



Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Guillaume Riquet

► To cite this version:

Guillaume Riquet. Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Matériaux. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMC257 . tel-02875990v1

HAL Id: tel-02875990

<https://theses.hal.science/tel-02875990v1>

Submitted on 20 Jun 2020 (v1), last revised 22 Jun 2020 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de
composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

**Présentée et soutenue par
Guillaume RIQUET**

**Thèse soutenue publiquement le 19/12/2019
devant le jury composé de**

Mme ISABELLE LAFFEZ	Professeur des universités, Université de Tours François Rabelais	Rapporteur du jury
M. FRANÇOIS VALDIVIESO	Professeur des universités, Institut Mines Telecom	Rapporteur du jury
Mme GRAZIELLA GOGGIO	Professeur des universités, Université Bordeaux 1 Sciences et Techno	Président du jury
Mme CHRISTELLE HARNOIS	Maître de conférences, ENSICAEN	Membre du jury

**Thèse dirigée par SYLVAIN MARINEL et YOHANN BREARD, Laboratoire de
cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

**Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de
composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$**

**Présentée et soutenue par
Guillaume RIQUET**

**Thèse soutenue publiquement le 19/12/2019
devant le jury composé de**

Mme ISABELLE LAFFEZ	Professeur des universités, Université de Tours François Rabelais	Rapporteur du jury
M. FRANÇOIS VALDIVIESO	Professeur des universités, Institut Mines Telecom	Rapporteur du jury
Mme GRAZIELLA GOGGIO	Professeur des universités, Université Bordeaux 1 Sciences et Techno	Président du jury
Mme CHRISTELLE HARNOIS	Maître de conférences, ENSICAEN	Membre du jury
M. SYLVAIN MARINEL	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. YOHANN BREARD	Maître de conférences HDR, Université Caen Normandie	Co-directeur de thèse

**Thèse dirigée par SYLVAIN MARINEL et YOHANN BREARD, Laboratoire de
cristallographie et sciences des matériaux (Caen)**



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Mmmmm... Étrange me direz-vous de commencer avec cette onomatopée ! Et pourtant aucun autre mot ou expression ne pourrait mieux transcrire ce mélange de bonheur et d'hésitation à l'idée d'écrire ces quelques derniers mots. Voilà que mon aventure caennaise prend fin et je tiens, ici, à exprimer toute ma reconnaissance à celles et à ceux qui auront fait de ces dernières années parmi les plus belles et les plus enrichissantes.

Avant toute chose, ma première pensée va à Étienne Savary, sans qui toute cette aventure n'aurait jamais eu lieu. Je me souviens encore de cette proposition de stage lors d'un cours de métallurgie à Valenciennes. Et je me souviens également ne rien avoir écouté pendant la dernière heure de cours à cause de ça ! Ce premier stage au CRISMAT en mai 2015 était comme une évidence pour moi. Merci de ta confiance et de m'avoir fait découvrir cet univers.

Ravi qu'ils aient accepté d'évaluer ces travaux de thèse, mes plus humbles remerciements vont aux membres du jury : Mme Isabelle Laffez et M. François Valdivieso pour avoir endossé le rôle de rapporteur de ce travail et Mme Graziella Goglio pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Yohann Bréard et Sylvain Marinel, mes co-directeur et directeur de thèse, trouveront ici l'expression de toute ma gratitude et de tout mon respect. Merci Yohann pour ta gentillesse, ta zénitude et pour m'avoir permis d'enseigner à l'Université. Sylvain, j'ai eu le bonheur de partager ton bureau pendant presque deux ans. Je tiens à te remercier tout particulièrement pour m'avoir guidé et tant appris tout au long de ces années. Merci pour ton enthousiasme, ta présence, ton dynamisme, ta rigueur et ton humour. Ça a été un réel plaisir de travailler à tes côtés ! (Et de démarrer chaque réunion par la minute vélo avec Yohann... Remets une dent comme qui dirait !)

Pendant toutes ces années au laboratoire CRISMAT, j'ai eu l'opportunité de rencontrer, d'échanger et de travailler avec de nombreuses personnes. Mes plus vifs remerciements sont adressés à Bernadette Domengès pour m'avoir amplement aidé à mener à bien l'étude en microscopie électronique en transmission. Je tiens aussi à remercier chaleureusement Laurence Hervé sans qui l'étude sur monocristaux (ou P. M. pour les intimes) n'aurait jamais vu le jour. Un grand merci également à Stéphanie Gascoin, Mayerling Martinez, Alain Pautrat et Fabien Veillon pour l'aide apportée lors des différentes analyses et caractérisations, ainsi qu'à Véronique Baclet, Marion Jore, Sandrine Sochard, Marie Savary et Elisabeth Van't Hof pour celle apportée lors des démarches administratives. Merci à vous tous, présents au laboratoire, pour toutes les discussions, anecdotes et conseils prodigués !

Occupant une place importante depuis le début de cette thèse, Christelle Harnois. Christelle, je tiens à t'adresser une mention spéciale et à te remercier pour ta présence, ta rigueur, ton écoute, tes conseils et ta bienveillance. Je garde en mémoire tous les bons moments et nos crises de fou rire incontrôlables, notamment celles dues aux "craquages" de fin de semaine, à ma montée sur le bateau, lors de la dégustation de boissons désaltérantes (surtout celles à base de citron et de menthe fraîche de ton jardin !) ou tout simplement quand c'est joli et que je suis content !

Positionné pendant toutes ces années au premier étage du CNRT, j'ai une pensée toute particulière pour l'ensemble de l'équipe « céramique ». Merci à Jérôme Lecourt pour son aide précieuse en salle de manip, sa bonne humeur et ses jeux de mots (hommage à Linda de Suza et Rika Zarai). Merci aux chti' Bilot, Christelle et Anthony, pour l'aide et les bons moments passés en salle micro-ondes. Mention spéciale à Christelle pour les séances MEB/EBSD et certains clichés magnifiques (car oui CCTO est un garçon !). Merci à Christophe Cibert pour toutes nos discussions souvent humoristiques (Poc Poc Podac !) et pour avoir été un partenaire de coup de gueule en or tout au long de ces années. J'espère que les murs n'ont pas d'oreilles ! Autres figures emblématiques du bureau 122, Rodolphe Macaigne qui m'a appris la base des micro-ondes et Charles Manière pour son approche « flash » et avec qui j'ai pu me livrer à un véritable concours d'envolée lyrique au cours de ces derniers jours de rédaction ; merci à vous. Merci également à Éric Lecourt et Gratien Cherrier pour avoir subi tous mes tickets et m'avoir à chaque fois rapidement aidé à résoudre mes problèmes informatiques. J'en profite pour bénir Symantec qui m'aura permis de vivre un moment d'anthologie ! Merci à Emmanuel Guilmeau pour les invitations et la découverte de vins d'exception. Merci également à Sandrine Froissard, Jacques Noudem et Solange Boa pour leur attention et leur bienveillance. Grâce à vous tous, le CNRT n'est pas seulement un lieu de travail et de recherche mais aussi un havre de paix et de convivialité !

Pendant ces années, j'ai pu nouer des liens d'amitié avec certains doctorants déjà partis vers de nouvelles aventures. J'ai bien évidemment une pensée toute particulière pour Elen Duverger, sa folie, sa bonne humeur et tous nos délires et nos crises de rire. Que la force jaune devant marron derrière nous accompagne encore longtemps ma "Nathalie" ! Grand trublion qui a fait les beaux jours du CNRT, ami et confident très souvent surprenant et toujours attachant, je pense bien évidemment à Jean-Baptiste Labégorre. J'espère te l'offrir bientôt ton bar de l'Europe ;). Une pensée également pour Lucia Garcia de La Cruz, fraîchement docteur et partie à l'aventure en Suède. Que de bons moments et de chemins parcourus depuis notre M2 ! Et quels souvenirs incroyables que d'avoir pu assister à ton mariage en Galice ! J'associe également Pauline Martin et Florent Picot pour l'excellent voyage en Espagne juste avant le mariage, tous les bons moments passés ensemble et cette fameuse question : Mais elle est où la voiture bleue ?

Il reste bien évidemment les amis avec qui je passe la majeure partie de mon temps (au et hors labo) et qui trouveront ici l'expression de toute mon affection ! Laura Paradis-Fortin, soutien et complice ô combien essentielle avec qui j'ai vécu cette "épreuve" qu'est la rédaction, Antoine Hoëz, véritable allié de ces derniers mois de thèse avec qui chaque discussion, repas et verre de vin finit en débat passionné, crise de rire, délire en tout genre ou découverte d'une passion commune, Marie Dallochio, ma miss 'zib-zib' ou l'histoire extraordinaire d'un esprit consciencieusement embrumé, Christophe Couder, hautement connu pour sa faculté à mettre les pieds dans le plat ;), Justine Jean, véritable incarnation de la gentillesse, Gabin Guelou, compère au grand cœur et à la main de fer dans un gant de fer, Sophie Dufour, grande confidente dont l'éclat de rire m'emporte à chaque fois, Tristan Garnault qui aura subi, lors de notre déplacement à Turin, le vieux grand-père que je deviendrai probablement, Maxime Debost pour nos instants café, Félicien Beaubras pour toutes nos discussions et les jeux de mots particulièrement pertinents, Audric Neveu mon sauveur d'Origin, Hugo Bouteiller dont je suis sûr les jours à venir mèneront à des parties épiques sur Lol, sans oublier Maëva et Pierrick et nos traditionnels apéros.

Nul doute n'est permis, mes derniers mots sont adressés à mes parents, soutien indéfectible depuis toujours. Voilà plus de quatre ans que j'ai décidé de voler de mes propres ailes et je sais à quel point mon départ n'a pas toujours été facile à vivre. Que ce travail soit le reflet de toute la gratitude et de l'amour que j'ai pour vous deux.

Simplement, je tiens une nouvelle fois à tous vous remercier pour avoir fait de cette thèse un moment qui restera unique et inoubliable ! Et au fait, Christelle, Christophe, je crois que l'on peut dire que le défi est réussi ! ☺

A ma grand-mère, Paulette,
A mon grand-père, Roland,
A toi, Victoria,
A toi Exodia.

INTRODUCTION GENERALE	21
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	25
I. GRANDEURS PHYSIQUES DANS LES MILIEUX DIELECTRIQUES	25
I.1. LA PERMITTIVITE	25
I.2. FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE	26
I.3. LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	28
I.3.1. Représentation graphique de l'impédance complexe	28
I.3.2. Les modèles de relaxation de type Debye	30
II. LES MATERIAUX DIELECTRIQUES DES CONDENSATEURS.....	32
II.1. PRESENTATION DES CONDENSATEURS.....	32
II.2. DES MATERIAUX DIELECTRIQUES A FORTE PERMITTIVITE.....	34
II.2.1. Le titanate de baryum BaTiO_3	34
II.2.2. Le titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	37
III. LES MECANISMES LIES A LA FORTE REPONSE DIELECTRIQUE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	39
III.1. LES MECANISMES INTRINSEQUES.....	39
III.1.1. Ferroélectricité et relaxeur frustré.....	39
III.1.2. Hétérogénéité cationique	39
III.2. LES MECANISMES EXTRINSEQUES	40
III.2.1. Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC).....	40
III.2.2. Double Barrier Layer Capacitance (DBLC)	42
III.2.3. Surface Barrier Layer Capacitance (SBLC)	42
IV. CONCLUSION ET ORIENTATION DE L'ETUDE	43
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	44
CHAPITRE II. SYNTHÈSE MICRO-ONDES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	55
I. LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES	56
I.1. THEORIE ET SPECIFICITES	56
I.1.1. Le rayonnement micro-ondes	56
I.1.2. Interaction micro-ondes/matière.....	57
I.2. L'EQUIPEMENT MICRO-ONDES.....	61
I.2.1. Le dispositif micro-ondes monomode 2.45 GHz	62
I.2.2. Four micro-ondes monomode 915 MHz automatisé	64
I.2.3. Calibration et mesure de la température.....	66
I.3. RESUME	70
II. SYNTHÈSE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ EN VOIE SOLIDE	71
II.1. SYNTHÈSE PAR CHAUFFAGE CONVENTIONNEL	71
II.2. PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES DIRECT	74
II.3. PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES HYBRIDE	77
II.4. RESUME	80
III. ÉTUDE PRELIMINAIRE DU FRITTAGE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES.....	82
IV. CONCLUSION	86

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
---	-----------

CHAPITRE III. FRITTAGE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: VERS UN CONTROLE DES MICROSTRUCTURES	93
--	-----------

I. DESCRIPTION MICROSCOPIQUE DU FRITTAGE.....	94
I.1. ORIGINE DU FRITTAGE.....	94
I.1.1. Aspect macroscopique	94
I.1.2. Aspect microscopique	97
I.2. LE FRITTAGE EN PHASE SOLIDE	98
I.2.1. Mécanismes de diffusion	98
I.2.2. Les stades du frittage	99
I.3. LE GROSSISSEMENT GRANULAIRE	101
I.3.1. Croissance granulaire au sein d'un matériau dense	101
I.3.2. Grossissement au sein d'un matériau poreux.....	102
I.4. RESUME	104
II. ÉTUDE APPROFONDIE DU FRITTAGE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	106
II.1. ÉTUDE DU FRITTAGE : LOI DE RETRAIT, MECANISMES DE DENSIFICATION ET GROSSISSEMENT GRANULAIRE	106
II.1.1. Suivi du frittage par dilatométrie	106
II.1.2. Mécanismes de densification prédominants	108
II.1.3. Carte de frittage	111
II.2. COURBE MAITRESSE DE FRITTAGE.....	114
II.2.1. Théorie et prérequis.....	114
II.2.2. La « MSC » de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	115
II.3. RESUME	118
III. VERS UN CONTROLE DE LA MICROSTRUCTURE.....	119
III.1. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE FRITTAGE	119
III.2. FRITTAGE SOUS CONTRAINTE.....	122
III.2.1. Frittage forgeage	122
III.2.2. Le "Spark Plasma Sintering"	124
IV. CONCLUSION	127

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	128
---	------------

CHAPITRE IV. CARACTERISATIONS MICRO ET NANO-STRUCTURALES DES JOINTS DE GRAINS	133
---	------------

I. ÉTUDE PRELIMINAIRE DES JOINTS DE GRAINS	134
II. ÉTUDE DU SYSTEME Ca-Cu-Ti-O	137
II.1. LE SYSTEME BINAIRE $\text{CaO} - \text{TiO}_2$	137
II.2. LE SYSTEME BINAIRE $\text{CuO} - \text{CaO}$	137
II.3. LE SYSTEME Cu-Ti-O	138
III. CARACTERISATION HAUTE RESOLUTION FIB-TEM DES JOINTS DE GRAINS	141
III.1. PREPARATION DE LA LAME MINCE	141
III.2. ÉTUDE NANOSTRUCTURALE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	142
III.2.1. Conditions expérimentales.....	142
III.2.2. Cas d'un joint de grains simple.....	143
III.2.3. Étude des joints de grains avec inclusion.....	145
IV. CONCLUSION	152

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153
CHAPITRE V. CORRELATION STRUCTURE, MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES DIELECTRIQUES...159	
I. ÉTUDE DES CERAMIQUES POLYCRISTALLINES.....	160
I.1. MICROSTRUCTURES ET MODELE ELECTRIQUE	160
I.2. ÉTUDE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE	160
I.3. INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES	164
I.4. RESUME	167
II. ÉTUDE SUR MONOCRISTAL.....	168
II.1. CRISTALLOGENESE PAR FUSION DE ZONE	168
II.2. CARACTERISATIONS STRUCTURALES	170
II.3. ÉTUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES SUR MONOCRISTAL.....	171
III. CONCLUSION	174
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	175
CONCLUSION GENERALE.....	181
ANNEXES.....	186

Table des illustrations

FIGURE I-1 - PRESENTATION DES DIFFERENTS MECANISMES DE RELAXATIONS ET DE RESONANCES RESPONSABLES DES VARIATIONS DE ϵ' ET ϵ'' EN FONCTION DE LA FREQUENCE.	27
FIGURE I-2 - REPRESENTATION DE NYQUIST D'UN CIRCUIT RC PARALLELE.	29
FIGURE I-3 - REPRESENTATION DANS LES PLANS DE NYQUIST (A) ET EN FREQUENCE (B ET C) DE L'IMPEDANCE COMPLEXE. LA FIGURE (D) REPRESENT LE SCHEMA EQUIVALENT DU CIRCUIT CONSIDERE.	30
FIGURE I-4 - REPRESENTATION DANS LE PLAN DE NYQUIST DE LA REPOSE D'UN DIELECTRIQUE SELON LE MODELE DE COLE-COLE.	32
FIGURE I-5 - SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CONDENSATEUR CERAMIQUE PLAN	34
FIGURE I-6 - (A) MAILLE ELEMENTAIRE CUBIQUE DE BaTiO_3 AVEC L'ION BARYUM POUR ORIGINE. (B) ORIGINE SUR L'ION TITANE ; CETTE REPRESENTATION PERMET UNE VISUALISATION DES LIAISONS ENTRE LES OCTAEDRES TiO_6	35
FIGURE I-7 - TRANSITION DE PHASE SUCCESSIVES DU COMPOSE BaTiO_3 ET VARIATION DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE DE BaTiO_3 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE [34-36].	36
FIGURE I-8 - STRUCTURE CRISTALLINE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($a = 7.39 \text{ \AA}$ / GROUPE D'ESPACE $\text{Im}\bar{3} - \text{N}^\circ 204$) POSITION DE WYCKOFF : Ca (0 ; 0 ; 0) Cu (0 ; 0.5 ; 0.5) Ti (0.25 ; 0.25 ; 0.25) O (0.3038 ; 0.1786 ; 0).....	37
FIGURE I-9 - EVOLUTION DE LA PERMITTIVITE ϵ' (A) ET DU FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES $\tan \delta$ (B) DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MASSIF EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET A DIFFERENTES FREQUENCES [62].	38
FIGURE I-10 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE CERAMIQUE DANS LE MODELE IBL.	40
FIGURE I-11 - MODELE MICROSTRUCTURAL D'UNE CERAMIQUE POLYCRISTALLINE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PRESENTANT DES DOMAINES INTRAGRANULAIRES COMME DECRIT PAR FANG ET AL. [83].	42
FIGURE II-1 - LE SPECTRE ELECTROMAGNETIQUE.	56
FIGURE II-2 - REPRESENTATION DES DIFFERENTES INTERACTIONS MICRO-ONDES/MATIERE	59
FIGURE II-3 - LES TECHNIQUES DE CHAUFFAGE MICRO-ONDES.	61
FIGURE II-4 - PHOTOGRAPHIE DU BANC MICRO-ONDES MONOMODE A 2.45GHZ - LABORATOIRE CRISMAT	62
FIGURE II-5 - SCHEMA DE PRINCIPE D'UN MAGNETRON.	62
FIGURE II-6 - PHOTOGRAPHIE DU MICRO-ONDES MONOMODE A 915 MHZ AUTOMATISE. LABORATOIRE CRISMAT	64
FIGURE II-7- EXEMPLE D'UN SUIVI DE CYCLE THERMIQUE EN FOUR MICRO-ONDES MONOMODE A 915 MHZ AUTOMATISE ET EVOLUTION DES PUISSANCES MICRO-ONDES INCIDENTES ET REFLECHIES AU COURS DU FRITAGE DE MgO-ZrO_2 [29].	65
FIGURE II-8- PHOTOGRAPHIE DU DISPOSITIF MICRO-ONDES 2.45 GHZ ET SCHEMA DU MONTAGE UTILISE POUR LE CHAUFFAGE DIRECT DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ET MESURE DE TEMPERATURE IN-SITU PAR PYROMETRIE INFRAROUGE.	68
FIGURE II-9 - (A) DISTRIBUTION DE LA TEMPERATURE AU COURS DE LA SYNTHESE A 900°C DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ AU SEIN DE LA CAVITE MICRO-ONDES 915 MHZ / (B) PHOTOGRAPHIE DU MICRO-ONDES 915 MHZ ET SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE POUR LE CHAUFFAGE HYBRIDE.	69
FIGURE II-10 - ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN TEMPERATURE DU MELANGE DE PRECURSEUR. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA SYNTHESE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	72
FIGURE II-11 - CYCLE THERMIQUE UTILISE POUR LA SYNTHESE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PAR CHAUFFAGE CONVENTIONNEL ET INFLUENCE DU NOMBRE DE CALCINATION SUR LA COMPOSITION DE LA POUDRE.	72
FIGURE II-12- DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ SYNTHETISE PAR CHAUFFAGE CONVENTIONNEL. MESURES EFFECTUEES SUR POUDRE A TEMPERATURE AMBIANTE.	73
FIGURE II-13 - MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ OBTENU PAR SYNTHESE CONVENTIONNELLE.	74
FIGURE II-14 - CYCLE THERMIQUE ENREGISTRE LORS DE LA SYNTHESE MICRO-ONDES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PAR CHAUFFAGE DIRECT ET PHOTOGRAPHIE DES PASTILLES AVANT (A GAUCHE) ET APRES SYNTHESE (A DROITE).	75
FIGURE II-15 - DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ SYNTHETISE PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES DIRECT. MESURES EFFECTUEES SUR POUDRE A TEMPERATURE AMBIANTE.	75
FIGURE II-16 - MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ OBTENU PAR SYNTHESE MICRO-ONDES DIRECTE. (A) EN SURFACE DE LA PASTILLE (B) AU CŒUR DE LA PASTILLE.	76

Table des illustrations

FIGURE II-17 – CARTOGRAPHIE THERMIQUE D'UNE PASTILLE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ AU COURS D'UN EMBALLEMENT THERMIQUE PENDANT LA SYNTHÈSE. (A) MICROGRAPHIE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ AU NIVEAU DU POINT CHAUD. (B) MICROGRAPHIE EN PÉRIPHÉRIE ET MAPPING EDS MONTRANT DES GRAINS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ FRITTES EN HAUT ET DES GRAINS ACICULAIRES RICHES EN TITANE À L'APPROCHE DU POINT CHAUD EN BAS.....	77
FIGURE II-18- CYCLE THERMIQUE ENREGISTRÉ LORS DE LA SYNTHÈSE MICRO-ONDES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ PAR CHAUFFAGE DIRECT ET PHOTOGRAPHIE DES PASTILLES AVANT (A GAUCHE) ET APRÈS SYNTHÈSE (A DROITE) .	78
FIGURE II-19 - DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ SYNTHÉTISÉ PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES HYBRIDE. MESURES EFFECTUÉES SUR POUDRE À TEMPÉRATURE AMBIANTE.....	79
FIGURE II-20 - MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ OBTENU PAR SYNTHÈSE MICRO-ONDES HYBRIDE. (A) EN SURFACE DE LA PASTILLE (B) AU CŒUR DE LA PASTILLE.....	79
FIGURE II-21 – (A) CYCLE THERMIQUE UTILISÉ POUR LE FRITTAGE MICRO-ONDES DES DEUX POUDRES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. (B) DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRÈS FRITTAGE.....	82
FIGURE II-22 - MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRÈS FRITTAGE MICRO-ONDES HYBRIDE À 1050 °C ,15 MIN DE : (A) LA POUDRE OBTENUE PAR SYNTHÈSE MICRO-ONDES HYBRIDE (B) LA POUDRE OBTENUE PAR SYNTHÈSE CONVENTIONNELLE.	83
FIGURE II-23- ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DIELECTRIQUES DE DEUX ÉCHANTILLONS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ FRITTÉS PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES HYBRIDE ET OBTENUS À PARTIR DE MÉTHODES DE SYNTHÈSES DIFFÉRENTES (CONVENTIONNELLE OU MICRO-ONDES).....	85
FIGURE III-1 – ÉNERGIE SUPERFICIELLE D'UN MATÉRIAU EN FONCTION DE SON ÉTAT DE DISPERSION.....	95
FIGURE III-2 - SCHEMA DES DIFFÉRENTES ÉVOLUTIONS MORPHOLOGIQUES D'UN SYSTÈME DISPERSÉ.	96
FIGURE III-3 – SCHEMA DES GRADIENTS DE CONTRAINTES À L'ORIGINE DU DÉPLACEMENT DE MATIÈRE.....	98
FIGURE III-4 - SCHEMA DES DIFFÉRENTS CHEMINS DE DIFFUSION AU COURS DU FRITTAGE EN PHASE SOLIDE.	99
FIGURE III-5 - ÉVOLUTION DE LA DENSITÉ RELATIVE ET DE LA MICROSTRUCTURE AU COURS DES TROIS ÉTAPES DU FRITTAGE.....	99
FIGURE III-6 – (A) REPRÉSENTATION D'UN EMPILEMENT DE GRAINS (B) FORMATION DU PONT ENTRE LES GRAINS LORS DU STADE INITIAL.	100
FIGURE III-7 - REPRÉSENTATION D'UN EMPILEMENT DE GRAINS CUBOCTAÉDRIQUES AU COURS DU STADE INTERMÉDIAIRE DE FRITTAGE ET MICROGRAPHIE SUR FRACTURE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ MONTRANT LA MORPHOLOGIE DES GRAINS AU COURS DE CETTE ÉTAPE.	101
FIGURE III-8 - GROSSISSEMENT DES GRAINS EN FIN DE FRITTAGE PAR DÉPLACEMENT DES JOINTS DE GRAINS COURBES[3]. LES PETITS GRAINS (SCHEMATIQUEMENT MOINS DE 6 CÔTES) VONT DISPARAITRE AU PROFIT DES GROS.	102
FIGURE III-9 - GROSSISSEMENT GRANULAIRE ET COALESCENCE DES PORES AU NIVEAU DES POINTS TRIPLES [2]....	103
FIGURE III-10 - MÉCANISMES DE TRANSPORT DE MATIÈRE POSSIBLES POUR UN PORE SE DÉPLAÇANT AVEC UN JOINT DE GRAINS.	103
FIGURE III-11 - EXEMPLE TYPIQUE DE L'ÉVOLUTION DU RETRAIT (NOIR) ET DE LA DENSITÉ (BLEU POINTILLÉ) DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ AU COURS DU FRITTAGE CONVENTIONNEL.	108
FIGURE III-12 - ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE DENSIFICATION ET PRÉPONDERANCE DU MÉCANISME DE DIFFUSION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE [19].....	109
FIGURE III-13 – (A) ÉVOLUTION DU RETRAIT EN FONCTION DU TEMPS DE PALIER AU COURS DU FRITTAGE ISOTHERME À 1000°C. (B) APPLICATION DES LOIS DE RETRAIT AU COURS DES DIFFÉRENTS STADES DU FRITTAGE.....	110
FIGURE III-14 - CARTE DE FRITTAGE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	112
FIGURE III-15 - MICROGRAPHIES D'ÉCHANTILLONS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ À DIFFÉRENTES DENSITÉS MONTRANT L'ÉVOLUTION MICROSTRUCTURALE DU MATÉRIAU AU COURS DU FRITTAGE CONVENTIONNEL.	113
FIGURE III-16 - (A) ESTIMATION DE L'ÉNERGIE D'ACTIVATION APPARENTE DE FRITTAGE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	116
FIGURE III-17- MICROGRAPHIES D'UN MÊME ÉCHANTILLON CRU (D=60%) ET APRÈS FRITTAGE (D=80%). MODÈLE DES SPHÈRES SECANTES POUR LA FORMATION DES PONTS ET LA DIFFUSION AUX JOINTS DE GRAINS.	117
FIGURE III-18 - REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DU FRITTAGE CONVENTIONNEL DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	118

Table des illustrations

FIGURE III-19- EVOLUTION DU RETRAIT DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ AU COURS DU FRITTAGE A 1100°C SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES. A TITRE DE REMARQUE, LE SUIVI DU RETRAIT SOUS AZOTE DOIT ETRE ARRETE A PLUS BASSE TEMPERATURE EN RAISON DE LA DECOMPOSITION DE LA PHASE QUI DEGRADE L'EQUIPEMENT.	120
FIGURE III-20 - MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES FRITTAGE A 1100°C , 2H SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES : SOUS AZOTE (A GAUCHE) ET SOUS AIR (A DROITE).....	120
FIGURE III-21- MICROGRAPHIES DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ FRITTE SOUS FLUX D'OXYGENE SELON DIFFERENTES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	121
FIGURE III-22-PHOTOGRAPHIE DU "HOT PRESS" ET SCHEMA DU DISPOSITIF UTILISE - LABORATOIRE CRISMAT .	123
FIGURE III-23 - CYCLE DE TEMPERATURE ET DE FORCE APPLIQUEE AU COURS DU FRITTAGE, PHOTOGRAPHIE DE L'ECHANTILLON DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES FRITTAGE ET MICROGRAPHIE SUR FRACTURE AU CENTRE DE LA PASTILLE.....	123
FIGURE III-24 - CYCLE THERMIQUE ET SUIVI DU DEPLACEMENT DU PISTON AU COURS DU FRITTAGE SPS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	125
FIGURE III-25 - DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X ET MICROGRAPHIE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES FRITTAGE SPS.....	125
FIGURE III-26 - CARTOGRAPHIES EBSD DE DIFFERENTS ECHANTILLONS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ FRITTES PAR SPS :	126
FIGURE IV-1 - MICROGRAPHIE D'UN ECHANTILLON DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ FRITTE EN FOUR CONVENTIONNEL A 1100°C PENDANT 2 HEURES OBTENUE PAR DETECTION DES ELECTRONS RETRODIFFUSES. UNE ANALYSE EDS SUR L'ENSEMBLE DE LA ZONE ROUGE EST PRESENTTEE CI-APRES.	135
FIGURE IV-2 - CARTOGRAPHIE EDS D'UNE INTERFACE GRAINS / JOINTS DE GRAINS DANS $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	135
FIGURE IV-3 - DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES FRITTAGE CONVENTIONNEL A 1100°C PENDANT 2 HEURES. A TITRE D'INDICATION, L'INSERT PRESENTE LE DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES FRITTAGE A 1200°C PENDANT 2 HEURES. ANALYSES EFFECTUEES SUR MASSIF A TEMPERATURE AMBIANTE.....	136
FIGURE IV-4 - DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME CaO-TiO_2 SOUS AIR [12].....	137
FIGURE IV-5 - DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME $\text{CaO} - \text{CuO}$, SOUS AIR [15].	138
FIGURE IV-6 - DIAGRAMME DE PHASE CuO-TiO_2 (A) SUR LA GAMME COMPLETE DE COMPOSITION (B) SECTION AGRANDIE DE LA GAMME RICHE EN CUIVRE [17]. LES LIGNES EN POINTILLEES REPRESENTENT LA TRANSITION POSSIBLE $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ DANS L'AIR.....	139
FIGURE IV-7- SECTION ISOTHERMALE DU DIAGRAMME TERNAIRE Cu-Ti-O A 1000°C SOUS AIR [18, 19, 20].....	139
FIGURE IV-8 – STABILITE DE LA PHASE Cu_3TiO_4 EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE EN OXYGENE ET DE LA TEMPERATURE [19,20,22].....	140
FIGURE IV-9 –SCHEMA DE PRINCIPE DU DUAL BEAM. LE SYSTEME UTILISE POUR LA PREPARATION DES LAMES MINCES (FEI-HELIOS 660) EST EQUIPE D'UNE COLONNE DE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE A EMISSION DE CHAMP (ELSTAR) ET D'UNE COLONNE A FAISCEAU D'IONS GALLIUM (TOMAHAWK).....	141
FIGURE IV-10 - (A) IMAGE DUAL BEAM/MEB DE LA ZONE D'INTERET SELECTIONNEE POUR LA FUTURE LAME TEM (ZONE STRIEE) EN VUE DE DESSUS. (B) IMAGE DUAL BEAM/MEB EN VUE INCLINEE DE LA LAME AU COURS DE LA DECOUPE DU MATERIAU, AVANT LES OPERATIONS D'EXTRACTION ET D'AMINCISSEMENT.	142
FIGURE IV-11 – (A) IMAGE DUAL BEAM/MEB EN VUE DE DESSUS DE LA ZONE D'INTERET SELECTIONNEE POUR LA PREPARATION DE LA LAME MINCE (ZONE STRILLEE), LE JOINT DE GRAINS EST FLECHE. (B) MICROGRAPHIE TEM A MOYEN GROSSISSEMENT DE LA LAME MINCE CORRESPONDANTE. LE JOINT DE GRAINS CORRESPOND A L'INTERFACE SOMBRE ENTRE LES DEUX GRAINS. LA BARRE PROTECTRICE DE PLATINE (PT-DB) PRESENTE UN CONTRASTE AMORPHE. LES CERCLES INDIQUENT LES POSITIONS DU DIAPHRAGME DE SELECTION D'AIRE UTILISEES CI-APRES EN SAED.	143
FIGURE IV-12- CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE PAR SELECTION D'AIRE, GB SYMBOLISE L'ORIENTATION DANS LE PLAN DU JOINT DE GRAINS (A) CLICHE OBTENU SUR LE GRAIN 1, LUI SEUL EST SELECTIONNE ET ORIENTE, PLAN RECIPROQUE $\{001\}_1$.(B) CLICHE OBTENU SUR LE JOINT DE GRAINS, LES DEUX GRAINS ONT ETE SELECTIONNES APRES ORIENTATION DU GRAIN 2, PLAN RECIPROQUE $\{001\}_2$. LES TACHES ENCERCLEES APPARTIENNENT AU GRAIN 1.....	144

Table des illustrations

FIGURE IV-13 – IMAGES TEM HAUTE RESOLUTION PRISES APRES ORIENTATION DU GRAIN 2. (A) GROSSISSEMENT MOYEN, LE JOINT DE GRAINS EST INDIQUE PAR LA FLECHE BLANCHE. (B) GROSSISSEMENT ELEVE AVEC INSERTION D'UNE IMAGE DE LA STRUCTURE SIMULEE ; LA MAILLE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ REPRESENTEE SUR LE GRAIN 2.	144
FIGURE IV-14 - IMAGE HAADF-STEM D'UN JOINT DE GRAINS NE MONTRANT AUCUNE INTERFACE DESORDONNEE. LA LOCALISATION DES 20 SPOTS D'ANALYSES EDS AU TRAVERS DU JOINT DE GRAINS ET LA VARIATION DE L'INTENSITE POUR CHAQUE ELEMENT SONT EGALEMENT PRESENTEES.	145
FIGURE IV-15- (A) IMAGE DUAL BEAM/STEM DE LA LAME MINCE. LES JOINTS DE GRAINS COMPLEXES (FLECHES BLANCHES) SONT OBSERVABLES A LA JONCTION DES JOINTS DE GRAINS SIMPLES (FLECHES NOIRES). (B) IMAGE TEM DU JOINT DE GRAINS ENTRE LES GRAINS INDEXES 1 ET 2.	146
FIGURE IV-16- IMAGE HAADF-STEM PRESENTANT LA LOCALISATION DU PROFIL LINEAIRE D'ANALYSE EDS AU TRAVERS DES GRAINS 1 ET 3. LES RATIOS ATOMIQUES SONT CALCULES D'APRES : $\text{O} + \text{Si} + \text{P} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Ti} + \text{Cu} = 100\%$	147
FIGURE IV-17- IMAGES HAADF-STEM DU JOINT DE GRAINS EVOQUE EN FIGURE IV-15. (A) GROSSISSEMENT MOYEN. (B) FAIBLE GROSSISSEMENT. LES RECTANGLES BLEUS INDIQUENT LES ZONES CHOISIES POUR ACQUERIR LES SPECTRES EDS. LE CARRE GRIS INDIQUE LA LOCALISATION DE LA PRECEDENTE ANALYSE EDS PRESENTEE EN FIGURE IV-16.	147
FIGURE IV-18 - CLICHES DE DIFFRACTION ELECTRONIQUE PAR SELECTION D'AIRES OBTENUS APRES L'ANALYSE DES ZONES 5,6 ET 10. SUR LA ZONE 6, DES TRAINEES DIFFUSES PEUVENT ETRE OBSERVEES SELON LA DIRECTION $[001]$ INDIQUEE PAR UNE FLECHE. LES DISTANCES INTERRETICULAIRES DES TACHES DE DIFFRACTION PRINCIPALES (ENTOUREES) SONT DONNEES EN ANGSTROM.	149
FIGURE IV-19 - IMAGE TEM D'UN DOMAINE DE Cu_3TiO_z DANS UN JOINT DE GRAINS COMPLEXE.	149
FIGURE IV-20 - IMAGE HAUTE RESOLUTION D'UN DOMAINE DE Cu_3TiO_z ET TRANSFORMEES DE FOURIER ASSOCIEES AUX ZONES 1 ET 2. LES DISTANCES INTERRETICULAIRES CORRESPONDANTES SONT DONNEES EN ANGSTROM. LA PRESENCE DE TRAINEES DIFFUSES EN ZONE 2 SELON L'AXE D'EMPILEMENT (FLECHE) FAIT ETAT DU DESORDRE DANS LA PERIODICITE.	150
FIGURE IV-21- MODELE ATOMIQUE DES DEUX POLYMORPHES 3R ET 2H DE LA STRUCTURE DELAFOSSITE A- ET B- Cu_3TiO_4 . LES FLECHES SUR LE TYPE 2H INDIQUENT L'AXE DE ROTATION 6_3 DES COUCHES PLANAIRES.	150
FIGURE IV-22 - IMAGE HAADF-STEM DU DOMAINE 6 ASSOCIE A Cu_3TiO_4 . LES IMAGES HAADF-STEM SIMULEES SONT INCRUSTEES DANS L'IMAGE EXPERIMENTALE. LES SITES DU CUIVRE (POINTS LARGES VERTS) ET LES SITES OCTAEDRIQUES (MELANGE DE CUIVRE ET DE TITANE) (POINTS FINS BLEUS) SONT DESSINES DANS UNE MAILLE DE Cu_3TiO_4 (RECTANGLE NOIR POUR LE POLYMORPHE 2H) (RECTANGLE BLANC POUR LE POLYMORPHE 3R). LES FLECHES BLANCHES INDIQUENT L'AXE DE ROTATION 6_3 SUR LE POLYMORPHE 2H.	151
FIGURE V-1 – CARTOGRAPHIES EBSD ET DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE OBTENUE PAR EBSD SUR :	161
FIGURE V-2 - MODELE EQUIVALENT ET DIAGRAMMES DE NYQUIST DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ REALISES ENTRE 100 HZ ET 1 MHZ A DIFFERENTES TEMPERATURES. A 300K, LES MESURES ONT PU ETRE REALISEES A PLUS HAUTE FREQUENCE ; LES POINTS ROUGES REPRESENTENT LES DONNEES SIMULEES TANDIS QUE LES POINTS NOIRS CORRESPONDENT AUX DONNEES EXPERIMENTALES.	162
FIGURE V-3 - ESTIMATION DES ENERGIES D'ACTIVATION ASSOCIEES A LA POLARISATION DES GRAINS ET DES JOINTS DE GRAINS DANS $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	164
FIGURE V-4 - EVOLUTION DE LA PERMITTIVITE RELATIVE EN FREQUENCE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES DE DEUX ECHANTILLONS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ OBTENUS : (A) PAR FRITTAGE SPS (B) PAR FRITTAGE CONVENTIONNEL. (C) LE GRAPHIQUE REPRESENT L'EVOLUTION DU FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES POUR LES DEUX MATERIAUX.	165
FIGURE V-5 - EVOLUTION DE LA PERMITTIVITE EN FONCTION DE LA TAILLE DE GRAINS SUR L'ENSEMBLE DES MICROSTRUCTURES OBTENUES LORS DE CES TRAVAUX. DEUX MICROGRAPHIES PARTICULIERES SONT PRESENTEES. LA PRESENCE DE PHASES SECONDAIRES AUX JOINTS DE GRAINS MODIFIE FORTEMENT LA REPONSE DU MATERIAU.	166
FIGURE V-6 - (A) LES CAROTTES SONT CRUES (B) LES CAROTTES SONT CUITES !	168
FIGURE V-7- PHOTOGRAPHIE ET SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU FOUR A IMAGE. LABORATOIRE CRISMAT..	169

Table des illustrations

FIGURE V-8 - (A) BARREAU DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ APRES CRISTALLOGENESE PAR FUSION DE ZONE (B) MICROGRAPHIE DE LA SURFACE DU BARREAU (C) MICROGRAPHIE D'UN DES CRISTAUX BRUTS DE GRANDES DIMENSIONS OBTENU.	169
FIGURE V-9 - TACHES DE DIFFRACTION D'UN CRISTAL DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ OBTENUES PAR ANALYSE AU DIFFRACTOMETRE RX SUR MONOCRISTAL SELON (A) LE PLAN (0KL) (B) LE PLAN (H0L) (C) LE PLAN (HK0). ON REMARQUE LA SYMETRIE CUBIQUE DU RESEAU CRISTALLIN.	170
FIGURE V-10 - (A) PHOTOGRAPHIE DU CRISTAL MIS EN PLACE POUR L'ANALYSE LAUE. LE POINT VERT SERT DE REPERE. (B) PROJECTION STEREOGRAPHIQUE DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ SIMULEE A L'AIDE DU LOGICIEL ORIENT EXPRESS. (C) TACHES DE LAUE FOCALISEES OBTENUES LORS DE L'ETUDE D'UN DES CRISTAUX DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.	171
FIGURE V-11 - EVOLUTION DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE EN FONCTION DE LA FREQUENCE D'UN MONOCRISTAL DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ A DIFFERENTES TEMPERATURES. D'APRES KROHNS ET AL [6].	172
FIGURE V-12 - EVOLUTION (A) DE LA PERMITTIVITE RELATIVE ET (B) DU FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES DU MONOCRISTAL DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ EN FONCTION DE LA FREQUENCE.	172
FIGURE V-13 - (A) ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET REPRESENTATION DANS LE PLAN DE NYQUIST DU MONOCRISTAL DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. MESURE A TEMPERATURE AMBIANTE. LES POINTS NOIRS REPRESENTENT LES DONNEES EXPERIMENTALES ET LA LIGNE ROUGE LES DONNEES SIMULEES. (B) ESTIMATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION ASSOCIEE A LA POLARISATION DU MONOCRISTAL	173
 TABLEAU I-A - DESCRIPTION DES DIFFERENTS TYPES DE POLARISATION	26
TABLEAU I-B PERMITTIVITE RELATIVE DE QUELQUES MATERIAUX POUR CONDENSATEURS [23-24]	33
TABLEAU II-A - VALEURS D'EMISSIVITES APPARENTES POUR CHAQUE CONFIGURATION MICRO-ONDES UTILISEE...	69
TABLEAU III-A - ORDRES DE GRANDEUR DES TENSIONS SUPERFICIELLES DE DIFFERENTES INTERFACES [2].	96
TABLEAU III-B - LES DIFFERENTS MECANISMES DE DIFFUSION INTERVENANT AU COURS DU FRITTAGE EN PHASE SOLIDE.	99
TABLEAU IV-A - ANALYSE PONCTUELLE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE PAR EDS	135
TABLEAU IV-B - POURCENTAGES ATOMIQUES OBTENUS APRES ANALYSE EDS DES DIFFERENTES ZONES DU JOINT DE GRAINS.	148
TABLEAU V-A - RESISTIVITE, CAPACITE ET TEMPS DE RELAXATION ASSOCIES AUX GRAINS ET AUX JOINTS DE GRAINS DE $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. LES DONNEES PRESENTEES DECOULENT DES MESURES EXPERIMENTALES PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ET MODELISATION SUIVANT LE MODELE DE DEBYE.	163

Introduction générale

Dans une lettre adressée à l'Académie des sciences de Paris en janvier 1746, Pieter Van Musschenbroek, professeur de physique à l'Université de Leyde relatait la découverte d'" [...] *une expérience nouvelle, mais terrible, que je vous conseille de ne point tenter vous-même*". Celui-ci cherchait à électriser l'eau contenue dans une bouteille en verre (diélectrique) recouverte d'étain (électrodes). Le goulot de la bouteille était bouché par du liège percé d'une tige métallique trempant dans l'eau. Pour charger la bouteille, l'extrémité de la tige fut mise en contact avec un générateur triboélectrique produisant de l'électricité statique. Après rupture du contact, il pouvait constater la présence d'une charge puisqu'il recevait une puissante secousse électrique en touchant l'extrémité de la tige. Initialement utilisée comme animation de foire pour délivrer des chocs électriques aux âmes curieuses et autres amateurs de sensations fortes, cette bouteille, dite bouteille de Leyde, se révéla être le tout premier condensateur.

Au fur et à mesure des découvertes et avancées scientifiques, les composants et applications électroniques ont vu le jour. Téléphone, radio, télévision... l'électronique est devenue, au cours du XXe siècle, un outil incontournable dans notre quotidien. Aujourd'hui, ordinateurs et autres appareils connectés présentent des fonctionnalités toujours plus performantes tout en conservant une taille et un poids limités. Cela implique une miniaturisation accrue des composants électroniques. Parmi eux, les condensateurs sont depuis longtemps un frein à la miniaturisation des systèmes électroniques. Ces condensateurs ont pour fonction principale de stocker les charges électriques et de les restituer, d'où leur principale caractéristique : la capacité de stockage. Leurs caractéristiques dimensionnelles et électriques sont très variées, du fait du grand nombre de matériaux et de technologies utilisés pour leur fabrication. Dans le cas d'un condensateur céramique plan, la capacité C est fonction de la nature du matériau diélectrique et de ses caractéristiques géométriques selon la relation :

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{e} \quad (1)$$

où ϵ_r , ϵ_0 , S et e sont respectivement la permittivité relative du matériau, la permittivité du vide, la surface des électrodes et l'épaisseur du diélectrique. Durant de nombreuses années, des

condensateurs à base d'oxyde de silicium SiO_2 ($\epsilon_r = 3,9$) sous forme de couches minces, ou à base d'oxyde de titane TiO_2 ($\epsilon_r = 100$) ont été utilisés. Néanmoins, selon les applications envisagées, les capacités exigées aujourd'hui nécessiteraient, pour une même dimension d'armature, des épaisseurs de diélectriques très en deçà des valeurs permises pour limiter les problèmes de courants de fuites et de tenue en tension. Un autre axe envisagé pour miniaturiser les condensateurs tout en conservant une capacité élevée consiste donc à utiliser des matériaux diélectriques dont la permittivité relative est très élevée. Parmi eux, l'un plus utilisé à l'échelle industrielle est le titanate de baryum BaTiO_3 ($\epsilon_r = 7000$). Cet oxyde ferroélectrique présente, cependant, l'inconvénient majeur d'être dépendant de la température. En effet, il présente un pic de permittivité au voisinage de sa température de transition ferroélectrique-paraélectrique ($T_C = 130^\circ\text{C}$), ce qui le rend difficilement utilisable dans des systèmes soumis à des variations de température importantes. C'est pourquoi, de nombreux chercheurs explorent de nouvelles familles de matériaux.

En 1967, la première synthèse du titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) a été réalisée par l'équipe du professeur Deschanvres à Caen. Néanmoins, ce n'est qu'en 2000 que Subramanian *et al.* ont mis en évidence les propriétés diélectriques exceptionnelles des composés de formules générales $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$. C'est le cas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ qui présente une constante diélectrique colossale supérieure à 10^5 à température ambiante, présentée comme constante sur une large gamme de température (de 100 K à 600 K) et de fréquence allant de 100 Hz à 1 MHz. Ainsi, malgré un facteur de pertes diélectriques élevé et continu, cette stabilité en fréquence et en température de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a entraîné un engouement autour de ce matériau pour de potentielles applications en microélectronique. Depuis bientôt vingt ans, les propriétés électriques de ce composé sont étudiées, que ce soit par une approche physique du solide avec la détermination des mécanismes à l'origine de ces propriétés si "exceptionnelles", ou par une approche chimie du solide avec l'influence de dopants ou de substitutions cationiques sur celles-ci. Un effet de la microstructure, et notamment des joints de grains, est majoritairement avancé par la communauté scientifique pour expliquer les propriétés diélectriques des céramiques polycristallines de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Celles-ci restent, toutefois, sujettes à débat dans le cas des monocristaux. De plus, malgré leur importance capitale dans l'élaboration d'une céramique et leur impact sur les propriétés structurales, microstructurales et physiques d'un matériau, la synthèse et le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ restent assez peu étudiés.

Au travers d'une approche pluridisciplinaire, ces travaux de thèse proposent une étude originale de la synthèse et du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par des procédés non-conventionnels. A cet effet, et en s'appuyant sur l'ensemble des techniques d'élaboration et de caractérisation présent au

laboratoire CRISMAT, ces travaux permettront de mettre en lien structure, microstructure et propriétés diélectriques afin de comprendre plus précisément ce matériau. Ce manuscrit se compose de cinq parties.

Le premier chapitre est principalement consacré au formalisme physique, en insistant plus particulièrement sur la spectroscopie d'impédance, technique d'analyse largement utilisée au cours de ces travaux. Après une brève introduction des caractéristiques d'usage des condensateurs et de certains diélectriques, ce chapitre a également pour objectif de présenter les différents mécanismes qui ont été proposés par la communauté scientifique pour tenter d'expliquer les propriétés de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Le deuxième chapitre est dédié à la première étape clé dans l'élaboration d'une céramique : la synthèse. Après une présentation de la technologie micro-ondes et de l'interaction micro-ondes/matière, l'étude de la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par chauffage conventionnel et micro-ondes sera présentée.

Le troisième chapitre est dévoué à la seconde étape clé lors de l'élaboration d'un matériau : le frittage. En se basant sur les modèles classiques du frittage en phase solide, une étude approfondie des mécanismes de densification et du grossissement granulaire survenant au cours du frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est présentée. Par la suite l'utilisation de différentes techniques de frittage et leur impact sur la microstructure du matériau seront évoqués.

