (2009).
- [6] U.C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, C. Estournès, Controlling internal barrier in low loss $BaTiO_3$ supercapacitors, *Appl. Phys. Lett.* 94, 072903 (2009).
- [7] M. Boulos, *Elaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramiques et de couches, et propriétés électriques. Applications aux matériaux à très fortes valeurs de permittivité*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier (2005).
- [8] D.I. Woodward, I.M. Reaney, Vacancy ordering in reduced barium titanate, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4650-52 (2004).
- [9] K. Watanabe, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi, H. Haneda, Visualization of grain boundary as blocking layer for oxygen tracer diffusion and a proposed defect model in non doped $BaTiO_3$ ceramics, *Appl. Phys. Express* 4, 055801 (2011).
- [10] T. Oyama, N. Wada, H. Takagi, Trapping of oxygen vacancy at grain boundary and its correlation with local atomic configuration and resultant excess energy in barium titanate: A systematic computational analysis, *Phys. Rev. B* 82, 134107 (2010)
- [11] A. Artemenko, C. Elissalde, U.C. Chung, C. Estournès, S. Mornet, I. Bykov, M. Maglione, Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides, *Appl. Phys. Lett.* 97, 132901 (2010).
- [12] R. Hagenbeck, Electrical properties of grain boundaries in titanate ceramics, *Solid State Phenom.* 80-81, 21-32 (2001).
- [13] T. Takeuchi, Y. Suyama, D.C. Sinclair, H. Kageyama, Spark-plasma-sintering of fine $BaTiO_3$ powder prepared by a sol-crystal method, *J. Mater. Sci.* 36, 2329-34 (2001).

- [14] B. Shri Prakash, K.B.R. Varma, Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in CaCu₃Ti₄O₁₂, J. Phys. Chem. Sol. 68, 490-502 (2007).
- [15] P.S. Manning, J.D. Sirman, J.A. Kilner, Oxygen self-diffusion and surface exchange studies of oxide electrolytes having the fluorite structure, Solid State Ionics 93, 125-132 (1997).
- [16] R.A. De Souza, J. Zehnpfenning, M. Martin, J. Maier, Determining oxygen isotope profiles in oxides with Time-of-Flight SIMS, Solid State Ionics 176, 1465-71 (2005).
- [17] T. Stephan, TOF-SIMS in cosmochemistry, Planet. Space Sci. 49, 859-906 (2001)
- [18] R.A. De Souza, R.J. Chater, Oxygen exchange and diffusion measurements : The importance of extracting the correct initial and boundary conditions, Solid State Ionics 176, 1915-20 (2005).
- [19] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford Science, Oxford (1975).
- [20] R.A. De Souza, J.A. Kilner, Oxygen transport in La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}O_{3±δ} perovskites Part I. Oxygen tracer diffusion, Solid State Ionics 106, 175-87 (1998).
- [21] R. Meyer, R. Waser, Observation of vacancy defect migration in the cation sublattice of complex oxides by ¹⁸O tracer experiments, Phys. Rev. Lett. 90, 105901 (2003).
- [22] T. Frömling, J. Hou, W. Preis, W. Sitte, H. Hutter, J. Fleig, Oxygen tracer diffusion in donor doped barium titanate, J. Appl. Phys. 110, 043531 (2011).

Chapitre 5

Nanocéramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$: Mécanismes de polarisation

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, des mesures électriques en température ont été réalisées afin de déterminer les mécanismes de polarisation responsables des permittivités relatives colossales observées dans nos nanocéramiques.

5.2. Mesures électriques en température

Les mesures électriques en température ($30 < T < 300$ K) ont été effectuées à l'Université de Gainesville en Floride (Etats-Unis) par Hyuksu Han, dans l'équipe du Pr. Juan Claudio Nino. Un électromètre de type Agilent 4284A LCR couplé à un équipement cryogénique de type CTI – Cryogenics, Model 22 a été utilisé.

5.2.1. Mise en évidence des mécanismes de polarisation

La permittivité relative et les pertes diélectriques d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}-TiCl_3$ ($Ba/Ti=0,95$, recuite sous air à $850^\circ C$ pendant 15 minutes et refroidie par trempe) ont été mesurées en fonction de la température, de 30 à 300 K, pour des fréquences allant de 40 à 100 kHz. Cette céramique provient d'un lot de poudres de taille de grains de l'ordre de 60 nm, poudres différentes de celle utilisées précédemment. Dans la suite de ce chapitre, les zones de température comprises entre 30 et 100 K et entre 100 et 300 K seront respectivement appelées zones de basse et haute température.

Les caractéristiques électriques de la céramique sont rapportées dans la figure 5-1 et le tableau 5-1.

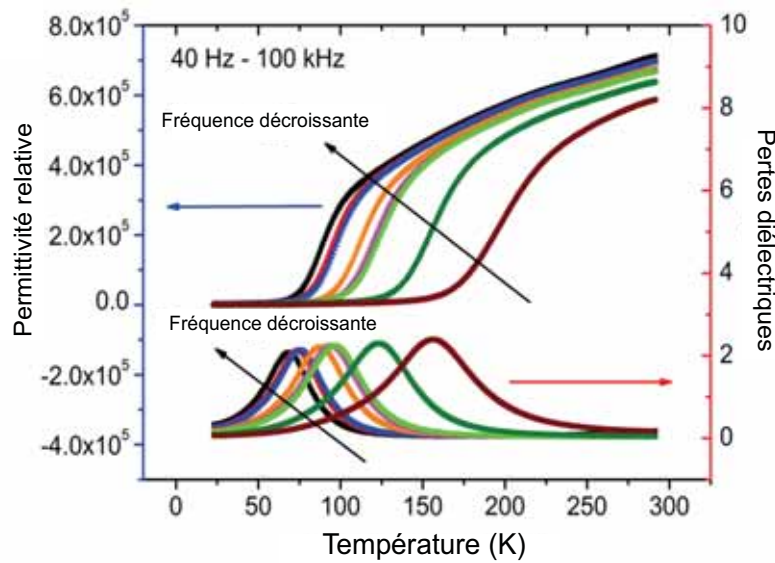


Figure 5-1 : Evolution en température des propriétés électriques d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}-TiCl_3$ ($Ba/Ti=0,95$) recuite sous air à $850^\circ C$ pendant 15 minutes suivi d'une trempe

Ba/Ti	ϵ_r	$\tan\delta$
0,95	638 737	0,05

Tableau 5-1 : Propriétés électriques d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}-TiCl_3$ ($Ba/Ti=0,95$) recuite sous air à $850^\circ C$ pendant 15 minutes suivi d'une trempe (température ambiante, 1 kHz)

La céramique présente une permittivité relative très élevée de l'ordre de plusieurs centaines de milliers associée à de faibles pertes diélectriques (Tableau 5-1). La permittivité relative de la céramique diminue lorsque la température baisse et devient indépendante de la température en dessous de 50 K (Figure 5-1). Subramanian & *al.* [1] ont observé le même comportement sur des céramiques de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) connues pour leurs permittivités relatives colossales. Pour une température donnée, une diminution brutale de la permittivité relative s'accompagne d'un phénomène de relaxation diélectrique, mis en évidence par l'apparition d'un maximum au niveau des pertes diélectriques. Ce phénomène de relaxation diélectrique est thermiquement activé et apparaît à plus basse température au fur et à mesure que la fréquence diminue.

Le modèle de relaxation de Debye [2], modèle le plus simple et le plus couramment utilisé car décrivant une réponse dite idéale, a été utilisé pour décrire cette relaxation diélectrique et déterminer le mécanisme responsable. Grâce à ce modèle, le premier objectif

est de déterminer l'énergie d'activation associée à ce mécanisme de polarisation afin de l'identifier. La permittivité complexe \mathcal{E}^* dépend de la fréquence selon la loi (équation 5.1) :

$$\mathcal{E}^*(\omega) = \mathcal{E}'(\omega) - i\mathcal{E}''(\omega) = \mathcal{E}_{HF} + \frac{(\mathcal{E}_{BF} - \mathcal{E}_{HF})}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{éq. 5.1})$$

avec :

- \mathcal{E}_{BF} et \mathcal{E}_{HF} respectivement les permittivités à basse et haute fréquences
- τ le temps de relaxation (identique pour chaque dipôle) (s)
- ω la fréquence du champ électrique (rad.s⁻¹)

Les parties réelle \mathcal{E}' et imaginaire \mathcal{E}'' de la permittivité relative sont définies par les équations 5.2 et 5.3 respectivement :

$$\mathcal{E}'(\omega) = \mathcal{E}_{HF} + \frac{(\mathcal{E}_{BF} - \mathcal{E}_{HF})}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{éq. 5.2})$$

$$\mathcal{E}''(\omega) = \frac{(\mathcal{E}_{BF} - \mathcal{E}_{HF})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{éq. 5.3})$$

Dans le modèle de Debye, la fréquence de relaxation suit une loi d'Arrhenius (équation 5.4) :

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{éq. 5.4})$$

avec :

- ω_0 le facteur pré-exponentiel
- k_B la constante de Boltzmann (eV.K⁻¹)
- E_A l'énergie d'activation associée à la relaxation (eV)

La partie imaginaire de la réponse diélectrique \mathcal{E}'' est proportionnelle au terme $\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2)$ (équation 5.3) et le maximum de \mathcal{E}'' est atteint lorsque $\omega\tau = 1$. Les températures de relaxation à différentes fréquences peuvent donc être déterminées à partir des maximums de \mathcal{E}'' . L'énergie d'activation associée à la relaxation diélectrique E_A peut être déterminée grâce à la loi d'Arrhenius (équation 5.4). Les maximums de \mathcal{E}'' ont été déterminés à partir de la figure 5-1 et la courbe $\ln(\omega) = f(1/T)$ de la céramique est représentée sur la figure 5-2.

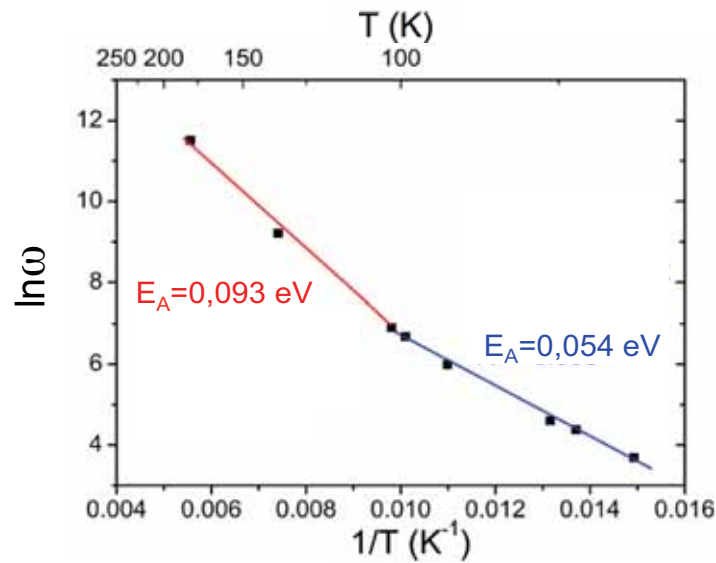


Figure 5-2 : Energies d'activation associées aux relaxations diélectriques thermiquement activées d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ (Ba/Ti=0,95)

Nous observons, sur ce graphique, 2 zones linéaires bien distinctes, mettant en évidence la présence d'au moins deux mécanismes de polarisation thermiquement activés (Figure 5-2). Les valeurs des énergies d'activation ainsi déterminées, en fonction du domaine de température, sont rapportées dans le tableau 5-2.

Domaine de température	Energie d'activation (eV)
30 - 100 K	0,054
100 - 300 K	0,093

Tableau 5-2 : Valeurs des énergies d'activation associées aux relaxations diélectriques thermiquement activées d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ (Ba/Ti=0,95) déterminées par le modèle de Debye

Afin d'identifier ces mécanismes de polarisation et expliquer les propriétés électriques observées dans nos nanocéramiques, les différents mécanismes de polarisation pouvant contribuer à la permittivité relative colossale dans nos matériaux sont tout d'abord décrits puis étudiés.

5.2.2. Origine de la relaxation diélectrique

Dans la littérature, plusieurs mécanismes ont été rapportés comme étant à l'origine du phénomène de relaxation diélectrique et donc des permittivités relatives colossales. Les principaux mécanismes pouvant contribuer à augmenter les valeurs de permittivité relative sont les suivants :

- La polarisation interfaciale
- La polarisation d'électrode
- La polarisation par hopping

5.2.2.1. Polarisation interfaciale

Dans un matériau, les surfaces et joints de grains peuvent être chargés et contenir des porteurs de charge qui peuvent s'orienter sous l'action d'un champ électrique et ainsi contribuer à la polarisation du matériau. Ce phénomène est appelé mécanisme de polarisation interfaciale. Il est admis que le principal mécanisme de polarisation interfaciale permettant d'expliquer les permittivités relatives colossales est le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) [3, 4]. Le modèle IBLC consiste à modéliser la céramique comme des grains semiconducteurs séparés par des joints de grains isolants. La permittivité relative effective (ϵ_{eff}) est alors calculée selon l'équation 5.5 :

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{gb}} t_{\text{g}}}{t_{\text{b}}} \quad (\text{éq. 5.5})$$

avec :

- ϵ_{eff} la permittivité relative effective
- ϵ_{gb} la permittivité relative des joints de grains résistifs
- t_{g} la taille de grains du matériau (nm)
- t_{b} l'épaisseur du joint de grains (nm)

En prenant $\epsilon_{\text{gb}} = 2\,400$ [5], $t_{\text{g}} = 60$ nm et $t_{\text{b}} = 1$ nm [6], nous obtenons pour notre matériau une permittivité relative effective ϵ_{eff} d'environ 134 000. De plus, une augmentation des pertes diélectriques après polissage de nos céramiques met en évidence une distribution en oxygène différente à la surface et dans le cœur des échantillons (cf. Chapitre 4). En effet, les temps de recuit utilisés étant très courts, la surface des échantillons devient isolante alors que le cœur demeure semiconducteur. Cette configuration entraîne probablement la superposition à l'effet IBLC d'un effet appelé SBLC (Surface

Barrier Layer Capacitor) [7, 8]. La polarisation interfaciale ne permet donc pas à elle seule d'expliquer l'origine de la permittivité relative colossale de nos matériaux, qui est d'environ 640 000 (Tableau 5-1).