Le quatrième chapitre est entièrement consacré à une étude micro et nanostructurale de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Une analyse précise des joints de grains par microscopie électronique à transmission y est présentée afin d'en apprendre davantage sur la nature exacte des joints de grains.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit présente l'étude des propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, de la céramique polycristalline au monocristal. Cette partie permet de corréler les caractéristiques structurales, microstructurales et physiques des différents matériaux et d'ainsi mieux comprendre les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Chapitre I. Etat de l'art

Les notions principales nécessaires à la compréhension de ces travaux de recherches sont présentées dans ce chapitre. Dans une première partie seront définies les grandeurs physiques intervenant dans les propriétés diélectriques des matériaux, à savoir notamment la permittivité et les pertes diélectriques. La spectroscopie d'impédance, technique de caractérisation largement utilisée dans la suite de ce manuscrit pour l'étude des propriétés diélectriques y sera également présentée. La deuxième partie de ce chapitre abordera différents matériaux diélectriques issus de la structure pérovskite tels que BaTiO_3 et $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Dans une troisième partie, les différents mécanismes permettant d'expliquer la forte permittivité associée à ces matériaux seront détaillés et discutés.

I. Grandeurs physiques dans les milieux diélectriques

Dans cette partie, nous raisonnerons dans l'hypothèse de milieux diélectriques linéaires, homogènes et isotropes afin d'exprimer les relations entre chaque grandeur physique.

I.1. La permittivité

Par définition, les matériaux isolants présentent la caractéristique de ne pas conduire de courant sous l'influence d'un champ électrique. Cependant, une approche microscopique des phénomènes permet de distinguer plus subtilement l'aspect diélectrique. En effet, sous l'action d'un champ électrique externe, les dipôles électriques localisés vont être susceptibles de se déplacer sur de très petites distances par rapport à leur position d'équilibre. Il y a alors apparition d'un moment dipolaire. Cette aptitude à accepter une faible délocalisation des charges peut se traduire par l'apparition d'une polarisation, grandeur macroscopique qui représente la densité volumique des moments dipolaires. Différents mécanismes de déplacement et d'orientation de charges peuvent contribuer à la polarisation d'un matériau et sont décrits dans le tableau I-a. Chaque type de polarisation se manifeste alors dans un domaine de fréquence particulier, lié au temps de relaxation τ caractéristique du dipôle.

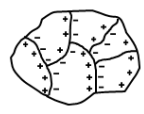
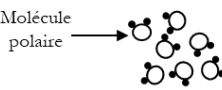
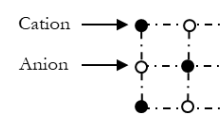
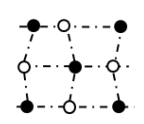
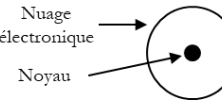
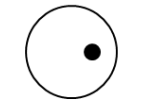
En se basant sur les équations de Maxwell [1], cette polarisation diélectrique $\vec{P}$ est reliée au déplacement électrique $\vec{D}$ qui représente l'influence du champ électrique $\vec{E}$ sur l'organisation des charges du milieu par la relation (1.1) :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1)$$

Cette équation permet ainsi d'introduire la notion de permittivité diélectrique ϵ , propriété physique qui décrit l'aptitude du milieu à acquérir une polarisation sous l'action d'un champ électrique appliqué. La permittivité diélectrique d'un milieu peut également être exprimée par une grandeur adimensionnelle : la permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r , normalisée par rapport à la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ selon la relation (1.2) :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (1.2)$$

Tableau I-A - Description des différents types de polarisation.

Durée d'établissement	Polarisation	Sans champ $\vec{E}$	Sous champ $\vec{E}$	Description
$10^3 \text{ s} > \tau > 10^{-5} \text{ s}$	Charge d'espace ou interfaciale			Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux joints de grains, impuretés, défauts ...
$10^{-3} \text{ s} > \tau > 10^{-9} \text{ s}$	Dipolaire ou d'orientation			Orientation des dipôles permanents sous l'action du champ électrique
$10^{-10} \text{ s} > \tau > 10^{-14} \text{ s}$	Ionique ou atomique			Déplacement relatif d'atomes liés par des liaisons ioniques. Création de dipôles induits
$10^{-14} \text{ s} > \tau > 10^{-16} \text{ s}$	Electronique			Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au noyau de l'atome

I.2. Facteur de dissipation diélectrique

Comme il a été montré précédemment, lorsque le matériau diélectrique est soumis à un champ électrique variable, la polarisation est le résultat de plusieurs mécanismes de déplacement de charges qui mettent un certain temps à s'établir. Un déphasage peut ainsi s'établir entre le champ électrique appliqué et la polarisation du matériau. Il convient ainsi de traiter la permittivité diélectrique comme une fonction complexe selon l'expression (1.3) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (1.3)$$

Avec : $\varepsilon'(\omega)$ partie réelle de la permittivité, reliée à l'énergie stockée dans le milieu.

$\varepsilon''(\omega)$ partie imaginaire de la permittivité, reliée à la perte d'énergie dans le milieu

Cette composante imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ est liée aux pertes diélectriques et aux pertes dues aux courants de fuites. Elles sont composées de pertes de relaxation ou de résonance, associées respectivement aux dipôles permanents ou induits et de pertes résistives [2,3]. Afin de comparer très simplement les pertes diélectriques par rapport à la permittivité réelle, il est d'usage de définir le facteur de dissipation ou facteur de pertes diélectriques qui s'exprime par la relation (1.4) :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (1.4)$$

Exprimé en % pour une fréquence donnée, ce facteur de pertes diélectriques traduit l'écart que présente le matériau par rapport à un isolant parfait et correspond à l'énergie dissipée dans le matériau.

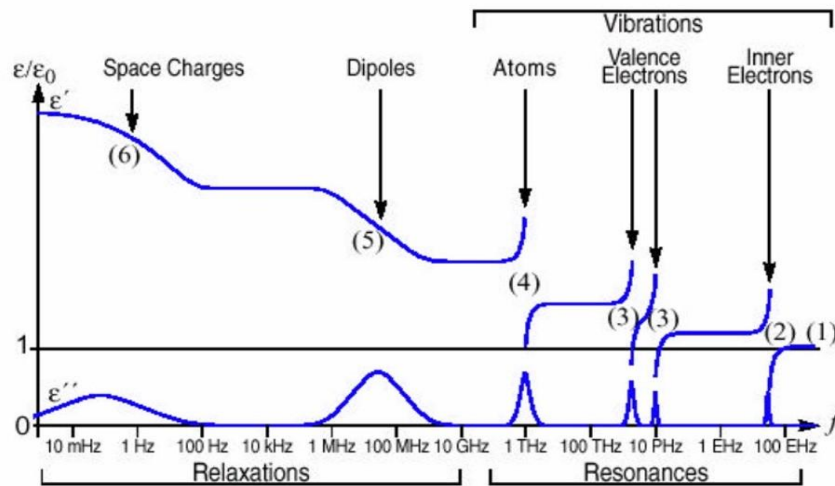


Figure I-1 - Présentation des différents mécanismes de relaxations et de résonances responsables des variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence.

Aux très basses fréquences, les moments dipolaires suivent le champ alternatif et la constante diélectrique résultante est maximale. Aux fréquences très élevées, le champ s'alterne beaucoup trop rapidement pour que les moments dipolaires puissent s'orienter. Il n'y a alors aucune contribution à la constante diélectrique et ε' tend vers 1 à fréquence infinie (figure I.1). Entre ces deux extrêmes, la permittivité décroît par palier, car chaque entité qui se polarise possède sa propre constante de temps τ . Ainsi, avec l'accroissement de la fréquence, seules les entités de plus en plus légères peuvent suivre, faisant décroître la polarisation [4,5]. La figure I.1 montre également que

chaque type de polarisation induit une diminution de la permittivité qui est associée à un pic de pertes diélectriques. Les pertes diélectriques atteignent une valeur maximale pour une fréquence particulière qui est liée au temps de relaxation τ caractéristique du dipôle.

I.3. La spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est généralement utilisée pour caractériser les matériaux diélectriques. Cette technique consiste à appliquer aux bornes d'un matériau une tension alternative dans une large gamme de fréquence. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, l'impédance de l'échantillon est déduite. Les résultats peuvent être analysés suivant quatre formalismes complexes : l'impédance Z^* , le module électrique M^* , l'admittance A^* et la permittivité ε^* , reliés par les expressions suivantes [6,7] :

$$M^* = j\omega C_0 Z^* \quad (1.5)$$

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} \quad (1.6)$$

$$A^* = \frac{1}{Z^*} \quad (1.7)$$

$$A^* = j\omega C_0 \varepsilon^* \quad (1.8)$$

où ω et C_0 représentent respectivement la fréquence angulaire (rad.s^{-1}) et la capacité à vide de l'échantillon.

Afin d'analyser et d'interpréter au mieux les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'avoir un modèle de circuit équivalent montrant une représentation réaliste des propriétés électriques.

I.3.1. Représentation graphique de l'impédance complexe

Dans le cas idéal d'un matériau homogène et en négligeant les effets d'électrodes, les propriétés électriques peuvent être modélisées par un circuit RC parallèle. L'impédance totale est :

$$Z_{(R//C)}^*(\omega) = \frac{R}{(1+R^2C^2\omega^2)} - j \left[\frac{R^2C\omega}{(1+R^2C^2\omega^2)} \right] \quad (1.9)$$

En pratique, il est difficile de trouver des matériaux homogènes. La présence de grains, joints de grains et d'interfaces induisent ainsi une contribution à la réponse diélectrique globale. L'impédance

totale peut alors être représentée par n circuits (R//C) branchés en série. Elle s'exprime par la relation (1.10) :

$$Z_{(R//C)_n}^*(\omega) = \sum_n \left[\frac{R_n}{(1+R_n^2 C_n^2 \omega^2)} \right] - j \sum_n \left[\frac{R_n^2 C_n \omega}{(1+R_n^2 C_n^2 \omega^2)} \right] \quad (1.10)$$

La représentation graphique la plus utilisée est appelée diagramme de Nyquist et porte la partie imaginaire $Z'' = \text{Im}(Z^*(\omega))$ en fonction de la partie réelle $Z' = \text{Re}(Z^*(\omega))$ de l'impédance complexe.

La représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle (avec n le nombre de circuit R//C mis en série égal à 1) est présentée sur la figure I.2.

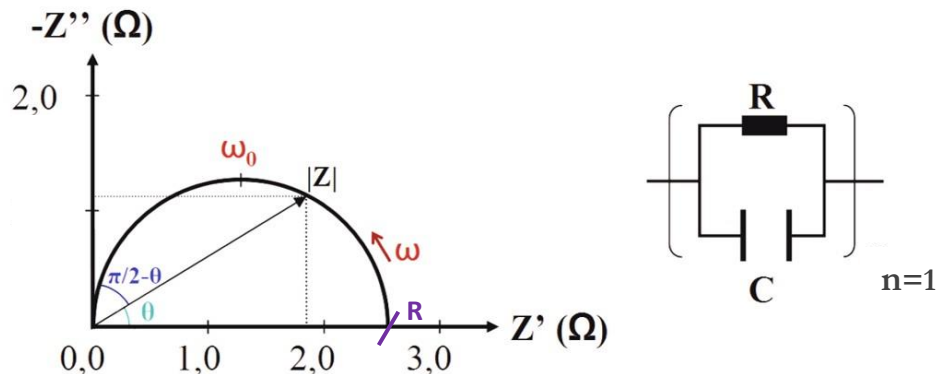


Figure I-2 - Représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle.

La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist. La partie imaginaire étant toujours négative (équation 1.9), on représente, par commodité, l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance à savoir $(-Z'')$. Différentes valeurs remarquables apparaissent ainsi sur ce diagramme :

- L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels donne la valeur de la résistance du modèle

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [Z'_{(R//C)}(\omega)] = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{\omega \rightarrow 0} [Z'_{(R//C)}(\omega)] = R \quad (1.11)$$

- Le module $|Z|$ de l'impédance complexe est obtenu en reliant l'origine à tout point du cercle.
- La fréquence f_0 (ou pulsation ω_0) au maximum de la partie imaginaire de l'impédance complexe est une caractéristique importante et correspond au temps de relaxation du dipôle τ , exprimé par la relation (1.12).

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0} = \frac{1}{\omega_0} \quad (1.12)$$

Pour mieux visualiser les pulsations caractéristiques, il convient également de représenter l'évolution des différentes grandeurs en fonction du logarithme décimal de la fréquence [8]. La figure I.3 montre les représentations de Nyquist et en fréquence d'un circuit constitué de deux éléments ($R//C$) montés en série. Le modèle mathématique utilisé est donné par l'équation 1.10 avec $n=2$. La figure (a) représente le plan de Nyquist. L'association en série de deux éléments ($R//C$) se traduit par l'apparition d'une deuxième contribution, matérialisée par un second demi-cercle. Les figures (b) et (c) sont représentatives de l'évolution de l'impédance complexe en fréquence. Les maxima de la partie imaginaire Z'' sur la figure (b) donnent les fréquences de relaxation f_0 tandis que les paliers obtenus en figure (c) correspondent aux résistances de chaque contribution.

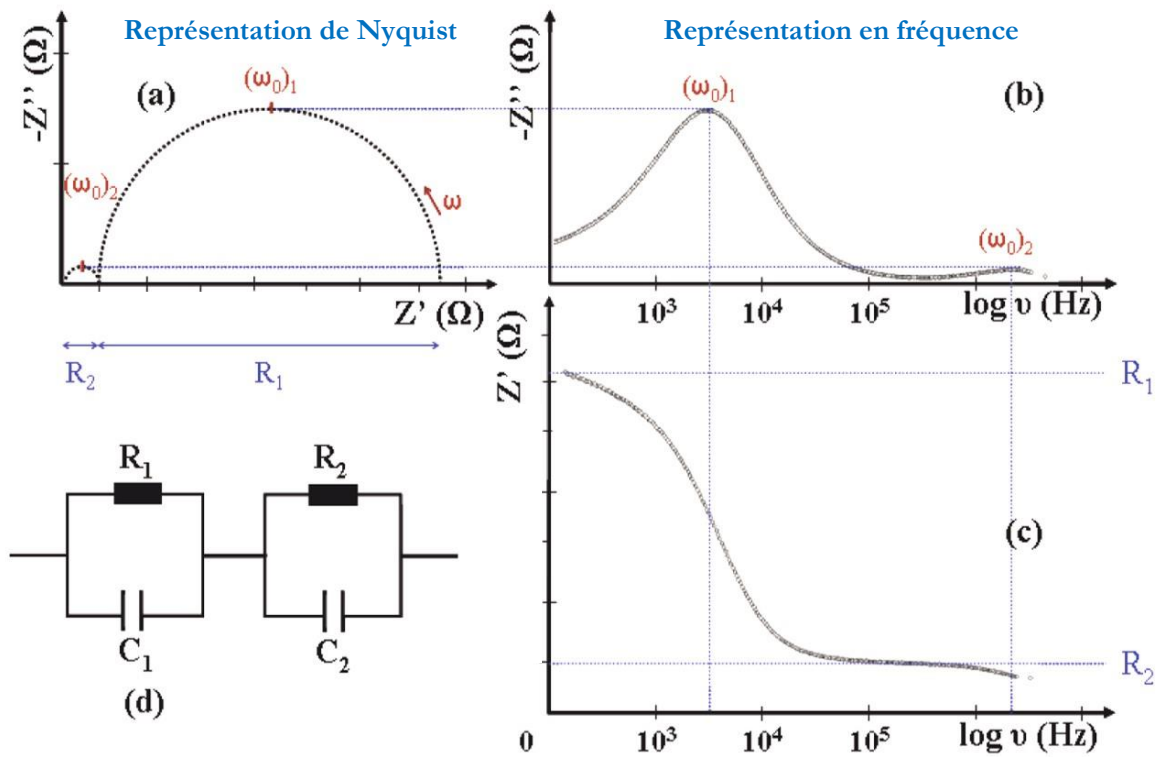


Figure I-3 - Représentation dans les plans de Nyquist (a) et en fréquence (b et c) de l'impédance complexe. La figure (d) représente le schéma équivalent du circuit considéré.

I.3.2. Les modèles de relaxation de type Debye

Dans le cas idéal, c'est-à-dire en supposant que tous les dipôles ont le même temps de relaxation τ : ($\tau = RC$) et qu'ils n'interagissent pas entre eux, la permittivité peut se définir selon la théorie de Debye [9,10] par la relation (1.13) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+j\omega\tau} \quad (1.13)$$

Avec : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$

où ε_0 et ε_∞ représentent respectivement les permittivités à basse fréquence et à fréquence infinie. Dans ce cas idéal, la représentation dans le plan de Nyquist d'un circuit (R//C) montre un demi-cercle parfaitement centré sur l'axe des réels Z' .

En réalité, les interactions entre les dipôles sont non négligeables, ce qui implique une dispersion du temps de relaxation τ . Plusieurs modèles dérivant de celui de Debye ont ainsi été définis pour prendre en compte cette distribution des temps de relaxation [11], notamment le modèle de Davidson-Cole [12] principalement utilisé pour les diélectriques liquides, le modèle de Havriliak Negami [13] qui permet une réponse fréquentielle dissymétrique par rapport à la courbe de Debye ou encore le modèle de Cole-Cole [14]. Employé premièrement pour modéliser la réponse diélectrique de tissus biologiques, le modèle selon Cole-Cole est de plus en plus utilisé pour décrire le comportement en fréquence de certains diélectriques solides [8,15,16]. Pour cela, ce modèle recourt à un CPE (Constant Phase Element) à la place d'une capacité. Cet élément a été créé car son comportement électrique ne peut être reproduit par combinaison des éléments de bases R, L et C. Le CPE, se compose d'une "pseudo capacité" C et d'un exposant p ($0 \leq p \leq 1$) qui détermine l'angle de phase α , constant dans le plan complexe. Dans ce modèle, la permittivité se définit par une relation de type Debye :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(j\omega\tau)^\alpha} \quad (1.14)$$

L'impédance du CPE est donnée par :

$$Z_{CPE}^*(\omega) = \frac{1}{C(j\omega)^p} \quad (1.15)$$

Et l'angle de phase α se définit comme suit :

$$\alpha = \frac{p \cdot \pi}{2} \quad (1.16)$$

Cela confère au CPE une composante résistive pour toute valeur de $p \neq 1$. La réponse diélectrique de cet élément dans le plan de Nyquist produit alors un demi-cercle décalé par rapport à l'axe des réels Z' comme le montre la figure I.4.

Bien que chacun de ces modèles présente ses propres spécificités et puisse être utilisé pour modéliser le comportement des diélectriques, le choix a été fait de privilégier le modèle de Debye

pour toutes les modélisations dans la suite de ce manuscrit. Le circuit équivalent considéré est composé de 2 éléments (R//C) mis en série, comme schématisé en figure I.3 (d). Ce modèle est actuellement largement employé dans la littérature [17-20].

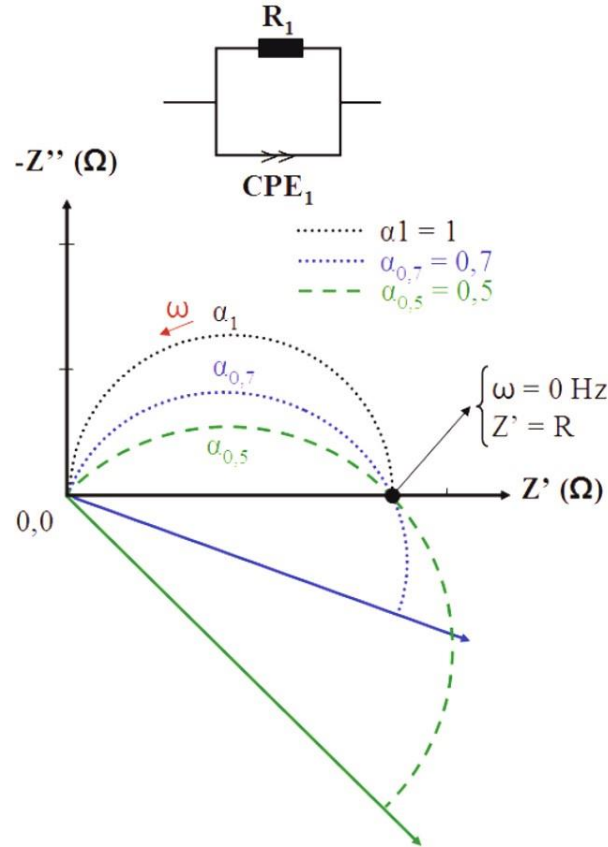


Figure I-4 - Représentation dans le plan de Nyquist de la réponse d'un diélectrique selon le modèle de Cole-Cole.

II. Les matériaux diélectriques des condensateurs

II.1. Présentation des condensateurs

Découverts en 1745 [21,22], les condensateurs sont, aujourd'hui, des composants électroniques passifs élémentaires présents dans de nombreux dispositifs. Ils sont constitués de deux armatures conductrices appelées électrodes, séparées par un matériau diélectrique. La propriété principale des condensateurs est de pouvoir stocker des charges électriques et de les restituer. Pour cela, la capacité C , grandeur principale de ce composant, rend compte de la densité de charge collectée sur les électrodes ; elle est donnée par les relations (1.17 et 1.18) :

$$Q = C \cdot V \quad (1.17)$$

$$C = \epsilon \cdot D \quad (1.18)$$

Avec : Q = la charge électrique en Coulombs (C)

V = la tension appliquée aux électrodes en Volts (V)

C = la capacité en Farads (F)

ϵ = la permittivité du diélectrique situé entre les armatures

D = caractéristique géométrique du système, homogène à une longueur

Il existe de nombreux condensateurs, caractérisés par leur architecture et par la nature du diélectrique. L'emploi de matériaux diélectriques divers et variés pour l'élaboration de ces condensateurs permet de recouvrir une large gamme de valeurs de permittivité, développant ainsi leur utilisation dans différentes applications. Le tableau I.b donne quelques exemples de matériaux à titre d'illustration. Par convention, sauf indications contraires, les valeurs de permittivité relative sont données à température ambiante et à une fréquence de 1 kHz.

Tableau I-B Permittivité relative de quelques matériaux pour condensateurs [23-24]

Matériau	ϵ_r
Vide	1
Air	1.004
Mylar	3
Mica	4.8
Verres	3.7 à 19
Alumine	9
Oxyde de tantale	26
BaTiO ₃	1500 à 6000
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	> 10000

Nous nous intéresserons ici aux condensateurs céramiques plans comme schématisé en figure I.5. Ces condensateurs céramiques sont largement utilisés dans les circuits électroniques de par leur faible encombrement et leur gamme très étendue de permittivité. Au regard de la géométrie et en se basant sur l'équation (1.18), la capacité peut être obtenue par la relation (1.19) suivante :

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{S}{e} \quad (1.19)$$

Avec : C = la capacité en Farads (F)

ϵ_r = la permittivité relative du diélectrique

ϵ_0 = la permittivité du vide ($8.854187 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

S = la surface des électrodes en regard (m^2)

e = l'épaisseur du matériau diélectrique (m)

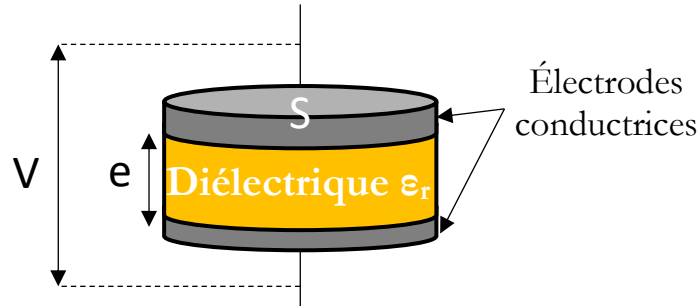


Figure I-5 – Schéma de principe d'un condensateur céramique plan

L'équation (1.19) montre que le développement de condensateurs avec des capacités plus élevées implique soit la modification de la géométrie du condensateur, soit la recherche de nouveaux matériaux diélectriques à permittivité élevée.

II.2. Des matériaux diélectriques à forte permittivité

Parmi les matériaux utilisés pour l'élaboration des condensateurs, la famille des composés de structure pérovskite suscite un intérêt particulier depuis plusieurs décennies [25-29]. De formule générale ABX_3 , où A est le plus fréquemment un alcalin ou un alcalino-terreux, B un métal de transition et X un anion, généralement O^{2-} ou F^- , les nombreuses possibilités de couple cation A / cation B engendrent une grande diversité de composés réalisables. Selon leur nature, il est possible d'observer une multitude de propriétés diélectriques, électriques, magnétiques, optiques catalytiques ou encore supraconductrices. Si actuellement, l'oxyde à structure pérovskite BaTiO_3 est l'un des plus employés à l'échelle industrielle [23], de nouveaux matériaux à forte permittivité apparente tel que $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sont de plus en plus étudiés [24,30,31]. La suite de cette partie leur est consacrée.

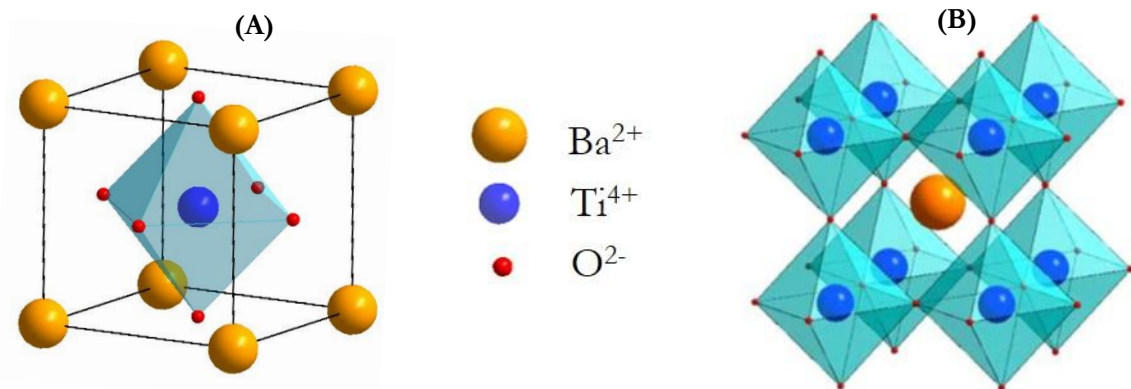
II.2.1. Le titanate de baryum BaTiO_3

Découvert dans les années 1940, le titanate de baryum de formule BaTiO_3 est le premier oxyde ferroélectrique simple connu et reste aujourd'hui un matériau modèle pour l'étude de la

ferroélectricité. Qu'il soit sous forme de massif ou de couche mince, il est très employé dans l'industrie, notamment pour ses propriétés diélectriques [32].

II.2.1.1. Structure

BaTiO_3 cristallise dans une structure pérovskite de type ABO_3 comme présentée en figure I-6, et peut être considéré comme un groupement rigide d'octaèdres d'oxygène reliés entre eux par les sommets. Les atomes de titane Ti^{4+} occupent leur position d'équilibre, au centre de ces octaèdres alors que les ions baryum Ba^{2+} sont dans les "cages pérovskites" en coordination dodécaédrique. BaTiO_3 est ferroélectrique à température ambiante et jusqu'à la température de Curie T_C , voisine de 134°C dans les monocristaux et voisine de 120°C dans les céramiques [23,33]. La symétrie de la phase, stable à haute température est cubique et centrosymétrique (groupe ponctuel $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 4.031\text{\AA}$). Le moment dipolaire de la maille de BaTiO_3 dans l'état cubique est donc nul.



En dessous de la température de Curie T_C , une première transition de phase cristallographique survient. La phase cubique est remplacée par une phase quadratique, stable jusqu'à environ 10°C (groupe ponctuel P4mm). Cette phase polaire résulte d'un allongement d'une des directions $\langle 100 \rangle$ de la maille cubique qui devient l'axe c de la structure quadratique. En diminuant à nouveau la température, une nouvelle phase de symétrie orthorhombique apparaît (groupe ponctuel Cmm). Cette phase est encore ferroélectrique, mais la direction de la polarisation est dans ce cas parallèle à l'une des directions $\langle 110 \rangle$ de la maille pseudo-cubique. La phase orthorhombique, stable jusque -100°C , est remplacée en dessous de cette température par une phase rhomboédrique (groupe ponctuel $\text{R}\bar{3}\text{m}$). La polarisation est alors dirigée suivant l'une des 8

directions $\langle 111 \rangle$ de la maille. La figure I-7 représente schématiquement la succession des trois transitions de phases cristallographiques de BaTiO_3 [34-36].

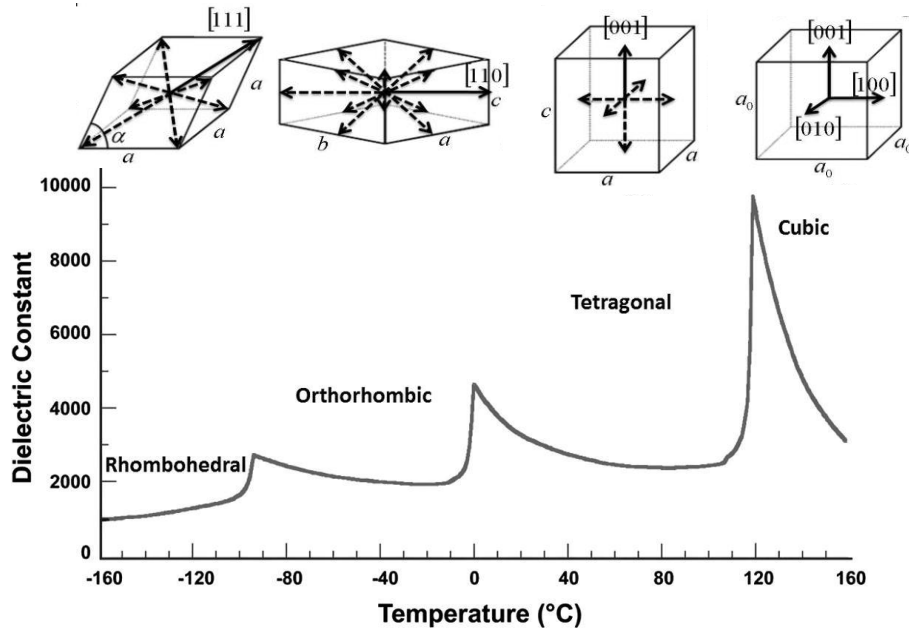


Figure I-7 – Transition de phase successives du composé BaTiO_3 et variation de la constante diélectrique de BaTiO_3 en fonction de la température [34-36].

II.2.1.2. Propriétés

De manière succincte, BaTiO_3 possède des propriétés diélectriques très attractives, notamment de par sa forte constante diélectrique et ses faibles pertes diélectriques associées, pouvant atteindre $\epsilon_r \approx 3\,000$ et $\tan \delta \approx 4 \cdot 10^{-3}$ à 1kHz et à température ambiante [37-39]. Mais ce composé possède également une très grande dépendance en température directement liée au changement de phase cristalline. En effet chaque transition de phase implique une modification de la polarisation spontanée du matériau ce qui donne lieu à un maximum local dans l'évolution de la permittivité comme le montre la figure I-7. [23,40,41]

Ainsi, bien que le titanate de baryum possède une bonne permittivité et un faible $\tan \delta$, sa forte dépendance en température limite parfois son application. Il a donc été envisagé de rechercher de nouveaux matériaux présentant des permittivités relatives au moins aussi élevées que BaTiO_3 et avec une dépendance en température beaucoup moins importante.

II.2.2. Le titanate de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

II.2.2.1. Structure

Matériau synthétisé pour la première fois par l'équipe du professeur Deschanvres en 1967 à Caen [42], la structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ présentée en figure I-8 a été déterminée en 1979 par Bochu *et al.* [43] et dérive de la maille pérovskite. Les mesures de diffraction de rayons X et de neutrons révèlent une structure cristalline cubique, centrosymétrique, de groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ entre 35 et 1273 K, avec un paramètre de maille égale à 7.39 Å [28,43-45]. La maille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ peut être décrite comme une superstructure cubique centrée $2 \times 2 \times 2$ d'une structure pérovskite simple de type ABO_3 . Le composé possède une structure de type $(\text{A}'\text{A}'')\text{B}_4\text{O}_{12}$ dans laquelle le site A est scindé en deux sites cristallographiques distincts où les ions Ca^{2+} occupent à un quart le site A et les ions Cu^{2+} à trois quarts le site A. Ces derniers adoptent une coordination plan carré rendue possible grâce à l'effet Jahn-Teller ce qui permet une structure rigide fixant la distance A-O à 2.6 Å [45]. La position de l'oxygène contrôle l'inclinaison prononcée des octaèdres de TiO_6 qui se retrouvent désorientés les uns par rapport aux autres. Ainsi, les liaisons Ti-O sont soumises à une tension susceptible d'augmenter la polarisabilité de l'octaèdre TiO_6 [44,46].

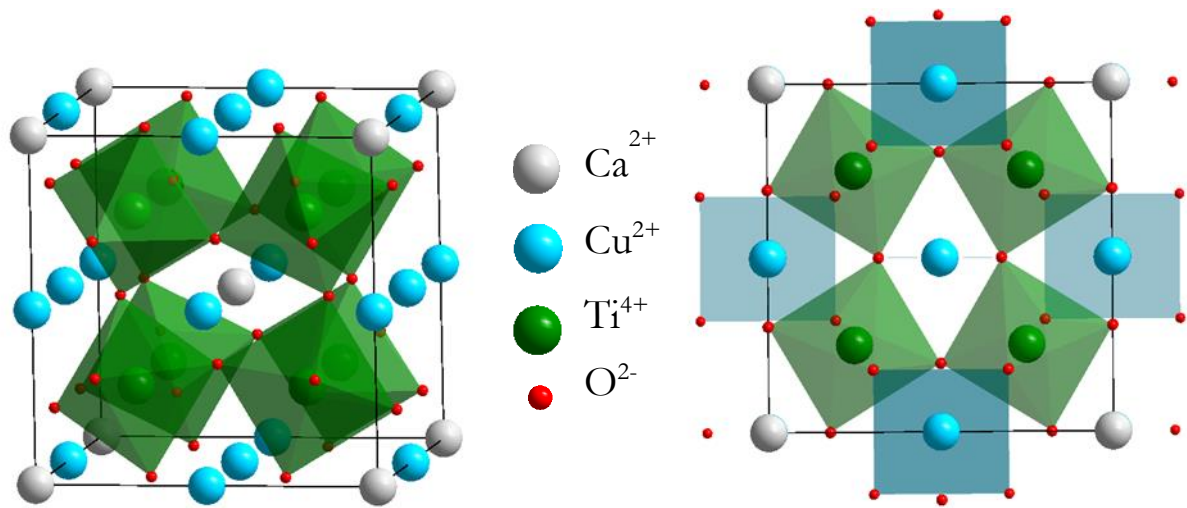


Figure I-8 – Structure cristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($a = 7.39$ Å / groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ – N° 204)
Position de Wyckoff: Ca (0 ; 0 ; 0) Cu (0 ; 0.5 ; 0.5) Ti (0.25 ; 0.25 ; 0.25) O (0.3038 ; 0.1786 ; 0)

II.2.2.2. Propriétés

En 2000, Subramanian *et al.* [44] évoquent pour la première fois les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Ce matériau présente une permittivité diélectrique colossale pouvant atteindre 10^5 ,

présentée comme constante sur une large gamme de température (de 100 K à 600 K) et de fréquence (de 100 Hz à 1 MHz) [47,48]. Ainsi, malgré un facteur de pertes diélectriques élevé, cette stabilité en fréquence et en température de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a entraîné un engouement autour de ce matériau pour de potentielles applications en microélectronique. Cette constante diélectrique, parfois qualifiée d'exceptionnelle, a été mesurée sur des échantillons polycristallins [49-54], sur des monocristaux [55,56] et sur des films minces épitaxiés [57-60].

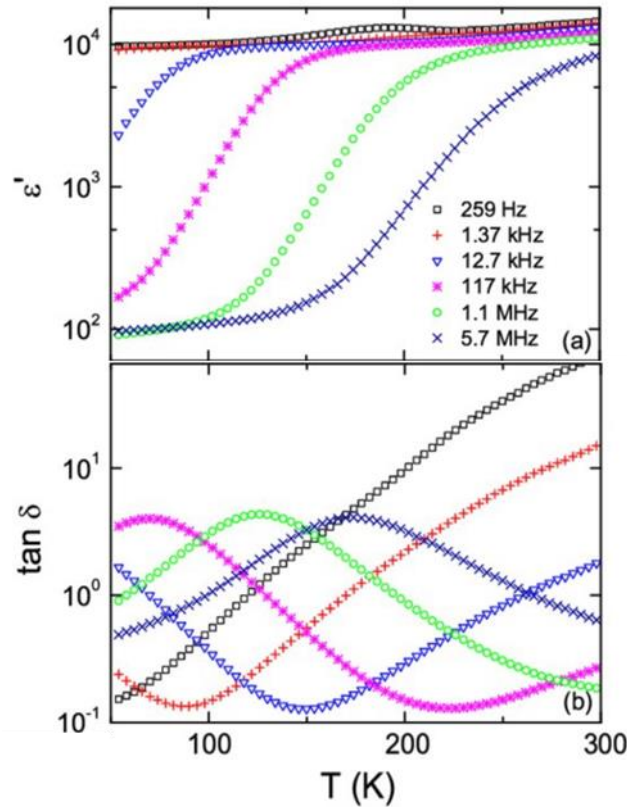


Figure I-9 – Evolution de la permittivité ϵ' (a) et du facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$ (b) de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ massif en fonction de la température et à différentes fréquences [62].

Cependant, He *et al.* [61] ont déterminé à l'aide de calculs théoriques par DFT (Density Functional Theory) que la constante diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ serait normalement comprise entre 40 et 51 en supposant une parfaite stœchiométrie du composé. Expérimentalement, il a également été montré que $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ possède une permittivité intrinsèque d'environ 100 [62,63] comme le montre la figure I-9. En effet, la permittivité du matériau descend brusquement pour atteindre $\epsilon \approx 100$ lors de mesures de propriétés à basse température ($T < 100$ K) et également à très haute fréquence.

III. Les mécanismes liés à la forte réponse diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Au vu des propriétés diélectriques originales mesurées sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, l'origine de la permittivité (apparente) exceptionnelle du composé a rapidement été étudiée et donne, aujourd'hui encore, matière à controverse. En effet, bien que la majorité de la communauté scientifique ait adopté le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance), il reste encore de nombreuses zones d'ombre pour expliquer en détail la réponse diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, qu'il soit sous la forme d'une céramique polycristalline ou d'un monocristal. Cette partie a pour objectif de présenter et de discuter des mécanismes intrinsèques ou extrinsèques susceptibles d'être à l'origine des propriétés de ce matériau.

III.1. Les mécanismes intrinsèques

III.1.1. Ferroélectricité et relaxeur frustré

Une première hypothèse avancée pour expliquer cette forte permittivité de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ concerne de potentielles propriétés ferroélectriques comme pour BaTiO_3 . Dans ce cas, la permittivité montrerait un pic en fonction de la température accompagnant une transition de phase cristallographique. Aucune propriété ferroélectrique et aucune transition structurale n'ont été découvertes pour $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sur un large intervalle de température entre 35 et 1273 K que ce soit par diffraction des rayons X, diffraction des neutrons ou encore par mesures optiques [64-67]. De plus, les calculs théoriques par DFT [61,67] confirment les mesures expérimentales et prédisent une structure centrosymétrique stable excluant toute transition de phase cristallographique.

La dépendance en fréquence de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ notamment au-delà du MHz a également permis d'avancer une autre hypothèse selon laquelle la forte permittivité de ce composé serait associée à un comportement de type relaxeur-frustré [46,68]. En effet, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ présente quelques similitudes à ce type de comportement, comme par exemple le décentrement des ions Ti^{4+} dans les octaèdres.

III.1.2. Hétérogénéité cationique

Une autre hypothèse attribue l'origine de la forte permittivité de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à un désordre local présent sur le site A où une partie des cations Cu^{2+} occuperait les sites du calcium [69,70]. La présence du cuivre sur les sites du calcium diviserait la dégénérescence pour aboutir à un comportement métallique ce qui, selon Zhu *et al.* [69], augmenterait significativement la réponse

diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Néanmoins, aucun résultat expérimental n'a permis à l'heure actuelle de valider cette hypothèse.

III.2. Les mécanismes extrinsèques

Les différents mécanismes intrinsèques avancés pour expliquer la réponse diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ne paraissant pas suffisants, d'autres chercheurs ont suggéré que l'origine de la permittivité du matériau soit associée à des mécanismes extrinsèques.

III.2.1. Internal Barrier Layer Capacitance (IBLC)

Sinclair *et al.* [71,72] ont montré grâce à la spectroscopie d'impédance que la permittivité colossale de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ proviendrait d'un enchaînement de grains à caractère semi-conducteur et de joints de grains à caractère isolant. En effet, par représentation dans le plan de Nyquist, il a été possible de séparer la contribution des grains et des joints de grains et par la même occasion d'en mesurer la résistivité. Dès lors, la forte permittivité de ce matériau a été associée à un effet de barrière interne isolante ou IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance) entraînant une forte polarisation interfaciale. Ce modèle, connu pour les diélectriques SrTiO_3 et les varistances à base de ZnO [73,74], revient à supposer un système hétérogène et à modéliser la microstructure de la céramique par des grains semi-conducteurs entourés de joints de grains isolants comme le montre la figure I-10. La permittivité relative totale du matériau (ϵ_r) peut alors être considérée comme étant proportionnelle à la permittivité des joints de grains isolants (ϵ_{jdg}), à l'épaisseur moyenne des grains (l_g) et à l'inverse de l'épaisseur des joints de grains (l_{jdg}) suivant la relation (1.20) [75]:

$$\epsilon_r = \epsilon_{jdg} \cdot \frac{l_g}{l_{jdg}} \quad (1.20)$$

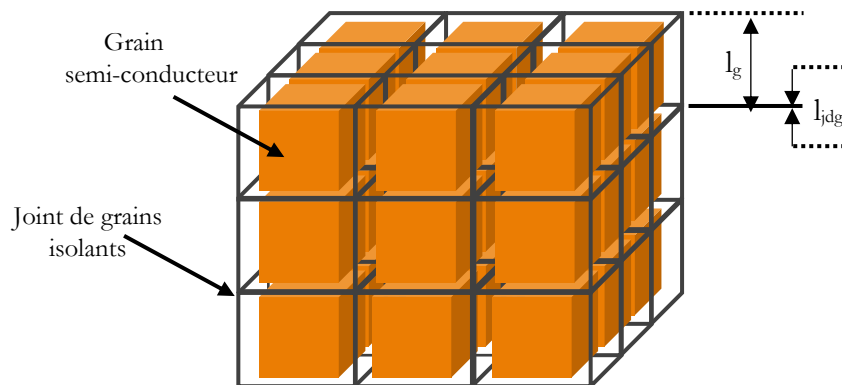


Figure I-10 – Représentation schématique d'une céramique dans le modèle IBLC

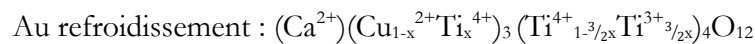
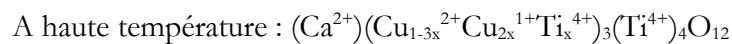
Cette relation montre ainsi que la permittivité relative d'une céramique polycristalline peut être optimisée en augmentant la taille des grains et en diminuant l'épaisseur des joints de grains ce qui implique une maîtrise lors de l'élaboration du matériau.

III.2.1.1. Origine de la semi-conductivité des grains

Bien que les mesures par spectroscopie d'impédance soient fidèlement représentées par le modèle IBLC, l'origine de la semi-conductivité des grains n'est pas totalement établie. Deux modèles ont été avancés pour tenter d'expliquer cette semi-conductivité de type n dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Le premier d'entre eux implique une perte d'oxygène dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-\delta}$, phénomène couramment observé dans les pérovskites à base de titane lors de traitement thermique à haute température ou sous atmosphère réductrice [76,77]. Ce déficit en oxygène, même très léger, suffirait à générer une nouvelle configuration en bande de conduction (3d), avec la réduction partielle de Ti^{4+} (3d⁰) en Ti^{3+} (3d¹) et serait à l'origine de la semi-conductivité menant à un composé de formule générale $\text{CaCu}_3(\text{Ti}^{4+}_{4-x}\text{Ti}^{3+}_x)\text{O}_{12-x/2}$ [78].

Le second modèle avancé suggère une non-stœchiométrie des cations constituant la structure. Pour cela, Li *et al.* [79] se basent sur le fait que CuO est thermodynamiquement instable sous air à plus de 1065°C, température proche des températures usuellement utilisées pour le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Ainsi, lors d'un cycle thermique à haute température apparaîtrait une réduction partielle de Cu^{2+} en Cu^+ et la compensation de charge s'effectuerait par une occupation partielle des ions Ti^{4+} en excès sur le site A'' du cuivre. Durant le refroidissement, le cuivre Cu^+ serait alors oxydé en Cu^{2+} et la compensation de charge serait à nouveau maintenue, cette fois-ci, par une réduction partielle de Ti^{4+} en site B. La formule générale décrite par Li *et al.* [79] est donnée par :



III.2.1.2. Origine du caractère isolant des joints de grains

L'origine du caractère isolant des joints de grains a également été étudié par la communauté scientifique. En 2004, Chung *et al.* [80] ont montré, par mesures I-V grâce à des microcontacts

entre plusieurs grains, que les joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ représentent de véritables barrières électrostatiques. L'hypothèse alors émise concerne la nature des joints de grains. En effet, la présence d'une accumulation d'oxyde de cuivre, supposé être du CuO par Capsoni *et al.* [81] et Marchin *et al.* [82] amplifierait le rôle de barrières électrostatiques des joints de grains.

III.2.2. Double Barrier Layer Capacitance (DBLC)

De nombreux groupes de recherches soutiennent l'existence de domaines intragranulaires présentant des résistivités différentes [83-86]. Ces domaines intragranulaires semi-conducteurs seraient séparés par des frontières de domaines isolantes comme schématisé en figure I-11. Cela reviendrait à superposer un premier mécanisme IBLC "intergranulaire" à un deuxième mécanisme "intragranulaire" conduisant au modèle global DBLC : Double Barrier Capacitance Layer. La présence de ces domaines permettrait notamment d'expliquer la forte permittivité mesurée sur monocristal par Subramanian *et al.* [24]. Chaque domaine présenterait ainsi une orientation différente des octaèdres TiO_6 et les frontières de domaines seraient associées à des macles ou dislocations. Toutefois, Subramanian et al. font état, après publication, d'un monocristal largement maculé avec une modification de la symétrie entraînant le passage du groupe d'espace usuel $\text{Im}\bar{3}$ au groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}m$, laissant en zone d'ombre la nature exacte du dit matériau étudié.

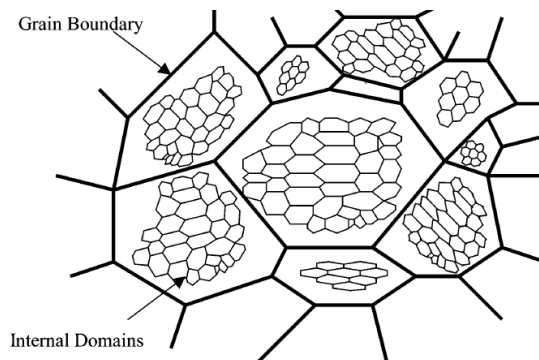


Figure I-11- Modèle microstructural d'une céramique polycristalline de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ présentant des domaines intragranulaires comme décrit par Fang et al. [83].

III.2.3. Surface Barrier Layer Capacitance (SBLC)

Une dernière théorie, évoquée par certains auteurs pour expliquer la forte permittivité de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycristallin et monocristallin, concerne la formation d'une fine barrière isolante de

type Schottky à l'interface matériau / électrodes [87-90]. La mise en contact d'un semi-conducteur (grains) avec un métal (électrode) entraînerait, l'apparition d'une zone de charge d'espace à l'interface servant de source extrinsèque à la permittivité du matériau. Ce comportement a notamment pu être observé dans le cas d'électrodes d'or, d'indium-gallium et de platine [87,91,92]. Si certains travaux mettent en doute la prépondérance de ce mécanisme dans le cas d'échantillons massifs [93], ce mécanisme pourrait expliquer la forte permittivité mesurée sur monocristaux ou films minces. En effet, Bodeux *et al.* [94] ont récemment montré que dans le cas de couches minces où un unique grain colonnaire peut représenter l'épaisseur de la couche, la présence de cette barrière isolante impacte la permittivité.

IV. Conclusion et orientation de l'étude

Les condensateurs constituent depuis longtemps un enjeu dans la miniaturisation des systèmes électroniques. Si actuellement, BaTiO₃ est le matériau le plus utilisé à l'échelle industrielle, d'autres composés à forte permittivité sont toujours recherchés pour certaines applications nécessitant une bonne stabilité des propriétés diélectriques en température.

Dans cette optique, le titanate de calcium et de cuivre CaCu₃Ti₄O₁₂ pourrait être envisagé du fait de ses propriétés originales. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'origine de la constante diélectrique exceptionnelle de CaCu₃Ti₄O₁₂. Dans le cas des céramiques polycristallines, le modèle IBLC est largement reconnu par la communauté scientifique et attribue les fortes valeurs de permittivité à un phénomène de polarisation interfaciale entre des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants. En se basant sur ce modèle IBLC et l'équation (1-20) qui en découle, la permittivité relative de CaCu₃Ti₄O₁₂ se trouve directement liée à la taille des grains, faisant ainsi de la microstructure un paramètre essentiel pour modifier les propriétés. C'est pourquoi, de nombreux groupes ont cherché à obtenir des céramiques à grains larges afin de générer une permittivité relative toujours plus colossale. Néanmoins, certaines zones d'ombres restent à éclaircir, notamment pour expliquer les propriétés sur monocristaux.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, le choix a été fait d'étudier CaCu₃Ti₄O₁₂ par une approche pluridisciplinaire, mêlant physique du solide, chimie du solide et sciences des matériaux. La compréhension et la maîtrise de l'élaboration de ce matériau permettront *in fine* de contrôler la microstructure et de corrélérer celle-ci avec structure et propriétés diélectriques. La synthèse et le frittage étant les étapes clés dans l'élaboration d'une céramique, la suite de ces travaux leur est consacrée.