5.2.2.2. Polarisation d'électrode

Un autre type de polarisation interfaciale peut provenir du contact électrode/échantillon : la polarisation d'électrode. Elle intervient lorsqu'une couche de forte impédance apparaît entre l'électrode et le diélectrique. En effet, il est bien connu que les électrodes formées de métaux nobles tendent à former une jonction de type Schottky avec les surfaces semiconductrices du titanate de baryum, conduisant à une forte augmentation de la capacité mesurée en basse fréquence [9]. Afin de connaître la contribution de ce mécanisme à la permittivité relative colossale de nos matériaux, la nature des électrodes a été modifiée : des électrodes en argent, nickel et aluminium, en complément de l'or, ont été testées. Les résultats ont montré qu'une jonction de type Schottky est formée lors de l'utilisation de l'or, de l'argent et du nickel comme métaux d'électrodes. Par contre l'électrode en aluminium forme un contact ohmique avec la céramique. La contribution de cette polarisation peut donc être estimée en soustrayant la permittivité relative mesurée avec l'électrode en aluminium de celle déterminée avec l'électrode en or. Dans nos matériaux, les mesures permettent d'estimer la valeur de la polarisation d'électrode, elle est d'environ 96 000. La polarisation interfaciale, décrite par la superposition des mécanismes IBLC, SBLC et la polarisation d'électrode ne permettent donc pas d'expliquer l'origine de la permittivité relative colossale de nos matériaux.

5.2.2.3. Polarisation par hopping

Nous avons mis en évidence que nos matériaux, de part une concentration en lacunes d'oxygène importante, présentent un grand nombre de défauts ponctuels. Ces défauts constituent des positions énergétiques préférentielles pouvant contenir des charges localisées. Sous l'action d'un champ électrique, ces charges localisées peuvent passer d'une position énergétique à une autre, donc se déplacer dans le diélectrique et affecter la réponse diélectrique du matériau : c'est le mécanisme de polarisation par hopping [10, 11]. Cette conduction par hopping mène donc à une dépendance en fréquence de la conductivité complexe. Cette loi a été démontrée par Jonscher [10] comme étant un phénomène

universel dans tous types de matière désordonnée et a donc été nommée la réponse diélectrique universelle ou « Universal Dielectric Response » (UDR).

Les mécanismes de polarisation interfaciale et d'électrode n'étant pas suffisants pour expliquer les valeurs de permittivité relative colossale observée dans nos matériaux, nous pouvons alors raisonnablement supposer qu'un troisième mécanisme de polarisation intervienne (Figure 5-2) : il s'agit de la polarisation par hopping. Pour vérifier cette hypothèse, le modèle de la réponse diélectrique universelle (modèle UDR) a dans un premier temps été utilisé.

5.2.3. Modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR)

Ce modèle relie la conductivité et la réponse diélectrique due aux porteurs de charges localisés [10]. Il est basé sur les lois de Jonscher reliant la conductivité à la fréquence (équation 5.6) et la permittivité à la fréquence (équation 5.7).

$$\sigma'(f) = \sigma_{dc} + \sigma_0 f^s \quad (\text{éq. 5.6})$$

$$\varepsilon' = \tan\left(\frac{s\pi}{2}\right) \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} f^{s-1} \quad (\text{éq. 5.7})$$

avec :

- σ_{dc} la conductivité en courant continu (S.m⁻¹)
- σ_0 et s ($0 < s < 1$) des constantes dépendantes de la température
- ε_0 la permittivité du vide (F.m⁻¹)
- f la fréquence expérimentale ($f = \omega / 2\pi$) (s⁻¹)

Le coefficient s représente le degré de localisation des charges de polarisation dans le matériau : plus la valeur de s est proche de 1, plus les charges de polarisation sont strictement localisées [12]. La mise en évidence ou non du phénomène de polarisation par hopping nécessite la détermination des valeurs de s en fonction de la température. En traçant l'équation 5.8 en format log-log en fonction de la fréquence, s sera alors la pente de la droite obtenue (Figure 5-3).

$$f\varepsilon' = Af^s \quad (\text{éq. 5.8})$$

$$\text{avec } A = \tan\left(\frac{s\pi}{2}\right) \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$

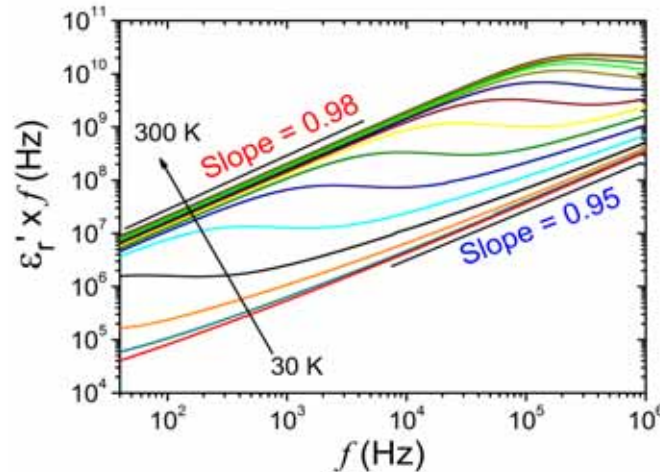


Figure 5-3 : Evolution de $(\epsilon'f)$ en fonction de la fréquence d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ (Ba/Ti=0,95), à différentes températures (30 - 300 K)

Pour des températures élevées et des basses fréquences, la variation est linéaire mais la courbe s'éloigne de cette linéarité lorsque la fréquence augmente, phénomène probablement dû à la présence d'une relaxation diélectrique. Par conséquent, la pente diminue et une autre zone linéaire est formée à haute fréquence. Lorsque la température diminue, le caractère « linéaire » des courbes disparaît progressivement. Enfin, à basse température et haute fréquence, une seconde zone linéaire est observée. Les valeurs de s (pentes des droites) obtenues à haute et basse température sont respectivement de 0,98 et 0,95.

Idéalement, dans le modèle standard des polarons, la valeur de s tend vers 1 lorsque la température diminue, augmentation provoquée par l'immobilisation à basse température des dipôles participant au hopping [12]. Notons que dans le cas de nos céramiques élaborées présentant des permittivités relatives colossales, le contraire est observé : la valeur de s diminue lorsque la température décroît. En effet, la valeur de s est plus faible à basse température (0,95) qu'à haute température (0,98), indiquant que dans nos matériaux les porteurs de charges participant à la polarisation sont moins localisés à basse température qu'à haute température.

De toutes ces observations, nous déduisons les points suivants :

A) Basse température (30 - 100 K)

La polarisation par hopping est inactive faute d'une énergie suffisante pour franchir la barrière énergétique de polarisation. Cependant, la polarisation interfaciale est toujours active, dans ces conditions, en tant que mécanisme de polarisation. Dans ce cas, elle est

associée aux électrons mobiles dans le cœur des grains et aux lacunes d'oxygène au voisinage des joints de grains. La faible valeur de s , signifiant une faible localisation des charges de polarisation, a donc pour origine le fait que les électrons participant à la polarisation interfaciale ont une très grande mobilité.

B) Haute température (100 - 300 K)

La polarisation par hopping est ici active et vient s'ajouter à la polarisation interfaciale. De part une valeur de s plus importante, les charges de polarisation sont plus localisées qu'à basse température car les électrons associés aux lacunes d'oxygène participant à la polarisation par hopping sont moins mobiles que les électrons participant à la polarisation interfaciale.

Le modèle UDR indique que la polarisation par hopping est le second mécanisme de polarisation, en plus de la polarisation interfaciale, responsable à haute température (100 - 300 K) des permittivités relatives colossales des céramiques élaborées (Figure 5-2). Afin de confirmer ces résultats, les variations en fréquence, de 40 Hz à 1 MHz, des propriétés électriques de la céramique ont été étudiées.

5.2.4. Variations en fréquence des propriétés électriques

La figure 5-4 montre les variations de la permittivité relative et des pertes diélectriques d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ ($Ba/Ti=0,95$) en fonction de la fréquence, à différentes températures (40 – 300 K).

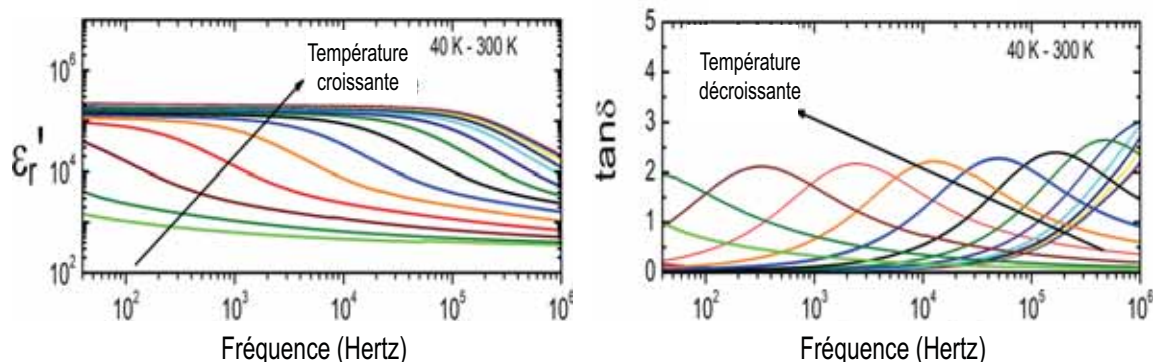


Figure 5-4 : Evolution en fonction de la fréquence de ϵ_r' et $\tan\delta$ d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ ($Ba/Ti=0,95$), à différentes températures (40 - 300 K)

A des températures élevées, les deux mécanismes de polarisation (hopping et interfaciale) peuvent affecter la permittivité colossale, la rendant quasi-constante jusqu'à 10^5 Hz environ. Lorsque la fréquence augmente, la permittivité relative diminue brutalement et un phénomène de relaxation diélectrique, mis en évidence par un maximum au niveau des pertes diélectriques, est observé. Ces observations sont en accord avec le modèle de Debye dans lequel il est décrit que le phénomène de relaxation diélectrique apparaît à plus basse fréquence au fur et à mesure que la température diminue (Figure 5-1).

Dans un souci de clarté, nous avons représenté la variation en fréquence de ϵ_r' et $\tan\delta$ d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ ($Ba/Ti=0,95$) à 4 températures : 300, 160, 100 et 30 K (Figure 5-5).

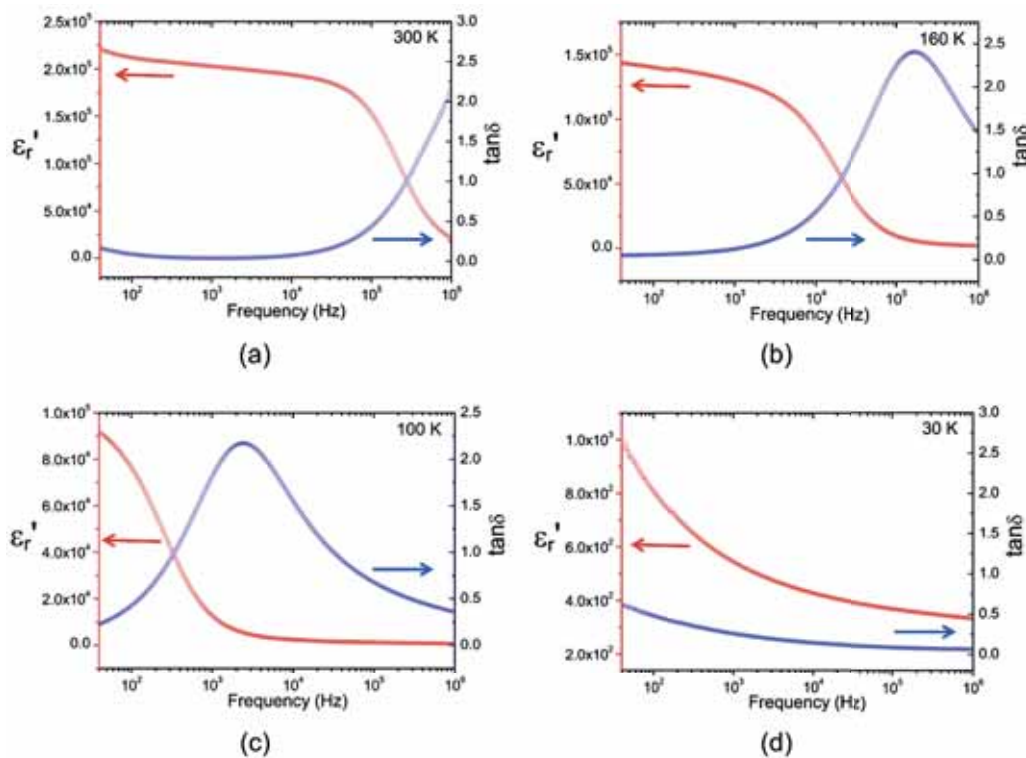


Figure 5-5 : Evolution en fonction de la fréquence de ϵ_r' et $\tan\delta$ d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ ($Ba/Ti=0,95$), à différentes températures : 300 (a), 160 (b), 100 (c) et 30 K (d)

A 300 K, la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence se décompose en 2 zones (Figure 5-5 (a)), mettant en évidence la présence de 2 phénomènes de relaxation diélectrique:

- 40 Hz – 10 kHz : la permittivité relative est quasi-constante.
- 10 kHz – 1 MHz : la permittivité relative diminue fortement.