Références bibliographiques

- [1] Charles Kittel, **Physique de l'état solide**, Dunod (1998)
- [2] Joseph Chapman Anderson, **Dielectrics**, Chapman and Hall (1964)
- [3] Roland Coelho et Bertrand Aladenize, **Les Diélectriques**, Hermès (1993)
- [4] Herbert Frölich, **Theory of Dielectrics**, Oxford University (1949)
- [5] Carl Joan Friedrich Böttcher et Paul Bordewijk, **Theory of electric polarization. Vol. 1 Dielectrics in Static Fields. Vol. 2 Dielectrics in time dependent Fields**, Elsevier (1978)
- [6] D. C. Sinclair and A. R. West. **Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance**. Journal of Applied Physics, 66(8):3850–3856 (1989)
- [7] James Ross MacDonald, **Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems**, John Wiley & Sons (1987)
- [8] Rainer Schmidt, **Chapter 12: Impedance Spectroscopy of Electroceramics**, in **Ceramic Materials Research Trends**, Nova Science Publishers (2007)
- [9] P. J. W. Debye, **Polar Molecules**, Dover Publication (1929)
- [10] Andrzej Karol Jonscher, **Dielectric relaxation in solids**, Chelsea Dielectric Press (1983)
- [11] R. Garrappa, F. Mainardi and G. Maione, **Models of dielectric relaxation based on completely monotone functions**, Fractional Calculus and Applied Analysis, Vol. 19, No 5 (2016)
- [12] D.W. Davidson and R.H. Cole, **Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol**, The Journal of Chemical Physics, 19(12): 1484-1490 (1951)
- [13] S. Havriliak and S. Negami, **A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems**. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 14: 99-117, (1966)
- [14] K.S. Cole and R.H. Cole, **Dispersion and absorption in dielectric**, Journal of Chemical Physics, 9 :341–351, (1941)
- [15] K.S. Cole, **Electrical phase angle of cell membranes**, Journal of General Physiology 15, 641–649 (1932)

- [16] S.G. Orjan and G. Martinsen. **Cole electrical impedance model - a critique and an alternative**, Transactions on Biomedical Engineering, 52: 132–135, (2005)
- [17] X. Zhao, L. Ren, R. Liao, J. Li, L. Yang, F. Wang, **Role of Relaxation on the Giant Permittivity and Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Journal of Electronic Materials 45, 3079–3086 (2016)
- [18] J. Liu, C. Duan, W.N. Mei, R.W. Smith, J.R. Hardy, **Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Bi}_{2/3}, \text{Y}_{2/3}, \text{La}_{2/3}$)**. Journal of Applied Physics 98, 093703 (2005)
- [19] S. F. Shao, J. L. Zhanga, P. Zheng, W. L. Zhong, C. L. Wang, **Microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of Applied Physics 99, 084106 (2006)
- [20] A. Erst, B. Malie, B. Kuznik, M. Kosec, V. Bobnar, **Equivalent circuit modeling of core-shell structured ceramic materials**, Advances and Applications in Electroceramics II, 23-29 (2012)
- [21] L'Abbé Nollet, **Histoire de l'Académie Royale des Sciences, Physique générale - sur l'électricité** (1746)
- [22] Jean Torlais, **Revue d'histoire des sciences et de leurs applications**, tome 16, n°3 (1963)
- [23] Jean-Claude Niepce et Jean-Marie Haussonne, **BaTiO_3 : Matériau de base pour les condensateurs ceramiques Volumes I et II**, Editions Septima Paris (1994)
- [24] M.A. Subramanian, L. Dong, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, **High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases**. Journal of Solid State Chemistry 151(2) 323–325 (2000)
- [25] J.H Barrett, **Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals**, Physical Review 86, 118–120 (1952)
- [26] H.Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe, K. Wakino, **Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure**, Journal of the American Ceramic Society 67, c59–c61. (1984)
- [27] G. Desgardin, M. Halmi, J. Haussonne, B. Raveau. **Nouveaux matériaux diélectriques à base de perovskites au plomb pour condensateurs multicouches de type II**, Journal de Physique Colloques, 47 (C1), pp.C1-889-C1-893 (1986)

- [28] M.A. Subramanian, A.W. Sleight, **ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ru₄O₁₂ perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy**, Solid State Sciences 4, 347–351 (2002)
- [29] A. Weidenkaff, **Preparation and Application of Nanostructured Perovskite Phases**, Advanced Engineering Materials 6, 709–714 (2004)
- [30] B. Barbier, **Elaboration et caractérisation de condensateurs à base de CaCu₃Ti₄O₁₂ à forte permittivité relative pour l'électronique de puissance**, thèse de doctorat à l'Université Toulouse III - Paul Sabatier (2009)
- [31] T. Barbier, **Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux à permittivité colossale**, thèse de doctorat à l'Université François Rabelais de Tours (2012)
- [32] C.A. Randall, R.E. Newnham, and L.E. Cross, **History of the First Ferroelectric Oxide, BaTiO₃**, Materials Research Institute, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA (2004)
- [33] G. Godefroy, P. Lompre, C. Dumas, **Pure and doped barium titanate. Crystal growth and chemical composition**, Materials Research Bulletin, 12(2) :165 – 169 (1977)
- [34] A. Hamano, T. Atake, Y. Saito, **Successive phase transitions of BaTiO₃ ceramics synthesized by powder-calcination**. International Journal of High Technology Ceramics, 4(1):41– 50 (1988)
- [35] S. Pradhan, G. S. Roy, **Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO₃ – A Pervoskite**, Researcher ;5(3) (2013)
- [36] P.R. Potnis, N-T. Tsou, J.E. Huber, **A Review of Domain Modelling and Domain Imaging Techniques in Ferroelectric Crystals**, Materials, 4, 417-447 (2011)
- [37] U-C. C. Seu, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, C. Estournès, **Controlling internal barrier in low loss BaTiO₃ supercapacitors**, Applied Physics Letters, American Institute of Physics, 94 (7), 072903 (2009)
- [38] D. Nguyen, T. Lebey, P. Castelan, V. Bley, M. Boulos, S. Guillemet-Fritsch, C. Combettes, B. Durand, **Electrical and physical characterization of bulk ceramics and thick layers of barium titanate manufactured using nanopowders**. Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 16(5), 626–634, (2007)
- [39] K.-L. Ying, T.-E. Hsieh, **Sintering behaviors and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate**, Materials Science and Engineering B, Vol. 138(3), 241–245, (2007)

- [40] M-J. Pan, C.A. Randall, **A brief introduction to ceramic capacitors**. IEEE Electrical Insulation Magazine 26, 44–50. (2010)
- [41] G. Philippot, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, **Supercritical fluid technology: A reliable process for high quality BaTiO₃ based nanomaterials**, Advanced Powder Technology 25 1415-1429 (2014)
- [42] A. Deschanvres, B. Raveau, F. Tollemier, **Substitution of copper for a bivalent metal in titanates of perovskite type**, Bulletin de la Société Chimique de France, 4077-4078 (1967)
- [43] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, and M. Marezio. **Synthèse et caractérisation d'une série de titanates pérovskites isotypes de [CaCu₃](Mn₄)O₁₂**, Journal of Solid State Chemistry, 29(2) :291 (1979)
- [44] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, **High Dielectric Constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ Phases**, Journal of Solid State Chemistry 151, 323–325 (2000)
- [45] S. M. Moussa, B. J. Kennedy, **Structural studies of the distorted perovskite Ca_{0.25}Cu_{0.75}TiO₃**, Materials Research Bulletin 36(13-14):2525-2529 (2001)
- [46] Y. Liu, R. L. Withers, X. Y. Wei, **Structurally frustrated relaxor ferroelectric behavior in CaCu₃Ti₄O₁₂**, Physical Review B 72, 134104 (2005)
- [47] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro, **Giant dielectric constant response in a copper-titanate**, Solid State Communications 115 217-220 (2000)
- [48] C. C. Homes, T. Vogt, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, A. P. Ramirez, **Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide**, Science, 293(5530) :673–676, (2001)
- [49] A. R. West, T. B. Adams, F. D. Morrison, D. C. Sinclair. **Novel high capacitance materials: BaTiO₃:La and CaCu₃Ti₄O₁₂**, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24(6), 1439–1448, (2004)
- [50] W. Ren, Z. Yu, V. Krstic, **Structure and properties of high dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics**, Proc. 14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, pages 149–152 (2004)
- [51] C. Kai, L. Wei, L. Yun-Fei, B. Peng, L. Xiao-Mei, Z. Jin-Song. **Investigation of the size effect on the giant dielectric constant of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramic**, Chinese Physics Letters, Vol. 21(9), 1815–1818 (2004)

- [52] L.C. Kretly, A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, R.S. de Oliveira, A.S.B. Sombra, **Dielectric permittivity and loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) substrates for microwave devices and antennas**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 15 :657–663 (2004)
- [53] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand, **Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ based multiphased ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 26(7), 1245–1257 (2006)
- [54] M.M. Ahmad, **Giant dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoceramics**. Applied Physics Letters 102, 232908 (2013)
- [55] M.C. Ferrarelli, D.C. Sinclair, A.R. West, H.A. Dabkowska, A. Dabkowski, G.M. Luke, **Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals and ceramics**, Journal of Materials Chemistry 19, 5916–5919 (2009)
- [56] H.E. Kim, S. Yang, J-W. Lee, H.M. Park, S-I. Yoo, **Growth and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals**, Journal of Crystal Growth 408, 60–63 (2014)
- [57] W. Si, E.M. Cruz, P.D. Johnson, P.W. Barnes, P. Woodward et A.P. Ramirez, **Epitaxial thin films of the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ grown by pulsed-laser deposition**, Applied Physics Letters, Vol. 81(11), 2056–2058 (2002)
- [58] L. Fang, M. Shen, **Deposition and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using pulsed-laser deposition**, Thin Solid Films, Vol. 440(1-2), 60–65 (2003)
- [59] Y.L. Zhao, G.W. Pan, Q.B. Ren, Y.G. Cao, L.X. Feng, Z.K. Jiao. **High dielectric constant in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film prepared by pulsed laser deposition**. Thin Solid Films, Vol. 445(1), 7–13 (2003)
- [60] Y. Lin, Y. B. Chen, T. Garret, S.W. Liu, C.L. Chen, L. Chen, R.P. Bontchev, A. Jacobson, J.C. Jiang, E.I. Meletis, J. Horwitz, H.D. Wu, **Epitaxial growth of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films on (001) LaAlO_3 by pulsed laser deposition**, Applied Physics Letters, 81(4) :631–633 (2002)
- [61] L. He, J. B. Neaton, M. H. Cohen, D. Vanderbilt. **First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 65(21) :2141121 (2002)

- [62] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S.G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl, **Colossal dielectric constants in transition-metal oxides**, The European Physical Journal Special Topics 180(1):61-89 (2010)
- [63] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, and A. Loidl. **Origin of apparent colossal dielectric constants**. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 66(5) :052105 (2002)
- [64] A. Hassini, M. Gervais, J. Coulon, V.T. Phuoc, F. Gervais, **Synthesis of $\text{Ca}_{0.25}\text{Cu}_{0.75}\text{TiO}_3$ and infrared characterization of role played by copper**, Materials Science and Engineering B, 87(2) :164–168 (2001)
- [65] N. Kolev, R.P. Bontchev, A.J. Jacobson, V.N. Popov, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, **Raman spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 66(13) :1321021 (2002)
- [66] S. Krohns, J. Lu, P. Lunkenheimer, V. Brizé, C. Autret-Lambert, M. Gervais, F. Gervais, F. Bouré, F. Porcher, A. Loidl. **Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems, 72(2):173–182, (2009)
- [67] J-C. Zheng, A.I. Frenkel, L. Wu, J. Hanson, W. Ku, E.S. Božin, S.J.L. Billinge, Y. Zhu, **Nanoscale disorder and local electronic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An integrated study of electron, neutron, and x-ray diffraction, x-ray absorption fine structure, and first-principles calculations**. Physical Review B 81, 144203 (2010)
- [68] S. Ke, H. Huang, H. Fan, **Relaxor behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Applied Physics Letters 89, 182904 (2006)
- [69] Y. Zhu, J.C. Zheng, L. Wu, A.I. Frenkel, J. Hanson, P. Northrup, and W. Ku. **Nanoscale Disorder in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: A New Route to the Enhanced Dielectric Response**, Physical Review Letters, 99(3):037602 (2007)
- [70] L. Wu, Y. Zhu, S. Park, S. Shapiro, G. Shirane, J. Taftø, **Defect structure of the high-dielectric-constant perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Physical Review B 71, 014118 (2005)
- [71] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West. **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: One-step internal barrier layer capacitor**, Applied Physics Letters, 80(12) :2153–2155 (2002)

- [72] T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West, **Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, *Advanced Materials*, 14(18) :1321 (2002)
- [73] Stephen Lombardo, Rajesh Shende et Daniel Krueger, **The effect of processing conditions on the porosity and electrical properties of IBLC materials**, in **Ceramics Materials and Multilayer Electronic Devices**, Ceramic Transactions Volume 150 – John Wiley & Sons (2004)
- [74] L. Gao, X. Yang, J. Hu, J. He, **ZnO microvaristors doped polymer composites with electrical field dependent nonlinear conductive and dielectric characteristics**, *Materials Letters* 171, 1-4 (2016)
- [75] R. Mauczok, R. Wernicke, **Ceramic Boundary-Layer Capacitors**, *Philips Technical Review*, 41, 338–47 (1983)
- [76] Anthony Moulson, **Electroceramics : Materials, Properties and Applications**, Chapman & Hall, London, U.K. (1990)
- [77] J. Ćirković, K. Vojisljević, N. Nikolić, P. Vulić, Z. Branković, T. Srećković, G. Branković, **Dielectric and ferroelectric properties of BST ceramics obtained by a hydrothermally assisted complex polymerization method**, *Ceramics International* 41 (9) 11306-11313 (2015)
- [78] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, **Decomposition reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (9) 2833-2838 (2006)
- [79] J. Li, M.A. Subramanian, H.D. Rosenfeld, C.Y. Jones, B.H. Toby, A.W. Sleight. **Clues to the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in the defect structure of " $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ "**, *Chemistry of Materials*, 16(25):5223 (2004)
- [80] S-Y. Chung, I-D. Kim, S-J. L Kang, **Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate**. *Nature Materials*, 3(11):774–778, (2004)
- [81] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, C. B. Azzoni. **Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** . *Journal of Solid State Chemistry*, 177(12):4494, (2004)
- [82] L. Marchin, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A.A. Levchenko, A. Navrotsky, T. Lebey, **Grain Growth-Controlled Giant Permittivity in Soft Chemistry $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2):485–489 (2008)
- [83] T.T. Fang, C.P. Liu. **Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , *Chemistry of Materials*, 17(20):5167–5171 (2005)

- [84] T.T. Fang, H.K. Shiao. **Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Journal of the American Ceramic Society, 87(11):2072 (2004)
- [85] P.R. Bueno, M.A. Ramirez, J.A. Varela, E. Longo. **Dielectric spectroscopy analysis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline systems**. Applied Physics Letters, 89(19):191117, (2006)
- [86] G. Cao, L. Feng, C. Wang. **Grain-boundary and subgrain-boundary effects on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**. Journal of Physics D : Applied Physics, 40(9):2899, (2007)
- [87] M. Li, Z. Shen, M. Nygren, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, **Origin(s) of the apparent high permittivity in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics: clarification on the contributions from internal barrier layer capacitor and sample-electrode contact effects**, Journal of Applied Physics 106, 104106 (2009)
- [88] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, **Relaxor ferroelectric-like high effective permittivity in leaky dielectrics/oxide semiconductors induced by electrode effects: A case study of CuO ceramics**, Journal of Applied Physics 105, 114109 (2009)
- [89] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl. **Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** . Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physic, 70(17):1 (2004)
- [90] J. Yang, M. Shen, L. Fang. **The electrode/sample contact effects on the dielectric properties of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic**. Materials Letters, 59:3990–3993 (2005)
- [91] E.H. Rhoderick, **The physics of Schottky barriers**, Journal of Physics D: Applied Physics 3 1153 (1970)
- [92] L. Zhang, **Electrode and grain-boundary effects on the conductivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Applied Physics Letters 87, 022907 (2005)
- [93] J. L. Zhang, P. Zheng, C. L. Wang, M. L. Zhao, J. C. Li, and J. F. Wang. **Dielectric dispersion of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics at high temperatures**. Applied Physics Letters, 87(14) :142901 (2005)
- [94] R. Bodeux, M. Gervais, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, G. Liu, F. Gervais. **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors: Evidence of the presence of a Schottky type barrier at the bottom electrode**. Thin Solid Films, 520(7):2632 – 2638 (2012)

Chapitre II. Synthèse micro-ondes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

La synthèse est la première étape déterminante dans l'élaboration d'une céramique. Choix des précurseurs, influence de la granulométrie, impact du procédé de synthèse et de la calcination, contrôle de la cristallinité et de la composition de la poudre... sont autant d'éléments qui peuvent avoir une incidence significative sur les propriétés structurales, microstructurales et physiques du matériau. La littérature fait état de différentes techniques employées pour synthétiser $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, que ce soit par réaction de poudres en voie solide [1-6] ou par d'autres méthodes de chimie douce telles que par procédé sol-gel [7-11] ou par co-précipitation [12-14] ... Classiquement, il s'ensuit une étape de calcination à 900 °C sur de longues périodes ; c'est pourquoi certains groupes de recherches se sont tournés vers l'utilisation du chauffage micro-ondes. Bien que les cycles thermiques ne soient pas parfaitement contrôlés, comme c'est généralement le cas lorsque le chauffage micro-ondes est utilisé en raison d'un manque d'étalonnage et de régulation automatique de la température, ceux-ci ont pu observer que le chauffage micro-ondes permettait de réduire la durée totale du cycle de synthèse conservant ainsi le caractère nanométrique de la poudre [15-19].

Fort de la plateforme micro-ondes développée au sein du laboratoire CRISMAT, le premier axe de recherches de ce travail consiste donc à exploiter les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pour favoriser sa synthèse en voie solide par chauffage micro-ondes. En effet, les fortes valeurs de permittivité et de pertes diélectriques associées à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sont *a priori* de nature à permettre un fort couplage entre le rayonnement micro-ondes et le matériau. Après une présentation des spécificités liées au chauffage micro-ondes, ce chapitre proposera une étude détaillée de la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en cavité micro-ondes monomode selon deux modes de chauffage : direct et hybride. Un parallèle avec la synthèse classique par chauffage conventionnel (aussi qualifiable de radiatif ou indirect) sera présenté. Au terme de la synthèse, les différentes poudres seront frittées par chauffage micro-ondes afin d'étudier et de discuter de l'impact de ce procédé de frittage micro-ondes sur les propriétés microstructurales et physiques du matériau, en lien avec la technique de synthèse utilisée.

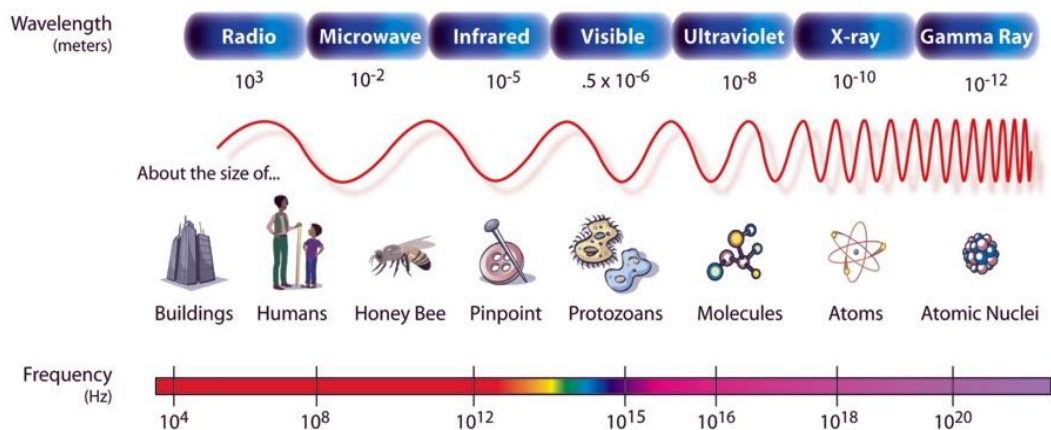
I. Le chauffage micro-ondes

Cette première partie est consacrée à une présentation des aspects fondamentaux et technologiques du chauffage micro-ondes et s'articule autour d'une question centrale, à savoir pourquoi utiliser les micro-ondes pour chauffer $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$?

I.1. Théorie et spécificités

I.1.1. Le rayonnement micro-ondes

De manière générale, une onde électromagnétique est caractérisée par la propagation libre ou guidée d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{H}$ qui lui est perpendiculaire. Ces deux composantes oscillent à la fréquence du rayonnement et se propagent dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$. Ces ondes électromagnétiques couvrent une large gamme de fréquence ν (ou de longueurs d'onde λ) et peuvent être classifiées comme le montre la figure II-1. Le spectre électromagnétique est ainsi décomposable en bandes de fréquence représentant sept domaines principaux : les ondes radio, les micro-ondes, les infra-rouges, le domaine du visible, l'ultra-violet, les rayons X et les rayons Gamma. Le domaine qui nous intéresse plus particulièrement ici est celui des hyperfréquences ou micro-ondes. Ils couvrent une bande de fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz équivalant à une longueur d'onde comprise entre 1 m et 1 mm. Leurs applications sont multiples (transmission sans fil, radars, satellites...) sans oublier évidemment leur utilisation comme source d'énergie pour chauffer la matière.



Source : Friedrich Gymnasium Freiburg

Figure II-1- Le spectre électromagnétique

I.1.2. Interaction micro-ondes/matière

Le chauffage micro-ondes, parfois qualifié de chauffage diélectrique, peut être décrit par deux paramètres essentiels : la puissance absorbée au sein du matériau (P_a) qui résulte des mécanismes d'interactions entre la matière et le rayonnement micro-ondes et la profondeur de pénétration (D_p) qui correspond à la profondeur sur laquelle les micro-ondes peuvent transférer leur énergie. Ces deux paramètres vont permettre de déterminer le comportement du matériau sous irradiation micro-ondes [20-25].

I.1.2.1. Puissance absorbée dans le matériau

Sous l'action d'une champ électrique $\vec{E}$, les phénomènes à l'origine de l'absorption de l'énergie micro-ondes et par extension à l'échauffement du matériau peuvent être décrits par :

- Un phénomène de polarisation diélectrique.
- Un phénomène de conduction électrique

Comme évoqué dans le chapitre 1, les dipôles vont en effet avoir tendance à osciller et s'orienter sous l'action d'un champ électrique $\vec{E}$. Cette aptitude à acquérir une polarisation est représentée par la constante diélectrique du matériau notée $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j.\epsilon''(\omega)$. L'apparition de cette polarisation constitue un écart par rapport à l'équilibre du système et conduit par l'action de divers mécanismes à une dissipation d'énergie. Le ratio $\epsilon''/\epsilon' = \tan(\delta)$ correspond alors aux pertes diélectriques et va traduire la faculté du matériau à convertir l'énergie micro-ondes sous la forme de chaleur, par polarisation des dipôles. Dans le cas où un matériau possède une conductivité électrique σ non négligeable ($\sigma \geq 10^{-12} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$), les charges libres présentes dans le matériau vont également être impactées par la composante électrique du rayonnement micro-ondes. Les interactions entre ces charges en mouvement et les atomes du milieu vont ainsi engendrer une dissipation d'énergie sous la forme de chaleur, phénomène de pertes par effet Joule.

La puissance absorbée (P_a) au sein du matériau par unité de volume peut ainsi être décrite par la relation suivante :

$$P_a = (2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan(\delta) + \sigma) |E|^2 \quad (2.1)$$

Appliquée à un matériau diélectrique, c'est-à-dire en supposant la conductivité électrique σ négligeable ($\sigma \leq 10^{-12} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$), la puissance absorbée dans le matériau est convertie en chaleur et conduit à une augmentation de la température du matériau selon la relation (2.2) [22,24] :

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{2\pi f \epsilon_0 \epsilon_r' \tan(\delta) |E|^2}{\rho C_p} \quad (2.2)$$

Avec : T = la température (K)

t = le temps (s)

f = la fréquence micro-ondes (Hz)

ϵ_0 = la permittivité du vide (F.m^{-1})

ϵ_r' = constante diélectrique relative

$\tan(\delta)$ = pertes diélectriques

E = champ électrique interne (V.m^{-1})

ρ = masse volumique (kg.m^{-3})

C_p = chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

σ = conductivité électrique ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)

L'efficacité du chauffage micro-ondes en champ $\vec{E}$ est donc directement liée aux propriétés diélectriques du matériau, à savoir ϵ_r' et $\tan(\delta)$.

Une analogie peut être faite concernant la contribution du champ magnétique $\vec{H}$. Dans ce cas, l'échauffement du matériau peut se décrire par un phénomène de polarisation des moments magnétiques et l'apparition de courants de Foucault. En effet, lorsqu'un matériau conducteur est soumis à un champ magnétique variable, des courants électriques induits apparaissent et tendent à s'opposer à la variation du flux magnétique. Ces courants, dissipés par effet Joule, participent à l'échauffement du matériau. La puissance absorbée par le matériau peut être déduite de l'équation (2.1) en remplaçant E par H et la permittivité ϵ par la perméabilité μ . Ce mode de chauffage, essentiellement employé dans le cas de matériaux ferromagnétiques, ne sera pas développé au cours de ce manuscrit.

I.1.2.2. Profondeur de pénétration

La puissance dissipée dans un matériau est très fortement dépendante de la profondeur de pénétration (D_p) du champ électrique $\vec{E}$ au sein de celui-ci. Par le biais des différents mécanismes d'absorption du rayonnement micro-ondes décrits précédemment, l'intensité du champ va se trouver modifiée et décroît exponentiellement à partir de la surface libre du matériau. La puissance absorbée par le matériau s'exprime par la relation :

$$P_a(z) = (2\pi f \epsilon_r \tan(\delta) + \sigma) |E_t|^2 e^{-2\frac{z}{D_p}} \quad (2.3)$$

La profondeur de pénétration du champ $\vec{E}$ va alors pouvoir être exprimée par différentes relations. Dans le cas où le matériau possède des pertes diélectriques très supérieures aux pertes par conduction, la profondeur de pénétration s'écrit :

$$D_p \cong \frac{\lambda_0}{\pi \sqrt{\epsilon_r} \tan(\delta)} \quad (2.4)$$

Dans le cas contraire où les pertes diélectriques sont négligeables devant la conductivité électrique, la profondeur de pénétration D_p , également qualifiée d'épaisseur de peau, devient :

$$D_p \cong \frac{2}{\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu'}} \quad (2.5)$$

Avec : E_t = champ électrique transmis au matériau (V.m^{-1})

D_p = la profondeur de pénétration (m)

z = la profondeur considérée à partir de la surface du matériau (m)

σ = la conductivité électrique du matériau ($\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$)

ϵ_r = la constante diélectrique du matériau

$\tan(\delta)$ = le facteur de pertes diélectriques

λ_0 = la longueur d'onde incidente (m)

ϵ' = la permittivité réelle du milieu (F.m^{-1})

μ' = la perméabilité réelle du milieu (N.A^2)

La profondeur de pénétration est particulièrement élevée dans le cas de matériaux isolants et peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres. Cette notion permet ainsi de comprendre la qualification souvent donnée au chauffage micro-ondes de chauffage volumique.

I.1.2.3. Différentes méthodes de chauffage pour différents comportements

I.1.2.3.1 Comportements macroscopiques des matériaux

En se basant sur les notions précédemment développées de profondeur de pénétration et de puissance absorbée au sein du matériau, l'interaction micro-ondes/matière peut être représentée macroscopiquement par trois comportements : opaque, transparent ou absorbant comme illustrés sur la figure II-2.

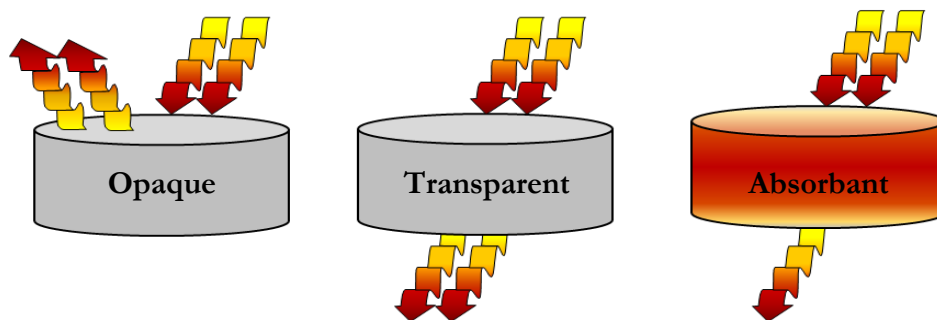


Figure II-2 - Représentation des différentes interactions micro-ondes/matière

L'équation (2.5) permet de comprendre le comportement opaque aux micro-ondes des bons conducteurs électriques tels que les métaux. En effet, la profondeur de pénétration y est d'autant plus faible que la conductivité électrique est élevée, réfléchissant ainsi la quasi-totalité des micro-ondes.

Dans le cas de matériaux isolants possédant des pertes diélectriques et une conductivité électrique faibles, l'interaction micro-ondes/matière sera trop faible pour conduire au chauffage du matériau menant à un comportement transparent. De nombreux matériaux, paradoxalement souvent étudiés en micro-ondes, figurent dans cette catégorie tels que l'alumine Al_2O_3 , la zircone ZrO_2 , le spinelle MgAl_2O_4 ... Il est nécessaire, dans cette situation, d'initier le chauffage à l'aide de suscepteurs.

Les suscepteurs sont des matériaux au comportement absorbant, situation idéale lorsqu'il s'agit d'optimiser le chauffage micro-ondes. Les matériaux absorbants présentent généralement des pertes diélectriques importantes, permettant une interaction privilégiée micro-ondes/matière. En se basant sur les équations (2.1 et 2.2), plus les pertes diélectriques sont importantes, plus la puissance dissipée dans le volume de l'échantillon sera élevée et par extension plus l'échauffement du matériau sera efficace. Citons à titre d'exemples l'oxyde de cuivre CuO , l'oxyde de fer Fe_2O_3 , le carbure de silicium SiC (généralement utilisé comme suscepteur) ou encore $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Il convient toutefois de nuancer cette classification. En effet, les propriétés physiques des matériaux dépendent fortement de la température, ce qui peut mener dans certains cas à un changement de comportement au cours du chauffage : transparent $\rightarrow$ absorbant ou encore absorbant $\rightarrow$ opaque.

I.1.2.3.2 Les techniques de chauffage micro-ondes

La technique de chauffage utilisée va dépendre du comportement du matériau. Dans le cas d'un matériau absorbant, le chauffage se fait simplement par interaction micro-ondes/matière, conduisant à un chauffage direct en volume.

Lorsque les matériaux sont transparents ou opaques, l'utilisation de suscepteurs est nécessaire. Ceux-ci vont absorber l'énergie micro-ondes, chauffer et transmettre l'énergie au matériau traité par rayonnement infrarouge. Le suscepteur joue ici un rôle analogue à celui des résistances dans un four conventionnel. Deux cas de figure existent : soit l'échantillon ne voit sa température augmenter que par sa proximité avec le suscepteur menant à un chauffage indirect, préférentiellement de surface ; soit l'échantillon absorbe une fraction de l'énergie micro-ondes en plus du rayonnement infrarouge reçu menant à un chauffage hybride.

Néanmoins, y compris dans le cas d'un matériau absorbant, il n'est pas rare d'utiliser un suscepteur afin d'obtenir une distribution de températures plus homogène, limitant ainsi le gradient cœur-surface. La figure II-3 illustre les trois techniques de chauffage possibles.

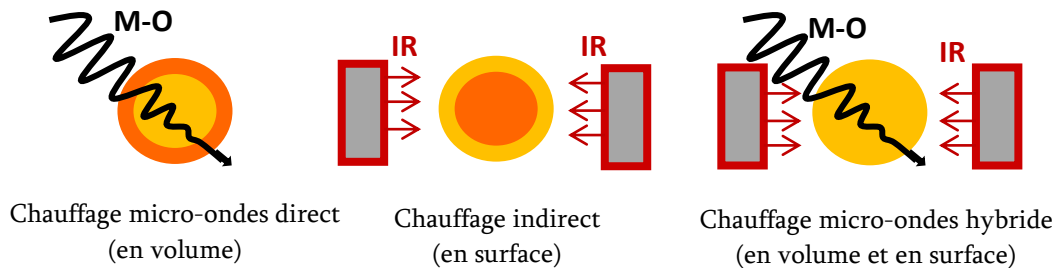


Figure II-3 - Les techniques de chauffage micro-ondes

Outre le procédé mis en place, l'environnement proche constitue également un élément crucial pour permettre le chauffage du matériau. En se basant sur la loi de Stefan-Boltzmann qui sera détaillée dans la suite de ce chapitre (équation 2.6), il est important de noter que le flux d'énergie émis par radiation est proportionnel à T^4 . Cela signifie que plus la température sera élevée, plus la puissance dissipée par radiation infrarouge sera importante. Il est donc indispensable de mettre en place un environnement thermiquement isolant et transparent au micro-ondes autour du matériau à traiter, afin de réduire le refroidissement de surface.

I.2. L'équipement micro-ondes

En France, la gestion des bandes fréquences est confiée à l'Agence Nationale des Fréquences. Son rôle est de répartir les plages de fréquences pour chaque application et de proposer, en accord avec la réglementation internationale, des règles de compatibilité électromagnétique pour éviter tout risque d'interférences. Dans ce contexte, des bandes de fréquences sont réservées pour des usages Industriels, Scientifiques et Médicaux, regroupés sous le sigle ISM. Il en existe plusieurs allouées au domaine des hyperfréquences en fonction de l'application visée. La bande la plus répandue est centrée sur 2.45 GHz et concerne notamment tous les fours micro-ondes domestiques et la majorité des équipements de laboratoire. Le laboratoire CRISMAT est également équipé d'un four micro-ondes délivrant une fréquence centrée sur 915 MHz. La suite de cette partie présente les différents dispositifs micro-ondes et la méthode de calibration et de contrôle de la température associée.

I.2.1. Le dispositif micro-ondes monomode 2.45 GHz

Le premier dispositif, présenté en figure II-4, est un four micro-ondes monomode de la société Sairem, cadencé à 2.45 GHz. Il se compose de trois ensembles :

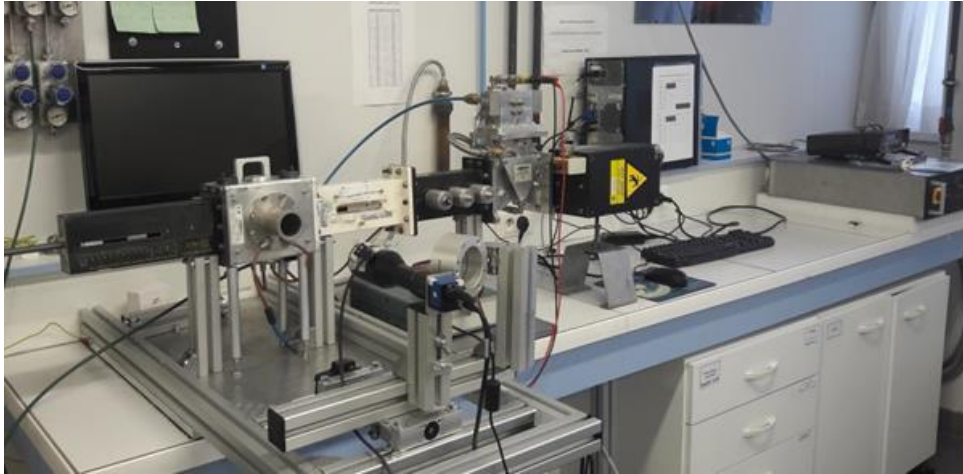


Figure II-4 - Photographie du banc micro-ondes monomode à 2.45GHz - Laboratoire CRISMAT

□ Un générateur d'hyperfréquences. Le rayonnement micro-ondes y est généralement produit à l'aide d'un magnétron présenté en figure II-5. Ce tube à vide est constitué d'une cathode centrale entourée d'un filament de tungstène et d'une anode massive et concentrique en cuivre dans laquelle sont creusées plusieurs cavités cylindriques résonnantes. L'application d'une différence de potentiels va alors créer un champ électrique radial auquel se superpose un champ magnétique axial par l'action de deux aimants permanents à chaque extrémité du tube. Le parcours en spirale des électrons, accordé à la géométrie cylindrique des cavités anodiques s'auto-entretient et génère l'onde électromagnétique [21,27].

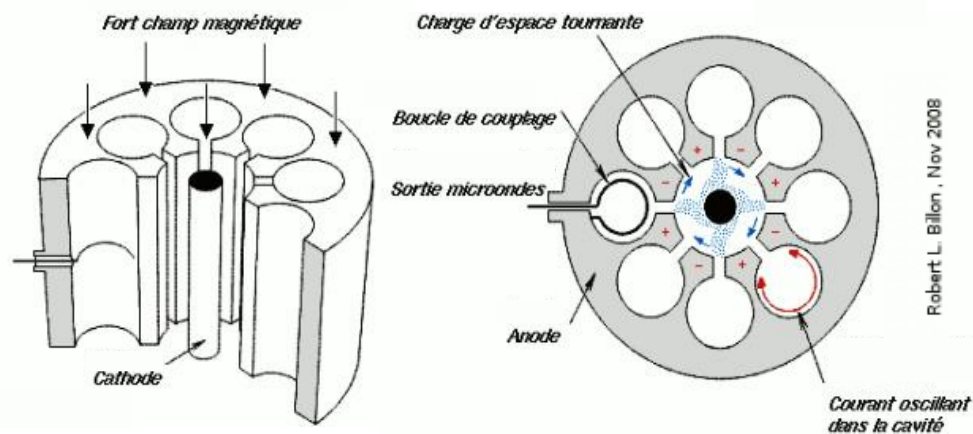


Figure II-5 - Schéma de principe d'un magnétron

□ Un guide d'ondes. Il est utilisé pour canaliser les ondes électromagnétiques par réflexions multiples de l'onde sur les parois internes du guide. Un isolateur est généralement placé en tête du guide d'ondes afin de diriger le rayonnement incident vers la cavité résonnante et de guider le rayonnement réfléchi vers une charge à eau assurant la protection du magnétron. Dans le cas d'un guide rectangulaire, deux modes de propagation existent suivant la nature du champ perpendiculaire à la direction de propagation : un mode transverse électrique (TE) ou un mode transverse magnétique (TM). Seul le mode TE sera exploité au cours de cette étude pour véhiculer l'énergie micro-ondes. Un adaptateur d'impédance trois vis y est généralement ajouté. En réglant convenablement la position des vis conductrices, ce tronçon de guide d'ondes va permettre un transfert optimal de l'énergie incidente vers l'applicateur.

□ Un applicateur. Également appelé cavité micro-ondes, le matériau à traiter est placé en son sein. Les cavités sont de deux types. Soit surdimensionnées (ou multimodes comme les fours micro-ondes domestiques), leurs grandes tailles ne permettent pas d'obtenir des interférences constructives et la répartition des champs y est difficilement connue. Soit résonnantes (ou monomodes), leurs dimensions particulières autorisent alors des interférences constructives, donnant lieu à des phénomènes de résonance. Le choix des modes de résonance et leurs ajustements sont rendus possibles grâce à deux pièces métalliques disposées de part et d'autre de la cavité à savoir l'iris de couplage et le piston de court-circuit.

L'intérêt d'utiliser une cavité micro-ondes monomode est d'augmenter l'intensité des champs électromagnétiques par des phénomènes de résonance. De cette manière, il est possible d'obtenir une distribution localisée de l'énergie électromagnétique. Ainsi, des zones correspondent à des valeurs intenses de champ magnétique ou électrique et sont appelées des ventres de champ. De même, des zones à champ électrique ou magnétique nul sont localement définies et sont appelées des nœuds de champ. En se basant sur les équations de Maxwell, le déphasage des contributions électrique et magnétique impose qu'à une valeur maximale de $\vec{E}$ correspondra une valeur minimale de $\vec{H}$, et réciproquement. Ainsi, dans les cavités monomodes, il sera possible de soumettre préférentiellement l'échantillon à un champ électrique ou magnétique.

En se basant sur de précédents travaux de thèse réalisés au sein du laboratoire [28], il apparaît que la cavité micro-ondes utilisée accepte entre autre deux modes de résonance : un mode TE 104 qui soumet le centre de la cavité à un maximum de champ magnétique et un mode TE 105 qui positionne un ventre de champ électrique au centre de la cavité. C'est ce dernier mode TE 105 qui sera utilisé au cours de ces travaux afin de soumettre le matériau à un maximum de champ électrique et ainsi de favoriser l'interaction micro-ondes/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En pratique, de multiples

paramètres peuvent générer des perturbations dans la distribution du champ à l'intérieur de la cavité (le matériau et ses caractéristiques de couplage micro-ondes, les isolants thermiques, l'apparition de points chauds, la précision de la fréquence délivrée...). Il est donc nécessaire d'ajuster manuellement la position du piston de court-circuit tout au long du cycle thermique.

I.2.2. Four micro-ondes monomode 915 MHz automatisé

Le second dispositif est un four micro-ondes monomode de la société Sairem délivrant une fréquence de 915 MHz. Bien que cet équipement, présenté en figure II-6, se compose des mêmes éléments que le four micro-ondes monomode à 2.45 GHz, plusieurs spécificités peuvent être mises en évidence.



*Figure II-6 - Photographie du micro-ondes monomode à 915 MHz automatisé
Laboratoire CRISMAT*

Une première remarque peut être faite concernant la taille du dispositif. L'abaissement de la fréquence engendre une adaptation des dimensions du guide d'ondes et de l'applicateur qui s'en trouvent augmentées. Des matériaux de grandes formes peuvent ainsi y être aisément chauffés et l'agencement du milieu environnant (taille et disposition des creusets ou support, des isolants thermiques et des suscepteurs) s'en trouve facilité. Cela permet d'envisager des configurations complexes pour réaliser un chauffage homogène. De plus, à l'instar de la cavité à 2.45 GHz, les modes de résonance imposés par la cavité et les amplitudes de déplacement du piston de court-circuit sont du type TE 104 et TE 105, avec respectivement un ventre de champ magnétique et électrique au centre de l'applicateur [28].

Cet équipement micro-ondes monomode à 915 MHz présente également la particularité d'avoir un système de régulation de la température entièrement automatisé, dispositif unique et indéniablement avantageux pour contrôler la température tout au long du chauffage d'un matériau [29]. Ici, la position de l'iris de couplage est fixe et le piston court-circuit ainsi que les vis d'impédance sont motorisés et contrôlés grâce à un ordinateur. L'ajustement continu de ces éléments va permettre une maîtrise des conditions de résonance et donc d'adapter au mieux l'impédance de la ligne de transmission (le guide d'onde) à celle de la charge (échantillon et milieu environnant), de manière à transférer le maximum de puissance à la cavité et favoriser l'interaction micro-ondes/matière. Pour cela, deux paramètres essentiels entrent en considération à savoir la puissance micro-ondes incidente et la puissance réfléchie. Ainsi, en utilisant un régulateur PID (système de contrôle, souvent utilisé dans l'industrie, permettant l'amélioration des performances d'un procédé en boucle fermée), la puissance micro-ondes incidente est calculée et commandée afin de permettre le suivi du cycle thermique souhaité, comme le montre la figure II-7, tandis que la puissance réfléchie tend à être minimisée par ajustement automatique des conditions de résonances et de l'adaptation de l'impédance.

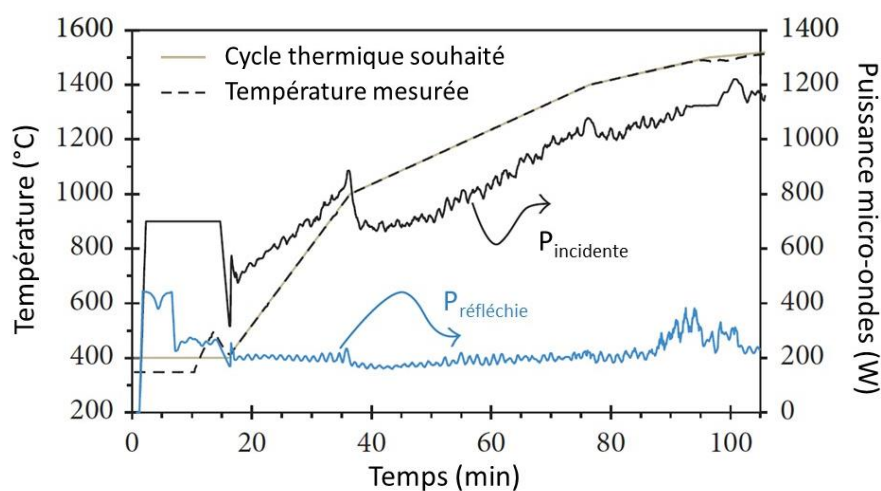


Figure II-7- Exemple d'un suivi de cycle thermique en four micro-ondes monomode à 915 MHz automatisé et évolution des puissances micro-ondes incidentes et réfléchies au cours du frittage de MgO-ZrO_2 [29].

Comme le montre la figure II-7, ce four micro-ondes monomode à 915 MHz automatisé permet un contrôle des cycles thermiques, s'adapte parfaitement quelle que soit la cinétique de chauffe imposée (entre $2.5^\circ\text{C.min}^{-1}$ et $30^\circ\text{C.min}^{-1}$) jusqu'à des températures élevées ($T \approx 1500^\circ\text{C}$), et accorde ainsi une excellente répétabilité aux expériences de synthèse et de frittage des matériaux.

Un dernier paramètre essentiel lorsqu'il est question de mesure et de contrôle de la température, qui plus est en micro-ondes, concerne la calibration de la température.

I.2.3. Calibration et mesure de la température

La mesure de la température dans une cavité micro-ondes constitue une problématique majeure. Comme il a été montré précédemment, chaque matériau introduit dans la cavité présente une réponse spécifique au champ électromagnétique ce qui peut conduire à de très fortes hétérogénéités de la température au sein de la cavité. L'utilisation d'un thermocouple n'est ici envisageable que s'il est possible de le mettre directement en contact avec le matériau. Cependant, l'introduction d'un thermocouple dans l'applicateur au cours d'une irradiation micro-ondes pose de sérieux problèmes. Son insertion dans la cavité génère inévitablement des perturbations sur la distribution du champ électromagnétique et la mesure est susceptible d'être perturbée avec la formation d'arcs électriques entre le thermocouple et un élément présent dans la cavité (paroi, échantillon, suscepteurs...). Dans ces conditions, la mesure de température sans contact par pyrométrie infrarouge constitue une solution pertinente pour répondre aux contraintes liées au procédé de chauffage micro-ondes.

Grâce à cette technique, la température à la surface d'un corps est obtenue à partir du rayonnement qu'il émet, représenté par l'émittance E_0 . De manière générale, le rayonnement thermique se décrit à l'aide de trois expressions : les lois de Planck, Wien et de Stefan-Boltzmann et s'exprime en fonction d'une référence : le corps noir. Celui-ci est considéré comme étant capable d'absorber la totalité du rayonnement qu'il reçoit. L'unique radiation provenant de ce corps idéal est alors la radiation thermique qui dépend seulement de la température du corps. Cependant, dans la plupart des cas, les matériaux ne sont pas des corps noirs parfaits ; il convient dès lors d'introduire un terme particulier : le facteur d'émissivité ϵ qui représente le rapport entre le flux radiatif émis par le matériau et celui d'un corps noir. La loi de Stefan-Boltzmann peut ainsi s'écrire [30] :

$$E_0 = \epsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (2.6)$$

Avec : E_0 = l'émittance totale en W.m^{-2}

ϵ = le facteur d'émissivité du matériau

σ = la constante de Stefan-Boltzmann égale à $5.6696 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

T = la température en K

En connaissant l'émissivité du matériau, il est donc possible de déterminer sa température. Cependant, en pratique, les différents éléments (suscepteurs, isolants...) présents au sein de la cavité micro-ondes vont également émettre une radiation et contribuer au signal reçu par le pyromètre,

altérant la mesure de température. Afin de s'affranchir de toute contribution parasite, il convient de réaliser une calibration qui consiste à déterminer l'émissivité apparente du matériau à traiter dans son environnement.

En se basant sur de récents travaux effectués au laboratoire [31], l'étalonnage du pyromètre est effectué à partir de matériaux étalons dont la température de fusion, précisément connue, est proche des températures de travail. Ce matériau de calibration est inséré dans une "cavité" à la surface de l'échantillon et jouxte la zone de visée du pyromètre. La visualisation en direct de la fusion du matériau étalon permet alors de connaître la température et d'ainsi estimer l'émissivité apparente. D'autres prérequis, tels que l'absence d'eutectique entre le matériau et l'étalon ou encore une similitude des propriétés diélectriques, interviennent dans le choix des oxydes de calibration. La synthèse et le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sont généralement réalisés dans une gamme de température allant de 900 °C à 1150°C [15, 32-34] ; c'est pourquoi deux oxydes ont été sélectionnés : le chromate de potassium K_2CrO_4 avec une fusion à $T_f = 968^\circ\text{C}$ et le dioxyde de germanium GeO_2 dont la température de fusion est de 1115°C [35]. L'émissivité apparente a ainsi pu être déterminée pour chacun des environnements micro-ondes utilisés :

- une configuration sans suscepteurs en four micro-ondes monomode 2.45 GHz afin de favoriser le chauffage direct et en volume comme le montre la figure II-8. L'oxyde de calibration, ici K_2CrO_4 , est inséré dans une cavité préalablement creusée à la surface du matériau. Sa fusion est ensuite visualisée à l'aide d'une caméra CCD. Cette configuration permet d'obtenir une émissivité apparente $\epsilon = 0.74$ à une température de 968°C.

- une configuration avec suscepteurs en four micro-ondes monomode à 915 MHz. Les suscepteurs servent ici à absorber une partie du rayonnement micro-ondes et permettent de réaliser un chauffage hybride. Grâce à l'utilisation d'une caméra thermique (Flir A655sc), l'obtention d'une distribution homogène de la température au sein de l'échantillon à traiter, notamment lors de la synthèse, peut être mise en évidence comme le montre la figure II-9a. Des résultats identiques ont été démontrés par simulation numérique dans le cadre d'autres travaux portant sur le frittage de pièces de grandes dimensions au sein de la même configuration [36]. Le chauffage hybride couplé à l'automatisation de ce four micro-ondes monomode à 915 MHz permet ainsi d'envisager un contrôle de la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours de la synthèse et du frittage. Cette figure II-9b présente également le schéma du montage utilisé pour réaliser le chauffage micro-ondes du matériau. Ici, la mesure de température est double et se fait par visée pyrométrique sur l'échantillon et également sur une plaque de SiC.