A 30 K, la permittivité relative diminue de façon exponentielle lorsque la fréquence augmente. A basse fréquence, la plus haute valeur de permittivité relative est d'environ 1000. A une fréquence de 1 MHz, la permittivité relative atteint une valeur d'environ 400 (Figure 5-5 (d)). A basse température, un seul mécanisme de relaxation diélectrique est donc actif.

De façon générale, lorsque la température diminue, on observe une diminution progressive de la permittivité relative et l'absence de phénomène de relaxation diélectrique, mis en évidence par un maximum au niveau des pertes diélectriques (Figure 5-5 (b) et (c)).

Nous en concluons que la permittivité relative colossale à haute température (300 K) dépend des 2 mécanismes de polarisation, par hopping et interfaciale, alors qu'à basse température (30 K), seule la polarisation interfaciale est active. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en utilisant le modèle UDR.

Les mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale à haute température ont donc été identifiés : polarisation par hopping et interfaciale. Les énergies d'activation associées à ces deux mécanismes ont ensuite été déterminées.

5.2.5. Détermination des énergies d'activation associées aux différents mécanismes de polarisation

Le hopping est un phénomène de polarisation thermiquement activé et nous pourrions donc, dans un premier temps, déterminer son énergie d'activation. Par la suite, les énergies d'activation associées aux mécanismes de polarisation interfaciale et par hopping seront également quantifiées grâce au modèle de Debye. Enfin, les valeurs de l'énergie d'activation associée au mécanisme de polarisation par hopping déterminées par les 2 modèles seront comparées.

5.2.5.1. Modèle de polarisation par hopping thermiquement activé

Dans le modèle de polarisation par hopping thermiquement activé, la valeur maximale de ϵ'' (partie imaginaire) est reliée au nombre de polarons N participant au phénomène de hopping, selon l'équation suivante :

$$\epsilon''_{\max} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \quad (\text{éq. 5.9})$$

avec :

- N le nombre de polarons participant au hopping
- μ le moment dipolaire du hopping (C.m)

N suit une loi d'Arrhenius (équation 5.10) :

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{éq. 5.10})$$

avec :

- N_0 le facteur pré-exponentiel
- E_A l'énergie d'activation associée à la relaxation diélectrique des dipôles participant au hopping (eV) [13]

En substituant l'équation 5.10 dans l'équation 5.9, on obtient la relation suivante :

$$T\epsilon''_{\max} = \frac{N_0\mu^2}{3k_B} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (\text{éq. 5.11})$$

La figure 5-6 montre la variation de la partie imaginaire de la permittivité relative ϵ'' d'une céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95) à haute température (200 - 300 K) en fonction de la fréquence.

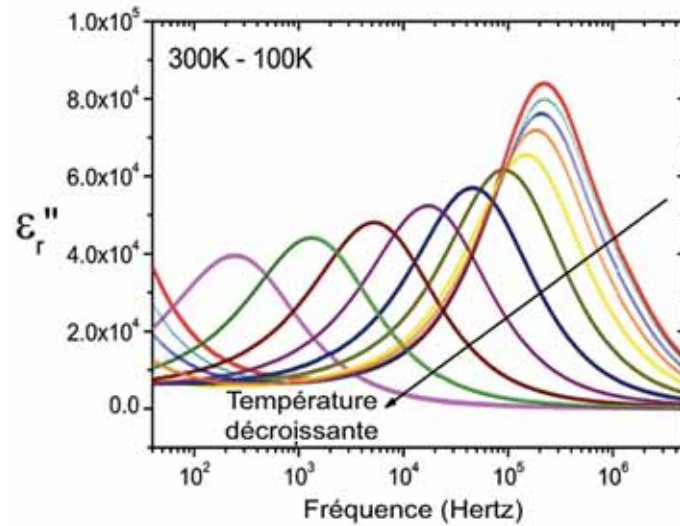


Figure 5-6 : Evolution en fréquence de la partie imaginaire de la permittivité relative d'une céramique $BaTiO_{3-\delta}$ (Ba/Ti=0,95) pour des températures élevées (100 - 300 K)

Les valeurs de $\epsilon_r''_{max}$ correspondantes à chaque température sont déterminées et rapportées sur la courbe : $\ln(\epsilon_r''_{max} T) = f(1/T)$ (Figure 5-7). L'énergie d'activation associée à la polarisation par hopping est de 0,037 eV.

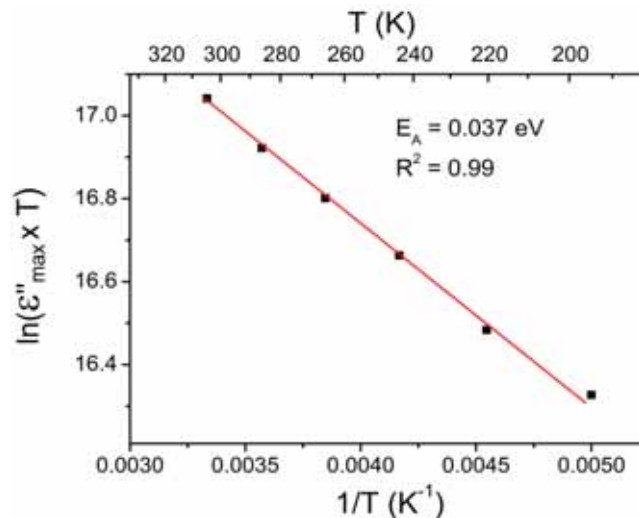


Figure 5-7 : Détermination de l'énergie d'activation associée au mécanisme de polarisation par hopping

5.2.5.2. Modèle de Debye

Grâce au modèle de Debye, les valeurs des énergies d'activation des différents mécanismes de polarisation, pour 2 gammes de température (Tableau 5-2), ont pu être déterminées (Figure 5-2) :

- à haute température (100 - 300 K) : $E_{AH} = 0,093$ eV
- à basse température (30 - 100 K) : $E_{AB} = 0,054$ eV

Les permittivités relatives colossales dépendent de 2 mécanismes de polarisation, hopping et interfaciale, mais à basse température (30 - 100 K), seule la polarisation interfaciale est active. Nous pouvons donc écrire les équations 5.12 et 5.13 suivantes :

$$E_{AH} = E_{AP} + E_{AI} \quad (\text{éq. 5.12})$$

$$E_{AB} = E_{AI} \quad (\text{éq. 5.13})$$

avec :

- E_{AH} l'énergie d'activation à haute température (100 - 300 K)
- E_{AB} l'énergie d'activation à basse température (30 - 100 K)
- E_{AP} l'énergie d'activation associée au mécanisme de polarisation par hopping
- E_{AI} l'énergie d'activation associée au mécanisme de polarisation interfaciale

On en déduit donc que les énergies d'activation associées au mécanisme de polarisation interfaciale et par hopping sont égales à 0,054 et 0,039 eV respectivement.

5.2.5.3. Conclusion

Le tableau 5-3 récapitule les énergies d'activation déterminées par les différents modèles.