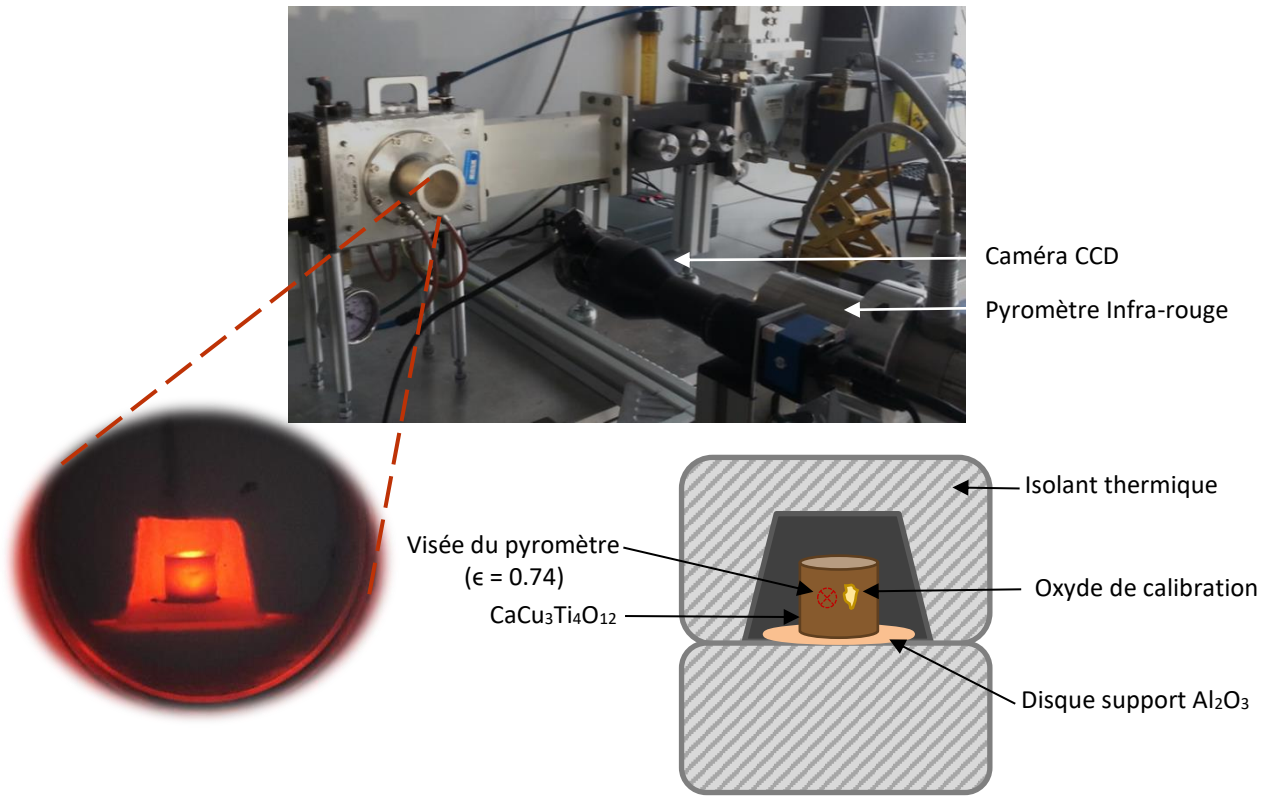


Figure II-8- Photographie du dispositif micro-ondes 2.45 GHz et schéma du montage utilisé pour le chauffage direct de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et mesure de température in-situ par pyrométrie infrarouge.

Les émissivités apparentes ont été obtenues par fusion de matériaux étalons et sont reportées dans le tableau II-a. Comme il est possible de le constater, celles-ci ne varient que très faiblement dans la gamme de température de travail. L'utilisation de ces données pour réaliser la synthèse à 900 °C et le frittage entre 1000°C et 1100°C est donc parfaitement adaptée.

Toutefois, une remarque se doit d'être apportée quant à la nature des étalons utilisés. En effet, les propriétés diélectriques de ces matériaux sont très différentes de celles de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\epsilon_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 7.3$ et $\epsilon_{\text{GeO}_2} = 4$ [37]), conduisant irrémédiablement à une différence de comportement sous irradiation micro-ondes. Cela peut se traduire par un chauffage hétérogène et induire une variation de température entre $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et l'oxyde étalon, phénomène d'autant plus marqué en ce qui concerne le chauffage direct. Dans le cas du chauffage hybride, la présence des suscepteurs en SiC permet une distribution plus homogène de la température dans la cavité micro-ondes, facilitant la calibration.

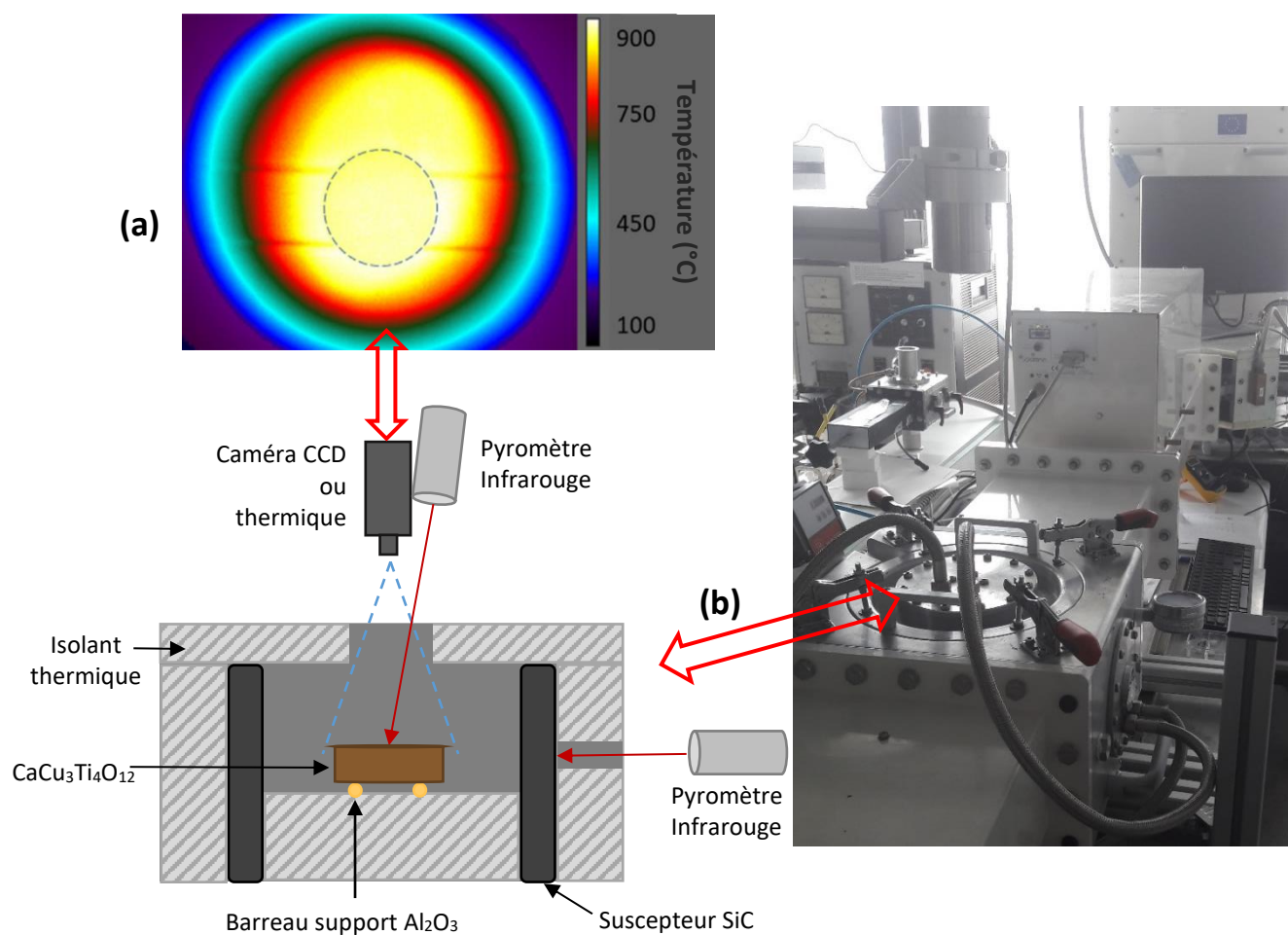


Figure II-9 – (a) Distribution de la température au cours de la synthèse à 900°C de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au sein de la cavité micro-ondes 915 MHz / (b) Photographie du micro-ondes 915 MHz et schéma du dispositif utilisé pour le chauffage hybride.

Tableau II-A – Valeurs d'émissivités apparentes pour chaque configuration micro-ondes utilisée

Cavité micro-ondes	Type de chauffage	Visée pyrométrique	Température de calibration	Emissivité apparente
2.45 GHz	Direct	Sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	968°C	0.75
	Direct	Sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1115°C	<i>Emballlement thermique</i>
915 MHz	Hybride	Sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	968°C	0.80
	Hybride	Sur SiC	968°C	0.90
	Hybride	Sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	1115°C	0.78
	Hybride	Sur SiC	1115°C	0.89

I.3. Résumé

Le rayonnement micro-ondes est une source d'énergie particulièrement efficace pour le traitement des matériaux. Par opposition aux technologies conventionnelles impliquant un chauffage radiatif, le chauffage micro-ondes est connu pour être rapide et moins énergivore. En effet, la profondeur de pénétration du rayonnement micro-ondes, au sein de matériaux diélectriques notamment, est de l'ordre de quelques centimètres ce qui génère un chauffage volumique. L'énergie micro-ondes est ainsi absorbée par interaction directe micro-ondes/matière selon divers mécanismes menant, dans la majorité des cas, à des cinétiques de chauffe élevées.

Néanmoins, en raison notamment d'une régulation de la température difficile et d'un manque de contrôle de la distribution thermique au sein de l'échantillon, la technologie micro-ondes reste peu répandue. De plus, les travaux expérimentaux sont dans leur majorité ajustés manuellement, limitant fortement la répétabilité de ce procédé.

Ainsi, grâce à un système entièrement automatisé (adaptation d'impédance, retour de puissance PID auto-adaptatif, module de contrôle de résonance), associé à la calibration de la température par fusion de matériaux étalons et à l'utilisation d'une configuration favorisant un chauffage hybride, la régulation et le contrôle de la température peuvent être réalisés avec efficacité en four micro-ondes monomode à 915 MHz, améliorant significativement la répétabilité du processus global.

Le chauffage micro-ondes apparaît donc ici comme une technologie pertinente pour entreprendre l'élaboration de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et contrôler sa microstructure, que ce soit par interaction directe micro-ondes/matière ou par chauffage hybride. La première étape dans l'élaboration de cette céramique, à savoir la synthèse du composé, est présentée ci-après.

II. Synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en voie solide

Pour réaliser la synthèse en voie solide de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, trois précurseurs ont été utilisés à savoir CaCO_3 (99.95% Alfa Aesar), CuO (99.7% Alfa Aesar) ainsi que TiO_2 sous sa forme anatase (99.9% Materion). Les précurseurs ont été mélangés à l'aide d'un broyeur planétaire en respectant les proportions stœchiométriques $\text{CaCO}_3 - 3 \text{ CuO} - 4 \text{ TiO}_2$. Le mélange de poudres ainsi obtenu a ensuite été calciné suivant trois techniques différentes, chacune présentant ses propres spécificités et pouvant donc impacter différemment la composition et la morphologie de la poudre après synthèse.

II.1. Synthèse par chauffage conventionnel

La synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a tout d'abord été réalisée par chauffage conventionnel, technique classique largement employée en laboratoire. Cela constitue une référence pour notre étude. Afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour réaliser la synthèse de ce composé, une première analyse par diffraction des rayons X sur poudre en température a été effectuée ; elle est présentée en figure II-10. Le mélange de précurseurs, préalablement décarbonaté, a ainsi été analysé sous air à différentes températures cibles (entre 25°C et 1000°C), plus de détails sont apportés en annexes (p.184). Il apparaît que la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ se forme dès 700°C avec toutefois, la présence importante de phases secondaires qui correspondent notamment aux précurseurs n'ayant pas encore réagi. Les températures les plus adéquates pour obtenir la phase souhaitée tout en limitant la présence de ces phases secondaires sont donc 900°C et 1000°C.

Le choix a été fait de synthétiser $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à 900°C et de faire varier les temps et le nombre de calcination afin de réduire la quantité de phases secondaires. Le cycle thermique de calcination retenu pour la synthèse est présenté en figure II-11. Après calcination, le mélange de précurseur initialement gris acquiert une teinte marron caractéristique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. La poudre est ensuite broyée/mélangée dans un mortier, tamisée à 200 μm et analysée par diffraction des rayons X après calcination. La figure II-11 permet également de constater l'intérêt de réaliser plusieurs calcinations de la poudre. Ainsi, lors de la synthèse conventionnelle de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, le recours à trois calcinations permet de limiter au maximum la présence de phases secondaires, que ce soit des précurseurs qui n'auraient pas réagi (TiO_2 ou CuO) ou une phase intermédiaire qui se forme au cours de la synthèse comme par exemple CaTiO_3 . La réalisation d'une quatrième calcination de la poudre n'ayant a priori pas d'impact sur la composition de la poudre, le choix a été fait de réaliser uniquement trois calcinations.

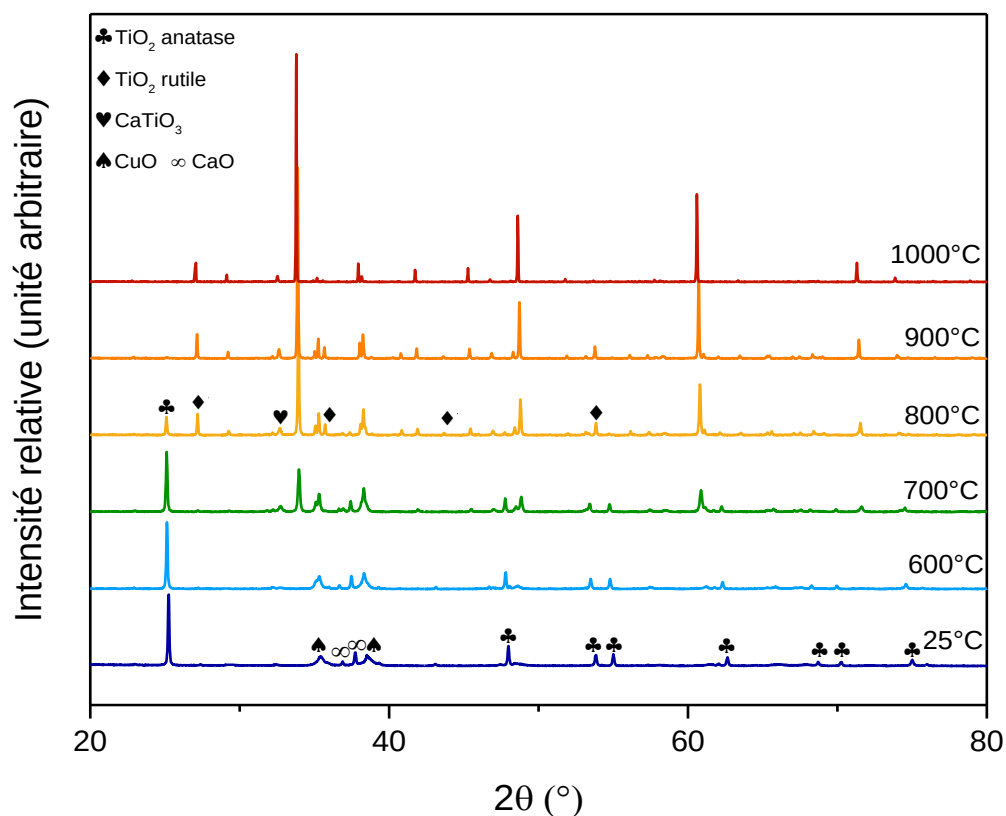


Figure II-10 – Analyse par diffraction des rayons X en température du mélange de précurseur.
Influence de la température sur la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

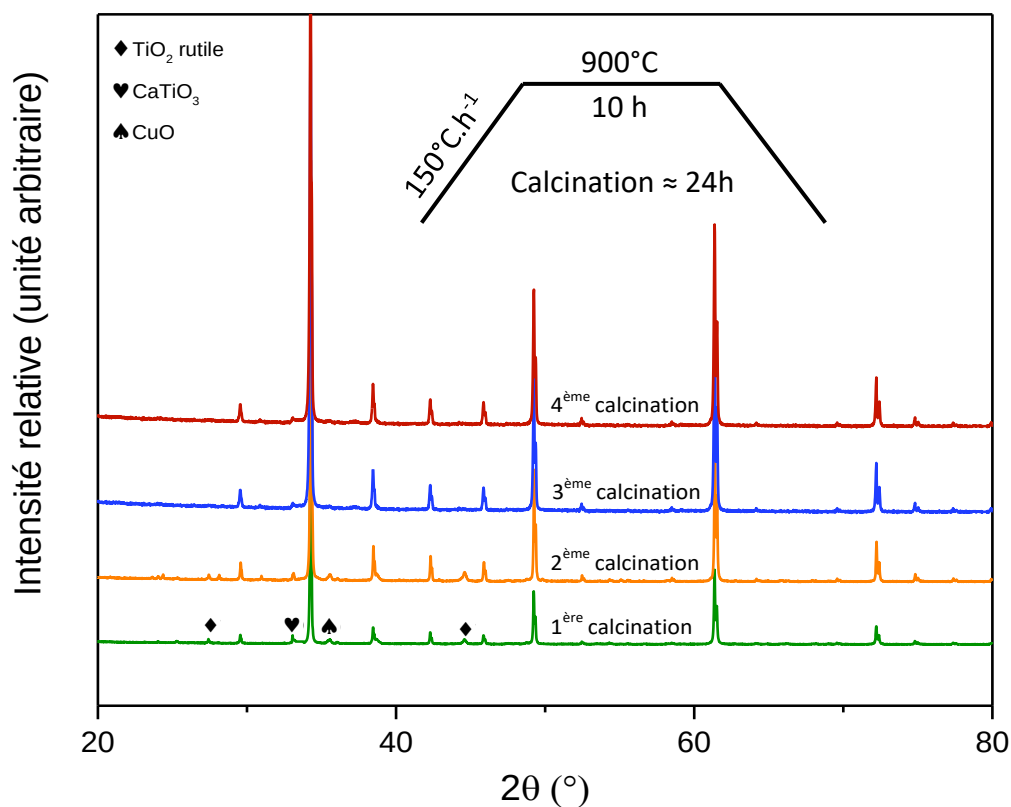


Figure II-11 - Cycle thermique utilisé pour la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par chauffage conventionnel et influence du nombre de calcination sur la composition de la poudre.

L'affinement de structure par méthode Rietveld réalisée sur la poudre au terme des trois calcinations (soit environ 72 heures de procédé) est présentée en figure II-12. Les principaux pics de diffraction sont attribués à la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Le composé cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ avec un paramètre de maille $a = 7.39 \text{ \AA}$, ce qui est en accord avec la littérature présentée en chapitre 1. Il est possible d'observer certains pics de diffraction très faibles, caractéristiques de CuO et de CaTiO_3 , mais leur teneur ($<1\%$) étant proche des limites de détection, cela rend difficile leur quantification exacte.

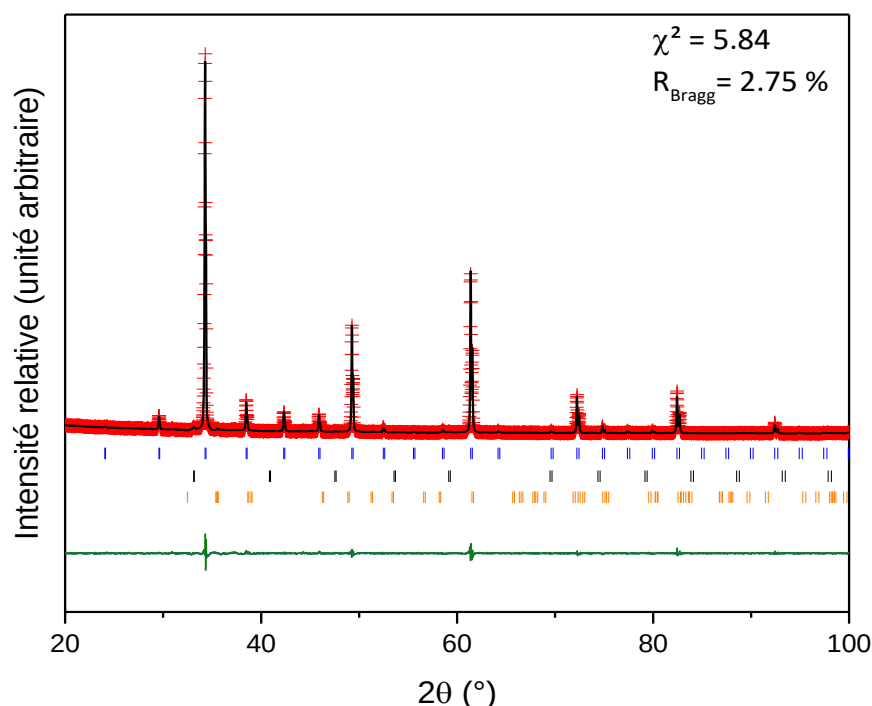


Figure II-12- Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage conventionnel. Mesures effectuées sur poudre à température ambiante.

Données expérimentales : croix rouges. Données calculées : ligne noire. Différence : ligne verte. Les barres verticales bleues correspondent aux réflexions permises par $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, les barres noires sont corrélées à CaTiO_3 et les barres oranges indiquent les réflexions de la phase CuO .

Cette poudre de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a également été observée par microscopie électronique à balayage. De plus amples informations sur l'équipement utilisé et la préparation des échantillons sont disponibles en annexes (p.183, p.188). Les micrographies sont présentées en figure II-13. La synthèse par chauffage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, selon les conditions expérimentales évoquées précédemment, conduit à l'obtention d'une poudre homogène avec une taille de grains comprise entre 700 nm et 900 nm.

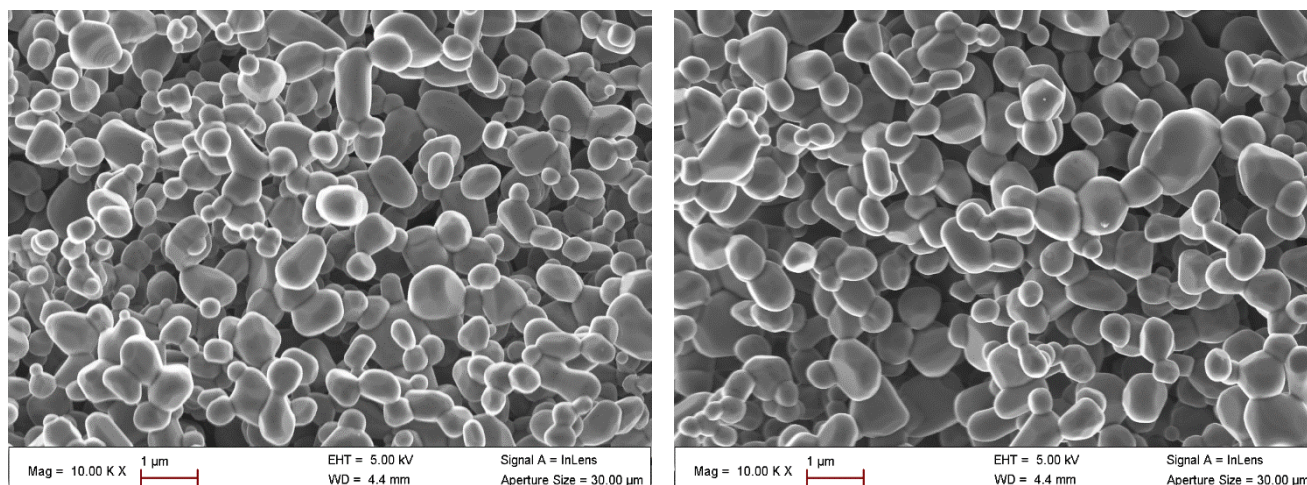


Figure II-13 - Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenu par synthèse conventionnelle

II.2. Par chauffage micro-ondes direct

La synthèse par chauffage micro-ondes direct a été réalisée en four micro-ondes monomode à 2.45 GHz. Le mélange de précurseurs a été ici préalablement mis en forme par pressage uniaxial de manière à obtenir une pastille, ce qui facilite grandement l'interaction directe micro-ondes/matière. Le chauffage de ce mélange de précurseur peut être initié notamment grâce à la présence de CuO , oxyde connu pour coupler facilement avec le rayonnement micro-ondes [38]. La synthèse a été réalisée à 900°C avec un palier de 5 minutes comme le montre le cycle thermique présenté en figure II-14. En présence de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, le chauffage est très rapide avec une cinétique de chauffe d'environ $300^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, et cela malgré une faible puissance incidente comprise entre 150 et 180 Watts (gamme de puissance minimale pouvant être délivrée par le générateur de façon stable et continue). À la fin du palier de température, l'arrêt du générateur entraîne le refroidissement rapide, par inertie, de la pastille.

De manière analogue à la synthèse conventionnelle, plusieurs calcinations sont nécessaires afin de réduire la quantité de phases secondaires. La figure II-15 présente l'affinement de structure par méthode Rietveld réalisée sur la poudre après sept calcinations. La phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$, $a = 7.39 \text{ \AA}$) a pu être obtenue après un total d'environ une heure de chauffage direct par micro-ondes. Au terme de la synthèse, seule une très faible quantité de précurseurs ($<1\%$) a été détectée, à savoir CuO et TiO_2 . Aucune trace de CaTiO_3 n'a en revanche été observée.

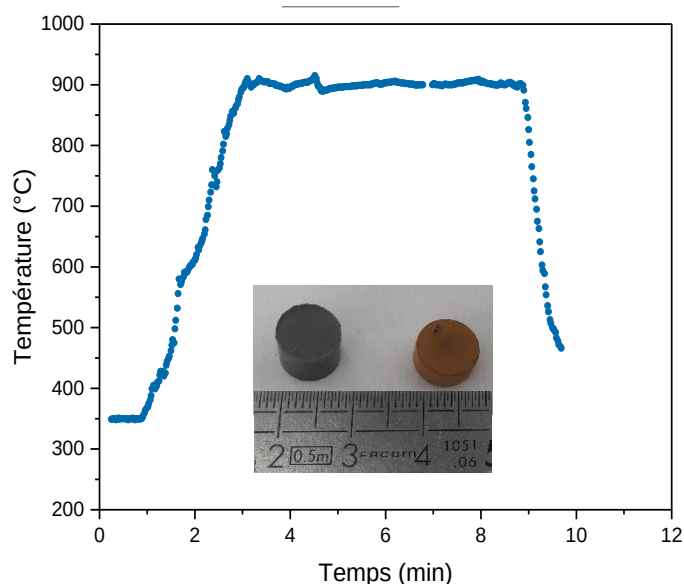


Figure II-14 - Cycle thermique enregistré lors de la synthèse micro-ondes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par chauffage direct et photographie des pastilles avant (à gauche) et après synthèse (à droite)

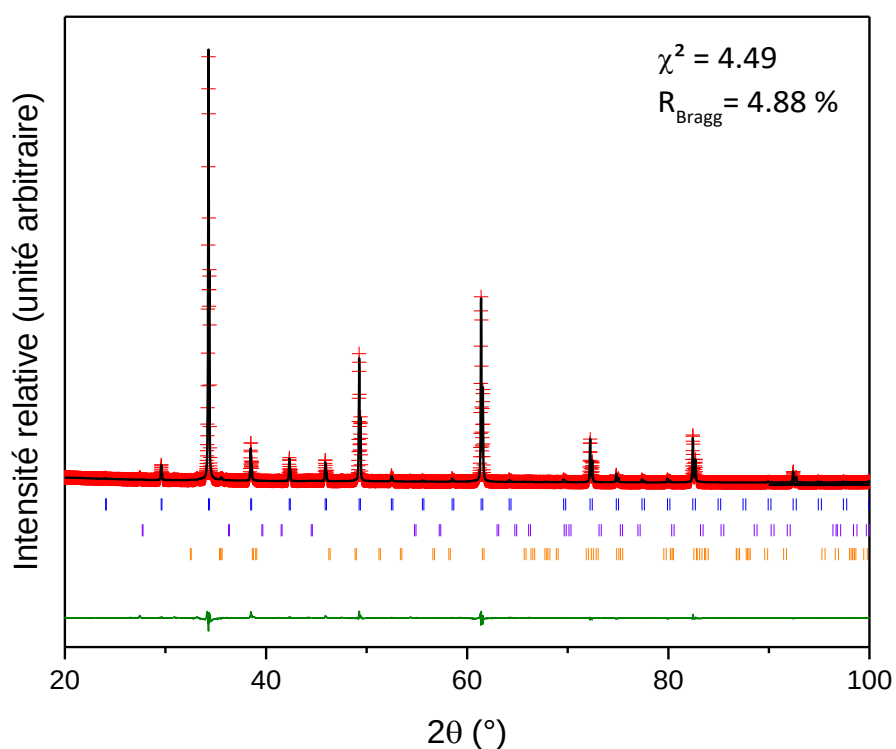


Figure II-15 - Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage micro-ondes direct. Mesures effectuées sur poudre à température ambiante.

Données expérimentales : croix rouges. Données calculées : ligne noire. Différence : ligne verte. Les barres verticales bleues correspondent aux réflexions permises par $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, les barres mauves sont corrélées à TiO_2 tandis que les barres oranges indiquent les réflexions de la phase CuO .

L'analyse de la poudre par microscopie électronique à balayage révèle une hétérogénéité de la taille des particules au sein de la pastille comme le montre la figure II-16. L'obtention de grains majoritairement fins ≤ 500 nm en surface (micrographie **a**) et de grains atteignant plusieurs microns au cœur de la pastille (micrographie **b**) témoigne d'un chauffage volumique, classiquement observé lors du chauffage micro-ondes direct. Cette différence de morphologie s'explique aussi par une distribution non-uniforme de la température au sein de l'échantillon. En effet, si la mesure de température par pyrométrie infrarouge nous renseigne sur la température (900°C) à la surface de la pastille, le cœur est lui soumis à des températures beaucoup plus élevées pouvant conduire au frittage local du matériau.

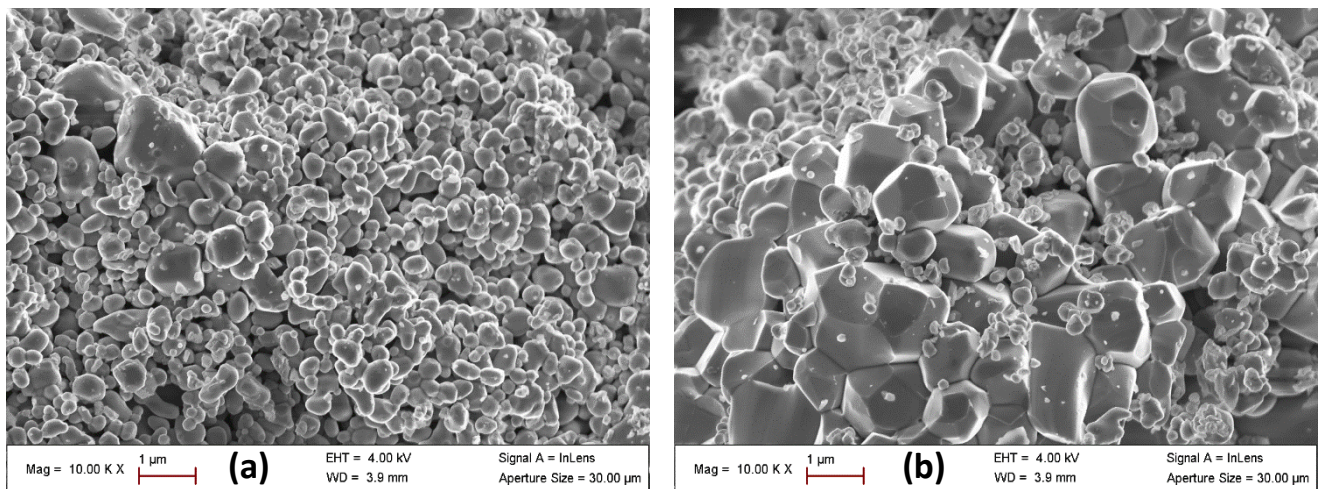


Figure II-16 – Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenu par synthèse micro-ondes directe.

(a) En surface de la pastille (b) Au cœur de la pastille

Dans le cas présent, bien que le chauffage micro-ondes direct permette de synthétiser rapidement $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, les cinétiques de chauffe élevées qui résultent de l'interaction micro-ondes/matière et le réglage manuel de l'équipement micro-ondes rendent difficile le contrôle des cycles thermiques et une bonne répétabilité du procédé. Il est ainsi fréquent d'assister à un emballement thermique au cours du chauffage menant au frittage du matériau (associé à une coloration noire), à sa fissuration et parfois même à sa fusion partielle. La figure II-17 montre ici une pastille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ayant subi un chauffage micro-ondes intense avec une zone fondue à cœur et l'apparition de grains aciculaires riches en titane dans les zones proches du point chaud. Cette décomposition, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} \rightarrow \text{CaTiO}_3 + 1.5 \text{ Cu}_2\text{O} + 3 \text{ TiO}_2$, a été initialement décrite par Adams *et al.* [39] ; elle est généralement associée à des températures aux alentours de 1000°C sous atmosphère réductrice et supérieures à 1150°C sous air [40]. Il apparaît donc nécessaire de recourir au four micro-ondes à 915 MHz afin de réaliser la synthèse rapide de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ de manière parfaitement contrôlée.

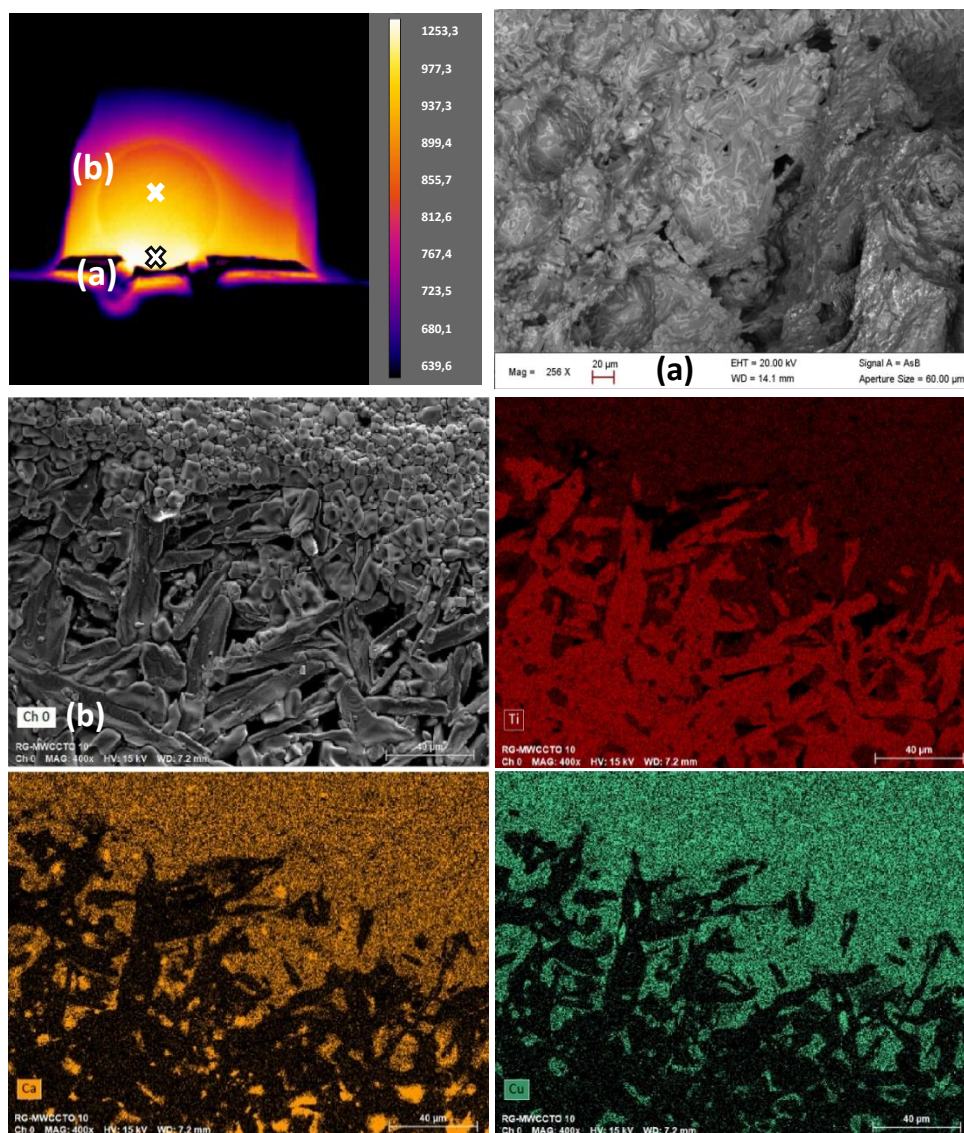


Figure II-17 – Cartographie thermique d'une pastille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours d'un emballement thermique pendant la synthèse. (a) Micrographie de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au niveau du point chaud. (b) Micrographie en périphérie et mapping EDS montrant des grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittés en haut et des grains aciculaires riches en titane à l'approche du point chaud en bas.

II.3. Par chauffage micro-ondes hybride

La synthèse micro-ondes hybride de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est réalisée en four micro-ondes monomode à 915 MHz automatisé. Les grandes dimensions de la cavité permettent de facilement architecturer l'environnement (isolants, suscepteurs) du matériau. Comme évoqué précédemment, l'utilisation de suscepteurs en SiC lors du chauffage d'un matériau absorbant permet d'écranter une partie du rayonnement micro-ondes. Le matériau est alors chauffé par l'action conjointe du

rayonnement micro-ondes direct et par radiation thermique via les suscepteurs ce qui conduit à un chauffage hybride. L'automatisation du four micro-ondes et le système de régulation et de mesure de la température, associés au chauffage hybride, donnent lieu à une maîtrise des cycles thermiques et préviennent, dans notre cas, de tout risque d'emballement thermique. Le cycle de calcination à 900°C retenu pour la synthèse hybride de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est présenté en figure II-18. La température de l'échantillon suit parfaitement la consigne au cours du cycle thermique, respectant une cinétique de chauffe imposée à $30^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les seules variations observables se trouvent en début et fin de cycle et correspondent respectivement à la mise en place des conditions de résonance dans la cavité (réglage PID) et au refroidissement du matériau. Le mélange de précurseurs est, ici aussi, mis sous forme de pastilles et acquiert sa coloration marron au terme du cycle de calcination.

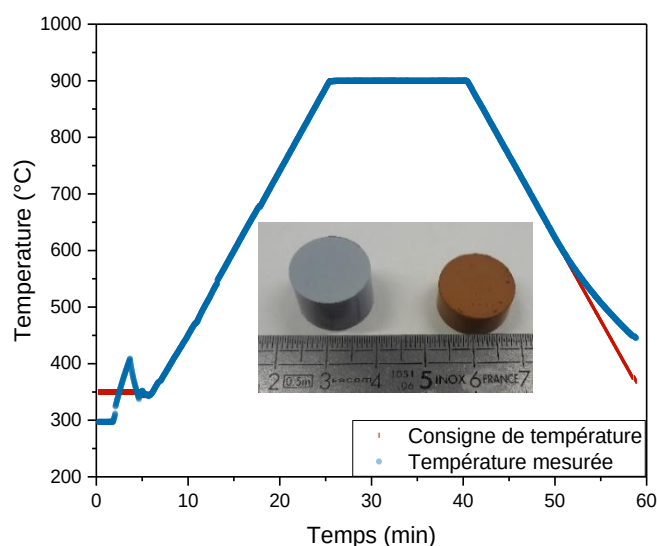


Figure II-18- Cycle thermique enregistré lors de la synthèse micro-ondes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par chauffage direct et photographie des pastilles avant (à gauche) et après synthèse (à droite)

La figure II-19 présente l'affinement de structure par méthode Rietveld réalisée sur la poudre après cinq calcinations, soit un total d'environ cinq heures de chauffage hybride. La phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$, $a = 7.39 \text{ \AA}$) a pu être obtenue et seule une très faible quantité de précurseurs ($<1\%$) a été détectée, à savoir CuO et TiO_2 . A nouveau, la phase CaTiO_3 n'a pas été observée durant cette synthèse micro-ondes. Cela laisse supposer que la température de synthèse associée aux conditions de chauffage rapides, inhérentes à la technologie micro-ondes, ne sont pas favorables à la formation de cette phase pérovskite dans notre système. Ce résultat, bien qu'au stade de la supposition, semble toutefois trouver une cohérence avec les travaux de Radosavljevic-Evans *et al.* [41]. Au travers de leur étude par diffraction des rayons X en température, les auteurs y présentent l'évolution de phases d'un mélange $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ et montrent que la phase CaTiO_3 n'apparaît qu'en faible quantité à 900°C après 11h40 de montée en

température. Des temps longs (> 10 h) à haute température ($> 900^\circ\text{C}$) semblent ainsi requis pour former la phase CaTiO_3 ce qui explique pourquoi cette pérovskite est détectée au terme de la synthèse par chauffage conventionnel et non au terme de la synthèse par chauffage micro-ondes direct ou hybride qui est beaucoup plus rapide avec des cycles thermiques de moins d'une heure.

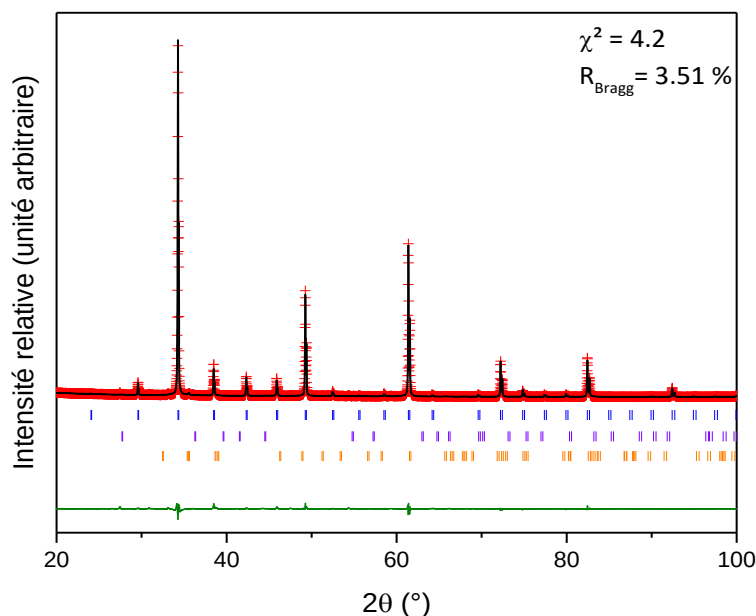


Figure II-19 - Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage micro-ondes hybride. Mesures effectuées sur poudre à température ambiante.

Données expérimentales : croix rouges. Données calculées : ligne noire. Différence : ligne verte. Les barres verticales bleues correspondent aux réflexions permises par $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, les barres mauves sont corrélées à TiO_2 tandis que les barres oranges indiquent les réflexions de la phase CuO .

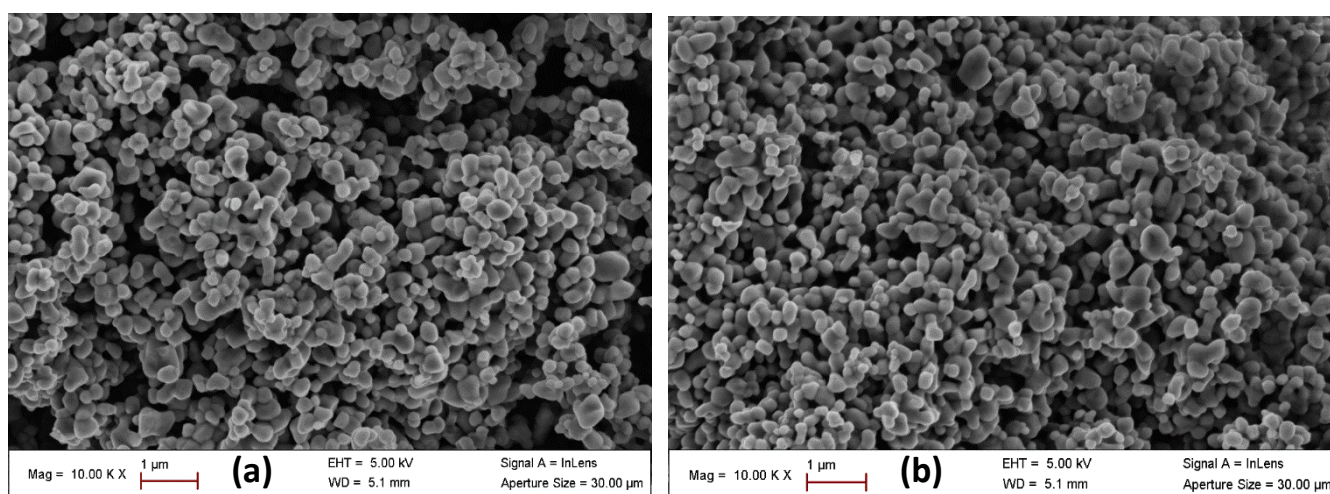


Figure II-20 - Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenu par synthèse micro-ondes hybride. (a) En surface de la pastille (b) Au cœur de la pastille

Cette rapidité et cette maîtrise de la synthèse par chauffage hybride ont un impact significatif sur la morphologie finale de la poudre de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Les micrographies sont présentées en figure II-20 et attestent de l'obtention d'une poudre homogène, plus fine que celle obtenue par synthèse conventionnelle avec une taille de grains comprise entre 300 nm et 500 nm. Cette méthode présente également l'avantage de pouvoir synthétiser des quantités de poudre assez importantes, jusqu'à 6 grammes par lot, tout en conservant des caractéristiques homogènes dans l'ensemble de la pastille.

II.4. Résumé

La synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été réalisée par trois techniques de chauffage :

- Le chauffage conventionnel, méthode classique, connue et usuellement employée pour le chauffage de tout type de matériau pour sa facilité de mise en œuvre mais qui nécessite bien souvent des temps longs à haute température.
- Le chauffage micro-ondes direct qui exploite les propriétés diélectriques du matériau et qui permet un chauffage volumique rapide. Cette technique, bien que prometteuse dans notre cas, souffre de ses propres qualités puisqu'elle conduit à un chauffage bien trop efficace et incontrôlable qui se solde par l'apparition d'emballements thermiques. Il en résulte l'obtention d'une poudre hétérogène en termes de distribution granulométrique.
- Le chauffage micro-ondes hybride qui allie chauffage micro-ondes direct et chauffage par radiation grâce à la présence de suscepteurs. Associée à l'automatisation de l'équipement micro-ondes, cette méthode de chauffage combine rapidité, contrôle et répétabilité ce qui permet d'obtenir une poudre homogène avec une distribution granulométrique fine et étroite

L'ensemble des paramètres et spécificités des poudres de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenues au terme des différentes synthèses sont reportées dans le tableau II-B ci-après. En raison des difficultés à contrôler la synthèse directe de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, seules les poudres obtenues par synthèse conventionnelle et micro-ondes hybride ont été sélectionnées pour la suite de ces travaux. La synthèse par ces deux techniques a permis l'obtention de poudre avec une taille de grains différente. Il sera donc intéressant de prêter attention à l'effet de la granulométrie initiale sur les caractéristiques microstructurales et diélectriques des matériaux après frittage.

Tableau II-B – Résumé des paramètres, avantages et inconvénients des différentes techniques de synthèse

	Temps de palier	Rampe de montée en température	Temps de synthèse total	Phases secondaires détectées	Taille de grains	Quantité de poudre par synthèse	Répétabilité
Synthèse conventionnelle à 900 °C	10 heures	150°C.h ⁻¹ soit 2.5 °C.min ⁻¹	3 calcinations ≈ 72 heures	CaTiO_3 , CuO (<1%)	Homogène Entre 700 et 900 nm	Pas de limite Généralement lot de 10 g	Parfaite répétabilité (Analyses RX et MEB à chaque lot)
Synthèse micro-ondes hybride à 900 °C	15 minutes	30°C.min ⁻¹	5 calcinations ≈ 5 heures	TiO_2 , CuO (<1%)	Homogène Entre 300 et 500 nm	Généralement lot de 6 g Au-delà, mauvaise tenue de la poudre pressée sous forme de pastille	Automatisation du four micro-ondes monomode 915 MHz Parfaite répétabilité (Analyses RX et MEB à chaque lot)
Synthèse micro-ondes direct à 900 °C	5 minutes	300°C.min ⁻¹	7 calcinations ≈ 1 heure	TiO_2 , CuO (<1%)	Hétérogène Grains fins < 500 nm et larges > 1µm	Environ 1 g	Présence fréquente de points chauds et d' emballlement thermique

III. Étude préliminaire du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par chauffage micro-ondes

Comme démontré précédemment, la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a pu être synthétisée par chauffage conventionnel et par chauffage micro-ondes hybride. La maîtrise de cette étape de synthèse a permis l'obtention de deux poudres aux caractéristiques microstructurales particulières. Cette partie s'intéresse ici au frittage de ces deux poudres par chauffage micro-ondes afin d'obtenir des matériaux denses et d'étudier leurs propriétés microstructurales et diélectriques finales.