Energie d'activation	Gamme de température	Modèle de Debye	Modèle de polarisation par hopping thermiquement activé
$E_{AH} = E_{AP} + E_{AI}$	100 - 300 K	0,093 eV	Non applicable
$E_{AB} = E_{AI}$	20 - 100 K	0,054 eV	Non applicable
E_{AP}	200 - 300 K	0,039 eV	0,037 eV

Tableau 5-3 : Energies d'activation déterminées selon les différents modèles

Les énergies d'activation associées au mécanisme de polarisation par hopping déterminées selon les deux différents modèles sont du même ordre de grandeur, confirmant

que ce mécanisme de polarisation contribue à la permittivité relative colossale observée dans ces matériaux.

5.2.6. Détermination de la contribution des différents mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale

Les contributions des mécanismes de polarisation par hopping et interfaciale (superposition des mécanismes IBLC, SBLC) et de polarisation d'électrode, responsables de la permittivité relative colossale à 300 K de la céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95) sont déterminées.

- *Contribution de la polarisation interfaciale*

En utilisant le modèle IBLC, une permittivité relative effective d'environ 134 000 a été déterminée, soit environ 20% de la permittivité relative colossale, qui est d'environ 640 000 (Tableau 5-1).

- *Contribution de la polarisation d'électrode*

Le mécanisme de polarisation d'électrode contribue à augmenter la permittivité relative d'environ 96 000, ce qui représente environ 15% de la permittivité relative colossale

- *Contribution de la polarisation par hopping*

La contribution de la polarisation par hopping est tout simplement obtenue par soustraction des polarisations interfaciale et d'électrode, soit environ 65% de la permittivité relative colossale (Tableau 5-1).

Le tableau 5-4 résume les contributions des différents mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale.

	Mécanisme de polarisation		
	interfaciale	d'électrode	par hopping
Contribution	~20%	~15%	~65%

Tableau 5-4 : Contribution des différents mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale de la céramique BaTiO_{3-δ} (Ba/Ti=0,95)

5.2.7. Modèle schématique

Les mécanismes responsables de la permittivité relative colossale observée dans les nanocéramiques frittées par SPS ont pu être précisés :

- un effet SBLC (Surface Barrier Layer Capacitance) provenant d'une couche de surface plus résistive que le cœur
- un effet IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance) induisant une polarisation interfaciale apparaissant aux joints de grains résistifs
- une polarisation d'électrode résultant de la formation d'une jonction Schottky à l'interface matériau/électrode
- une polarisation par hopping dans les grains semiconducteurs résultant d'un nombre important de porteurs de charge

La figure 5-8 illustre un modèle schématique qui retranscrit les différents mécanismes de polarisation responsables de la permittivité colossale obtenue dans les céramiques.

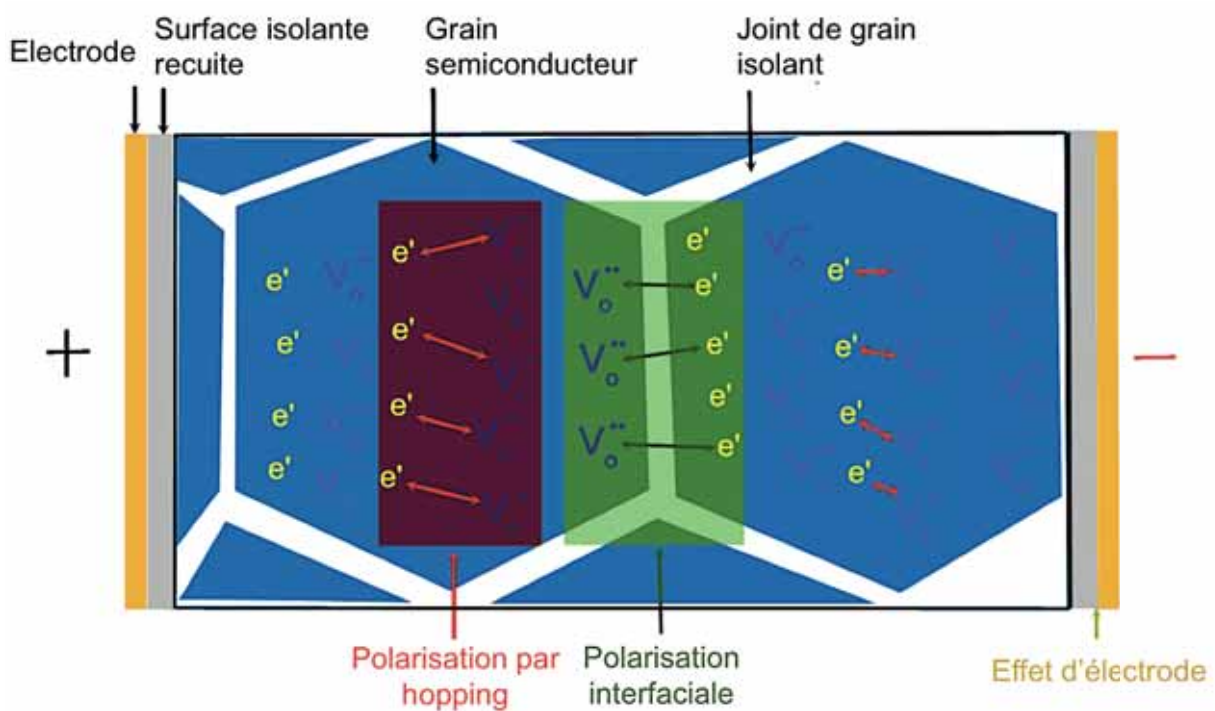


Figure 5-8 : Modèle schématique représentant les mécanismes de polarisation responsables de la permittivité relative colossale

5.3. Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, l'origine des permittivités relatives colossales des céramiques a été discutée.

Des mesures électriques en température, ($30 < T < 300 \text{ K}$), et sur une gamme de fréquence allant de 40 Hz à 1 MHz, ont été effectuées sur les céramiques BaTiO_{3-δ} de composition Ba/Ti=0,95. Elles ont permis de mettre en évidence la présence de phénomènes de relaxation diélectrique. Trois modèles diélectriques physiques : le modèle de Debye, le modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR) et le modèle de la polarisation par hopping thermiquement activé, ont permis de déterminer l'énergie d'activation des différents phénomènes. L'origine des permittivités relatives colossales observées dans nos nanocéramiques a ainsi pu être précisée. La polarisation interfaciale, constituée par la superposition des mécanismes IBLC et SBLC, aux joints de grains résistifs, et la polarisation d'électrode, ne représentent qu'une faible contribution. La principale contribution provient de la polarisation par hopping dans les grains semiconducteurs.