Le choix s'est logiquement porté sur le chauffage micro-ondes hybride en cavité monomode à 915 MHz décrit précédemment. L'automatisation et le contrôle de la température vont en effet permettre de maîtriser le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Relativement peu de travaux présents dans la littérature traitent en détail du frittage micro-ondes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [17,42,43], frittage bien souvent réalisé dans des fours domestiques modifiés où seul le temps d'exposition est ajustable. Les conditions expérimentales, à savoir la température de frittage et le temps de palier, ont été choisies en se basant les travaux de Kumar *et al.* [43]. Le cycle thermique qui en résulte est présenté en figure II-21a. Au terme du frittage à 1050°C pendant 15 minutes par chauffage micro-ondes hybride, chaque échantillon issu des deux poudres synthétisées par chauffage conventionnel et par chauffage micro-ondes hybride arbore une coloration noire. L'analyse par diffraction des rayons X et l'affinement Rietveld confirment la préservation de la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours du frittage. Aucune autre phase n'a été détectée comme le montre la figure II-21b.

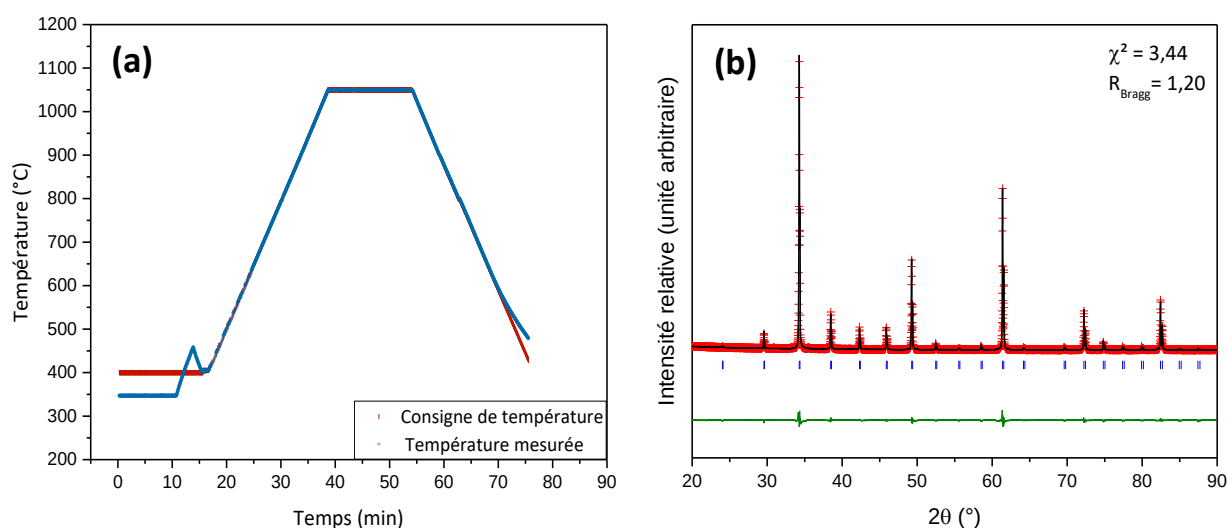


Figure II-21 – (a) Cycle thermique utilisé pour le frittage micro-ondes des deux poudres de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. (b) Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage.

Les deux échantillons présentent une densité relative de 89 %, densité mesurée par poussée d'Archimède (masse volumique théorique = 5.05 g.cm^{-3}). Les microstructures des échantillons frittés sont présentées en figure II-22. Un constat marquant peut-être fait : les microstructures des deux échantillons sont similaires avec la présence de grains extrêmement larges jusqu'à $50 \mu\text{m}$ et de porosités inter et intragranulaires. On retrouve également la présence ponctuelle de zones où la croissance des grains n'a pas eu lieu et qui présentent une microstructure fine, vestige du caractère submicronique des poudres crues. Cette microstructure bimodale indique très clairement l'apparition d'un grossissement granulaire anormal au cours du frittage par chauffage micro-ondes. Cette hypothèse se trouve confortée par différents travaux sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [44-46] au cours desquels ce même phénomène a pu être observé pendant le frittage conventionnel. Ainsi, bien que les poudres initiales de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ présentent une taille de grains différente : entre 300 et 500 nm par synthèse micro-ondes hybride et 700 et 900 nm par synthèse conventionnelle, le frittage du matériau entraîne un nivellement des microstructures, rendant tout contrôle difficile.

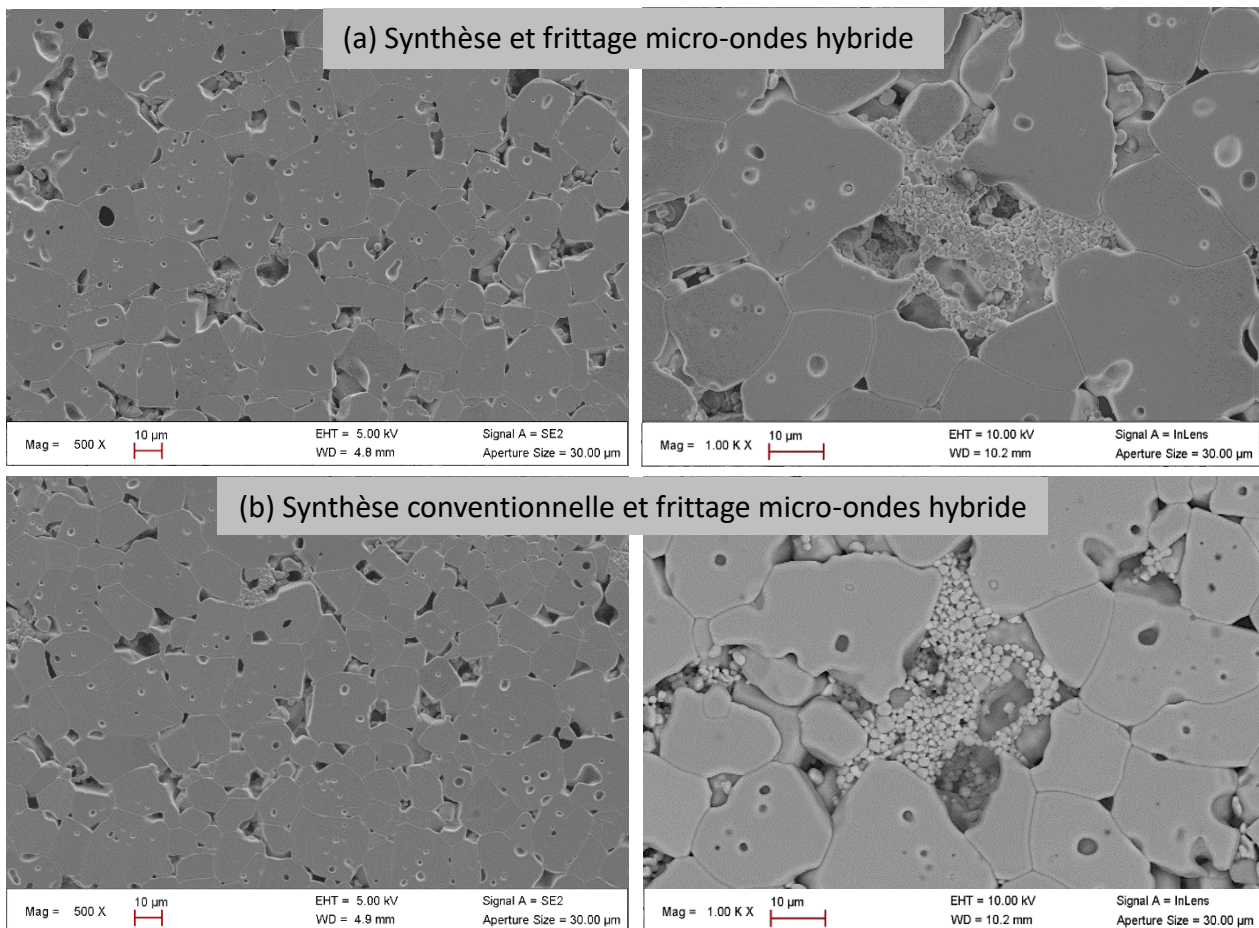


Figure II-22 - Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage micro-ondes hybride à 1050°C , 15 min de :
 (a) la poudre obtenue par synthèse micro-ondes hybride
 (b) la poudre obtenue par synthèse conventionnelle.

Il est dès lors intéressant d'étudier les propriétés diélectriques des matériaux frittés. La constante diélectrique ϵ_r et le facteur de pertes des différents échantillons, mesurés en fréquence et en température, ont été obtenus par spectroscopie d'impédance. En se basant sur le modèle IBLC, le comportement diélectrique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ peut être représenté en considérant deux circuits R//C mis en série. L'ensemble des données est présenté en figure II-23. L'analyse de la permittivité des deux échantillons permet d'observer deux « paliers » distincts. Il est avéré que le palier de permittivité élevé obtenu à basse fréquence et température ambiante est caractéristique des phénomènes de polarisation interfaciale qui se produisent notamment au niveau des joints de grains. En revanche, avec l'augmentation de la fréquence et/ou la diminution de la température, seules les entités les plus légères sont susceptibles de se polariser et la permittivité de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ décroît pour atteindre une valeur intrinsèque au matériau qui correspond au deuxième palier observable. Les deux échantillons présentent les mêmes plateaux de permittivité avec :

- une constante diélectrique élevée $\epsilon_r \approx 8.10^3$, dominée par la contribution des joints de grains à température ambiante.
- une constante diélectrique qui tend vers $\epsilon_r \approx 100$ à basse température, caractéristique intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

En ce qui concerne le facteur de pertes diélectriques, les deux échantillons arborent là aussi un comportement similaire avec une valeur de $\tan \delta$ élevée > 0.05 à température ambiante sur toute la gamme de fréquence étudiée. L'évolution des pertes diélectriques indique la présence de deux pics témoignant de phénomène de relaxations des charges d'espaces aux basses fréquences ($f \leq 100$ Hz) et de relaxations des dipôles pour des fréquences de l'ordre du MHz au GHz. L'ensemble de ces propriétés est cohérent avec la littérature présentée au cours du premier chapitre.

Le chauffage micro-ondes hybride des différentes poudres de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a donc permis de réaliser le frittage des différents échantillons et d'obtenir des matériaux denses. Toutefois, la similitude aussi prononcée des microstructures des échantillons au terme du frittage soulève de nombreuses questions quant au déroulement exact de cette étape clé dans l'élaboration d'une céramique. Enfin, cette étude, bien que préliminaire, met clairement en évidence l'importance de la microstructure finale sur les propriétés diélectriques du matériau. En effet, malgré différentes morphologies de poudre obtenues après synthèse, les propriétés diélectriques des différents échantillons au terme du frittage se révèlent être identiques, en adéquation avec les microstructures similaires des échantillons. L'optimisation des conditions expérimentales de frittage et l'obtention d'un large panel de microstructures pourrait ainsi permettre de mieux appréhender les propriétés

microstructurales et physiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Par conséquent, une étude approfondie du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est nécessaire.

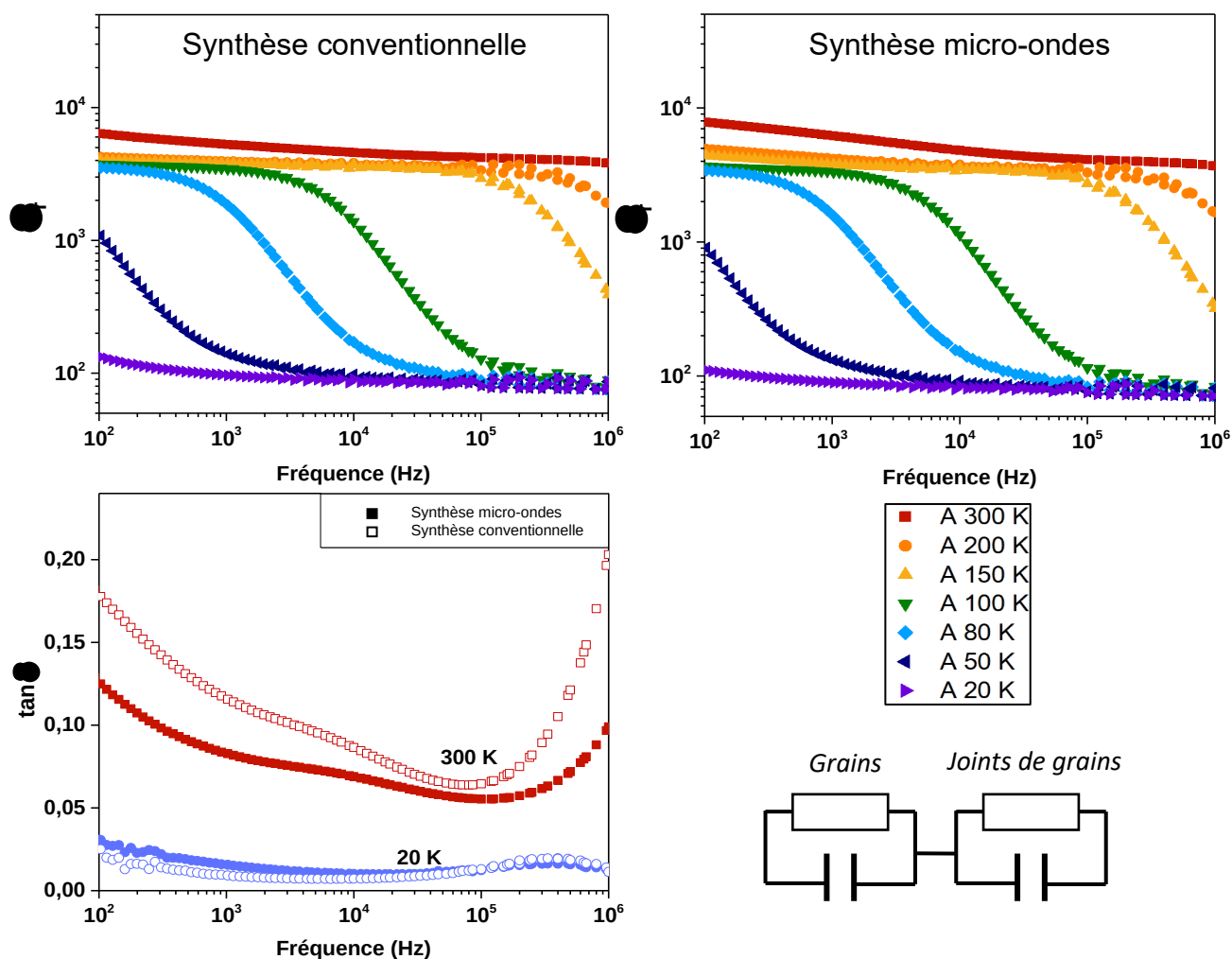


Figure II-23- Evolution des propriétés diélectriques de deux échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittés par chauffage micro-ondes hybride et obtenus à partir de méthodes de synthèses différentes (conventionnelle ou micro-ondes) et modèle électrique équivalent utilisé.

IV. Conclusion

Comme nous avons pu voir au cours de ce chapitre, le rayonnement micro-ondes est une source d'énergie particulièrement efficace pour le traitement des matériaux diélectriques. En s'appuyant sur la plateforme micro-ondes développée au sein du laboratoire, le premier axe de recherches a donc consisté à exploiter les propriétés électriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ pour réaliser sa synthèse et son frittage par chauffage micro-ondes.

En particulier, l'association du four micro-ondes monomode à 2.45 GHz, du four à 915 MHz entièrement automatisé et d'une méthode de calibration de la température par fusion de matériaux étalon font du chauffage micro-ondes une technologie pertinente pour entreprendre l'élaboration de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et contrôler sa microstructure, que ce soit par interaction directe micro-ondes/matière ou par chauffage hybride.

La première étape a donc été de réaliser la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Pour cela trois techniques de chauffage ont été étudiées : le chauffage indirect, le chauffage micro-ondes direct et le chauffage micro-ondes hybride qui résulte de la combinaison des deux premiers. Parmi ces méthodes de synthèse, deux ont été retenus pour la suite de ces travaux à savoir la synthèse par chauffage conventionnel (ou indirect) qui constitue une base pour cette étude et la synthèse par chauffage micro-ondes hybride. Au terme de la synthèse, il a ainsi été possible de contrôler la distribution granulométrique des différentes poudres. Celle-ci s'échelonne respectivement entre 300 et 500 nm pour la synthèse micro-ondes hybride et entre 700 et 900 nm pour la synthèse conventionnelle.

La seconde étape a été d'étudier l'effet de la granulométrie des poudres sur les caractéristiques microstructurales et diélectriques des matériaux après frittage micro-ondes. Cette étude a ainsi permis de mettre en exergue une spécificité liée au frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: la présence d'une croissance anormale au cours du frittage. En effet, les conditions expérimentales choisies ont conduit à l'obtention de microstructures et par extension de propriétés diélectriques identiques, indépendamment des caractéristiques initiales des poudres.

Il est important de souligner que ce phénomène est d'ores et déjà connu dans la littérature, notamment dans le cadre du frittage conventionnel. Toutefois, devant le peu d'informations concernant le déroulement du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et toujours dans l'optique de maîtriser l'élaboration de ce matériau pour contrôler les microstructures, le chapitre suivant est dédié à une étude approfondie du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Références bibliographiques

- [1] B.A. Bender, M-J. Pan, **The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Material Science and Engineering: B, 117-3, 339-347 (2005)
- [2] S. Aygün, X. Tan, J-P. Maria, D. Cann, **Effects of Processing Conditions on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Journal of Electroceramics, 15-3, 203–208 (2005)
- [3] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West, **Influence of Processing Conditions on the Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Journal of the American Ceramic Society, 89-10, 3129-3135 (2006)
- [4] R. Kashyap, O.P. Thakur, N.C. Mehra, R.P. Tandon, **Effect of Processing Conditions on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, International Journal of Modern Physics B, 25-8, 1049-1059 (2011)
- [5] M.M. Ahmad, E. Al-Libidi, A. Al- Jaafari, S. Ghazanfar, K. Yamada, **Mechanochemical synthesis and giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Applied Physics A, 116-3, 1299-1306 (2014)
- [6] T.C. Porfirio, E.N.S. Muccillo, **Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Synthesized by Different Routes**, Advanced Materials Research, 975, 184-188 (2014)
- [7] X. Ouyang, P. Cao, S. Huang, W. Zhang, Z. Huang, W. Gao, **Microwave-Assisted Synthesis of High Dielectric Constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from Sol–Gel Precursor**. Journal of Electronic Materials 44, 2243–2249 (2015)
- [8] J. Liu, R.W. Smith, W-N. Mei, **Synthesis of the Giant Dielectric Constant Material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by Wet-Chemistry Methods**, Chemistry of Materials, 19, 24, 6020-6024 (2007)
- [9] J. Zhao, J. Liu, G. Ma, **Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Ceramics International, 38-2, 1221-1225 (2012)
- [10] S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, **Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic via a sol-gel method**, Materials Letters 61-6, 1404-1407 (2007)

- [11] Y. Li, P. Liang, X. Chao, Z. Yang, **Preparation of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with low dielectric loss and giant dielectric constant by the sol-gel technique**, *Ceramics International*, 39-7, 7879-7889 (2013)
- [12] B.Barbier, C.Combettes, S.Guillemet-Fritsch, T.Chartier, F.Rossignol, A.Rumeau, T.Lebey, E.Dutarde, **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films**, *Journal of the European Ceramic Society*, 29-4, 731-735 (2009)
- [13] J. Lu, D. Wang, C. Zhao, **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics from basic co-precipitation (BCP) method: Fabrication and properties**, *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 6, 3103-3107 (2011)
- [14] Y. Zhao, R. Gao, G. Su, H. Lui, C. Wang, C. Cheng, **Effect of dispersant on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders synthesized by oxalate co-precipitation method**, *Materials Letters*, 91 187-190 (2013)
- [15] P. Thomas, L.N. Sathapathy, K. Dwarakanath, K.B.R. Varma, **Microwave synthesis and sintering characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , *Bulletin of Materials Science*, 30:6 567-570 (2007)
- [16] X. Ouyang, P. Cao, S. Huang, W. Zhang, Z. Huang, W. Gao, **Microwave-Assisted Synthesis of High Dielectric Constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from Sol-Gel Precursor**, *Journal of Electronic Materials*, 44:7 2243-2249 (2015)
- [17] A.F.L. Almeida, P.B.A. Fechine, M.P.F. Graca, M.A. Valente, A.S.B. Sombra, **Structural and electrical study of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) obtained in a new ceramic procedure**, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20:163–170 (2009)
- [18] C.M. Sonia, P. Kumar, **Microwave assisted sol-gel synthesis of high dielectric constant CCTO and BFN ceramics for MLC applications**, *Processing and Application of Ceramics* 11:2 154–159 (2017)
- [19] H. Yu, H. Liu, D. Luo, M. Cao, **Microwave synthesis of high dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , *Journal of Materials Processing Technology* 208, 145–148 (2008)
- [20] Jacques Thuéry, **Les micro-ondes et leurs effets sur la matière**, Edition Lavoisier (1989)
- [21] Sylvain Marinel, **Frittage des céramiques : Frittage sous contraintes – Les micro-ondes dans Science & Technologies Céramiques**, EDP Sciences (2011)
- [22] M. Oghbaei, O. Mirzaee, **Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications**, *Journal of Alloys and Compounds* 494, 175–189 (2010)

- [23] Romualdo Menezes, Pollyane Souto et Ruth Kiminami, **Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials, Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**, InTech (2012)
- [24] D.E. Clark, D.C. Folz, J.K. West, **Processing materials with microwave energy**, Materials Science and Engineering A287 153–158 (2000)
- [25] J. Sun, W. Wang, Q. Yue, **Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies**, Materials 9,231 (2016)
- [26] Lucien Quaranta, **Dictionnaire de physique expérimentale, tome 2: Thermodynamique et Applications**. Edition Pierron (2002)
- [27] A. Ghammaz, S. Lefevre, N. Teissandier, **Spectral behavior of domestic microwave ovens and its effects on the ISM band**, Annals of Telecommunications 58:7-8, 1179-1188 (2003)
- [28] R. Heuguet, **Développement des procédés micro-ondes monomodes à 2450 et 915 MHz pour le frittage de céramiques oxydes**, thèse de doctorat à l'Université de Caen Normandie (2014)
- [29] S. Marinel, N. Renaut, E. Savary, R. Macaigne, G. Riquet, C. Coureau, T. Gadeyne, D. Guillet, **Tuning, Impedance Matching and Temperature Regulation During High Temperature Microwave Sintering of Ceramics**, Advances in Materials Science and Engineering, 4158969 (2018)
- [30] Ana-Maria Bianchi, Yves Fautrelle & Jacqueline Etay, **Transferts thermiques**, Presses polytechniques et universitaires romandes (2004)
- [31] R. Macaigne, S. Marinel, D. Goeuriot, C. Meunier, S. Saunier, G. Riquet, **Microwave sintering of pure and TiO_2 doped MgAl_2O_4 ceramic using calibrated, contactless in-situ dilatometry**, Ceramics International, 42 16997-17003 (2016)
- [32] S. Kwon, D.P. Cann, **Influence of the processing rates and sintering temperatures on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of Electroceramics 24:231-236 (2010)
- [33] R. Aoyagi, M. Iwata, M. Maeda, **Effect of Sintering Temperature on the Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Ferroelectrics 356: 90-94 (2007)
- [34] R. Löhnert, R. Schmidt, J. Töpfer, **Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**, Journal of Electroceramics 34, 241–248 (2015)

- [35] **Handbook of Inorganic Compounds**, Dale L. Perry, CRC Press (1995)
- [36] S. Marinel, C. Manière, F. Valdivieso, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, C. Coureau, F. Barthélemy, **Original 915 MHz Microwave Applicator for Sintering Low-Loss Dielectric Materials: Modeling, Process Control and Microstructure Distribution**, (en soumission 2019)
- [37] **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition**, William M. Haynes, CRC Press (2013)
- [38] S. Marinel, E. Savary, M. Gomina, **Sintering of CuO and ZnO in a Single Mode Microwave Cavity with Shrinkage Control**, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 44(1) 57-63 (2009)
- [39] T. Adams, D. C. Sinclair, A. R. West, **Decomposition Reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Journal of American Ceramic Society, 89(9) 2833-2838 (2006)
- [40] X. Ouyang, S. Huang, W. Zhang, P. Cao, Z. Huang, W. Gao, **Investigation of phase evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) by *in situ* high-temperature powder diffraction**, Journal of Solid State Chemistry 211 58-62 (2014)
- [41] I. Radosavljevic Evans, J.A.K. Howard, T. Sreckovic, M.M. Ristic, **Variable temperature *in situ* X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate CaTiO_3** , Materials Research Bulletin 38, 1203-1213 (2003)
- [42] S.D. Hutagalung, M. Ikhwan, M. Ibrahim, Z.A. Ahmad, **Microwave assisted sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Ceramics International 34, 939-942 (2008)
- [43] R. Kumar, M. Zulfequar, V.N. Singh, J.S. Tawale, T.D. Senguttuvan, **Microwave sintering of dielectric $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: An interfacial conductance and dipole relaxation effect**, Journal of Alloys and Compounds 541, 428-432 (2012)
- [44] T.T. Fang, H.K. Shiau. **Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Journal of the American Ceramic Society, 87(11):2072 (2004)
- [45] M.F. Ab Rahman, S.D. Hutagalung, Z.A. Ahmad, M.F. Ain, J.J. Mohamed, **Characterization of microstructures evolution on electrical responses of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of King Saud University – Sciences, 28(2) 240-245 (2016)
- [46] J.J. Mohamed, S.D. Hutagalung, M.F. Ain, K. Deraman, Z.A. Ahmad, **Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic**, Materials Letters 61(8-9) 1835-1838 (2007)

Chapitre III. Frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: vers un contrôle des microstructures

De manière générale, l'élaboration d'une céramique peut se décomposer en trois étapes : la synthèse de la phase cristalline sous forme pulvérulente, une étape de mise en forme et un traitement thermique à haute température appelé frittage. Le frittage constitue une étape primordiale car il conditionne la microstructure finale du matériau dont dépendent ses propriétés. Parmi les nombreuses définitions du frittage présentes dans la littérature, la plus couramment reprise est probablement celle proposée par Cizéron [1]. Le frittage y est décrit comme :

« Un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré. »

Le deuxième axe de recherche de ce travail consiste donc en une étude approfondie du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En effet, les résultats préliminaires présentés dans le chapitre précédent ont démontré la complexité de la maîtrise du frittage et du contrôle de la microstructure de ce matériau. Après une description générale des caractéristiques liées à cette étape (diminution de la surface réactive de la poudre, consolidation ou densification du système, grossissement granulaire...), ce chapitre proposera une étude détaillée des mécanismes de densification et de l'évolution microstructurale au cours du frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Par la suite, différentes techniques d'élaboration non-conventionnelles seront utilisées dans le but de contrôler et de maîtriser la microstructure. L'obtention d'un large panel de microstructures servira à étudier, ultérieurement, l'influence de celles-ci sur les propriétés physiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

I. Description microscopique du frittage

D'un point de vue physico-chimique, il est possible de distinguer deux types de frittage suivant les réactions qui se produisent au sein du matériau :

- Le frittage en phase solide, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est alors permise par la soudure et le changement de forme des grains.
- Le frittage en phase liquide, au cours duquel une faible quantité de liquide apparaît pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et favoriser la densification par dissolution-précipitation. Au refroidissement, la phase liquide forme les joints de grains.

Dans le cas où le matériau fritté présente la même composition chimique que la poudre initiale, on parle de frittage non-réactif. Si, à l'inverse, le mélange de poudre initial entraîne au terme de ce traitement thermique la formation d'une nouvelle phase et sa densification, on parle alors de frittage réactif.

Au cours de cette partie, le frittage non-réactif en phase solide sera exclusivement étudié. Pour cela, nous nous baserons sur trois ouvrages : D. Bernache-Assolant, 1993 [2], R. German, 1996 [3] et M. Rahaman, 2003 [4].

I.1. Origine du frittage

I.1.1. Aspect macroscopique

De manière générale, tout système tend à évoluer vers un équilibre thermodynamique correspondant à une diminution de l'énergie libre du système ΔG . Considérons une mole d'alumine Al_2O_3 constituée de grains sphériques et de rayon a et cette même mole d'alumine constituée d'un grain unique (figure III-1). Le nombre de particules du système est donné par la relation (3.1) :

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3\Omega}{4\pi a^3} \quad (3.1)$$

où ρ est la masse volumique des particules en ne considérant aucune porosité interne (3.95 g.cm^{-3}), M est la masse molaire ($101.96 \text{ g.mol}^{-1}$), Ω est le volume molaire (25.8 cm^3). La surface du système de particules est donnée par la relation (3.2) :

$$A_{sg} = 4\pi a^2 N = \frac{3\Omega}{a} \quad (3.2)$$

Les deux systèmes diffèrent uniquement par l'aire de leurs interfaces solide-gaz. Le grain unique possède ainsi une surface spécifique plus faible que le système dispersé. A cette surface est associée une tension superficielle solide-gaz γ_{sg} qui représente la quantité de travail qu'il faut fournir pour augmenter l'aire du matériau d'une unité [5]. L'énergie de surface associée au système est alors :

$$E_s = 3\gamma_{sg} \frac{V_M}{a} \quad (3.3)$$

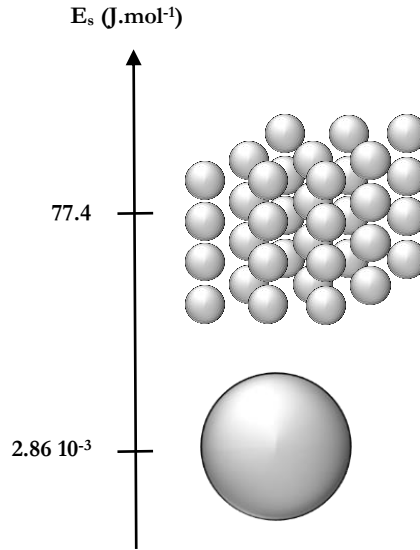


Figure III-1 – Énergie superficielle d'un matériau en fonction de son état de dispersion

En prenant l'exemple d'une mole d'alumine Al_2O_3 et en considérant une tension superficielle γ_{sg} de 1 J.m^{-2} , le calcul montre que le système dispersé sous forme de sphères de rayon $1 \mu\text{m}$ possède une énergie superficielle de 77.4 J , alors que le grain unique présente une énergie de $2.86 \cdot 10^{-3} \text{ J}$. Un système massif est donc thermodynamiquement plus stable que ce même système dans un état dispersé.

Dans le cas d'un matériau homogène, sans phase liquide, la variation d'énergie libre du système ΔG , au cours du processus de frittage, se décrit par la relation (3.4) :

$$\Delta G = \gamma_{ss}\Delta A_{ss} + \gamma_{sg}\Delta A_{sg} + P\Delta V \quad (3.4)$$

où γ_{ss} et γ_{sg} représentent respectivement les tensions superficielles des interfaces solide-solide et solide-gaz, ΔA_{ss} et ΔA_{sg} les variations des aires des interfaces solide-solide et solide-gaz au cours du frittage, P correspond à la pression appliquée et ΔV à la variation de volume du compact granulaire.

Tableau III-A - Ordres de grandeur des tensions superficielles de différentes interfaces [2].

Nature de l'interface	Energie superficielle (J.m^{-2})
Solide-Gaz	0.1 - 1
Solide-Solide	0.01 - 1
Solide-Liquide	0.1 - 1
Liquide-Liquide	0.01 - 1
Gaz-Liquide	0.1 - 1

A chaque type d'interface est attachée une tension superficielle particulière dont l'ordre de grandeur est présenté dans le tableau III-A. Généralement, la tension superficielle d'une interface solide-solide est la plus faible. Comme le montre la figure III-2, un système dispersé pourra donc évoluer selon deux voies bien souvent concomitantes pour abaisser son énergie libre :

- Soit par diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz qui résulte de l'abaissement du nombre de grains via un phénomène de grossissement granulaire.
- Soit par diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz au profit d'interfaces solide-solide. Il y a alors formation de joints de grains ce qui conduit à une augmentation de la cohésion du matériau.

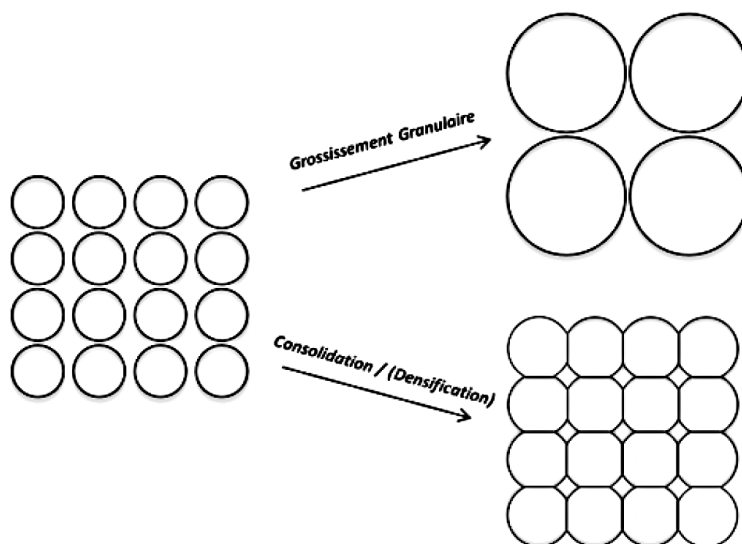


Figure III-2 - Schéma des différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé.

Bien que l'évolution du système pulvérulent vers le système massif soit favorisée thermodynamiquement, il est nécessaire d'avoir une force motrice pour faire évoluer le système dans le sens indiqué. Celle-ci trouve son origine d'un point de vue microscopique.

I.1.2. Aspect microscopique

Si nous avons raisonné précédemment dans l'hypothèse de grains parfaitement sphériques, il convient de prendre en compte qu'un système granulaire présente en surface différentes courbures ; les deux rayons de courbure principaux vont imposer le signe de la courbure totale et donc la nature des forces auxquelles est soumise la surface. Dans ces zones, des gradients de pression et de défauts vont apparaître à l'interface solide-gaz. Ces phénomènes sont décrits par les relations de Kelvin-Thomson (équation 3.5) et Gibbs-Thomson (équation 3.6) :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{2\Omega\gamma_{sg}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (3.5)$$

$$\ln \frac{P_e}{P_\infty} = \frac{2\Omega\gamma_{sg}}{RT} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) \quad (3.6)$$

Avec P_e : la pression de vapeur à la surface (Pa)

P_∞ : la pression de vapeur d'équilibre au-dessus d'une surface plane (Pa)

C : la concentration de lacunes dans la phase solide sous une surface courbe (m^{-3})

C_0 : la concentration de lacunes dans la phase solide sous une surface plane (m^{-3})

γ_{sg} : l'énergie superficielle à l'interface solide-gaz (J.m^{-2})

Ω : le volume molaire ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)

R : la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : la température absolue (K)

r' et r'' : les rayons de courbure principaux de la surface (par convention r' et $r'' < 0$ pour une surface concave et > 0 pour une surface convexe) (m)

Ces équations permettent de comprendre que plus un grain (associé à une surface convexe) sera petit plus il sera soumis à des forces de compression importantes. À l'inverse, plus un pore (associé à une surface concave) sera petit, plus il sera soumis à des forces de tension élevées. Une surface convexe présentera ainsi une concentration de défauts moindre par rapport au centre du solide et la pression de vapeur y sera localement plus élevée pouvant mener à un phénomène d'évaporation. Inversement, une surface concave présentera une forte concentration de lacunes et une faible pression de vapeur pouvant permettre la condensation. L'ensemble est schématisé dans la figure III-3. Ces gradients de contraintes liés à la courbure de la surface vont constituer la force motrice microscopique nécessaire au frittage. Cela va permettre la mise en place de phénomènes de transport de matière en phase gazeuse par évaporation/condensation ou au sein du matériau par diffusion atomique.

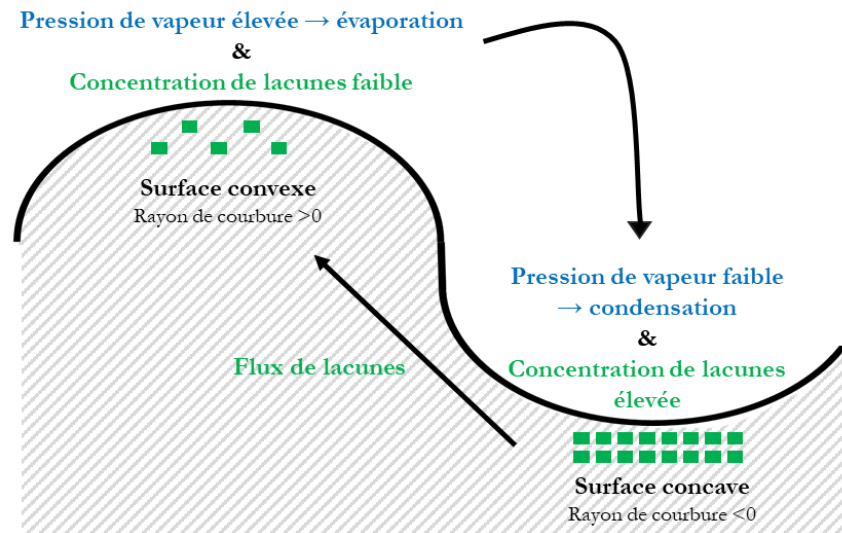


Figure III-3 – Schéma des gradients de contraintes à l'origine du déplacement de matière

I.2. Le frittage en phase solide

I.2.1. Mécanismes de diffusion

L'apparition des premiers contacts entre les grains est généralement établie au cours de l'étape de mise en forme, le plus souvent par compression. L'existence des différents gradients de contraintes décrite précédemment va permettre de générer, lors du chauffage, des flux de matière entre les surfaces concaves et convexes des grains et les zones de raccordements, appelées joints de grains.

Les mécanismes de diffusion se distinguent par la source de matière, la destination (ou puits de matière) et le chemin emprunté. Ces données sont regroupées au travers de la figure III-4 et du tableau III-B. En fonction de la source de matière, les mécanismes vont pouvoir être distingués en deux catégories :

- Les mécanismes consolidant (notés 1, 2 et 3) pour lesquels la matière provient de la surface. Ils ne contribuent qu'à la formation des ponts sans rapprochement des grains.
- Les mécanismes densifiant (notés 4 et 5) pour lesquels la matière provient du joint de grains. Dans ce cas, le maintien de la cohérence du matériau nécessite un rapprochement des grains qui se caractérise macroscopiquement par l'apparition d'un retrait. Le mécanisme 6 est également densifiant et résulte du déplacement de matière par l'intermédiaire de dislocations. Ce dernier est essentiellement observé dans les métaux.

Tableau III-B – Les différents mécanismes de diffusion intervenant au cours du frittage en phase solide.

Mécanisme	Nature du Transport	Source de matière	Puits de matière	Type
1	Diffusion en surface	Surface	Pont	Consolidant
2	Diffusion en volume	Surface	Pont	Consolidant
3	Evaporation-condensation	Surface	Pont	Consolidant
4	Diffusion au joint de grains	Joint de grains	Pont	Densifiant
5	Diffusion en volume	Joint de grains	Pont	Densifiant
6	Déformation plastique	Volume	Pont	Densifiant

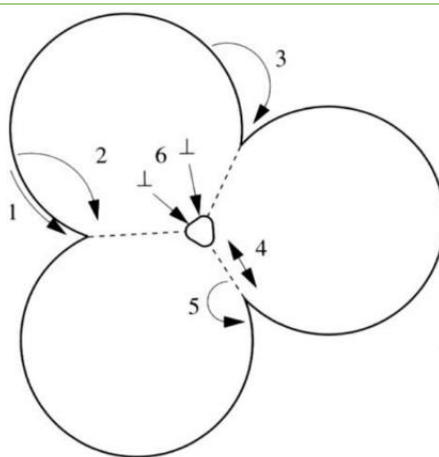


Figure III-4 – Schéma des différents chemins de diffusion au cours du frittage en phase solide.

I.2.2. Les stades du frittage

Ces mouvements de matière vont opérer tout au long du frittage faisant évoluer continuellement la microstructure du compact granulaire. Afin de pouvoir étudier le frittage, il est d'usage de diviser ce processus en trois étapes, comme le montre la figure III-5. Chacune de ces étapes représente un intervalle de temps et de densité au cours duquel la microstructure peut être définie par un modèle géométrique précis décrit par Coble [6-7].

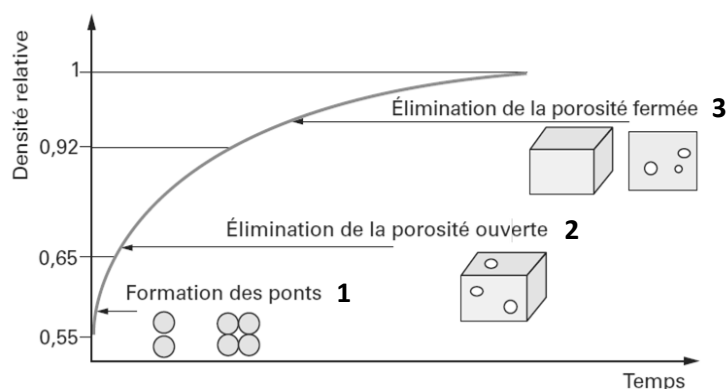


Figure III-5 – Evolution de la densité relative et de la microstructure au cours des trois étapes du frittage.

I.2.2.1. Stade initial

Au départ, le compact granulaire présente une densité relative comprise entre 0.55 et 0.6 suivant la méthode de mise en forme retenue. Le stade initial du frittage correspond à la formation des ponts de matière entre les grains, comme le montre la figure III-6. Le contact entre deux grains est généralement représenté par la formation d'un tore. C'est sur cette représentation qu'ont pu être développées les premières théories du frittage [8]. Comme évoqué précédemment, la présence de gradients de défauts dus à la courbure de la surface permet la mise en place de transports de matière selon divers mécanismes. Le flux de matière j pénétrant dans le pont suit la première loi de Fick [9] :

$$j = -D \text{grad} C \quad \text{avec } D \text{ le coefficient de diffusion} \quad (3.7)$$

La contrainte subie par le grain étant liée à sa taille, le flux de matière sera d'autant plus important que la dimension des grains sera faible.

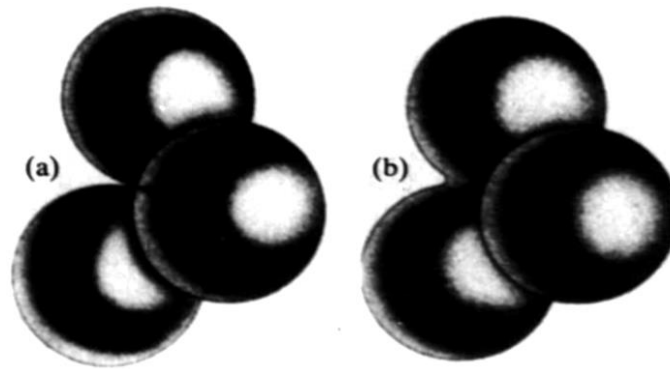


Figure III-6 – (a) Représentation d'un empilement de grains (b) formation du pont entre les grains lors du stade initial. [6-7]

I.2.2.2. Stade intermédiaire

A l'issue du stade initial, le compact s'apparente à un squelette solide d'une densité relative voisine de 0.65. La porosité ouverte est interconnectée par des canaux cylindriques situés au niveau des joints de grains. Le modèle géométrique évolue pour s'adapter à la réalité microstructurale des grains. Au cours du stade intermédiaire, les grains sont assimilés à des cubooctaèdres tronqués [6] comme indiqué en figure III-7.

Le stade intermédiaire est principalement associé à l'élimination de la porosité ouverte et à la densification du matériau. Cette porosité ouverte est progressivement éliminée par déplacement de matière via les mécanismes de diffusion aux joints de grains ou volumique. La porosité, initialement associée à des canaux cylindriques, change de morphologie et se ferme pour former

des pores isolés. Au terme de cette étape, la densité du matériau avoisine 92% de la densité théorique.

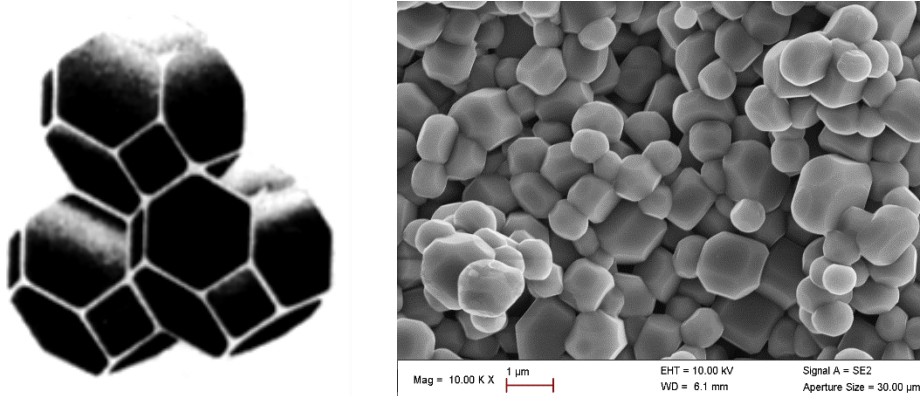


Figure III-7 - Représentation d'un empilement de grains cubooctaédriques au cours du stade intermédiaire de frittage [6-7] et micrographie sur fracture de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ montrant la morphologie des grains au cours de cette étape.

I.2.2.3. Stade final

Le dernier stade du frittage est associé à l'élimination de la porosité fermée. Cette étape, primordiale dans le cadre de certaines applications nécessitant un matériau entièrement dense, présente deux difficultés. La principale concerne la présence de gaz dans les pores qui doit s'éliminer par diffusion dans le solide. Si la diffusion est impossible, par le fait d'une solubilité nulle du gaz dans le matériau, il apparaît une contre pression qui agit comme une force opposée au frittage pouvant conduire à son arrêt [7]. La seconde difficulté lors de cette étape finale est la mise en place d'un phénomène de grossissement granulaire.

I.3. Le grossissement granulaire

Les joints de grains formés au cours du frittage représentent encore un excès d'énergie. Le système cherchera donc à réduire cet excédent d'énergie et diminuera pour cela le nombre d'interfaces solide-solide, ce qui correspond à une croissance des grains.

I.3.1. Croissance granulaire au sein d'un matériau dense

Dans le cas d'une céramique dense monophasée, la croissance granulaire est étroitement liée à la répartition granulométrique et aux forces superficielles s'exerçant aux joints de grains. Si la taille des grains est uniforme, les tensions superficielles qui s'exercent au niveau d'un point triple

s'équilibrent. L'angle diédral χ associé au joint de grains serait alors égal à 120° . La section des grains s'apparente dans ce cas à des hexagones et les joints de grains forment des lignes parfaitement rectilignes. Dans cette configuration, le système est à l'équilibre et les joints de grains restent immobiles puisque aucun gradient de contrainte n'existe. En réalité, la distribution granulométrique au sein d'un matériau varie toujours autour d'un ou plusieurs modes. Ceci va générer des gradients de contrainte et conduit à l'apparition de joints de grains courbes avec des zones en compression et d'autres en tension. Un transfert de matière va donc s'effectuer par migration des joints de grains vers leur centre de courbure ce qui conduit au grossissement des grains les plus gros au détriment des grains les plus petits comme illustré en figure III-8.

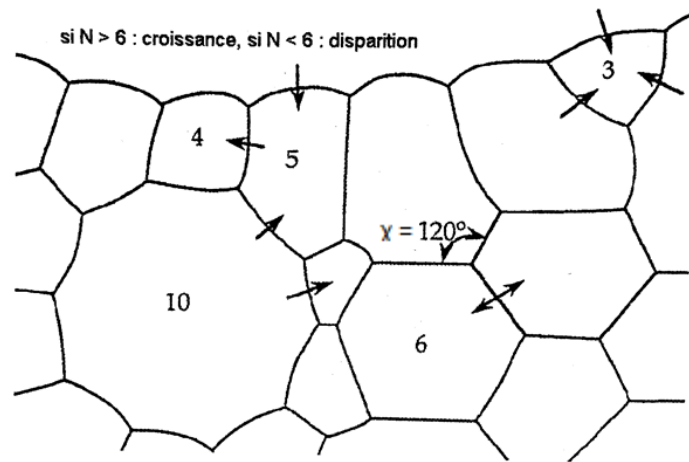


Figure III-8 - Grossissement des grains en fin de frittage par déplacement des joints de grains courbes[3]. Les petits grains (schématiquement moins de 6 côtés) vont disparaître au profit des gros. [2]

En se basant sur le modèle de Burke-Turnbull [10,11], la croissance granulaire dans une céramique dense répond à une loi générale en isotherme de la forme :

$$d^m - d_0^m = k \cdot t \quad (3.8)$$

où d et d_0 correspondent respectivement au diamètre du grain au temps t et $t=0$, k est un coefficient lié à la température et à la diffusion de matière à travers les joints de grains. L'indice m est compris entre 2 et 4 pour les céramiques suivant le mécanisme impliqué [10-15].

I.3.2. Grossissement au sein d'un matériau poreux

Il convient également de prendre en compte la présence de porosité localisée au niveau des points triples et des joints de grains. Lors du grossissement granulaire en présence de pores aux points triples, une corrélation entre la taille des grains et celle des pores peut être observée. En effet, lorsqu'un grain disparaît sous l'effet de contraintes associées aux courbures, les pores, qui lui

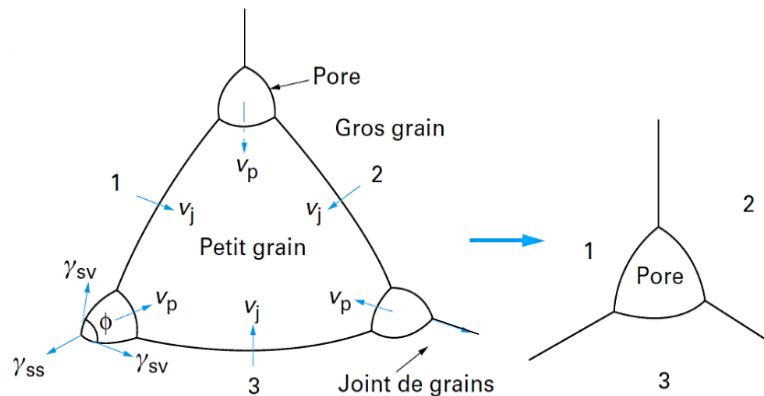


Figure III-9 - Grossissement granulaire et coalescence des pores au niveau des points triples [2].