Références bibliographiques

- [1] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, High dielectric constant in
- [2] O. Bidault, P. Goux, M. Kchikech, M. Belkaoumi, M. Maglione, Space-charge relaxation in perovskites, *Phys. Rev. B* 49, 6878-93 (1994).
- [3] M. Maglione, Polarons, Free charge localisation and effective dielectric permittivity in oxides, In : V.S. Vikhnin, G.K. Liu, editors, Springer Series of Topics in Solid-State Sciences, New York (2010).
- [4] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West, $CaCu_3Ti_4O_{12}$: one-step internal barrier layer capacitor, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2153-55 (2002).
- [5] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate Ceramics, *J. Appl. Phys.* 58, 1619-25 (1985).
- [6] Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, N. El Horr, T. Lebey, P. Dufour, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, Structural characterization of dense reduced $BaTiO_3$ and $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_3$ nanoceramics showing colossal dielectric values, *J. Phys. Chem. Solids* 72, 17-23 (2011).
- [7] S.B. Prakash, K.B.R Varma, Influence of sintering conditions and doping on the dielectric relaxation originating from the surface layer effects in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics, *J. Phys. Chem. Solids* 68, 490-502 (2007).
- [8] T. Takeuchi, Y. Suyama, D.C. Sinclair, H. Kageyama, Spark-plasma-sintering of fine $BaTiO_3$ powder prepared by a sol-crystal method, *J. Mater. Sci.* 36, 2329-34 (2001).
- [9] W. Heywang, Semiconducting barium titanate, *J. Mater. Sci.* 6, 1214 (1971).
- [10] A.K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D - Appl. Phys.* 32, R57-R70 (1999).
- [11] Y.H. Li, L. Fang, L.J. Liu, Y.M. Huang, C.Z. Hu, Giant dielectric response and charge compensation of Li- and Co-doped NiO ceramics, *Mat. Sci. Eng. B* 177, 673-77 (2012).
- [12] A.S. Nowick, B.S. Lim, Electrical relaxations: simple versus complex ionic systems, *Phys. Rev. B* 63, 184115 (2001).
- [13] S. Komine, E. Iguchi, Relation of conduction changes and magnetic properties in $Nd_{1-x}Pb_xMnO_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$), *J. Phys. Cond. Matter.* 16, 1061-73 (2004).

Conclusion générale

L'objectif de ces travaux était d'élaborer le matériau diélectrique BaTiO₃ de condensateurs céramiques aux propriétés électriques optimisées. Ces condensateurs seront utilisés dans un convertisseur AC/DC en vue de leur intégration dans un avion plus électrique. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que l'obtention du matériau diélectrique présentant une permittivité relative colossale et de faibles pertes diélectriques passe par la maîtrise des différentes étapes d'élaboration.

- En premier lieu, des poudres de BaTiO₃, de taille de grains nanométriques et de structure cubique, ont été synthétisées par la méthode de coprécipitation suivie d'une étape de calcination. La maîtrise de la synthèse nous a permis de modifier, de manière précise, la stœchiométrie (rapport Ba/Ti) des poudres. En utilisant 2 sources de titane différentes, nous avons également montré qu'il est possible de contrôler la quantité de cations Ti³⁺ contenue dans les poudres.

- En second lieu, la mise en forme et le frittage de céramiques à partir des poudres synthétisées ont été optimisés. Grâce aux avantages conférés par la technique de frittage SPS, nous avons élaboré des céramiques densifiées à 98%, de différentes stœchiométries et de taille de grains nanométriques. Ces nanocéramiques contiennent une concentration importante de cations Ti³⁺.

- Les nanocéramiques BaTiO_{3-δ} élaborées par SPS ne présentent pas de comportement capacitif. L'étape suivante a consisté à effectuer un recuit sous atmosphère oxydante après frittage et à optimiser les différents paramètres de ce traitement thermique. C'est la première fois à notre connaissance qu'une telle étude est réalisée. Les paramètres de recuit validés au cours de ces travaux (850°C, 15 minutes, trempe) ont permis d'obtenir des condensateurs céramiques présentant des permittivités relatives colossales associées à de faibles pertes diélectriques, à savoir $\epsilon_r = 458\ 842$ et $\tan\delta = 5\%$, à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz, pour une céramique de composition Ba/Ti = 0,95. Nous avons mis en évidence que la teneur et la répartition des lacunes d'oxygène associées aux cations Ti³⁺ contenus dans les poudres initiales et dans les céramiques sont un facteur clé pour optimiser les propriétés électriques. Un mécanisme mettant en évidence le rôle primordial des lacunes d'oxygène et leur blocage aux joints de grains au cours du recuit a été proposé. Des études originales de diffusion d'oxygène, réalisées par le biais d'un échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ suivi d'une caractérisation par SIMS, ont permis de confirmer l'effet bloquant des joints de grains à la diffusion de l'oxygène. Les coefficients de diffusion de l'oxygène, ainsi que les coefficients d'échange de surface de l'oxygène, ont été déterminés, à différentes températures et sous différentes pressions partielles d'oxygène. Cette étude a également

mis en évidence la présence d'une couche en surface des céramiques, riche en lacunes d'oxygène, de composition différente du cœur.

- Enfin, l'origine des permittivités relatives colossales observées dans nos nanocéramiques a été étudiée. Des mesures électriques en température et l'utilisation de modèles diélectriques physiques ont permis d'identifier et de déterminer la contribution des mécanismes de polarisation responsables de ces valeurs de permittivités relatives colossales : polarisation par hopping, polarisation d'électrodes et polarisation interfaciale. Nous avons montré que la polarisation interfaciale est constituée par la superposition des mécanismes IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) et SBLC (Surface Barrier Layer Capacitor), mettant en évidence la présence d'un phénomène de surface dans nos échantillons.

A la suite de ces travaux, quelques verrous demeurent cependant à lever :

- Nous avons montré la faisabilité de condensateurs multicouches $\text{BaTiO}_3//\text{Ni}//\text{BaTiO}_3$ directement par frittage SPS. Les multicouches élaborées par empilement de poudres sont denses, présentent une bonne accroche et il n'y a pas d'interdiffusion entre les matériaux. Une voie d'amélioration consiste à diminuer l'épaisseur des couches, voie qui pour l'instant, n'a pas été optimisée.

- Nous avons démarré une étude originale portant sur la diffusion d'oxygène dans des céramiques de BaTiO_3 frittées par SPS. Les premiers résultats mettent en évidence la complexité du procédé. Un champ d'investigation a été ouvert. Le rôle des joints de grains est à préciser.

Annexes

Annexe 1

Test de vieillissement en température

Les condensateurs élaborés ici seront utilisés à bord des avions dans un convertisseur DC/AC. Leur rôle est de fournir l'énergie nécessaire pour les commutateurs. Le cahier des charges défini par les partenaires industriels du projet mentionne que les avions subissent en vol, une température minimale de -55°C et maximale de 100°C . Une étude de vieillissement en température, aux 2 températures mentionnées, des propriétés électriques des condensateurs élaborés a donc été menée.

Le vieillissement en température, à -55 et 100°C , de céramiques $\text{BaTiO}_{3,5}$ de composition $\text{Ba/Ti}=0,95$ a été effectué pendant 3 jours. Cette durée est bien supérieure aux temps réels de fonctionnement du condensateur dans ces conditions.

Le tableau A-1 représente les propriétés électriques de céramiques $\text{BaTiO}_{3,5}$ ($\text{Ba/Ti}=0,95$) recuites sous air à 850°C pendant 45 et 15 minutes suivi d'une trempe ayant subi un vieillissement à 100°C et -55°C respectivement sous air pendant 3 jours.