Lorsque les pores sont liés aux joints de grains, la croissance granulaire du système va dépendre de la nature de leur interaction. En raison de la loi de Laplace évoquée précédemment, des gradients de contraintes se mettent en place au sein de la phase solide et gazeuse. Ces gradients vont générer par diffusion superficielle, volumique ou en phase vapeur des flux de matière allant de la surface avant du pore (associée au rayon de courbure le plus grand) vers la surface arrière comme le montre la figure III-10.

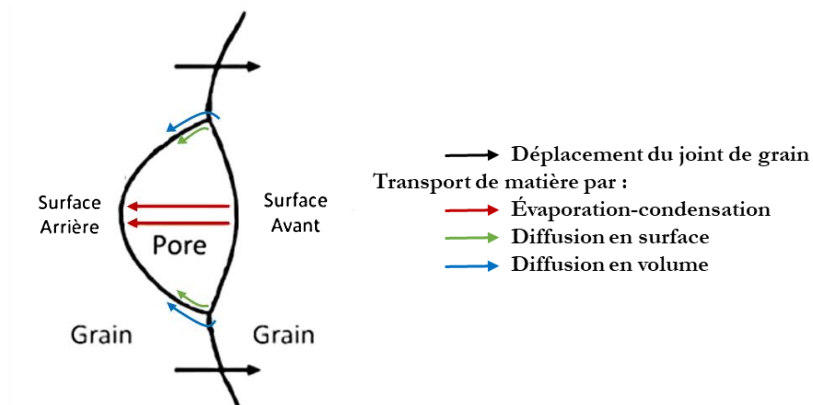


Figure III-10 - Mécanismes de transport de matière possibles pour un pore se déplaçant avec un joint de grains.

Le pore va alors se déplacer dans le même sens que le joint de grains en exerçant sur ce dernier une force de freinage qui affecte sa vitesse de déplacement. Celle-ci peut s'exprimer à l'aide de la relation (3.9) :

$$V_{jq} = M_{jq} \cdot P_{jq} - M_{jq} \cdot N \cdot F_P \quad (3.9)$$

où M_{ig} désigne la mobilité du joint de grains, P_{ig} la force d'entraînement du joint de grain liée à sa courbure, N le nombre de pores par unité de surface de joint de grains et F_p la force d'entraînement d'un pore. En fonction de la différence de vitesse de déplacement entre le pore et le joint de grains, différentes situations vont pouvoir avoir lieu :

- Si la mobilité des pores est suffisamment importante, alors les pores restent attachés aux joints de grains et ne constituent pas une entrave au mouvement de ces derniers. La force de freinage qui s'exerce est négligeable et la croissance granulaire est dite contrôlée par les joints de grains.
- A l'inverse, si leur mobilité est faible ou s'ils sont nombreux, alors la force de freinage qui s'exerce sur les joints de grains est importante. Pores et joints de grains restent attachés mais la microstructure ne peut plus évoluer. On dit que la croissance granulaire est gouvernée par la mobilité des pores.
- Dans le cas où les pores n'ont pas une mobilité suffisante pour suivre les joints de grains, une désolidarisation des pores et des joints de grains peut survenir. Dans ce cas, les pores se retrouvent piégés en position intragranulaire. La liberté de déplacement des joints de grains augmente et favorise la croissance granulaire, grossissement qui peut dans certains cas devenir anormal. Cette séparation pores/joints de grains constitue donc un vrai frein à la densification d'un matériau, puisque ce type de porosité intragranulaire ne peut être éliminé en raison d'une mobilité atomique quasi nulle en volume.

En se basant sur des analyses théoriques [16,17], il a été montré que ce phénomène de grossissement anormal est largement favorisé pour des grains dont les joints de grains sont très mobiles ou de faible énergie par rapport à la matrice environnante. En pratique, d'autres facteurs, tels que l'apparition d'une phase liquide ou encore la ségrégation de dopants et de phases secondaires aux joints de grains, affectent fortement la mobilité et l'énergie de ces interfaces et impactent cette croissance granulaire.

I.4. Résumé

Cette partie présente les bases nécessaires à la compréhension du frittage : étape complexe et cruciale dans l'élaboration d'une céramique. Les contraintes intrinsèques au matériau, que sont les zones de courbures, vont être à l'origine du frittage à l'état solide. Ces gradients de contrainte vont entraîner un transport de matière suivant différents mécanismes de diffusion thermiquement activés. De manière générale, la matière va pouvoir se déplacer selon six mécanismes, souvent distingués selon leur caractère consolidant ou densifiant. Ces mouvements de matière vont opérer

tout au long du frittage faisant évoluer continuellement la microstructure du matériau. Les processus de densification et de croissance granulaire vont ainsi survenir de façon concomitante jusqu'à ce que le système soit suffisamment stable thermodynamiquement pour ne plus pouvoir évoluer.

D'autres paramètres peuvent modifier les gradients de contrainte et la tension superficielle au sein du matériau. La modification des cinétiques ou températures de frittage, de la pression partielle en oxygène, de la concentration de dopants, phases secondaires ou ajouts de frittage ou encore la modification de la pression exercée au cours du frittage sont autant de paramètres capables de modifier la densification d'un matériau.

II. Étude approfondie du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Macroscopiquement, le frittage d'un matériau se caractérise par une variation de ses dimensions. Le retrait qui accompagne la densification du matériau témoigne ainsi des phénomènes microscopiques impliqués au cours du frittage. En se basant sur l'évolution dimensionnelle et microstructurale observée lors du frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, cette partie propose une analyse des mécanismes de densification et autres caractéristiques engagés au cours de ce processus.

II.1. Étude du frittage : Loi de retrait, mécanismes de densification et grossissement granulaire

II.1.1. Suivi du frittage par dilatométrie

II.1.1.1. Retrait relatif

La dilatométrie repose sur la mesure en continu d'une des dimensions d'un compact pulvérulent en fonction de la température. L'évolution de la hauteur de nos échantillons, assimilables à des cylindres suite à l'étape de mise en forme (annexe p.183), a été enregistrée à l'aide d'un dilatomètre vertical. Au sein de ce dispositif, l'échantillon est placé sur un support en alumine et l'évolution de la dimension axiale est suivie à l'aide d'un palpeur. Le contact entre le palpeur et le matériau est assuré tout au long du frittage grâce à l'application d'une très faible charge.

Afin de s'affranchir de la dilatation de l'équipement, un « blanc » est préalablement réalisé dans les mêmes conditions expérimentales. Les données obtenues ont été systématiquement retranchées à celles de l'échantillon afin d'enregistrer uniquement l'évolution dimensionnelle de la pièce au cours de sa densification. La variation relative de la longueur est notée :

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3.10)$$

où L_0 est la longueur initiale et L la longueur à une température T .

En raison de la fragilité des échantillons crus, les mesures dimensionnelles réalisées avant frittage souffrent d'un manque de précision. Afin d'apporter une correction sur la mesure de la hauteur initiale, celle-ci est calculée à partir du déplacement "réel" ΔL observé entre le début et la fin du frittage selon la relation (3.11) :

$$L_0 = L_f + \Delta L_{(t_f - t_0)} \quad (3.11)$$

II.1.1.2. Densité relative instantanée

La densité initiale et finale des échantillons a été mesurée respectivement par méthode géométrique et par méthode d'Archimède selon les relations suivantes :

$$\rho_0 = \frac{m}{\pi.e.\left(\frac{D}{2}\right)^2} \frac{1}{\rho_{th}} \quad (3.12)$$

$$\rho_f = \frac{m_s \cdot \rho_{\text{éthanol}}}{(m_h - m_i) \cdot \rho_{th}} \cdot 100 \quad (3.13)$$

où m , e et D représentent respectivement la masse, l'épaisseur et diamètre initiaux de l'échantillon, m_s , m_h et m_i désignent les différentes mesures de masses à sec, humide et immergée dans l'éthanol, $\rho_{\text{éthanol}}$ correspond à la masse volumique de l'éthanol (0.789 g.cm^{-3}) et ρ_{th} est la masse volumique théorique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (5.05 g.cm^{-3}).

Il est également possible de déterminer la densité relative instantanée d'un échantillon à tout moment pendant le processus de frittage. Comme le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est isotrope, c'est-à-dire que le retrait radial est identique au retrait axial observé, cette densité relative instantanée $\rho(t)$ peut se calculer à partir de la relation (3.14) [18] :

$$\rho(t) = \frac{\rho_f}{\left(1 + \frac{R_t - R_f}{L_f}\right)^3} \quad (3.14)$$

avec ρ_f la densité finale obtenue par poussée d'Archimède, R_t le retrait mesuré au temps t , R_f le retrait final mesuré par dilatométrie et L_f la hauteur finale de l'échantillon.

II.1.1.3. Courbe de retrait et densification

Cette étude de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par dilatométrie permet de mieux appréhender l'évolution du matériau sous l'effet de la température. La figure III-11 présente les courbes de retrait et de densification obtenues au terme du frittage du matériau à 1100°C . La montée et la descente en température ont été fixées à 5°C.min^{-1} et un palier de 2 heures a été effectué. Cette courbe de retrait, classiquement observée lors du frittage de céramique, présente trois zones d'intérêts.

La zone ① correspond au stade initial du frittage et la mise en place des joints entre les grains. Cette étape prend communément place jusqu'à 65% de densité relative, ce qui correspond ici à une température d'environ 1000°C . Rapidement, le système évolue et l'on observe, en zone ②, un retrait important qui correspond à la densification du matériau et à l'élimination d'une partie de la porosité. Cette étape constitue le stade intermédiaire du frittage. Une remarque importante concerne la zone ③ ; celle-ci est le siège d'un changement de comportement du matériau au cours du frittage. L'inflexion de la courbe de retrait débute vers 1050°C , soit une densité relative d'environ 80% ; elle témoigne d'une modification de la densification du matériau.

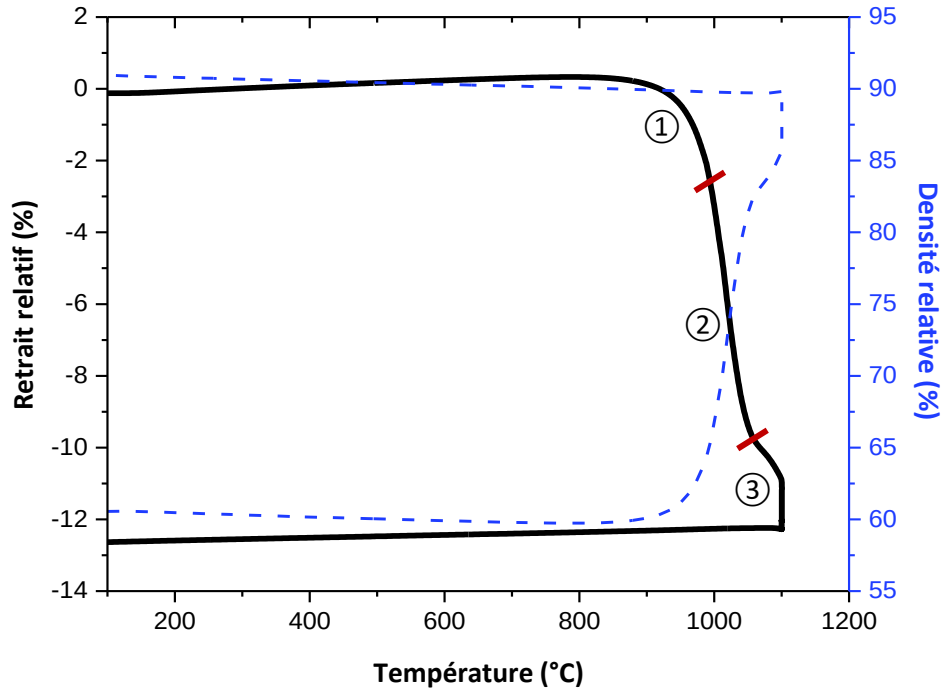


Figure III-11 - Exemple typique de l'évolution du retrait (noir) et de la densité (bleu pointillé) de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours du frittage conventionnel.

Chacune de ces zones a fait l'objet d'une attention toute particulière afin d'en apprendre davantage sur les mécanismes de diffusion impliqués au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou encore son évolution microstructurale.

II.1.2. Mécanismes de densification prédominants

Comme évoqué précédemment, différents mécanismes de diffusion de matière peuvent être impliqués au cours du frittage à l'état solide. Ceux-ci se caractérisent notamment par un coefficient de diffusion D , lié à la température selon une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (3.15)$$

où D correspond au coefficient de diffusion et D_0 est un facteur pré-exponentiel, Q représente l'énergie d'activation du mécanisme, R la constante des gaz parfaits et T la température.

En fonction de leur valeur d'énergie d'activation, les différents mécanismes pouvant être mis en jeu ne s'activent pas aux mêmes températures. Généralement associée à une énergie d'activation élevée, la diffusion en volume intervient aux températures les plus élevées tandis que la diffusion en surface est prépondérante à plus basse température [19], comme le montre la figure III-12.

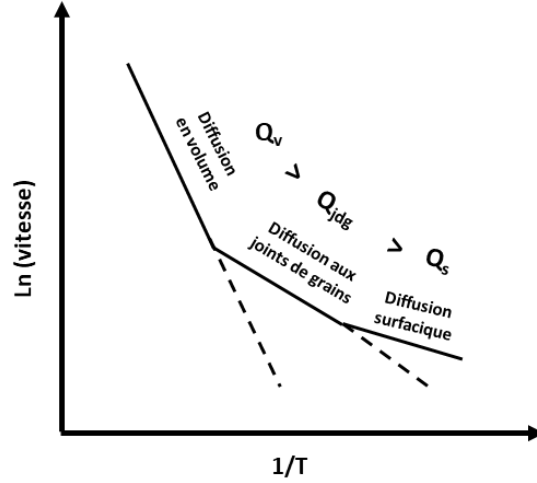


Figure III-12 - Evolution de la vitesse de densification et prépondérance du mécanisme de diffusion en fonction de la température [19].

Toutefois, seuls les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains vont permettre la densification du matériau. Afin de déterminer s'il existe un mécanisme de densification prédominant au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ou si les différents mécanismes sont concomitants, les lois de retrait définies par Bernache-Assolant [2] ont été utilisées. En émettant l'hypothèse raisonnable que le grossissement granulaire est négligeable au cours du stade initial et au début du stade intermédiaire du frittage, les lois de retrait linéaire obtenues en conditions isothermes peuvent s'exprimer pour chacun des mécanismes de diffusion selon les relations (3.16) et (3.17) :

$$\text{Diffusion au joint de grains : } \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 = \left(\frac{3\delta_{jG}D_{jG}\gamma_{sg}\Omega}{4a^4RT}\right) \cdot t \quad (3.16)$$

$$\text{Diffusion en volume : } \left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^2 = \left(\frac{16\pi D_v\gamma_{sg}\Omega}{a^3RT}\right) \cdot t \quad (3.17)$$

où $\Delta L/L_0$ correspond au retrait linéaire, δ_{jG} est l'épaisseur du joint de grain, D_{jG} et D_v représentent respectivement les coefficients de diffusion au joint de grains et en volume, γ_{sg} est la tension superficielle solide-gaz du matériau, Ω correspond au volume molaire du matériau, a est la taille de grains, R correspond à la constante des gaz parfaits, T représente la température et t le temps.

L'étude logarithmique du retrait en fonction du temps dans des conditions isothermes va ainsi permettre d'obtenir une équation linéaire. La valeur de la pente pourra ensuite être utilisée pour déterminer le mécanisme de diffusion prédominant conduisant à la densification de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: $\frac{1}{2}$ dans le cas de la diffusion en volume et $\frac{1}{3}$ pour la diffusion aux joints de grains.

Expérimentalement, la difficulté de cette méthode consiste à atteindre très rapidement une température de palier à laquelle s'initie le retrait. Pour cela, une cinétique de chauffe de $25^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ a été utilisée. La densité relative des échantillons crus est d'environ 60%. Une étude dilatométrique préliminaire a montré qu'il était nécessaire de réaliser, dans ces conditions, l'isotherme à 1000°C pour étudier le début du retrait. L'évolution du retrait en fonction du temps de palier appliqué lors du frittage isotherme et le traitement logarithmique des données sont présentés en figure III-13. Afin d'assurer la mise en place des conditions isothermes nécessaires à l'utilisation des lois de retrait et ainsi éviter "l'overshoot" de température généralement observé au terme d'une montée brusque en température, le temps t_0 est associé à un retrait de 1%. Le stade initial de frittage prend généralement place dans une gamme de densité allant jusqu'à 4% de retrait. Au terme d'un temps de palier d'environ 3 heures, le retrait n'évolue quasiment plus et atteint environ 7.5 %. La densité relative de l'échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ avoisine 73 %.

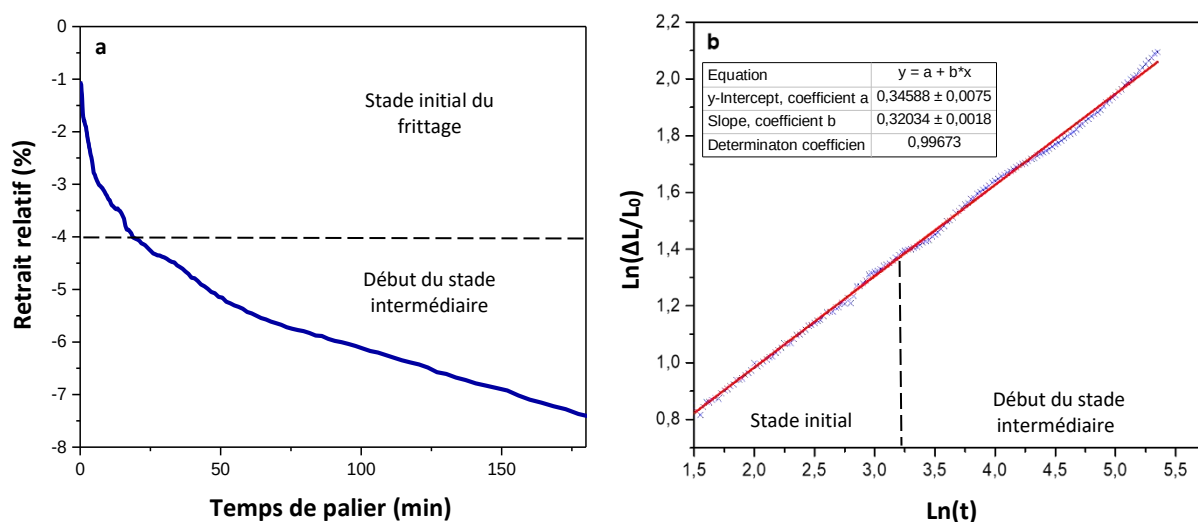


Figure III-13 – (a) Evolution du retrait en fonction du temps de palier au cours du frittage isotherme à 1000°C . (b) Application des lois de retrait au cours des différents stades du frittage.

Après régression linéaire, le coefficient directeur obtenu lors du frittage isotherme de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est de 0.32 avec un coefficient de corrélation très élevé ($R^2 > 0.99$), validant le traitement mathématique réalisé. Ainsi, avec un coefficient quasiment égal à $\frac{1}{3}$, il est possible d'affirmer que le mécanisme de densification prépondérant de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est gouverné par la diffusion de matière aux joints de grains. Ce résultat, obtenu lors du stade initial et au début du stade intermédiaire du frittage, nécessite néanmoins de vérifier l'hypothèse de départ, à savoir qu'il n'y ait pas de grossissement granulaire au cours de ces étapes.

II.1.3. Carte de frittage

Afin d'étudier l'évolution microstructurale de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours de sa densification, la carte de frittage du matériau a été réalisée. Celle-ci correspond à une relation unique entre la taille de grains et la densité d'un matériau, indépendamment du cycle thermique utilisé. Cette relation est donnée pour une poudre et un procédé d'élaboration particulier. Ici, l'étude présentée a été réalisée sur la poudre synthétisée par chauffage conventionnel et présentant une taille de grains initiale centrée sur 800 nm.

Différentes conditions expérimentales ont été mises en place en four conventionnel tubulaire afin d'obtenir suffisamment d'échantillons pour recouvrir l'ensemble de la gamme de densité allant de 60% (densité à cru des échantillons) à la densité maximale pouvant être atteinte. Les échantillons ont été frittés à des températures allant de 1000°C à 1100°C avec une cinétique de chauffe de 150°C.h⁻¹ et des temps de palier variables (de 0 minute à 2 heures). Au terme de chaque cycle de frittage, les échantillons ont été refroidis par trempe thermique dans l'air afin de figer la microstructure et de pouvoir étudier son évolution. La densité de chaque échantillon a été mesurée par la méthode d'Archimède (équation 3.14), les microstructures ont été observées par microscopie électronique à balayage (annexe p.188) et la taille de grains a été estimée par la méthode des interceptes en se basant sur les travaux de Mendelson [20] et par analyse EBSD (annexe p.189). L'ensemble des données sont présentées en figure III-14 et III-15.

Tout d'abord, une première remarque se doit d'être apportée en ce qui concerne l'évolution microstructurale au cours des premiers stades du frittage. Les figures III-14 et III-15a-b-c montrent bien qu'aucun grossissement granulaire n'apparaît en début de frittage. La micrographie III-15c présente la microstructure d'un échantillon d'une densité relative de 72.4 % ; densité similaire à celle de notre échantillon après frittage isotherme. La taille moyenne des grains augmente très légèrement de 800 nm jusqu'à 900 nm pour des densités relatives allant de 60 à 72 %. Cette première information confirme bien que le grossissement granulaire est négligeable au cours du stade initial et au début du stade intermédiaire de frittage, validant par la même occasion les lois de retrait en isotherme précédemment utilisées.

De 72% à 80% de densité relative, le système continue à évoluer avec notamment un changement de la morphologie des grains vers une géométrie cubooctaédrique, comme le montre la figure III-15d. A ce stade, la taille de grains augmente légèrement, centrée sur une taille de grains moyenne de 1.3 μm . Toutefois, un changement microstructural important survient aux alentours de 80% de densité relative avec l'apparition d'une croissance anormale des grains comme le

montrent les figures III-14 et III-15e-f-g-. Le matériau présente alors une distribution bimodale avec la présence de larges grains de plusieurs dizaines de micromètres.

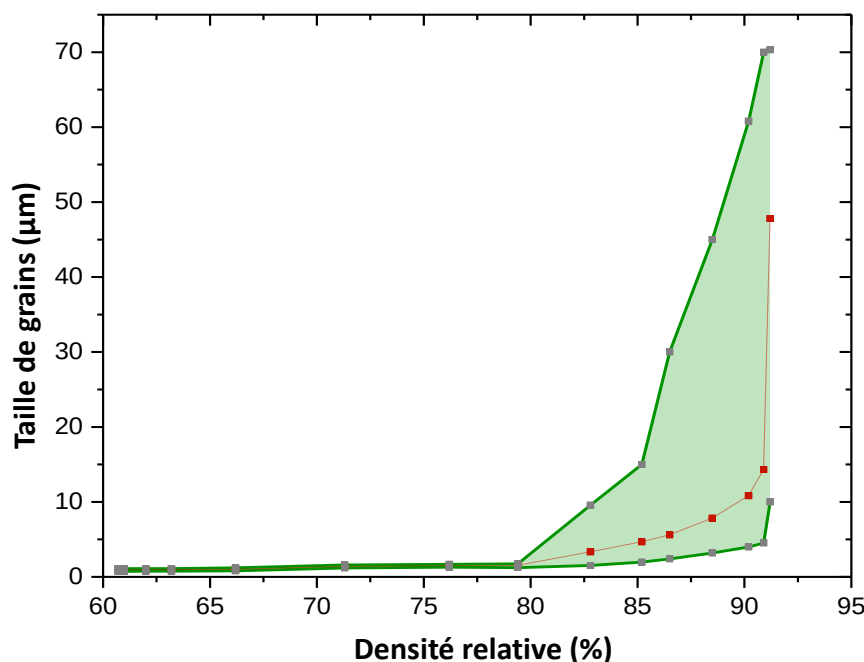


Figure III-14 - Carte de frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

La courbe rouge représente la taille moyenne des grains des différents échantillons. Les courbes vertes délimitent les tailles minimales et maximales observées.

Ce phénomène se poursuit jusqu'à disparition des grains les plus fins. Au terme du frittage à 1100°C pendant 2 heures, la microstructure (figure III-15h) présente une taille de grains moyenne proche des $50\text{ }\mu\text{m}$ avec la présence de porosité inter et intragranulaire. Sur cette dernière micrographie, un détecteur d'électrons rétrodiffusés a été utilisé. Le contraste observé témoigne donc d'une différence de composition, révélant ainsi la présence d'une phase secondaire aux joints de grains. Dans la littérature, de nombreux travaux présentent cette phase secondaire comme une phase riche en cuivre associable à CuO [21-24]. Cette phase se formerait sous forme liquide au cours du frittage à haute température, préférentiellement aux joints de grains et aux points triples. En mouillant les grains, celle-ci jouerait alors un rôle important dans la modification des tensions superficielles des différentes interfaces et serait la cause principale du grossissement granulaire anormal observé.

Une dernière remarque peut être apportée concernant la densité maximale mesurée. Celle-ci est d'environ 92 %. Bien évidemment, le frittage se poursuit au-delà de 1100°C ou pour des temps de palier plus longs et des densités plus élevées peuvent être obtenues. Néanmoins, à plus haute température, la quantité de phase secondaire devient trop importante pour que le calcul de densité par méthode d'Archimède ait un quelconque sens physique. Pour rappel dès 1150°C , la phase se décompose.

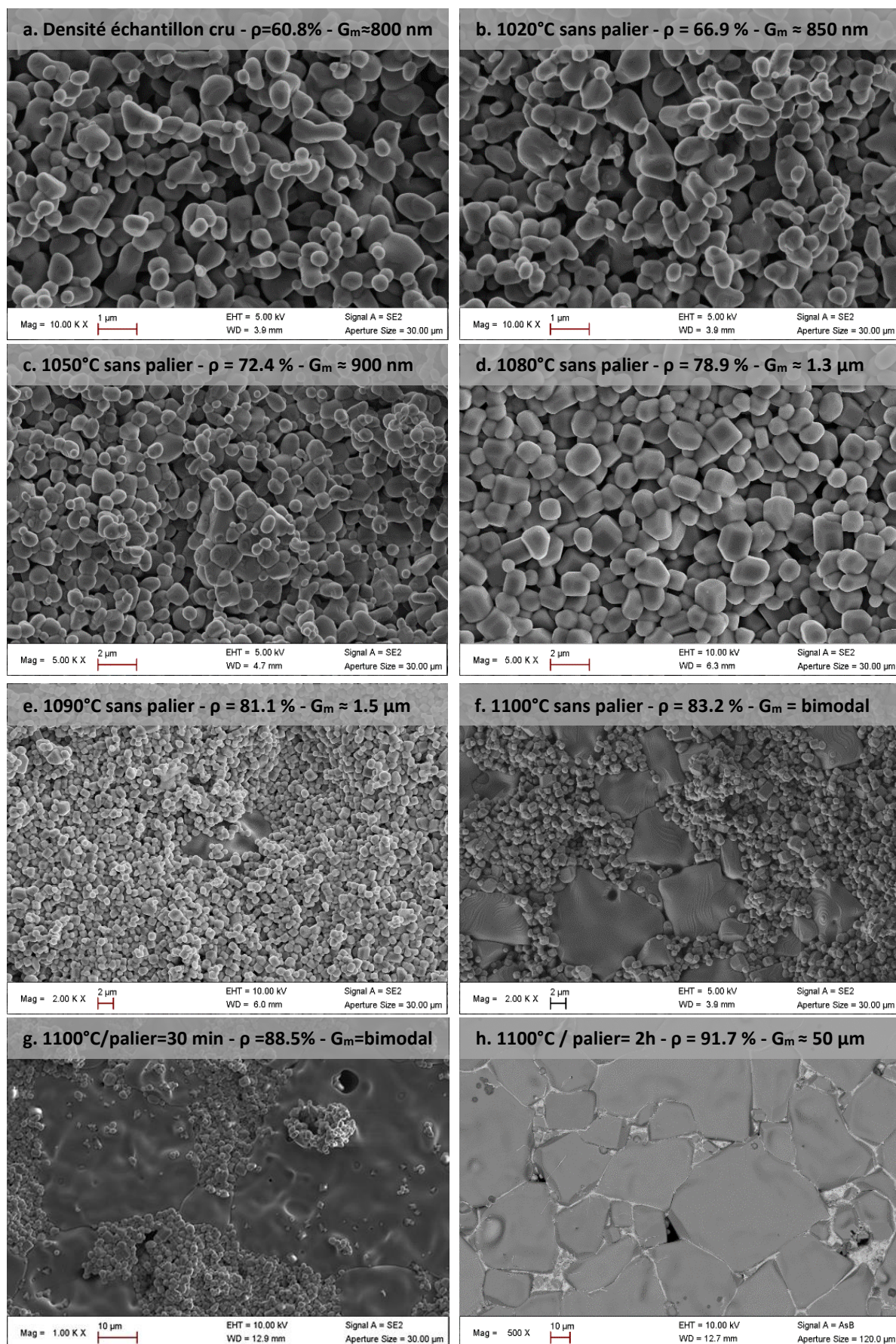


Figure III-15 - Micrographies d'échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à différentes densités montrant l'évolution microstructurale du matériau au cours du frittage conventionnel.

II.2. Courbe maîtresse de frittage

En poursuivant l'étude dilatométrique, la courbe maîtresse de frittage ou "Master Sintering Curve" (MSC) de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a pu être déterminée. Cette méthode, développée par Su & Johnson [25] est particulièrement intéressante afin de prédire la densification d'un matériau et permet d'estimer l'énergie d'activation apparente nécessaire au frittage. Cette approche n'a, à notre connaissance, jamais été exploitée sur ce matériau. Il est, par conséquent, intéressant de la mettre en œuvre afin de compléter la caractérisation du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

II.2.1. Théorie et prérequis

La formulation et la construction de la courbe maîtresse de frittage dérive du modèle de frittage combiné [26]. Cette méthode étend l'analyse du frittage par-delà les modèles de stade de frittage individuels usuellement définis. En supposant le retrait isotrope et qu'il existe un seul mécanisme de diffusion dominant au cours du frittage, la vitesse de densification du système peut être décrite selon ce modèle par la relation (3.18) :

$$\frac{d\rho}{3\rho dt} = \frac{\gamma\Omega(\Gamma(\rho))D_0}{kT(G(\rho))^n} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Où ρ est la densité relative, t le temps, γ la tension superficielle, Ω le volume molaire, k la constante de Boltzmann, R la constante des gaz parfaits, T la température et Q l'énergie d'activation apparente. Γ représente une fonction en lien avec la force motrice et la distance de diffusion moyenne au sein du matériau, G correspond à la taille moyenne de grains. Enfin, D_0 représente le coefficient de diffusion du mécanisme prédominant, avec $n=4$ dans le cas de la diffusion aux joints de grains. En supposant G et Γ uniquement dépendant de la densité, l'équation (3.19) peut être intégrée et réarrangée en séparant les paramètres spécifiques au frittage en deux catégories : ceux en lien avec la microstructure (notés $\Phi(\rho)$) et ceux en lien avec l'histoire thermique du matériau (notés $\theta(t, T(t))$). Ces deux parties sont liées selon les relations suivantes :

$$\frac{k}{\gamma\Omega D_0} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{(G(\rho))^n}{3\rho\Gamma(\rho)} d\rho = \int_0^t \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dt \quad (3.19)$$

soit

$$\Phi(\rho) = \theta(t, T(t)) \quad (3.20)$$

La relation entre $\Phi(\rho)$ et ρ est définie comme la courbe maîtresse de frittage.

Afin d'obtenir cette courbe unique, plusieurs exigences doivent être satisfaites. Tout d'abord, l'ensemble des échantillons crus doivent être identiques, c'est-à-dire être élaboré avec la

même poudre, selon la même technique de mise en forme et présenter la même densité à cru. Les paramètres microstructuraux ne doivent dépendre que de la densité. Enfin, un seul mécanisme de diffusion doit être prédominant au cours du frittage, quelles que soient les cinétiques de chauffe imposées. Dans le cas contraire, la courbe maîtresse de frittage ne peut être obtenue.

II.2.2. La « MSC » de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Au vu des équations (3.20) et (3.21), la méthode retenue pour construire la courbe maîtresse de frittage a été d'étudier la relation entre $\theta(t, T(t))$ et ρ . Pour cela, une étude dilatométrique a été réalisée en utilisant sept cinétiques de chauffe entre $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et $20^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et en enregistrant l'évolution du retrait et de la densité au cours du frittage de chaque échantillon. En faisant intervenir la cinétique de chauffe c dans l'expression de θ , ce paramètre, lié à l'histoire thermique du matériau, peut être défini par la relation (3.21) :

$$\theta = \frac{1}{c} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) dT \quad (3.21)$$

Les courbes de densité (ρ) en fonction du logarithme de θ sont tracées pour chaque cinétique de chauffe en prenant une valeur arbitraire d'énergie d'activation Q . Plusieurs exemples sont présentés en figure III-16. La courbe moyenne $\rho=f(\log(\theta))$ peut être calculée et la convergence des données expérimentales avec la courbe moyenne est quantifiée par la méthode des moindres carrés. S'il est possible de déterminer une valeur unique d'énergie d'activation pour laquelle l'ensemble des courbes $\rho=f(\log(\theta))$ coïncide quelle que soit la cinétique de chauffe (et de ce fait minimise la moyenne des moindres carrés), alors cette courbe unique correspond à la courbe maîtresse de frittage du matériau. La valeur particulière associée à Q représente, alors, l'énergie d'activation apparente nécessaire au frittage.

Comme le montre la figure III-16a, la valeur minimale de la moyenne des moindres carrés est obtenue pour une énergie d'activation d'environ $730 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$. Cette valeur représente l'énergie d'activation apparente nécessaire au frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. La courbe maîtresse de frittage est présentée en figure III-16c. Les courbes $\rho=f(\log(\theta))$ construites à partir des sept cinétiques de chauffe se superposent en une courbe unique, ce qui n'est pas le cas pour les autres valeurs d'énergie d'activation (figure III-16 b et d). Toutefois, cette superposition des courbes qui forme la "Master Sintering Curve" a uniquement lieu jusqu'à 80% de la densité théorique. A la vue de ces premiers résultats, les données collectées au-delà de 80% de densité (bien qu'importantes et apportant de nombreuses informations qui seront traitées par la suite) ont été retirées des calculs initiaux afin d'éviter toute confusion dans la minimisation des moindres carrés.

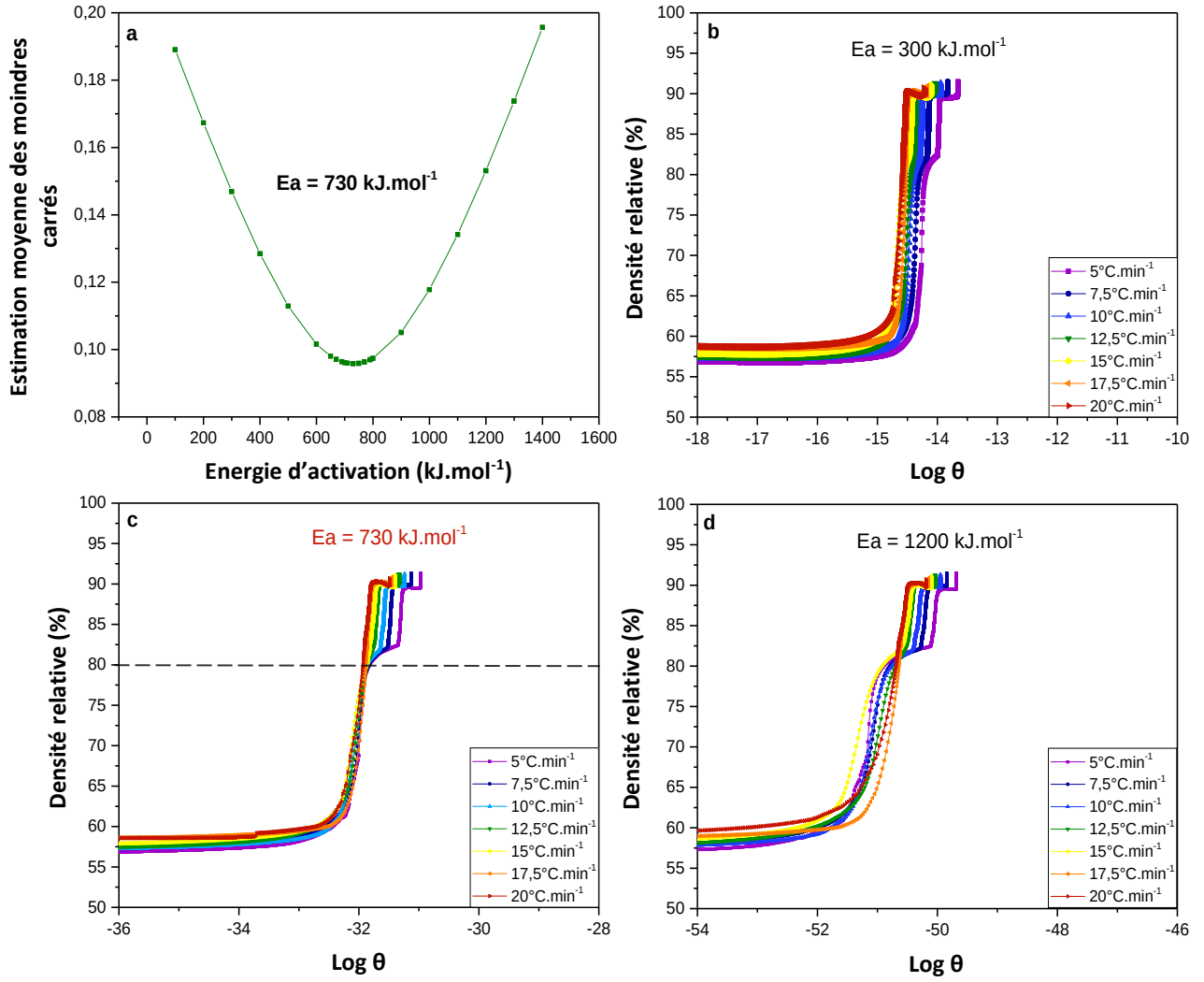


Figure III-16 - (a) Estimation de l'énergie d'activation apparente de frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Application du modèle de la "Master Sintering Curve" en utilisant différentes énergies d'activation : (b) 300 kJ.mol^{-1} (c) 730 kJ.mol^{-1} (d) 1200 kJ.mol^{-1}

Sur la gamme de densité allant de 60% à 80% de densité relative, la courbe maîtresse de frittage peut être construite et aucune déviation n'est observée. Ceci confirme bien que le frittage à l'état solide de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ présente un seul mécanisme de diffusion au cours de la densification pour cette gamme de densité, mécanisme identifié précédemment comme étant la diffusion aux joints de grains. Une remarque peut être apportée en ce qui concerne la valeur d'énergie d'activation apparente obtenue. Celle-ci, très élevée, suggère une densification difficile du matériau dès les premiers stades du frittage. Il convient alors de prêter attention à l'évolution de la microstructure entre le matériau cru (60% de densité) et la microstructure de ce même échantillon présentant une densité de 80%. Deux micrographies témoins sont présentées en figure III-17. La loi de croissance des ponts dans le cas d'une diffusion aux joints de grains s'exprime par la relation (3.22) [2] :

$$\frac{x}{r} = \sqrt[6]{k_i \cdot \frac{D_{jg}}{r^4} \cdot t} \quad \text{avec} \quad k_i = \frac{\gamma_{sg} \Omega \delta}{RT} \quad (3.22)$$

où le rapport (x/r) représente l'avancement de la formation du pont, γ_{sg} est la tension superficielle solide-gaz du matériau, Ω correspond au volume molaire et δ à l'épaisseur du joint de grain, R est la constante des gaz parfaits et T la température, D_{JG} représente le coefficient de diffusion aux joints de grains, r est le rayon du grain et t le temps.

En réalité, il est possible de constater que la formation des ponts entre les grains a partiellement débuté au terme de la synthèse, conduisant à un rapport (x/r) non nul. Au cours du frittage, l'analyse microscopique montre que ce rapport augmente très légèrement. En se basant sur l'équation (3.22), la densification du matériau pourrait être rendue difficile par une très faible diffusion des différents éléments au travers des joints de grains. Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse en réalisant, par exemple, une étude similaire de la courbe maîtresse de frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sous d'autres atmosphères. En effet, dans le cas où une atmosphère de frittage particulière permettrait d'accélérer la diffusion aux joints de grains, l'énergie d'activation nécessaire au frittage serait, vraisemblablement, en deçà de celle obtenue sous air ($E_a < 730 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sous réserve que l'oxygène soit limitant.

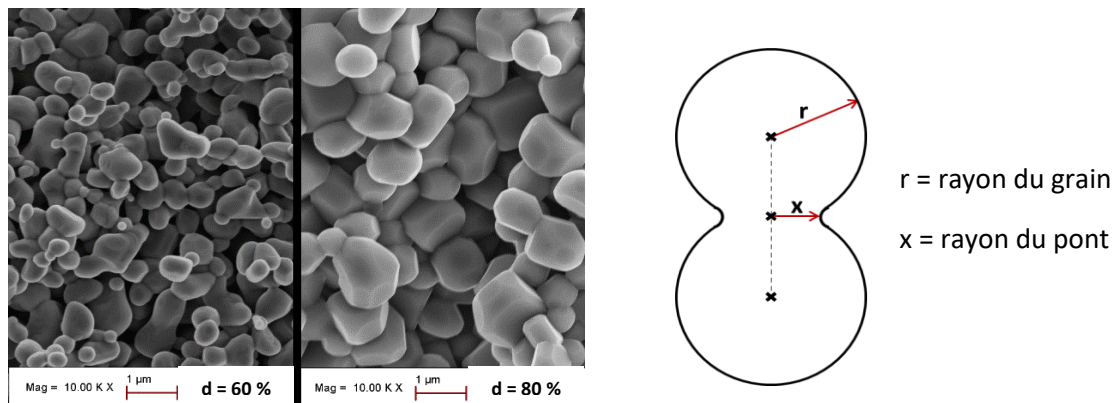


Figure III-17- Micrographies d'un même échantillon cru ($d=60\%$) et après frittage ($d=80\%$).
Modèle des sphères sécantes pour la formation des ponts et la diffusion aux joints de grains.

Au-delà des 80% de densité relative, il a été montré qu'un phénomène de grossissement anormal survient lors du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, expliquant la dérive observée dans la courbe maîtresse de frittage (figure III-16). Il est dès lors impossible de trouver une énergie d'activation pour laquelle les différentes courbes $\rho=f(\log(\theta))$ coïncident. Ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude d'autres matériaux tel que Al_2O_3 dopé TiO_2 [25,27]. Dans leurs travaux, les auteurs ont montré une divergence des données expérimentales pour les hautes valeurs de densité. En effet, au-delà de 95% de densité, ils ont observé une augmentation abrupte de la taille de grain, témoignant d'un début de croissance granulaire exagérée. Un lien peut donc être fait avec cette étude sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, dont l'une des caractéristiques est d'observer l'apparition de ce grossissement granulaire anormal très rapidement au cours du frittage, dès 80% de densité relative.

II.3. Résumé

Cette étude dilatométrique et microstructurale a permis de mieux appréhender les spécificités du frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. La carte de frittage et la courbe maîtresse de frittage ont été définies et font état de deux régions distinctes qui peuvent être résumées par la figure III-18.

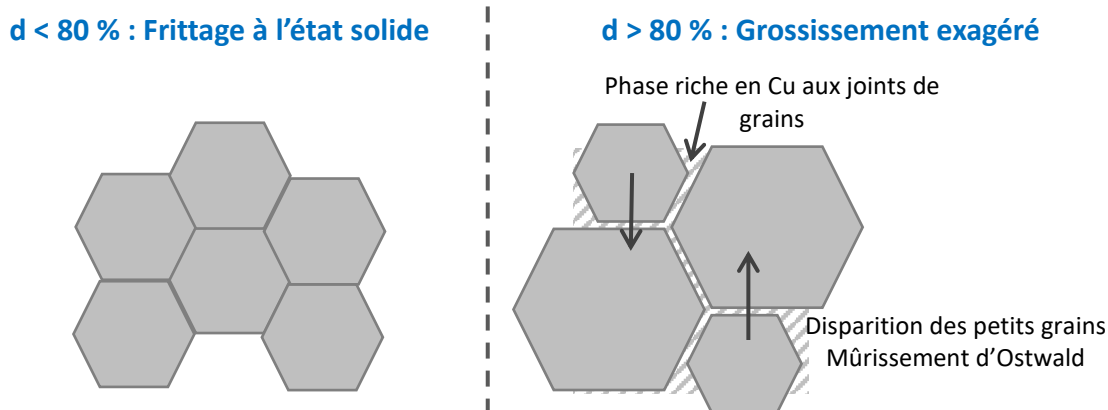


Figure III-18 - Représentation schématique du frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Entre 60% et 80% de densité relative, la densification de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ prend place selon les lois classiques du frittage à l'état solide. L'utilisation des lois de retrait en début de frittage ainsi que le concept de la courbe maîtresse de frittage ont permis de montrer que la densification du matériau est régie par la diffusion de matière aux joints de grains. Pour ce mécanisme, l'énergie d'activation apparente du frittage est estimée à 730 kJ.mol^{-1} . Cette valeur élevée d'énergie d'activation peut être reliée à la faible diffusion de la matière au travers des joints de grains. Il en résulte une faible variation d'avancement du frittage sur cette gamme de densité, avec une homogénéisation de la microstructure et une augmentation très légère de la taille de grains. Pour les densités supérieures à 80%, la taille de grains augmente brutalement et l'étude des microstructures montre clairement la présence d'une croissance granulaire anormale. L'apparition d'une phase secondaire riche en cuivre aux joints de grains pendant le frittage à haute température serait responsable de ce grossissement des grains par mûrissement d'Ostwald.

Par conséquent, le comportement intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours du processus de frittage rend impossible le contrôle de la microstructure par les techniques d'élaboration conventionnelles. D'autres méthodes faisant appel à l'application d'une pression au cours du frittage pourraient permettre d'obtenir des matériaux aux caractéristiques microstructurales différentes. Parallèlement, cette phase secondaire aux joints de grains soulève de nombreuses interrogations quant à son origine et sa composition exacte, nécessitant de ce fait de plus amples analyses.

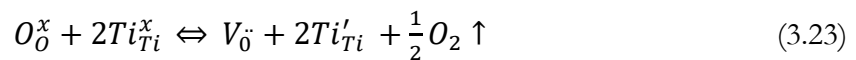
III. Vers un contrôle de la microstructure...

Le grossissement granulaire qui survient très rapidement lors du frittage naturel sous air de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, empêche d'obtenir un large panel microstructural où la taille de grains et la densité peuvent être modifiées et contrôlées. Cette partie présente les différentes approches qui ont été mises en place afin d'atteindre une maîtrise de la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

III.1. Influence de l'atmosphère de frittage

L'atmosphère va avoir une grande influence sur la stabilité des composés et leur composition chimique. Suivant la nature de l'atmosphère de frittage, celle-ci jouera un rôle déterminant sur la stœchiométrie et la concentration en défauts ponctuels d'un matériau et impactera, de ce fait, la densification. Afin d'étudier l'effet de l'atmosphère sur le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, une analyse dilatométrique a été effectuée sous trois compositions : sous flux d'oxygène, sous flux d'azote et sous air. L'étude est réalisée à 1100°C avec un palier de 2 heures. La cinétique de chauffe est fixée à $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et le flux régulant l'atmosphère à $8 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

L'évolution du retrait est représentée en figure III-19. La nature de l'atmosphère impacte fortement le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. L'utilisation d'une atmosphère inerte accélère nettement le frittage du matériau. Cette accélération de la densification peut notamment s'expliquer par la perte d'oxygène et la formation de lacunes [28]. Ceci va permettre d'accroître la diffusivité de l'oxygène, espèce souvent limitante au cours des processus de diffusion dans les oxydes [2]. Récemment, Felix *et al.* ont montré que la diffusivité du cuivre est directement liée à la diffusivité de l'oxygène au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [29], contrôlant de ce fait le transport de matière aux joints de grains et les mécanismes de grossissement granulaire. La formation de lacunes, accentuée lors d'un chauffage à haute température et/ou sous atmosphère inerte, voire légèrement réductrice, peut être représentée par la notation de Kröger-Vink (3.23) et (3.24). Le déficit en oxygène va alors induire à haute température une modification de la valence des cations avec la réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} et de Cu^{2+} en Cu^+ [28-30].



Cette modification de la valence et de la stœchiométrie au cours du frittage conduit à une modification de la stabilité de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et amène, à terme, à sa décomposition. Les prémices de cette décomposition ont déjà été observées lors du frittage sous air avec l'apparition de la phase

secondaire riche en cuivre aux joints de grains. Le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sous azote accroît, quant à lui, cette instabilité de la phase qui se décompose très rapidement. La micrographie après frittage est présentée en figure III-20 et montre une microstructure caractéristique d'une transformation eutectique, suggérant une réaction privilégiée entre oxyde de cuivre et oxyde de titane [31].