Céramique	Céramique A		Céramique B		
Composition (Ba/Ti)	0,95		0,95		
Conditions de recuit	45 min à 850°C + trempe		15 min à 850°C + trempe		
Température du vieillissement	100°C		-55°C		
Propriétés électriques	ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$	
Durée du vieillissement	→ 0 jours	130 315	0,05	470 946	0,05
	→ 3 jours	125 684	0,05	458 733	0,05

Tableau A-1 : Vieillissement à 100 et -55°C sous air de céramiques $\text{BaTiO}_{3,5}$ ($\text{Ba/Ti}=0,95$) recuites sous air à 850°C pendant 45 et 15 minutes respectivement suivi d'une trempe (température ambiante, 1 kHz)

Les propriétés électriques n'évoluent pas après un maintien de 3 jours de la céramique A à 100°C sous air. En effet, les pertes diélectriques ne sont pas modifiées et la faible variation de la permittivité relative ($\Delta\epsilon_r/\epsilon_r \sim -3,5\%$) est négligeable. Des résultats similaires sont obtenus pour la céramique B, pour un vieillissement à -55°C.

En conclusion, les propriétés électriques (permittivité relative et pertes diélectriques) de céramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ (Ba/Ti=0,95) ne sont pas modifiées après un maintien de plusieurs jours des échantillons à -55 et 100°C sous air. Le cahier des charges défini par les partenaires industriels du projet est respecté.

Annexe 2

Détermination des tensions de claquage

Les tensions de claquage des condensateurs ont été déterminées. La tension de claquage est une caractéristique physique d'un condensateur très importante car elle définit la tension maximale d'utilisation de ce dernier avant la formation d'un arc électrique et donc sa destruction.

Des mesures des tensions de claquage des condensateurs céramiques élaborés ont été effectuées au laboratoire ICMCB de Bordeaux, à l'aide d'une alimentation haute tension Stanford Research Systems (Model PS350), sous air et à température ambiante.

Les différentes mesures effectuées sont rapportées dans le tableau A-2.

Ba/Ti	Durée du recuit (min)	ϵ_r	$\tan\delta$	Tension de claquage (VDC)
0,95	15	302 824	0,05	40
	45	206 602	0,05	200
1	45	109 133	0,11	> 1100

Tableau A-2 : Tensions de claquage de céramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ de différents rapports Ba/Ti recuites pour différentes durées à 850°C sous air suivi d'une trempe (température ambiante, 1 kHz)

Les premiers résultats montrent que les céramiques $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ de rapport Ba/Ti égal à 0,95 présentent de faibles tensions de claquage mais ces tensions sont de plus en plus élevées lorsque le temps de recuit augmente. La céramique de composition Ba/Ti égal à 1 présente quant à elle une tension de claquage élevée, supérieure à 1100 VDC. L'échantillon, d'une épaisseur de 2,3 mm, présente donc une rigidité diélectrique supérieure à 4,8 kV.cm⁻¹.

Par manque de temps, les essais réalisés ici restent très préliminaires et des caractérisations supplémentaires sont nécessaires.

Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de BaTiO₃. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l'oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées

Résumé

Ces travaux ont pour objectif l'élaboration de condensateurs céramiques à base de titanate de baryum présentant des permittivités relatives colossales et de faibles pertes diélectriques.

Des poudres de BaTiO₃ de stœchiométrie (rapport Ba/Ti), taille de grains et structure contrôlées ont été synthétisées par coprécipitation suivi d'un traitement thermique de calcination. Deux sources de titane différentes ont été utilisées : TiCl₃ (Ti³⁺) et TiOCl₂ (Ti⁴⁺).

Des nanocéramiques BaTiO_{3-δ} densifiées à plus de 98% ont été élaborées par Spark Plasma Sintering (SPS). Pour la première fois, les paramètres de recuit après frittage SPS ont été étudiés et optimisés afin d'obtenir des matériaux présentant des propriétés électriques optimales. Le résultat le plus significatif, une permittivité relative colossale de 500 000 associée à des pertes diélectriques de 5% (300 K, 1 kHz), est obtenu pour une céramique BaTiO_{3-δ} comportant un excès de titane (Ba/Ti=0,95) après recuit de 15 minutes sous air à 850°C suivi d'une trempe. Une étude de la diffusion de l'oxygène dans ces nanocéramiques a été menée par le biais d'un échange isotopique ¹⁸O₂/¹⁶O₂ suivi d'une caractérisation par Spectroscopie des ions Secondaires (SIMS) et a mis en évidence un phénomène de surface et l'effet bloquant des joints de grain à la diffusion de l'oxygène.

Des caractérisations électriques en température et l'utilisation des modèles diélectriques physiques ont permis d'identifier les mécanismes de polarisation responsables des permittivités relatives colossales des nanocéramiques et de déterminer leurs contributions respectives : polarisation par hopping (65%), polarisation interfaciale (20%) et polarisation d'électrode (15%).

Mot clés : BaTiO₃, frittage SPS, permittivité relative, pertes diélectriques, joints de grain, réoxydation, diffusion O₂, mécanismes de polarisation

Preparation of BaTiO₃ nanoceramics by Spark Plasma Sintering. Study of the reoxidation process, oxygen diffusion and obtention of ceramic capacitors with optimized dielectric properties

Summary

The purpose of this work is to elaborate barium titanate ceramics capacitors showing colossal relative permittivities and low dielectric losses.

BaTiO₃ powders with controlled stoichiometry (Ba/Ti ratio), grain size and structure have been synthesized by a coprecipitation reaction followed by a thermal treatment. Two different titanium sources were used, i.e. TiCl₃ (Ti³⁺) and TiOCl₂ (Ti⁴⁺).

BaTiO_{3-δ} nanoceramics densified over 98% have been elaborated by Spark Plasma Sintering (SPS). For the first time, the annealing parameters after SPS sintering were studied and optimized in order to obtain materials with optimal electrical properties, i.e. the highest (relative permittivity / dielectric losses) ratio. The most significant result, a colossal relative permittivity of 500 000 associated with dielectric losses of 5% (300 K, 1 kHz), is reached for a BaTiO_{3-δ} ceramic containing a titanium excess (Ba/Ti=0.95) after a reoxidation time of 15 minutes in air followed by quenching. A study of the oxygen diffusion in these nanoceramics was conducted through an ¹⁸O₂/¹⁶O₂ isotopic exchange followed by a characterization by Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) and showed a surface phenomenon and the grain boundaries blocking effect against oxygen diffusion.

Electrical characterizations in temperature and the use of physical dielectric models enabled to identify the polarization mechanisms responsible for the colossal relative permittivities in the nanoceramics and to determine their respective contributions : hopping polarization (65%), interfacial polarization (20%) and electrode polarization (15%).

Keywords : BaTiO₃, SPS sintering, relative permittivity, dielectric losses, grain boundaries, reoxidation, O₂ diffusion, polarization mechanisms