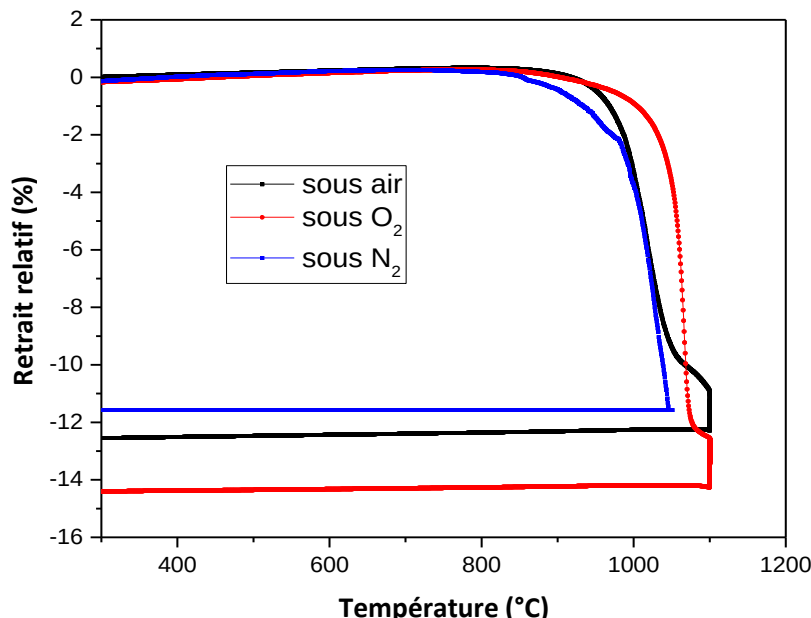


Figure III-19- Evolution du retrait de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ au cours du frittage à 1100°C sous différentes atmosphères. A titre de remarque, le suivi du retrait sous azote doit être arrêté à plus basse température en raison de la décomposition de la phase qui dégrade l'équipement.

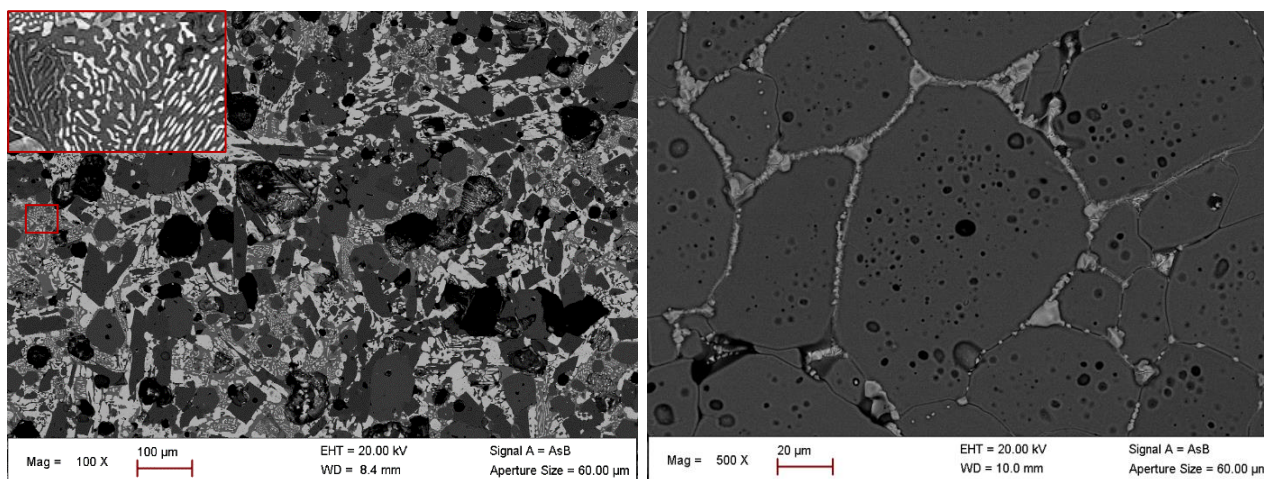


Figure III-20 - Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage à 1100°C, 2h sous différentes atmosphères : sous azote (à gauche) et sous air (à droite)

Dans le cas du frittage sous oxygène, la figure III-19 montre que le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ se décale vers les plus hautes températures et présente un profil de retrait identique à celui observé sous air. En début de frittage, le taux probablement plus faible de lacunes anioniques diminue la diffusivité de l'oxygène. Par conséquent, des températures plus élevées sont nécessaires pour que

le frittage du matériau puisse être observé. L'utilisation d'une atmosphère oxydante permet donc de stabiliser la phase et d'atteindre des températures plus élevées. Toutefois, le seul recours à cette atmosphère de frittage ne permet pas un contrôle de la microstructure. En effet, l'analyse microstructurale, présentée en figure III-21, montre que croissance granulaire exagérée et densification sont concomitantes. Il en résulte des microstructures similaires à celles observées lors du frittage conventionnel sous air, à la seule différence que les températures nécessaires sont plus élevées.

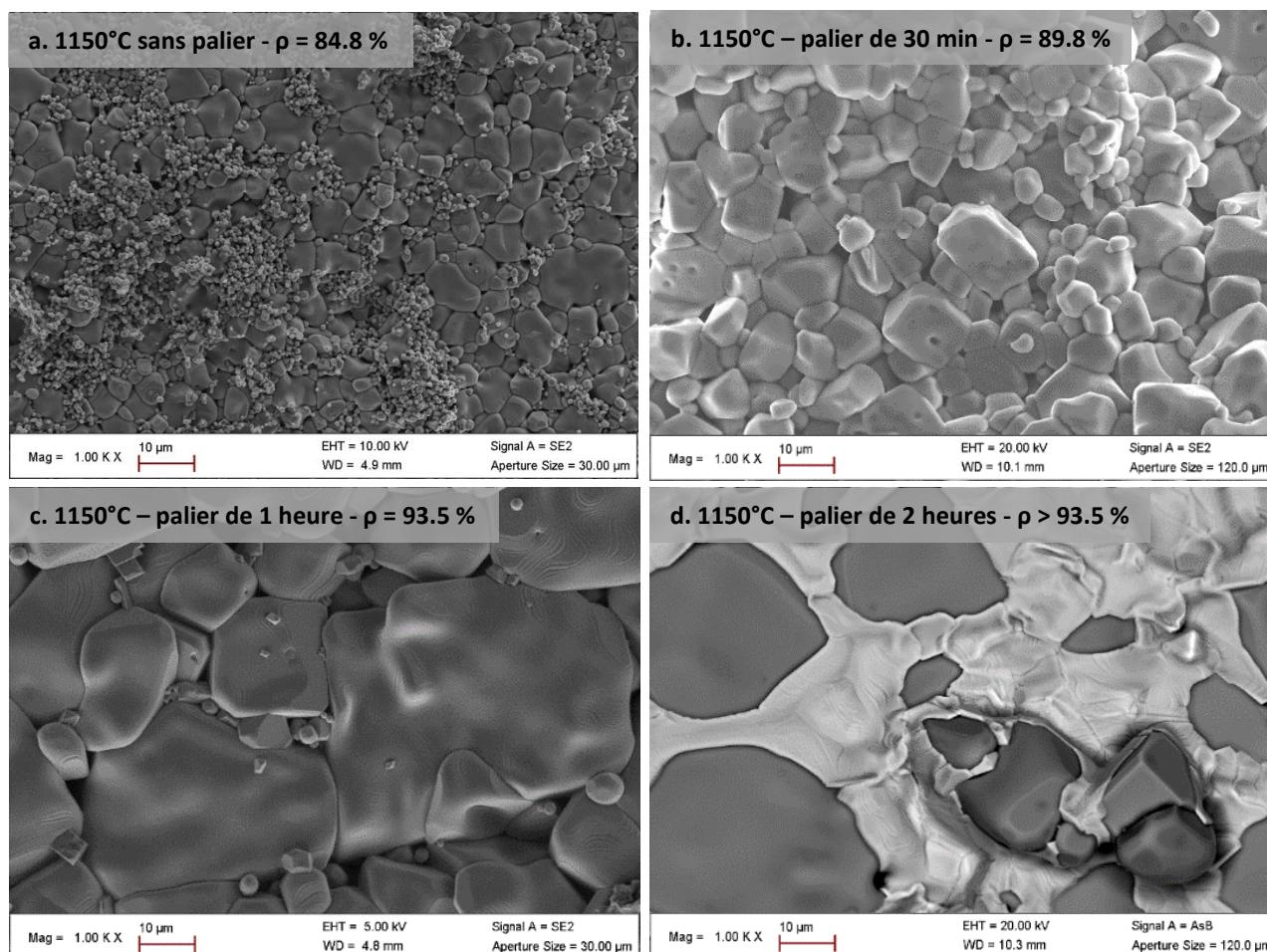


Figure III-21- Micrographies de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fritté sous flux d'oxygène selon différentes conditions expérimentales

L'atmosphère de frittage impacte donc significativement le comportement de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ lors du frittage. Bien que la seule modification de ce paramètre ne permette pas de contrôler la microstructure, il permet néanmoins d'accélérer le frittage dans le cas d'une atmosphère inerte ou au contraire de le ralentir et de légèrement stabiliser la phase dans le cas d'une atmosphère oxydante.

III.2. Frittage sous contrainte

Le frittage naturel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, c'est-à-dire sans contrainte extérieure, ne permet pas de densifier facilement le matériau et conduit systématiquement à un grossissement granulaire excessif. L'utilisation d'une contrainte mécanique au cours du frittage va constituer une force motrice supplémentaire. En conséquence, il en résulte, généralement, une accélération de la cinétique de frittage, une limitation de la croissance des grains et une meilleure densification du matériau à des températures inférieures à celles habituellement nécessaires. Ces techniques de frittage sous contrainte mécanique, permettent en effet d'abaisser la température de frittage d'environ 100 à 200°C par rapport au frittage naturel [32-34].

III.2.1. Frittage forgeage

La première technique de frittage sous contrainte utilisée est celle du frittage forgeage. Ce traitement a consisté au pressage du matériau au cours du frittage sans moule entre deux pistons, permettant à la céramique de se déformer latéralement. Cette technique de frittage va ainsi impliquer simultanément la densification et la déformation de la céramique. En se basant sur les travaux de Hague et *al.* [35], la densification peut alors être décrite en tenant compte des mécanismes par diffusion sous contrainte et des mécanismes d'élimination des pores contrôlée par la déformation plastique. Les contraintes de compression sont généralement maximales au centre de l'échantillon et s'amoindrissent sur les bords où la déformation du matériau peut être observée.

L'équipement utilisé est présenté en figure III-22. Ce four "hot-press" a été utilisé afin de pouvoir fritter $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sous air en appliquant une charge au cours du frittage. L'échantillon est placé entre deux feuilles de platine et se trouve recouvert au préalable d'une fine pellicule de poudre d'alumine. Cette poudre ne fritte pas aux températures de travail (environ 1000°C) et son rôle est uniquement d'éviter une adhésion trop importante aux feuilles de platine au cours du pressage uniaxial à chaud. Des plots d'alumine sont ajoutés au montage afin de régler la position de l'échantillon au sein du dispositif.

Quelques difficultés majeures ont été rencontrées au cours du frittage forgeage. La première limite de cette technique provient de l'équipement dont la température de travail maximale est fixée à 1000°C. La charge maximale est, quant à elle, de 100 kN. La seconde difficulté majeure concerne la tenue mécanique des pièces au cours du frittage. En effet, sans la contrainte radiale apportée par la présence d'un moule, le matériau flue au cours du frittage et se retrouve bien souvent broyé ou fissuré en fin de traitement. Une pré-densification des échantillons jusqu'à 70% de densité relative a été réalisée par frittage conventionnel à 1000°C pendant 10 min. Ces conditions permettent

d'éviter le grossissement granulaire tout en améliorant la résistance aux contraintes mécaniques du matériau. Néanmoins, avec ou sans prétraitement des échantillons, il est très difficile d'obtenir des échantillons entiers, denses et homogènes au terme du frittage.

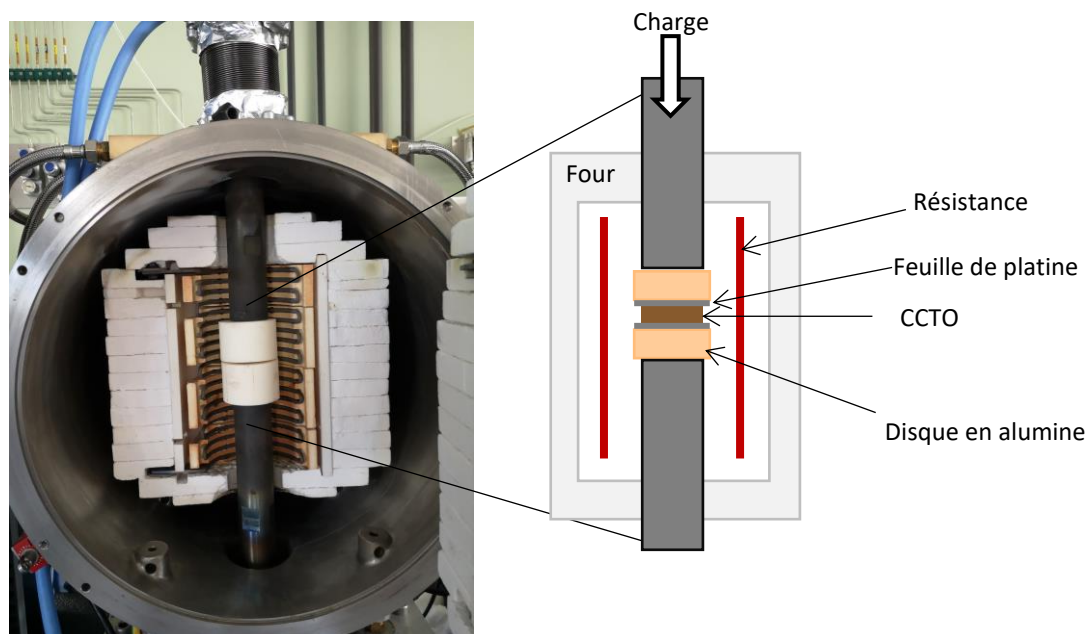


Figure III-22-Photographie du "hot press" et schéma du dispositif utilisé - Laboratoire CRISMAT

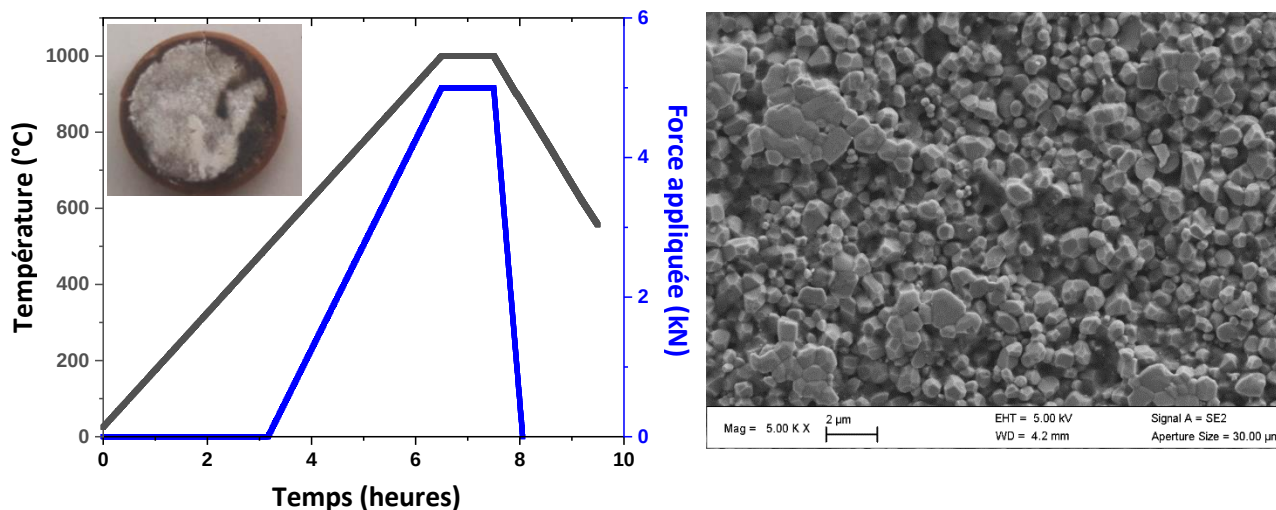


Figure III-23 - Cycle de température et de force appliquée au cours du frittage, photographie de l'échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage et micrographie sur fracture au centre de la pastille.

Température, force appliquée, temps de palier... De nombreux paramètres expérimentaux ont été étudiés pour permettre l'obtention d'un matériau dense et homogène par frittage forgeage. La figure III-23 présente les conditions les plus adéquates obtenues, actuellement, pour densifier $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par le biais de cette technique. La densification n'est que partielle comme le montrent les variations de couleurs de la pastille. En effet, les bords bombés de couleur marron indiquent

que la densification n'a pas eu lieu sur la périphérie de l'échantillon. A l'inverse, l'analyse de la microstructure réalisée au centre du matériau montre l'obtention d'un matériau densifié avec une taille de grains fine, aux alentours du micromètre.

Bien que cette technique et les conditions expérimentales associées n'aient pas permis, à ce jour, d'obtenir un matériau uniformément dense, cela démontre l'intérêt de recourir à un frittage sous contrainte mécanique pour contrôler la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. D'autres méthodes d'élaboration ont donc été envisagées.

III.2.2. Le "Spark Plasma Sintering"

Parmi ces techniques, le "Spark Plasma Sintering" (SPS) semble particulièrement adapté pour contrôler la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [36,37]. Le frittage SPS consiste en un pressage à chaud confiné dans un moule auquel est associée une série d'impulsions électriques de forte intensité. Au cours de cette étude, le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été réalisé sous deux atmosphères.

Dans un premier temps, le frittage a été réalisé sous oxygène. Cette atmosphère est connue pour stabiliser la phase et ainsi éviter tout risque de décomposition au cours du frittage. De ce fait, la poudre a été placée dans un moule en carbure de tungstène ($\Phi = 10$ mm). La température maximale est limitée à 650°C et une pression de 300 MPa a été appliquée. Néanmoins, ces conditions n'ont conduit qu'à une compaction de la poudre sans qu'il y ait densification.

Dans un second temps, l'étude a été réalisée sous azote. La poudre est placée dans un moule en graphite ($\Phi = 10$ mm) et une pression de 64 MPa est appliquée dès le début. Comme démontré précédemment, cette atmosphère facilite le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ mais peut conduire à une décomposition de la phase. La présence de graphite dans l'environnement direct du matériau peut également conduire à sa réduction partielle ou à une contamination au carbone. Une attention particulière doit donc être apportée sur l'analyse structurale et microstructurale au terme du frittage.

Le cycle thermique retenu est présenté en figure III-24. Les variations de déplacement du piston permettent de suivre l'évolution du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Le premier déplacement du piston correspond à la mise en compression de la poudre suite à l'application progressive de la pression. Le frittage démarre sur le palier à 950°C et se poursuit tout au long de celui-ci. Au refroidissement, une dernière variation du déplacement est enregistrée ; elle provient de la contraction thermique du matériau.

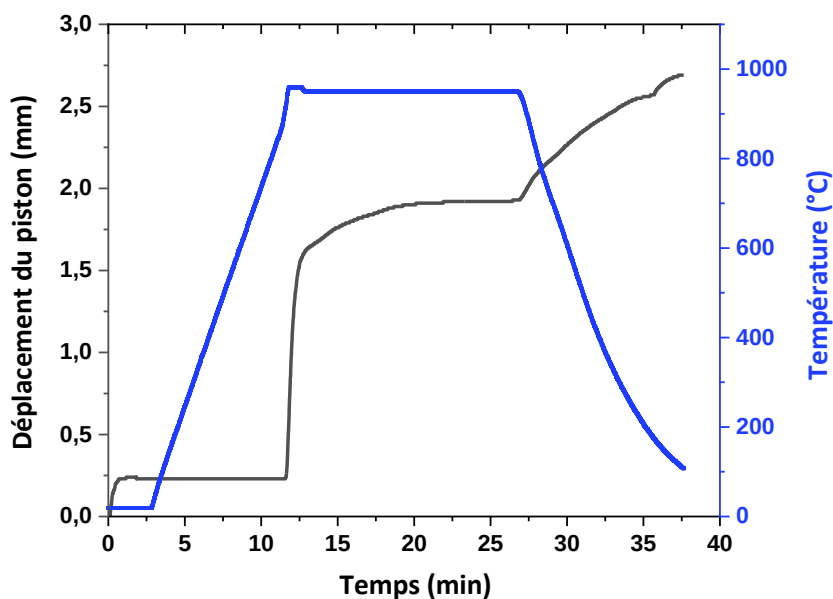


Figure III-24 - Cycle thermique et suivi du déplacement du piston au cours du frittage SPS de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

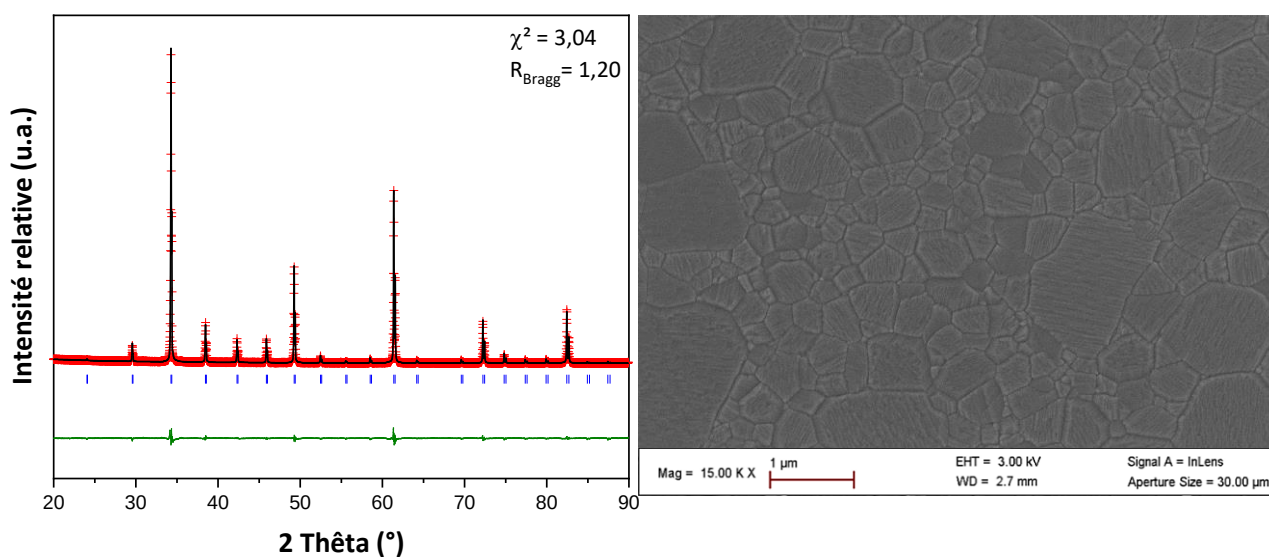


Figure III-25 - Diagramme de diffraction des rayons X et micrographie de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage SPS.

Au terme du frittage SPS, le matériau atteint 99.8% de la densité théorique. La figure III-25 présente l'analyse de diffraction des rayons X et l'affinement Rietveld réalisés sur l'échantillon après frittage, confirmant la présence de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$, $a = 7.39 \text{ \AA}$) sans aucune phase secondaire. Une micrographie, également présentée en figure III-25, montre une microstructure fine avec une taille de grains moyenne d'environ $1 \mu\text{m}$. L'application d'une pression au cours du frittage permet donc de conserver le caractère submicronique des poudres crues.

En ajustant les paramètres expérimentaux (frittage à plus haute température, sur des temps de palier plus longs...) et en utilisant les différentes poudres synthétisées par chauffage conventionnel ou micro-ondes, il est possible de contrôler la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et d'obtenir ainsi un large panel de céramiques polycristallines denses avec différentes tailles de grains. A titre d'exemple, la figure III-26 montre deux cartographies EBSD réalisées sur différents échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittés par SPS. Chacune de ces cartographies a été indexée selon les données cristallographiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Il est possible d'observer deux microstructures particulières, l'une à grains fins présentant un mode centré sur 600 nm (à gauche) et l'autre à grains plus larges avec un mode centré sur 10 μm (à droite). L'analyse EBSD montre également que chaque grain possède une orientation cristalline différente. Le frittage sous contrainte de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ne conduit pas à une orientation préférentielle du matériau.

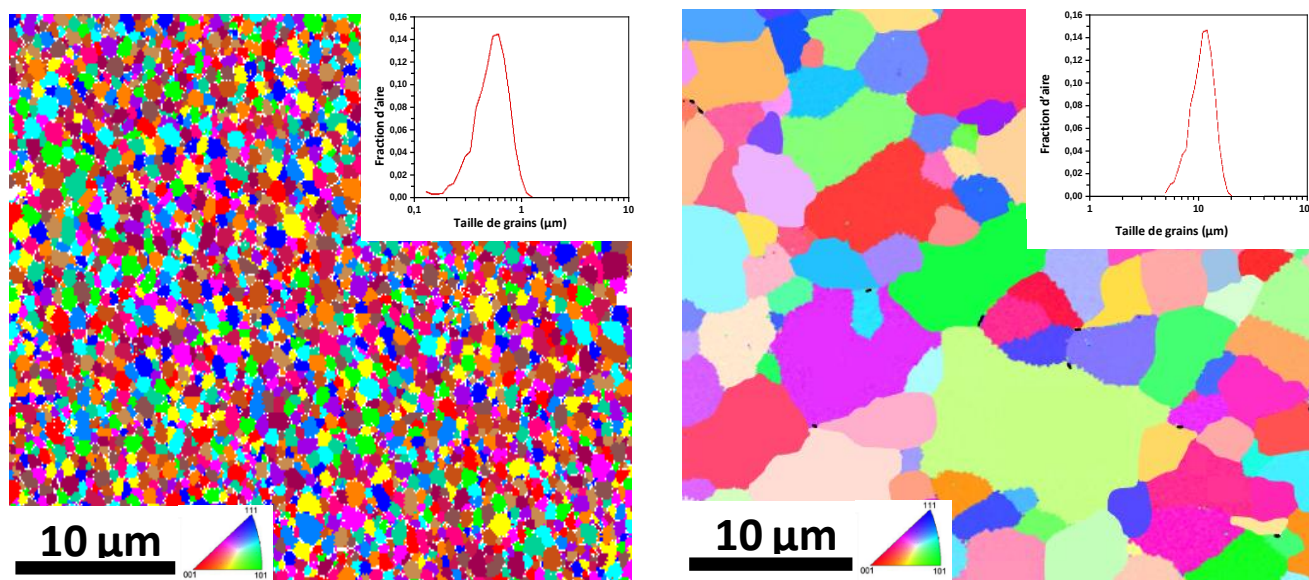


Figure III-26 - Cartographies EBSD de différents échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ frittés par SPS :

A gauche : Frittage à 950°C – 20 min – 64 MPa – $d = 99.7\%$ – Taille de grains $\approx 600\text{ nm}$

A droite : Frittage à 970°C – 1 h – 64 MPa – $d = 99.6\%$ – Taille de grains $\approx 10\text{ }\mu\text{m}$

IV. Conclusion

Cette étude approfondie du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a pu mettre en exergue les spécificités liées à cette étape primordiale dans l'élaboration d'un matériau. Naturellement, la densification de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est régie de manière prédominante par un mécanisme de diffusion de matière aux joints de grains. Cette densification se poursuit selon les lois classiques du frittage à l'état solide jusqu'à environ 80 % de densité relative. Dès lors, les analyses dilatométriques et microstructurales montrent l'apparition d'un grossissement granulaire anormal à mesure que la densité augmente. Comme observé tout au long des analyses microstructurales, ce grossissement granulaire est accompagné par la formation d'une phase secondaire qui ségrège préférentiellement aux joints de grains et aux points triples. Ces spécificités, inhérentes au matériau, ne permettent pas un contrôle de la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par frittage naturel.

L'influence de l'atmosphère sur le frittage du matériau a été étudiée et plusieurs points essentiels pour la suite de cette étude ont pu être mis en avant. Si l'utilisation d'une atmosphère oxydante conduit à une stabilisation de la phase et à un ralentissement du frittage, le recours à une atmosphère inerte pendant cette étape à haute température accélère grandement la densification du composé. Néanmoins, il a été possible d'observer que la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ se décompose au-delà de 1000°C avec l'obtention d'une microstructure caractéristique d'un eutectique.

Enfin, le frittage sous contrainte a été entrepris par forgeage et par SPS. L'association de la pression et de la température a ainsi permis de densifier le matériau tout en évitant l'apparition de la croissance granulaire exagérée et de la phase secondaire aux joints de grains. Dès lors, il a été possible de maîtriser la microstructure du matériau en ajustant les paramètres expérimentaux et ainsi d'obtenir un large panel de microstructure.

Au vu de ces résultats, et en se basant sur l'équation (1.20) qui découle du modèle IBLC à savoir : $\varepsilon_r = \varepsilon_{jdg} \cdot \frac{l_g}{l_{jdg}}$, deux questions subsistent et restent à explorer :

- Quelle est la nature exacte des joints de grains et de cette phase secondaire qui y ségrège ?
- Quel est l'impact de la microstructure sur les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$?

Ces questions seront respectivement abordées dans les chapitres 4 et 5.

Références bibliographiques

- [1] G. Cizeron, **Le frittage sous son aspect physico-chimique**, Industrie céramique, vol. 611 n°10, 713-729 (1968)
- [2] Didier Bernache-Assolant, **Chimie Physique du frittage**, Hermès Paris (1993)
- [3] Randall German, **Sintering Theory and Practice**, J.Wiley & Sons, New York (1996)
- [4] Mohamed N. Rahaman, **Sintering of Ceramics**, CRC Press (2003)
- [5] Raymond Defay et Ilya Prigogine, **Tension superficielle et adsorption**, Desoer, Liège (1951)
- [6] R.L. Coble, **Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models**, Journal of Applied Physics, 32(5), 787-92 (1961)
- [7] R.L. Coble, **Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts**, Journal of Applied Physics, 32(5), 793-99 (1961)
- [8] David Kingery, **Introduction to ceramics**, 2nd edition, J.Wiley & Sons (1960)
- [9] Jean Philibert, **Diffusion et transport de matière dans les solides**, Les éditions de Physique, Paris (1985)
- [10] J. Burke, D. Turnbull, **Recrystallization and grain growth**, Progress in Metal Physics, vol.3 220-292 (1952)
- [11] H.V. Atkinson, **Theories of normal grain growth in pure single-phase systems**, Acta Metallurgica, 36(3) 469–491 (1988)
- [12] R.J. Brook, **Pore grain boundary interaction and grain growth**, Journal of American Ceramic Society 52, 56-57 (1969)
- [13] R.J. Brook, **Pores and grain growth kinetics**, Journal of American Ceramic Society 52, 339-340 (1969)
- [14] R.J. Brook, **Controlled Grain Growth**, Treatise on Materials Science & Technology 9, 331-364 (1976)
- [15] M.A. Spears, A.G. Evans, **Microstructure development during final/ intermediate stage sintering—II. Grain and pore coarsening**, Acta Metallurgica 30-7, 1281-1289 (1982)

- [16] A.D. Rollet, D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, **Simulation and theory of abnormal grain growth – anisotropic grain boundary energies and mobilities**, *Acta Metallurgica*, 37, 1227 (1989)
- [17] U. Kunaver, D. Kolar, **Three-dimensional computer simulation of anisotropic grain growth in ceramics**, *Acta Materialia*, 46, 4629 (1998)
- [18] D. Choron, S. Marinel, B. Pintault, S. Beaudet-Savignat, R. Macaigne, **Construction of master sintering curves to understand the effect of Na addition on ZnO-based varistors**, *Journal of the European Ceramic Society* 35 4195–4202 (2015)
- [19] Jean-Marie Haussonne, **Traité des Matériaux – Tome 16 - Céramiques et verres : Principes et techniques d'élaboration**, Presses polytechniques et universitaires romandes (2005)
- [20] M.I. Mendelson, **Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics**, *Journal of the American Ceramic Society*, 52-8 (1969)
- [21] J.J. Mohamed, S.D. Hutagalung, Z.A. Ahmad, **Influence of sintering parameters on melting CuO phase in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , *Journal of King Saud University-Engineering Sciences* 25, 35-39 (2013)
- [22] K-M. Kim, J-H. Lee, K-M. Lee, D-Y. Kim, D-H. Riu, S. B. Lee, **Microstructural evolution and dielectric properties of Cu-deficient and Cu-excess $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, *Materials Research Bulletin* 43, 284-291 (2008)
- [23] W. Yuan, **Investigation on the decomposable process and the secondary liquid phase effect on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42,17 (2009)
- [24] R. Löhnert, R. Schmidt, J. Töpfer, **Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**, *Journal of Electroceramics* 34, 241-248 (2015)
- [25] H. Su, D.L. Johnson, **Master Sintering Curve: A Practical Approach to Sintering**, *Journal of American Ceramic Society*, 79-12, 3211-3217 (1996)
- [26] J.D. Hansen, R.P. Rusin, M-H. Teng, D.L. Johnson, **Combined-Stage Sintering Model**, *Journal of American Ceramic Society*, 75-5, 1129-1135 (1992)

- [27] J. Wang, R. Raj, **Estimate of the activation energy for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina and alumina doped with zirconia or titania**, Journal of American Ceramic Society, 73 1172-1175 (1990)
- [28] R. Schmidt, S. Pandey, P. Fiorenza, D.C. Sinclair, **Non-stoichiometry in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**, RSC Advances 3 14580 (2013)
- [29] A.A. Felix, V.D.N. Bezzon, M.O. Orlandi, D. Vengust, M. Spreitzer, E. Longo, D. Suvorov, J.A. Varela, **Role of oxygen on the phase stability and microstructure evolution of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of the European Ceramic Society 37 129-136 (2017)
- [30] M. Li, A. Feteira, D.C. Sinclair, A.R. West, Influence of Mn doping on the semiconducting properties of **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Applied Physics Letters 88, 23: 232903 (2006)
- [31] F-H. Lu, F-X. Fuang, Y-S. Chen, **Eutectic reaction between copper oxide and titanium dioxide**, Journal of the European Ceramic Society 21, 1093-1099 (2001)
- [32] T. Vasilos & R. Spriggs, **Pressure Sintering of Ceramics – Progress in Ceramic Science Volume 4**, Pergamon Press (1966)
- [33] E.A. Olevsky, S. Kandukuri, L. Froyen, **Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates**, Journal of Applied Physics 102, 114912-1-12 (2007)
- [34] M. Omori, **Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)**, Materials Science and Engineering A: 287, 183-188 (2000)
- [35] D.C. Hague, M.J. Mayo, **Modeling densification during sinter-forging of yttria-partially-stabilized zirconia**, Materials Science and Engineering A 204(1-2):83-89 (1995)
- [36] L.M. Jesus, R.S. Silva, R. Raj, J-C. M'Peko, **Electric field-assisted flash sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Microstructure characteristics and dielectric properties**, Journal of Alloys and Compounds 682, 752-758 (2016)
- [37] M.M. Ahmad, K. Yamada, **Grain size effect on the giant dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanoceramics prepared by mechanosynthesis and spark plasma sintering**, Journal of Applied Physics 115, 154103 (2014)

Chapitre IV. **Caractérisations micro et nano-structurales des joints de grains**

Comme il a été discuté au cours du chapitre 3, le frittage conventionnel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ conduit à l'apparition d'une phase secondaire à haute température, qui se ségrège préférentiellement aux joints de grains et aux points triples. Cette phase, supposément liquide au cours du frittage, serait responsable du grossissement granulaire anormal observé [1,2]. De nombreux travaux en rapportent la présence et l'identifient comme une phase riche en cuivre, généralement associée à CuO ou Cu_2O [3-5]. Cependant les températures de fusion de ces composés, respectivement 1326°C et 1232°C [6], sont supérieures aux températures de frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ qui sont comprises entre 1000°C et 1100°C . La présence d'une transformation eutectique au cours du frittage sous azote a pu être observée lors d'analyses microstructurales. Associé à la décomposition de la phase qui survient au cours du frittage à haute température, ce phénomène pourrait expliquer la formation de la phase liquide riche en cuivre. Parmi les phases en présence susceptibles d'être impliquées, l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de cuivre CuO sont connus pour donner lieu à une transformation eutectique sous air aux alentours de 1000°C [7]. Une analyse complète des joints de grains et du système Ca-Cu-Ti-O est donc nécessaire pour déterminer précisément la nature et la composition des joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Ce chapitre propose une caractérisation micro et nano-structurale des joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Tout d'abord, une étude préliminaire par microscopie à balayage et diffraction des rayons X sur massif sera présentée. A la suite de ces observations, les différents diagrammes de phase seront étudiés afin de définir l'ensemble des phases susceptibles de se former au cours du frittage. Une attention particulière sera portée au système ternaire Cu-Ti-O . Enfin, une étude nanostructurale haute résolution des joints de grains, par microscopie électronique en transmission, sera proposée.

I. Étude préliminaire des joints de grains

Dans cette étude, les échantillons analysés ont été obtenus par frittage conventionnel à 1100°C avec un palier de deux heures. Les échantillons présentent une densité relative supérieure à 93%. Néanmoins, la densité exacte ne peut pas être déterminée précisément si l'on tient compte de la phase secondaire présente aux joints de grains et aux points triples, comme le montre la figure IV-1. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés a été utilisé afin de privilégier le contraste de composition chimique. Trois nuances, représentées par les zones ①, ② et ③, peuvent être observées. L'analyse de la composition chimique locale de ces différentes zones a été effectuée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) au microscope électronique à balayage. Le contraste est directement lié au numéro atomique Z des éléments en présence ; plus l'élément est léger, plus l'image est foncée.

Les données sont répertoriées dans le tableau IV-A. La zone ① correspond à l'intérieur d'un grain et l'analyse EDS confirme le ratio cationique 1 : 3 : 4 de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. La zone ② présente une nuance plus sombre et l'analyse chimique révèle une composition riche en calcium qui pourrait s'apparenter à du CaO ou CaTiO_3 [8]. Ces précipités de calcium pourraient se former au cours du frittage à haute température ($\approx 1100^\circ\text{C}$) avec le début de la décomposition de la phase. Il est intéressant de noter que ces précipités se localisent préférentiellement en position intragranulaire. Le mouvement rapide des joints de grains à ces températures pourrait induire une désolidarisation des joints de grains et des inclusions ; ces dernières se retrouvent alors piégées en position intragranulaire. La faible mobilité de ces phases secondaires par rapport à celle des joints de grains pourrait expliquer cette évolution microstructurale. En effet, dans le cas où un nombre conséquent de précipités restent liées aux joints de grains, elles exercent une force de freinage suffisante pour ralentir l'évolution de la microstructure. Il est possible de constater, dans ce cas, que les grains avoisinants sont moins larges.

Une dernière nuance, plus claire, peut être observée dans les joints de grains et les points triples. L'analyse ponctuelle de la composition chimique par EDS en zone ③ fait état de la présence d'une phase majoritairement riche en cuivre, comme il a été souvent observé dans la littérature [3-5], avec également la présence de titane. Une cartographie de la composition chimique a été réalisée par EDS dans une zone (rectangle rouge sur la figure IV-1) présentant des grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et des joints de grains. Les résultats sont présentés en figure IV-2 et montrent également que les joints de grains sont majoritairement riches en cuivre.

Une analyse par diffraction des rayons X a également été réalisée sur les différents échantillons. Le diffractogramme correspondant à l'échantillon massif fritté à 1100°C pendant deux

heures est présenté en figure IV-3. Bien que la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($a = 7.39(3) \text{ \AA}$) soit largement majoritaire, il est possible de constater l'apparition de très faibles pics. Ceux-ci correspondent aux pics majoritaires des phases CaTiO_3 et CuO . L'affinement de structure par méthode Rietveld ne permet pas leur quantification exacte car leur faible teneur ($<1\%$) est très proche des limites de détection. Toutefois, il n'est pas à exclure que d'autres phases puissent se former au cours du frittage. En effet, l'insert en figure IV-3 montre que le frittage à plus haute température, ici 1200°C , est marqué par la décomposition de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et la formation additionnelle de Cu_2O et TiO_2 .

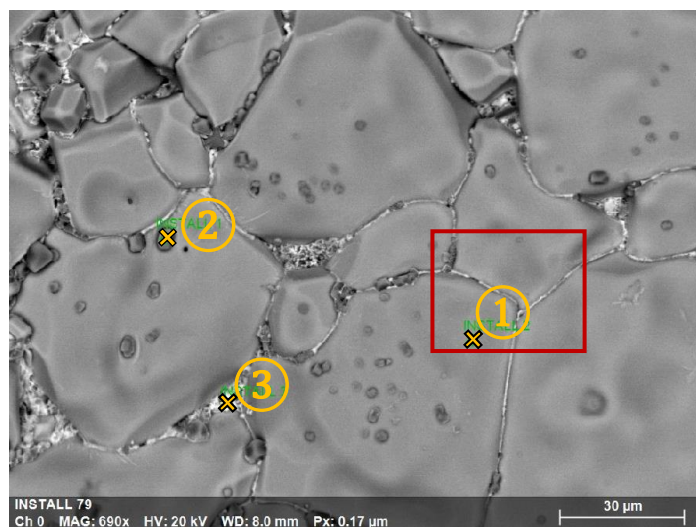


Tableau IV-A - Analyse ponctuelle de la composition chimique par EDS

Zone	Pourcentage atomique			
	Ca	Cu	Ti	O
①	4.9	15.7	21.7	57.7
②	35.0	5.1	7.3	52.6
③	1.3	31.4	10.2	57.1

Figure IV-1 - Micrographie d'un échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fritté en four conventionnel à 1100°C pendant 2 heures obtenue par détection des électrons rétrodiffusés. Une analyse EDS sur l'ensemble de la zone rouge est présentée ci-après.

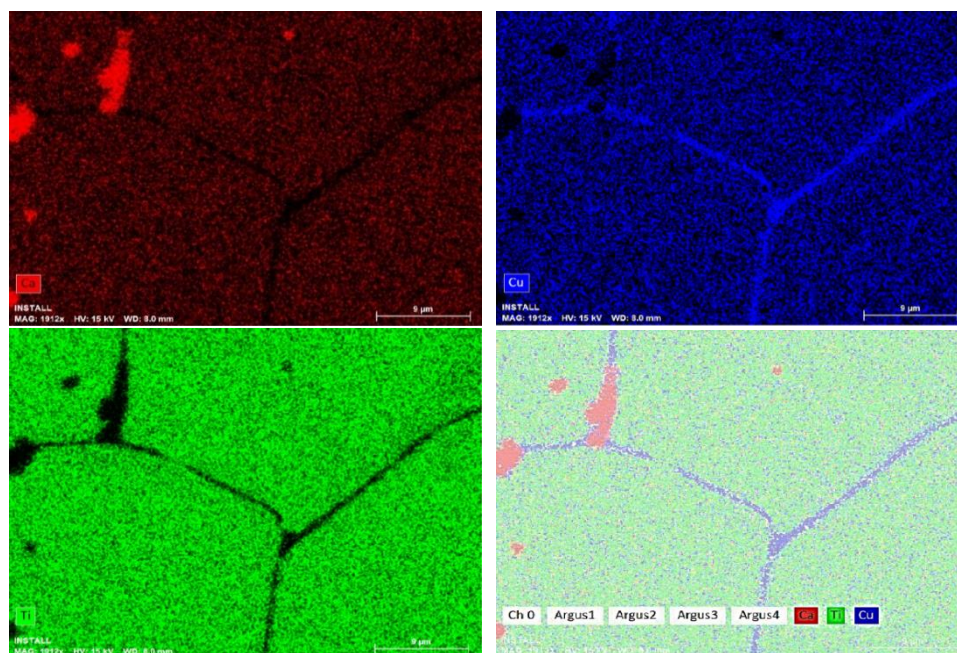


Figure IV-2 - Cartographie EDS d'une interface grains / joints de grains dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

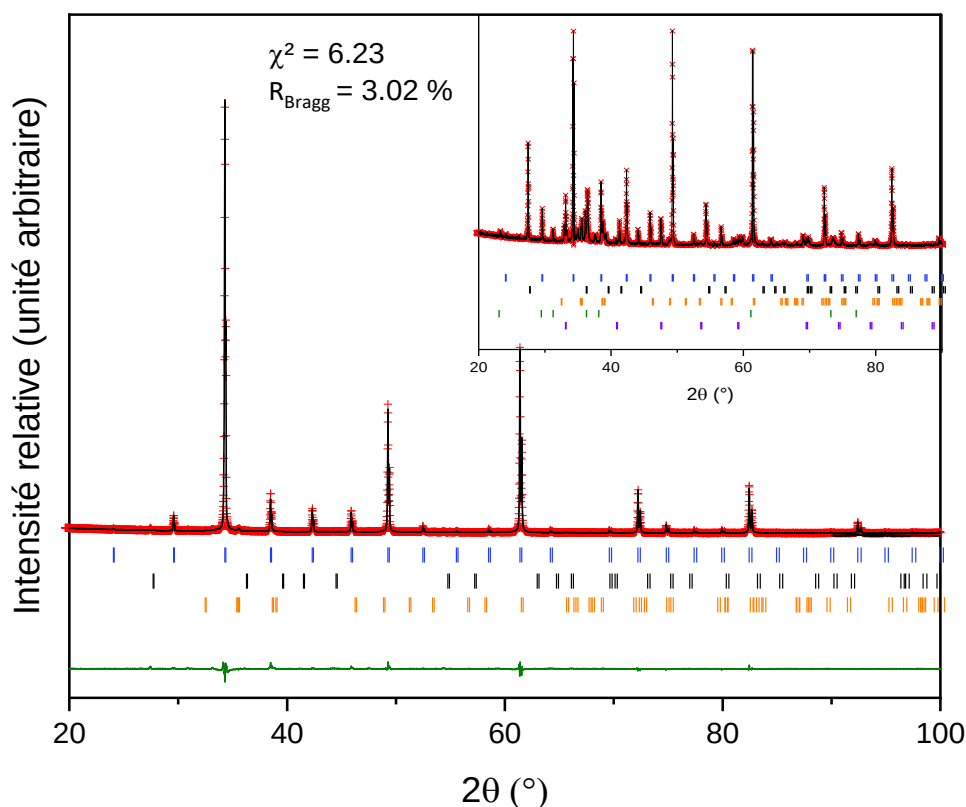


Figure IV-3 - Diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage conventionnel à 1100°C pendant 2 heures. A titre d'indication, l'insert présente le diagramme de diffraction des rayons X de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après frittage à 1200°C pendant 2 heures. Analyses effectuées sur massif à température ambiante.

Données expérimentales : croix rouges. Données calculées : ligne noire. Différence : ligne verte. Les barres verticales bleues correspondent aux réflexions permises par $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, celles en noir sont corrélées à CaTiO_3 , les barres oranges indiquent les réflexions de la phase CuO , celles en vert renvoient à la phase Cu_2O et les barres violettes se rapportent à la phase TiO_2 .

En résumé, le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dans la gamme 1000°C - 1100°C conduit aux prémices de la décomposition de la phase et entraîne l'apparition de précipités riches en calcium en position intragranulaire, vraisemblablement CaTiO_3 , et d'une phase majoritairement riche en cuivre et en titane aux joints de grains et aux points triples. L'analyse par diffraction des rayons X confirme la formation de ces différentes phases secondaires au cours du frittage. Toutefois, la faible teneur de ces phases est proche de la limite de détection et la formation d'autres phases ne peut être exclue. L'étude du système Ca-Cu-Ti-O et d'autres analyses structurales sont, de ce fait, nécessaires.

II. Étude du système Ca-Cu-Ti-O

Bien que de précédentes études [8-10] aient montré que la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ se décompose sous air à plus de 1150°C , les analyses (micro)structurales réalisées au cours de ces travaux indiquent clairement que les prémices de cette décomposition débutent au cours du frittage entre 1000°C et 1100°C . En effet, les analyses témoignent de la présence majoritaire de la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, avec, toutefois, l'apparition d'une ou de plusieurs phases secondaires essentiellement localisées aux joints de grains. Afin de définir les phases susceptibles de se former, l'étude des diagrammes d'équilibre des différents systèmes est nécessaire.

II.1. Le système binaire $\text{CaO} - \text{TiO}_2$

Le diagramme d'équilibre du système $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ est présenté en figure IV-4. De Vries *et al.* [11] ont montré que trois composés pouvaient se former dès 1000°C à savoir CaTiO_3 , $\text{Ca}_5\text{Ti}_4\text{O}_{10}$ et $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Toutefois, d'autres travaux [12,13] montrent que ces deux derniers composés ne sont stables sous air qu'au-dessus de 1300°C et 1650°C respectivement. Ces deux phases seraient donc incompatibles avec les conditions expérimentales relatives au frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et seule la phase CaTiO_3 pourrait être observée [14], ce qui est en accord avec les analyses par diffraction des rayons X réalisées au cours de cette étude.

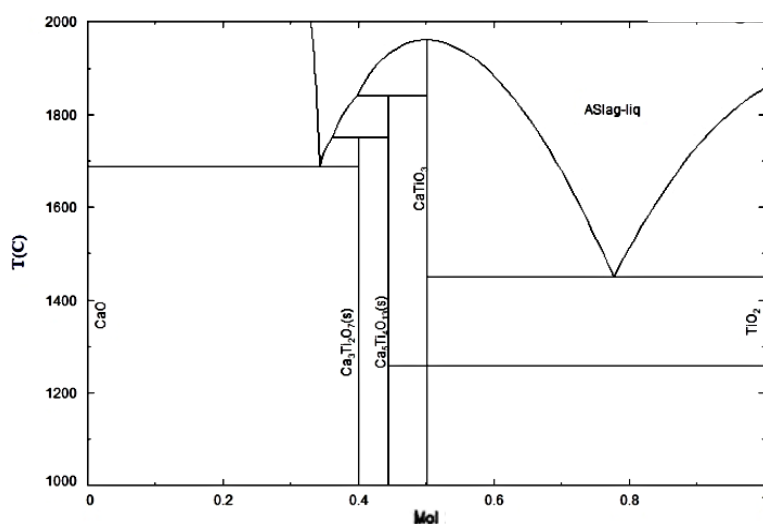


Figure IV-4 - Diagramme de phase du système $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ sous air [12].

II.2. Le système binaire $\text{CuO} - \text{CaO}$

Roth *et al.* [15] ont étudié le système $\text{CuO}-\text{CaO}$ et rapportent l'existence de plusieurs composés à savoir, Ca_2CuO_3 , CaCuO_2 et CaCu_2O_3 . Le diagramme de phase de ce système binaire est présenté en figure IV-5. D'autres travaux font également état de la possible existence du

composé $\text{Ca}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ [16]. Lee *et al.* [14] ont montré que seul le composé Ca_2CuO_3 est stable à 950°C sous air. Ils ont pu, par la même occasion, confirmer la présence de cette phase par analyse de diffraction des rayons X au cours de leur étude du système Ca-Cu-Ti-O.

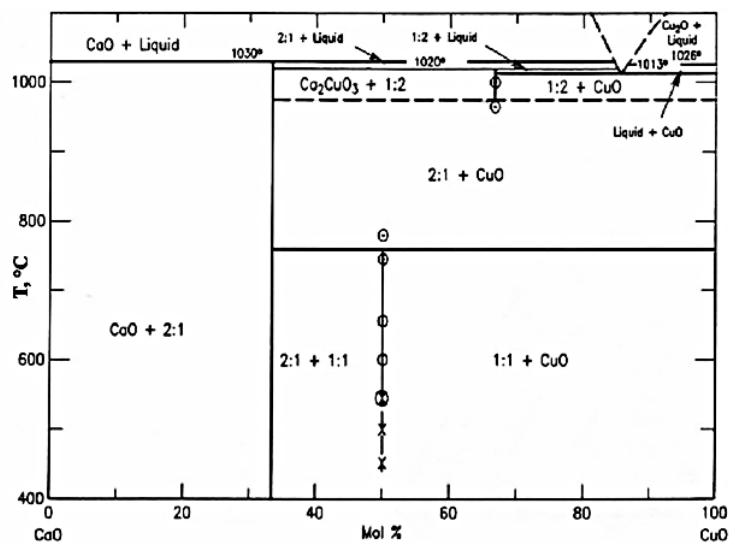


Figure IV-5 - Diagramme de phase du système CaO – CuO, sous air [15].

L'étude expérimentale menée précédemment montre que le frittage sous air de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à des températures avoisinant 1100°C devrait conduire à l'obtention de CaO, Cu_2O et/ou une phase liquide. Celle-ci pourrait être responsable du grossissement granulaire. Toutefois, l'étude préliminaire des joints de grains et des points triples indiquent que ces derniers sont majoritairement riches en cuivre et en titane. De plus, les microstructures caractéristiques d'une transformation eutectique, obtenues lors du frittage sous azote, concernaient également CuO et TiO_2 . L'étude de ce dernier système binaire est donc nécessaire.

II.3. Le système Cu-Ti-O

Récemment, De la Rubia *et al.* [7] et Nie *et al.* [17] ont étudié, par analyses thermiques (DSC, ATG), microscopie électronique en température et simulation, le système CuO- TiO_2 . Leur étude a confirmé la présence d'une transformation eutectique entre ces deux oxydes et ont montré que celle-ci surviendrait sous air à des températures avoisinants 1010°C ($\pm 10^\circ\text{C}$). Le diagramme binaire est présenté en figure IV-6. Il est à noter que CuO est susceptible de se réduire sous air dès 1029°C pour former Cu_2O . La stabilité de CuO à plus haute température nécessite alors une pression partielle en oxygène plus élevée. Cette température correspond parfaitement à la gamme de température de frittage utilisée dans cette étude pour l'élaboration de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

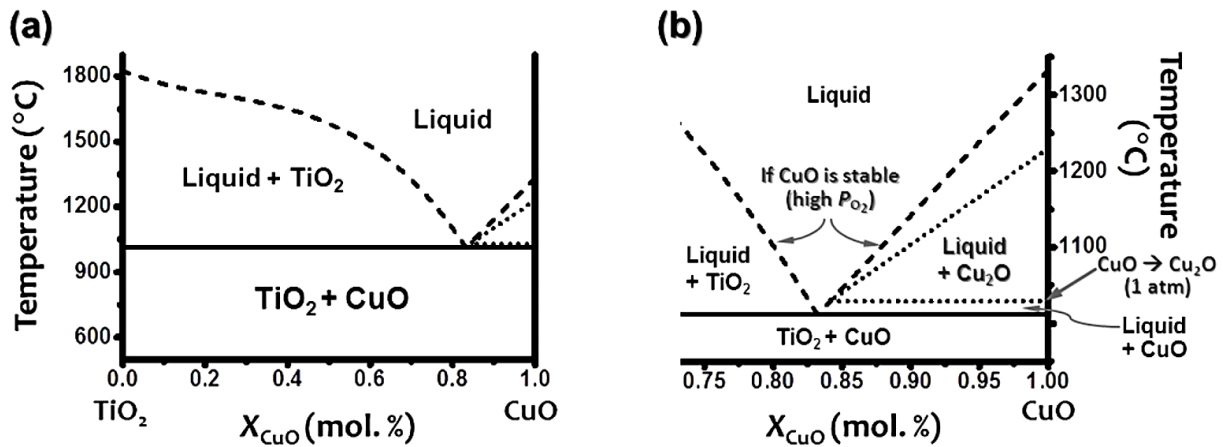
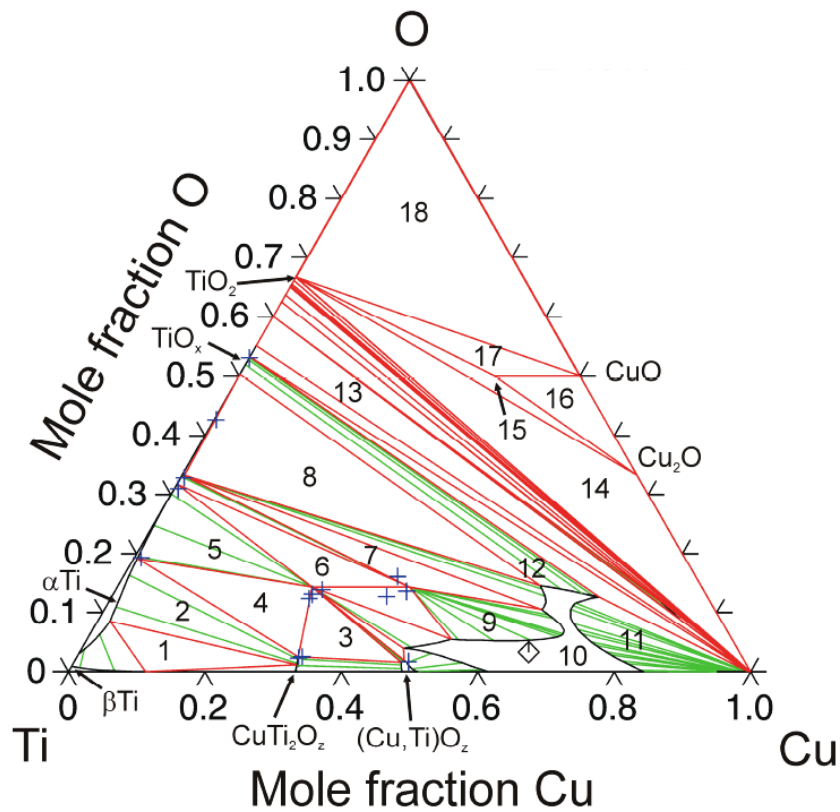


Figure IV-6 - Diagramme de phase CuO-TiO₂ (a) sur la gamme complète de composition (b) section agrandie de la gamme riche en cuivre [17]. Les lignes en pointillées représentent la transition possible CuO/Cu₂O dans l'air.



- | | |
|---|---|
| 1. $\alpha\text{Ti} + \beta\text{Ti} + \text{CuTi}_2\text{O}_2$ | 10. liquide |
| 2. $\alpha\text{Ti} + \text{CuTi}_2\text{O}_2$ | 11. Cu + liquide |
| 3. $\text{CuTi}_2\text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O} + (\text{Cu},\text{Ti})\text{O}_2$ | 12. TiO_x + liquide |
| 4. $\alpha\text{Ti} + \text{CuTi}_2\text{O}_2 + \text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ | 13. $\text{TiO}_x + \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$ |
| 5. $\alpha\text{Ti} + \text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ | 14. Cu + Cu ₂ O + TiO ₂ |
| 6. $\alpha\text{Ti} + \text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O} + \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ | 15. Cu ₂ O + TiO ₂ + Cu ₃ TiO ₄ |
| 7. $\alpha\text{Ti} + \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{liquide}$ | 16. Cu ₂ O + CuO + Cu ₃ TiO ₄ |
| 8. $\alpha\text{Ti} + \text{TiO}_x$ | 17. CuO + TiO ₂ + Cu ₃ TiO ₄ |
| 9. Cu ₃ Ti ₃ O + liquide | 18. CuO + TiO ₂ + liquide |

Figure IV-7- Section isothermale du diagramme ternaire Cu-Ti-O à 1000°C sous air [18, 19, 20]

Quelques travaux ont étudié plus en détails le système Cu-Ti-O [18,19,20]. Celui-ci est présenté en figure IV-7. Kelkar *et al.* ont rapporté l'existence de composés de type M_6X à savoir Cu_3Ti_3O et Cu_2Ti_4O . Bien que leur étude ait montré que ces composés sont stables thermodynamiquement, ceux-ci n'ont, jusqu'à présent, été observés que lors d'assemblages métal-céramique par brasure « eutectique » en utilisant Cu-Ti comme alliage de remplissage actif [18,21]. Ces phases de type M_6X se forment notamment à l'interface entre l'alumine Al_2O_3 et un acier inoxydable ou encore lors de l'assemblage du système Ag/Cu-Ti/ Al_2O_3 .

Hennings [19] a également prouvé la présence de la phase Cu_3TiO_4 . L'existence de ce composé en dessous de $1010^\circ C$ a été confirmée par les travaux de Pejryd *et al.* [22], tandis que la fusion du système est observée sous air pour des températures supérieures. Au moyen de mesures de la pression partielle en oxygène et d'études thermodynamiques, il a été montré que cette phase existe uniquement sur une gamme étroite de température comprise entre $945^\circ C$ et $1010^\circ C$ pour des pressions partielles en oxygène plus faibles que l'air. La figure IV-8 regroupe l'ensemble des données. Il est également intéressant de noter que cette phase Cu_3TiO_4 , où le cuivre présente une valence mixte, se dissocie en Cu_2O et TiO_2 dans le cas d'une faible pression partielle en oxygène ($\log(P_{O_2}, atm) < -1.4$). A l'inverse, Cu_3TiO_4 se décompose en CuO et TiO_2 à plus haute pression en oxygène ($\log(P_{O_2}, atm) > -0.7$).

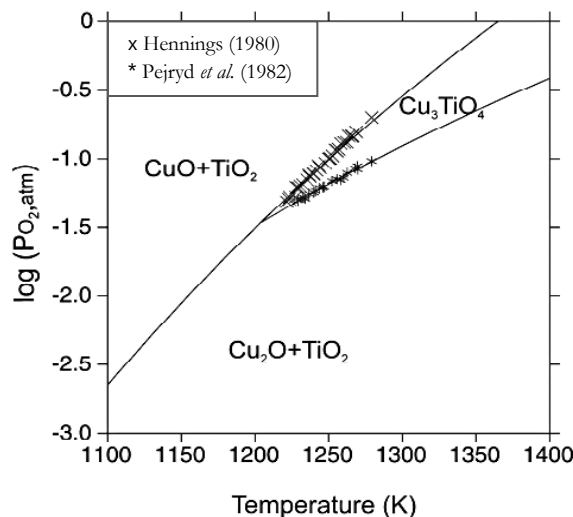


Figure IV-8 – Stabilité de la phase Cu_3TiO_4 en fonction de la pression partielle en oxygène et de la température [19,20,22].

Ainsi, la transformation eutectique présente dans le système Cu-Ti-O est vraisemblablement à l'origine de la phase liquide riche en cuivre observée au cours du frittage, entraînant, de ce fait, la croissance granulaire anormale précédemment évoquée. Différentes phases sont susceptibles de se former au cours du refroidissement. Une analyse fine des joints de grains de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ a été menée pour déterminer leur composition exacte.

III. Caractérisation haute résolution FIB-TEM des joints de grains

Dans la littérature, différents travaux ont mis l'accent sur la ségrégation d'une phase riche en cuivre, supposément CuO ou Cu_2O , aux joints de grains lors du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Malgré l'importance que peut avoir la composition des joints de grains sur les propriétés diélectriques [23], aucune caractérisation structurale précise de cette interface grains/joints de grains n'a été entreprise sur $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. A cette fin, il est crucial de recourir à des techniques de caractérisation à l'échelle nanostructurale telle que la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM). L'étude présentée ci-après a été réalisée sur un échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenu par frittage conventionnel sous air à 1100 °C pendant deux heures.

III.1. Préparation de la lame mince

L'une des difficultés majeures dans cette étude nanostructurale des joints de grains par microscopie électronique à transmission est la préparation de la lame mince. En effet, les techniques classiques de préparation de lame mince (microtomie, Ion Slicer) ne permettent pas de cibler avec précision un site spécifique, tel qu'un joint de grains. C'est pourquoi le recours au "Focused Ion Beam" (FIB) a été nécessaire.

Grâce au système Dual Beam, illustré en figure IV-9, il est possible de combiner la microscopie électronique à balayage grâce à un faisceau d'électrons et la gravure du matériau à l'aide d'un faisceau d'ions (ici, des ions gallium Ga^+). Associée à un manipulateur Easy-lift, cette technique permet de préparer *in situ* une lame TEM dans une zone spécifique [24-26].

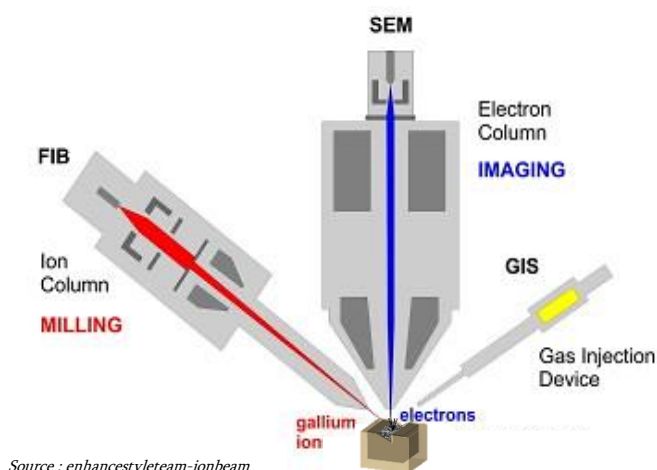


Figure IV-9 – Schéma de principe du Dual Beam. Le système utilisé pour la préparation des lames minces (FEI-HELIOS 660) est équipé d'une colonne de microscope électronique à balayage à émission de champ (Elstar) et d'une colonne à faisceau d'ions gallium (Tomahawk).

Laboratoire CIMAP – Caen – EQUIPEX GENESIS

Une barre protectrice à base de platine est déposée à la surface polie du matériau au travers de plusieurs joints de grains, comme le montre la figure IV-10. Celle-ci permet de protéger la zone de surface de l'échantillon de tout dégât d'irradiation causés par le faisceau d'ions durant la préparation de la lame et va permettre de pouvoir manipuler la lame *in situ* après extraction. Afin de déloger la lame TEM du massif, le matériau est gravé en profondeur de part et d'autres du rail de platine, à l'aide du faisceau d'ions Ga^+ . Une fois extraite et collée sur la grille TEM, la lame est amincie, grâce au faisceau ionique, jusqu'à obtenir une épaisseur inférieure à 100 nm, condition *sine qua non* pour permettre l'analyse par microscopie électronique en transmission.

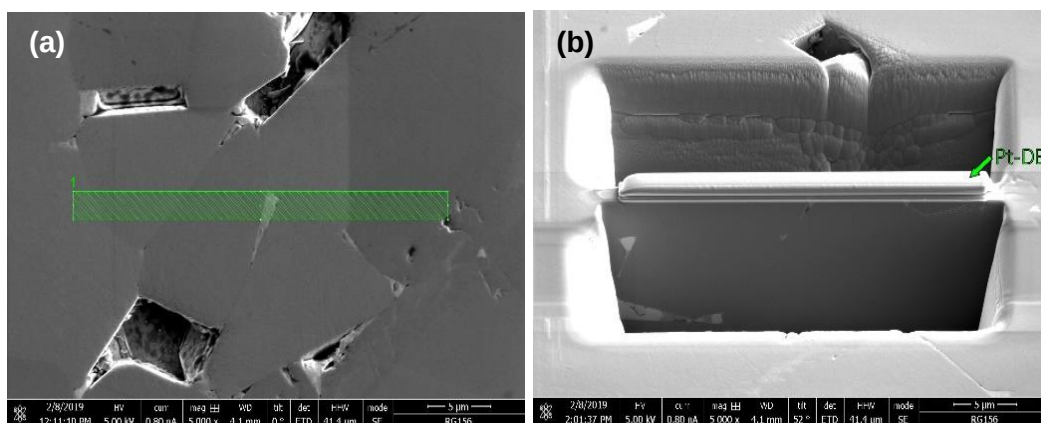


Figure IV-10 - (a) Image Dual Beam/MEB de la zone d'intérêt sélectionnée pour la future lame TEM (zone striée) en vue de dessus. (b) Image Dual Beam/MEB en vue inclinée de la lame au cours de la découpe du matériau, avant les opérations d'extraction et d'amincissement.

III.2. Étude nanostructurale de $CaCu_3Ti_4O_{12}$

III.2.1. Conditions expérimentales

Toute l'étude en microscopie électronique à transmission (TEM) et à transmission par balayage (STEM) a été effectuée avec le microscope JEOL ARM Cold FEG présent au laboratoire CRISMAT. Celui-ci opère à 200kV ; il est équipé d'un double correcteur TEM-STEM, assurant une résolution d'image TEM ou STEM inférieure à 0,1 nm. Il est également équipé d'un détecteur HAADF (High Angle Annular Dark Field) et permet de réaliser des analyses chimiques à l'échelle nanométrique, en imagerie ou en profil, par détection des rayons X (EDS). Le système JEOL EDS, utilisé pour les profils de ligne de concentration, possède un faisceau d'électrons dont le diamètre est inférieur à 0,15 nm à la surface d'entrée de la lamelle. Le diamètre du diaphragme de sélection d'aire pour les clichés de diffraction électronique est de 150nm. La grille support de la lame est en molybdène afin de limiter les effets de la fluorescence X du cuivre. Les simulations présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide du programme JEMS [27]. D'autres informations sur la microscopie électronique en transmission sont disponibles en annexe (p.192).

III.2.2. Cas d'un joint de grains simple

La première lame mince a été préparée au travers d'un simple joint de grains entre deux grains larges, comme le montre la figure IV-11a. Le joint de grains apparaît nettement sur l'image TEM à faible grossissement, présentée en figure IV-11b, sous la forme d'une ligne de contraste sombre.

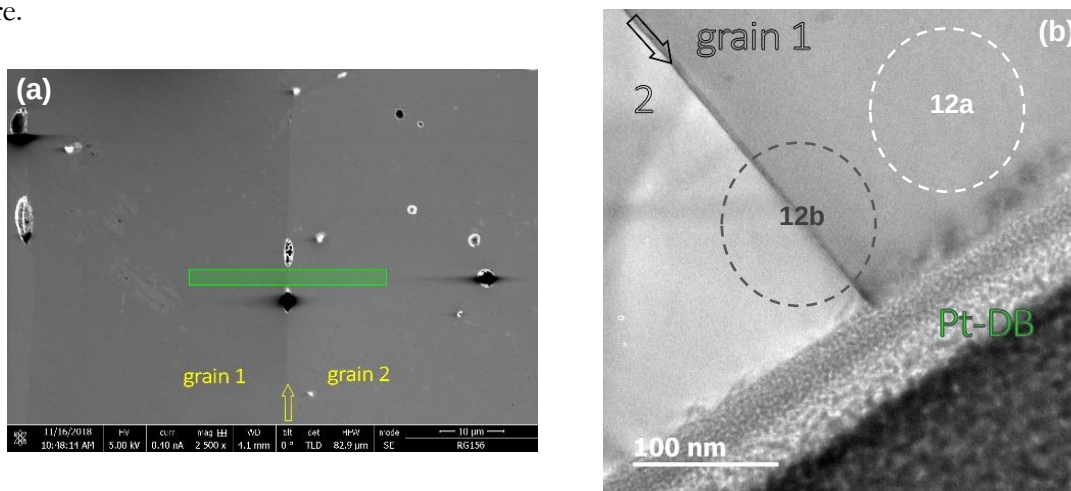


Figure IV-11 – (a) Image Dual Beam/MEB en vue de dessus de la zone d'intérêt sélectionnée pour la préparation de la lame mince (zone strillée), le joint de grains est fléché. (b) Micrographie TEM à moyen grossissement de la lame mince correspondante. Le joint de grains correspond à l'interface sombre entre les deux grains. La barre protectrice de platine (Pt-DB) présente un contraste amorphe. Les cercles indiquent les positions du diaphragme de sélection d'aire utilisées ci-après en SAED.

Une étude par diffraction électronique à sélection d'aire (SAED : Selected area electron diffraction) a été entreprise sur cette lame mince afin d'analyser les relations cristallographiques entre les grains et le joint de grains. Les clichés de diffraction électronique sont présentés en figure IV-12. Les deux grains ont été successivement orientés par rapport au faisceau d'électrons. Sur cette lame mince, le plan $\{001\}$ peut être aligné et observé, en accord avec les conditions d'existence prévues pour le groupe d'espace $Im\bar{3}$, à savoir : $hk0$, $h+k=2n$. L'analyse montre qu'il n'y a aucune corrélation dans l'orientation des grains, que ce soit les uns par rapport aux autres ou par rapport au joint de grains. Cette absence d'orientation préférentielle corrobore les analyses EBSD réalisées sur les différents échantillons de $CaCu_3Ti_4O_{12}$.

Une autre remarque peut être faite en ce qui concerne le joint de grains. En effet, il est difficile d'aligner celui-ci avec le faisceau d'électrons ce qui suggère que le joint de grains n'est pas parfaitement plan. Cette observation est cohérente avec les images TEM en haute résolution où le joint de grains présente une largeur apparente de quelques nanomètres (2-3 nm) à la valeur de focalisation optimale. Ces images sont présentées en figure IV-13.

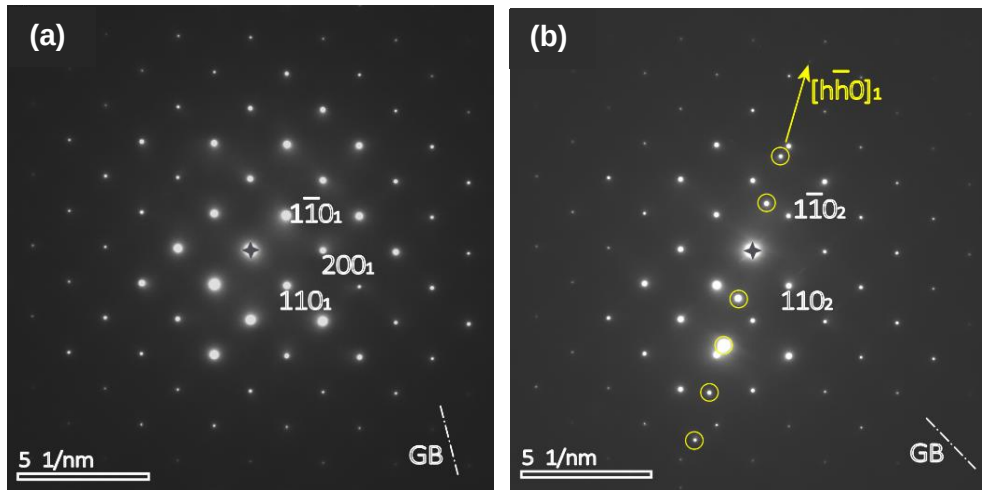


Figure IV-12- Clichés de diffraction électronique par sélection d'aire, GB symbolise l'orientation dans le plan du joint de grains (a) cliché obtenu sur le grain 1, lui seul est sélectionné et orienté, plan réciproque $\{001\}_1$. (b) Cliché obtenu sur le joint de grains, les deux grains ont été sélectionnés après orientation du grain 2, plan réciproque $\{001\}_2$. Les tâches encadrées appartiennent au grain 1.

L'observation des images HRTEM à grossissement moyen montre également la présence de motifs de moiré, classiquement observés lors de la superposition de deux domaines cristallisés. La figure IV-13b présente une image HRTEM à fort grossissement. Le grain 2 est orienté par rapport au faisceau d'électrons et la maille correspondant à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est représentée. La comparaison entre le contraste observé et l'image simulée a permis d'évaluer l'épaisseur de la lame à 90nm, ce qui est cohérent avec la technique de préparation utilisée FIB/Dual Beam. En outre, le contraste observé au joint de grains suggère qu'il n'y a pas d'autre structure cristallographique que celle appartenant à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

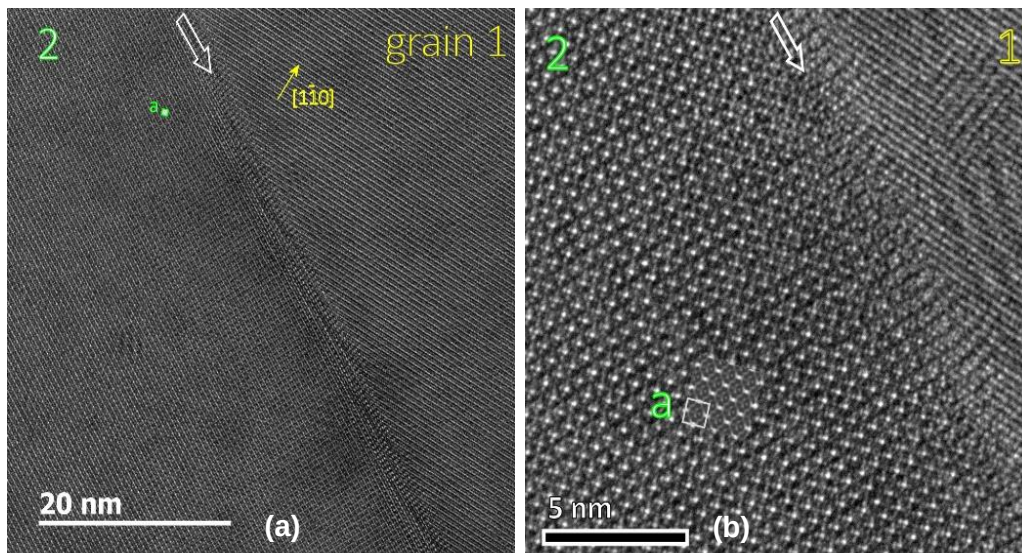


Figure IV-13 – Images TEM haute résolution prises après orientation du grain 2.

- (a) Grossissement moyen, le joint de grains est indiqué par la flèche blanche.
- (b) Grossissement élevé avec insertion d'une image de la structure simulée ; la maille de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ représentée sur le grain 2.

La microscopie à transmission haute résolution ne pouvant pas apporter plus d'informations sur le joint de grains dans le cas présent, une étude par microscopie électronique en transmission en mode balayage et l'acquisition d'images en mode champ sombre annulaire à grand angle (HAADF-STEM) ont été réalisées. Cette technique permet également de réaliser des analyses de composition par EDS à une échelle nanométrique. La figure IV-14 présente un profil de ligne EDS établi au travers des deux grains et du joint de grains. Les spectres EDX correspondant ont été obtenus pour les différents spots analysés. L'analyse ne montre aucune variation significative dans la composition du matériau, quel que soit l'élément étudié. Il est toutefois nécessaire de noter la présence de traces de différents éléments (Si, P, K) qui proviennent des précurseurs utilisés.

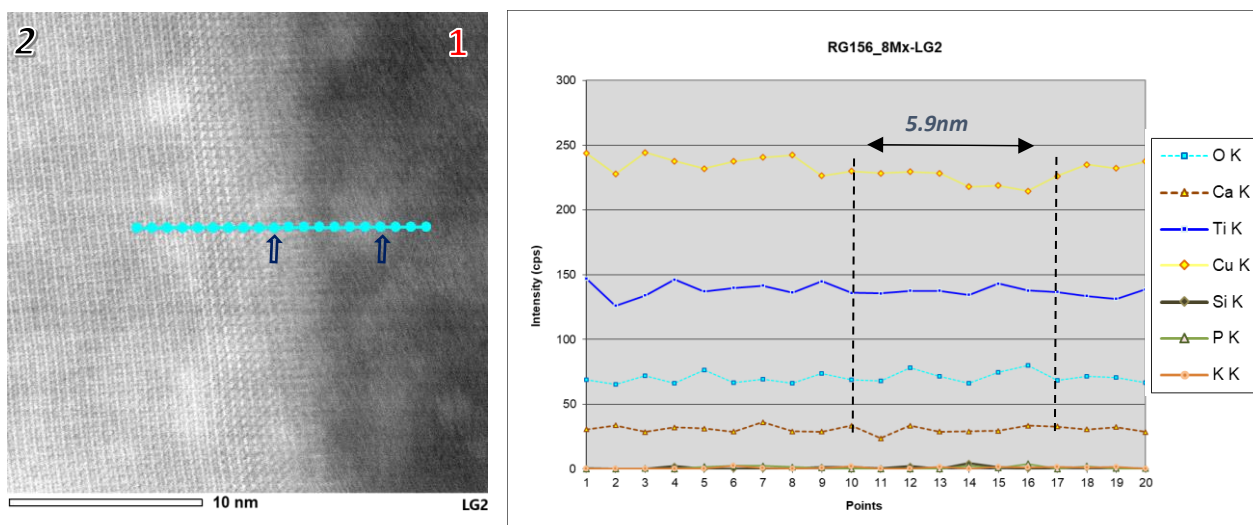


Figure IV-14 - Image HAADF-STEM d'un joint de grains ne montrant aucune interface désordonnée. La localisation des 20 spots d'analyses EDS au travers du joint de grains et la variation de l'intensité pour chaque élément sont également présentées.

Au terme de cette première étude, il est donc possible de statuer sur la présence dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ de joints de grains simples, constituant une interface cohérente entre deux grains sans présence d'inclusions, et ce malgré un frittage à haute température.

III.2.3. Étude des joints de grains avec inclusion

La deuxième lame mince étudiée est présentée en figure IV-15. Il est possible d'y observer différents types de joints de grains. Il apparaît que les joints de grains "complexes" siègent préférentiellement au niveau des points triples. Les contrastes observés en images TEM suggèrent qu'ils soient constitués de différents domaines, chacun étant possiblement d'une nature cristallographique différente.

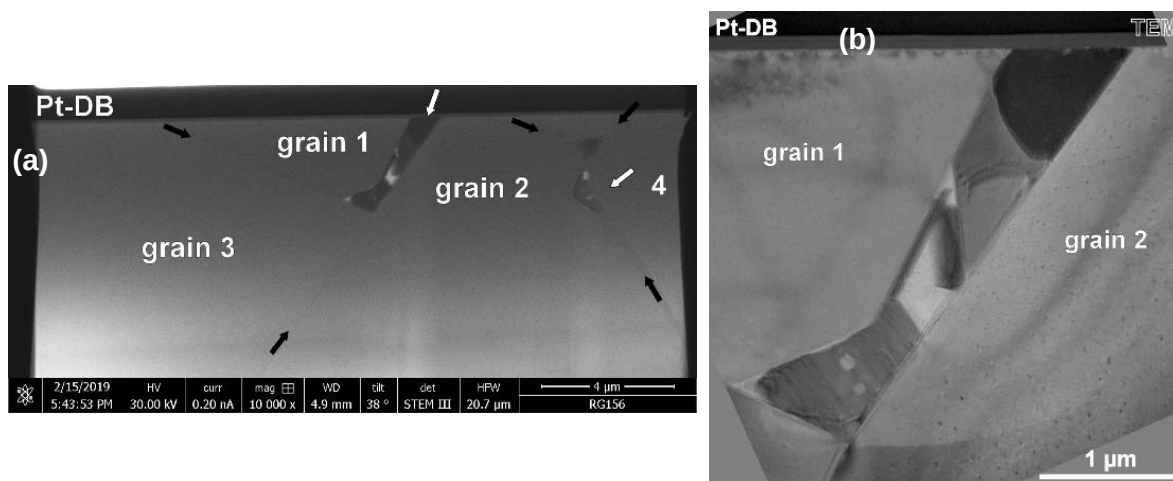


Figure IV-15- (a) Image Dual Beam/STEM de la lame mince. Les joints de grains complexes (flèches blanches) sont observables à la jonction des joints de grains simples (flèches noires). (b) Image TEM du joint de grains entre les grains indexés 1 et 2.

Les analyses corrélées HRTEM-STEM/SAED/EDS ont permis d'identifier clairement les différents composés, stabilisés aux joints de grains et points triples, qui peuvent se former au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

III.2.3.1. Analyse EDS

L'analyse EDS a été réalisée en mode STEM sur un support de lame en molybdène, permettant d'obtenir des rapports atomiques quantitatifs fiables. Dans un premier temps, un profil linéaire d'analyse EDS a été effectué au travers d'un joint de grains simple entre les grains indexés 1 et 3 sur les figures IV-15 et 16. En accord avec les résultats précédents, aucune variation significative de la composition locale n'a été observée comme le montre la figure IV-16. L'analyse révèle à nouveau la présence de silicium, de potassium et de phosphore (qui proviennent des précurseurs) mais dans des proportions légèrement supérieures. Ceci peut s'expliquer par la proximité d'un joint de grains complexe où ségrégent différentes phases. La zone étudiée est affichée sur la figure IV-17 à l'aide d'un carré gris. Il est intéressant de noter que ces éléments ne sont présents qu'aux joints de grains ou aux points triples ; ils sont vraisemblablement sans influence notable sur la structure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

En ce qui concerne les grains et les principaux domaines observables au niveau du joint de grains complexe, chaque spectre EDS a été collecté à partir des différentes zones marquées d'un rectangle bleu sur la figure IV-17. Les quantifications correspondantes sont répertoriées dans le tableau IV-B.

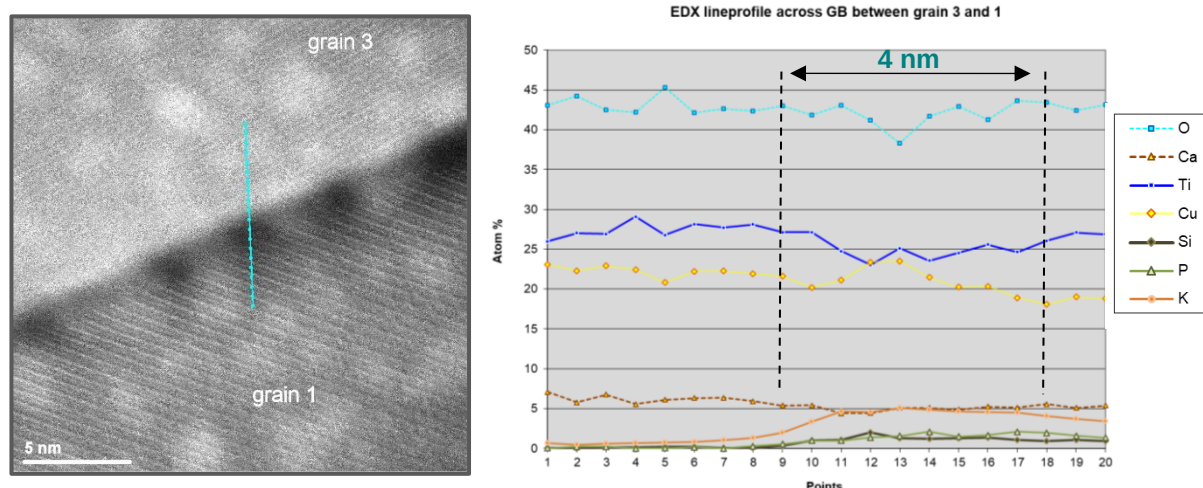


Figure IV-16- Image HAADF-STEM présentant la localisation du profil linéaire d'analyse EDS au travers des grains 1 et 3. Les ratios atomiques sont calculés d'après : $O + Si + P + K + Ca + Ti + Cu = 100\%$

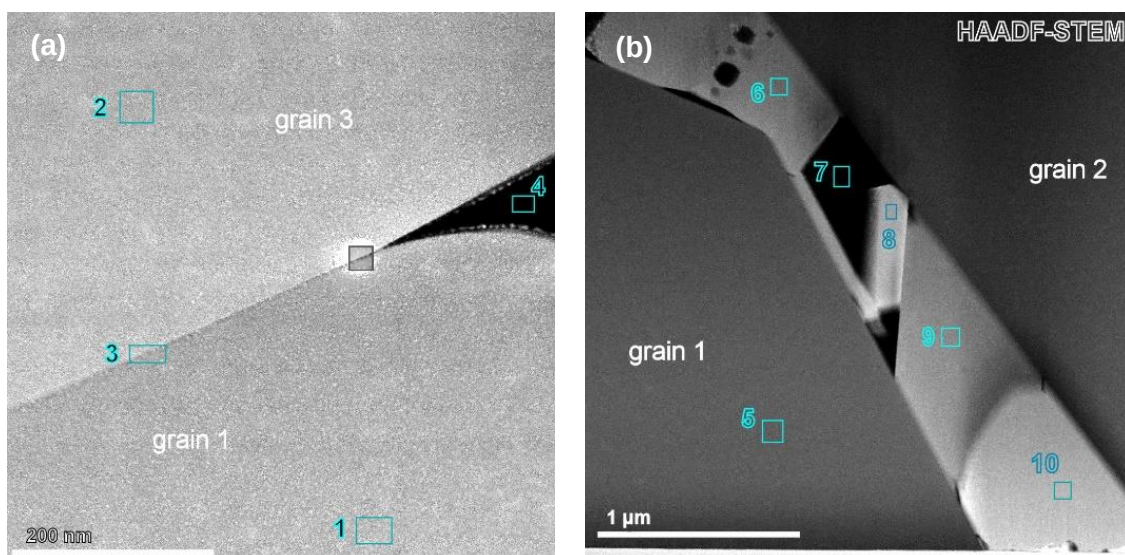


Figure IV-17- Images HAADF-STEM du joint de grains évoqué en figure IV-15.

(a) Grossissement moyen. (b) Faible grossissement.

Les rectangles bleus indiquent les zones choisies pour acquérir les spectres EDS. Le carré gris indique la localisation de la précédente analyse EDS présentée en figure IV-16.

Sur l'image HAADF-STEM présentée ci-dessus en figure IV-17a, quatre zones ont été analysées correspondant notamment aux grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et au joint de grains les séparant. Celui-ci ne présente aucune variation de sa teneur en cuivre ; il constitue une interface cohérente entre les grains sans présence de phases secondaires. Le domaine sombre (indexé 4) apparaît comme une zone amorphe contenant majoritairement les impuretés présentes initialement dans les précurseurs. Sur l'image à faible grossissement IV-17b, différents contrastes peuvent être observés,

chacun pouvant renvoyer à une phase cristallographique différente. A nouveau, le domaine de contraste sombre contient les éléments légers (Si, K, P). Il est intéressant de noter que les phases intergranulaires riches en cuivre sont de trois types : CuO (domaine 8), Cu₂O (domaine 10) et une troisième phase riche en cuivre et en titane (domaine 6 et 9). Les ratios atomiques obtenus lors de l'analyse de ces derniers domaines suggèrent la formation d'un composé de la forme Cu_{3-x}Ti_{1+y}O_z.

Tableau IV-B – Pourcentages atomiques obtenus après analyse EDS des différentes zones du joint de grains.

Zone	Pourcentage atomique *							Identification
	Ca	Cu	Ti	O	Si	P	K	
1	7.3	22.3	28.2	42.1	0.0	0.1	0.0	CaCu₃Ti₄O₁₂
2	6.6	21.1	25.3	47.0	0.0	0.0	0.0	CaCu₃Ti₄O₁₂
3	6.0	20.5	25.4	47.7	0.2	0.0	0.2	CaCu₃Ti₄O₁₂
4	0.7	1.6	12.6	38.2	35.1	3.7	8.0	
5	6.0	20.7	24.7	48.6	0.0	0.0	0.0	CaCu₃Ti₄O₁₂
6	0.0	41.3	14.0	44.3	0.2	0.1	0.1	Cu-Ti-O
7	0.0	4.7	3.9	56.9	22.1	4.2	8.2	
8	0.0	51.7	0.2	47.6	0.0	0.1	0.4	CuO
9	0.0	42.9	14.0	42.8	0.0	0.2	0.1	Cu-Ti-O
10	0.1	67.9	0.1	31.6	0.3	0.0	0.0	Cu₂O

* Remarque : Les pourcentages atomiques présentés ont été calculés en se basant sur l'hypothèse : O + Si + P + K + Ca + Ti + Cu = 100%. Cela signifie que les réponses appartenant au carbone (<5%) et à la fluorescence de certains éléments (Al, Fe, Co, Ga, Cr, Mo, Pt, pour un ratio total <10%) ont été considérées pendant l'analyse mais exclues de la quantification.

III.2.3.2. Analyse par diffraction électronique à sélection d'aire

Les analyses par diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) confirment les observations précédentes. Une partie de ces clichés de diffraction électronique obtenus après sélection et orientation des domaines est présentée en figure IV-18. En accord avec les analyses EDS, les zones 5 et 10 peuvent être respectivement indexées selon les structures cristallographiques de CaCu₃Ti₄O₁₂ et Cu₂O. Les deux zones 6 et 9 sont cristallines et en se basant sur la composition observée en EDS, les taches de diffraction principales obtenues en SAED peuvent être indexées selon une structure rhomboédrique de type delafossite, correspondant à la forme α de Cu₃TiO₄ ($d_{003} = 5.75\text{\AA}$, $d_{1\bar{1}1} = 2.60\text{\AA}$, $d_{012} = 2.52\text{\AA}$) [28]. La structure delafossite, de formule générale ABO₂, peut se décrire comme un empilement linéaire de cations A entre des couches octaédriques à bords

partagés BO_2 . Dans cette étude, les traînées diffuses observées le long de la direction $[001]$ suggèrent la présence d'un empilement désordonné dans les couches qui constituent cette structure.

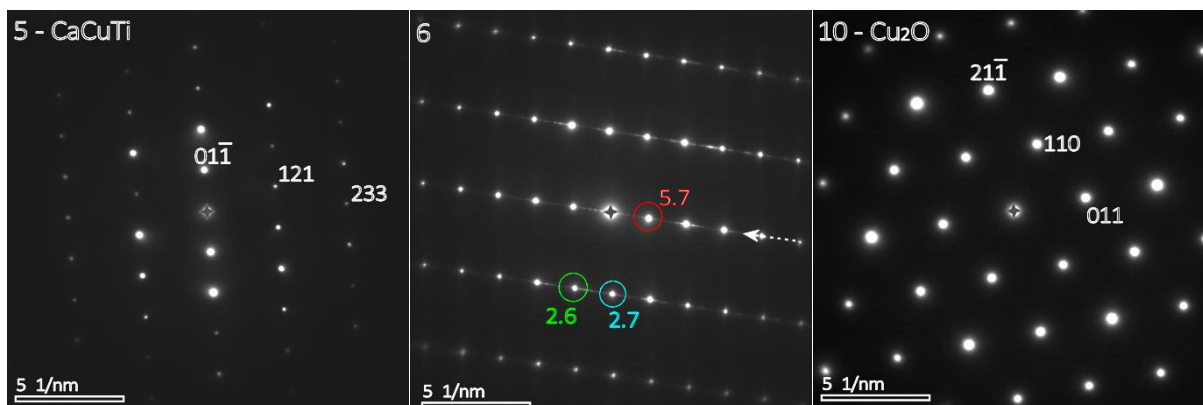


Figure IV-18 - Clichés de diffraction électronique par sélection d'aire obtenus après l'analyse des zones 5,6 et 10. Sur la zone 6, des traînées diffuses peuvent être observées selon la direction $[001]$ indiquée par une flèche. Les distances interréticulaires des tâches de diffraction principales (entourées) sont données en angström.

Le domaine 6 a été analysé de façon plus détaillée par imagerie haute résolution. Comme le montre la figure IV-19, il apparaît que celui-ci n'est pas homogène. En effet, certaines zones, telle que la zone 1 de la figure IV-20, présentent un empilement parfaitement régulier, illustré par l'image TEM et la transformée de Fourier correspondante. Comme attendu suite au cliché de diffraction électronique du domaine 6 (figure IV-18), les zones régulières sont caractérisées par des tâches de diffraction bien définies et correspondent aux mêmes distances interréticulaires propres à la structure rhomboédrique de Cu_3TiO_4 . Néanmoins, certaines de ces zones présentent un désordre dans la périodicité (zone 2 de la figure IV-20).

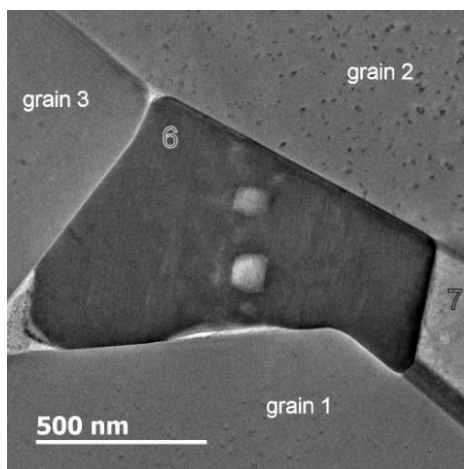


Figure IV-19 - Image TEM d'un domaine de Cu_3TiO_4 dans un joint de grains complexe

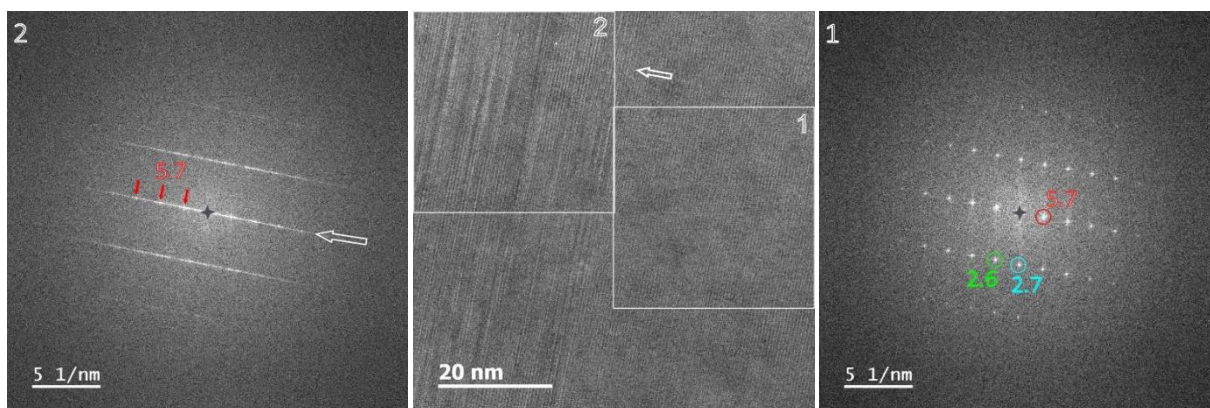


Figure IV-20 - Image haute résolution d'un domaine de Cu_3TiO_4 et transformées de Fourier associées aux zones 1 et 2. Les distances interréticulaires correspondantes sont données en angström. La présence de traînées diffuses en zone 2 selon l'axe d'empilement (flèche) fait état du désordre dans la périodicité.

En accord avec l'orientation d'empilement des différentes couches d'atomes, la structure delafossite (ABO_2) peut présenter deux polymorphes. Le polymorphe hexagonal, noté par la suite 2H, a pour groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Celui-ci se forme lorsque deux couches successives d'atomes A s'empilent avec une rotation de 180° les unes par rapport aux autres. A l'inverse, lorsque chaque couche d'atomes A s'empile selon la même direction, il se forme le polymorphe rhomboédrique, noté par la suite 3R, présentant le groupe d'espace R3m . Les deux polymorphes sont représentés en figure IV-21. Dans le système Cu-Ti-O, les deux polymorphes peuvent être stabilisés et les sites cationiques octaédriques sont occupés à moitié par le cuivre et à moitié par le titane, conduisant à la formulation $\text{Cu}(\text{Cu}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2)$ [28].

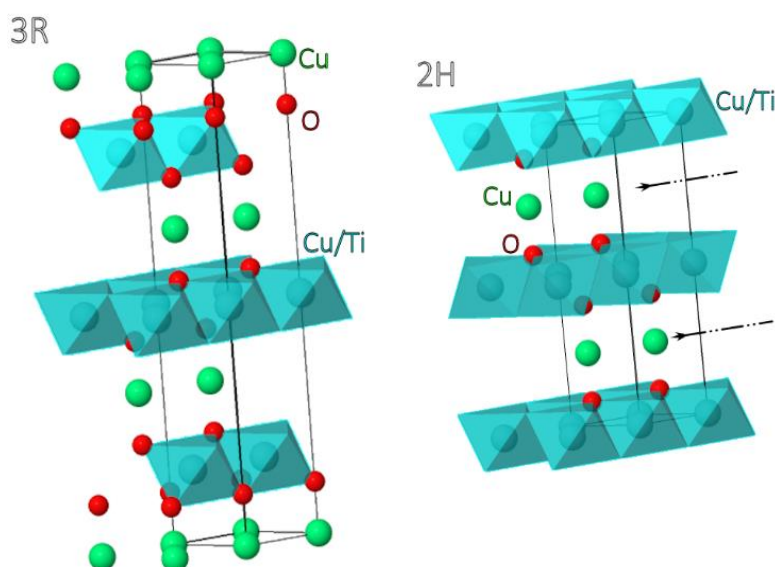


Figure IV-21- Modèle atomique des deux polymorphes 3R et 2H de la structure delafossite α - et β - Cu_3TiO_4 . Les flèches sur le type 2H indiquent l'axe de rotation 6_3 des couches planaires.

L'imagerie en mode HAADF-STEM, présentée en figure IV-22, a permis de caractériser le réseau cationique de la structure delafossite. Ainsi, en considérant les images HAADF-STEM expérimentales obtenues sur les zones régulières et en superposant les images HAADF-STEM simulées, il est évident que ces zones correspondent à la forme rhomboédrique 3R de la structure delafossite. A l'inverse, les zones désordonnées sont caractérisées par un changement fréquent et irrégulier d'empilement entre les polymorphes 3R et 2H. Il peut être noté que le polymorphe 3R est prépondérant au sein des domaines de Cu_3TiO_4 .

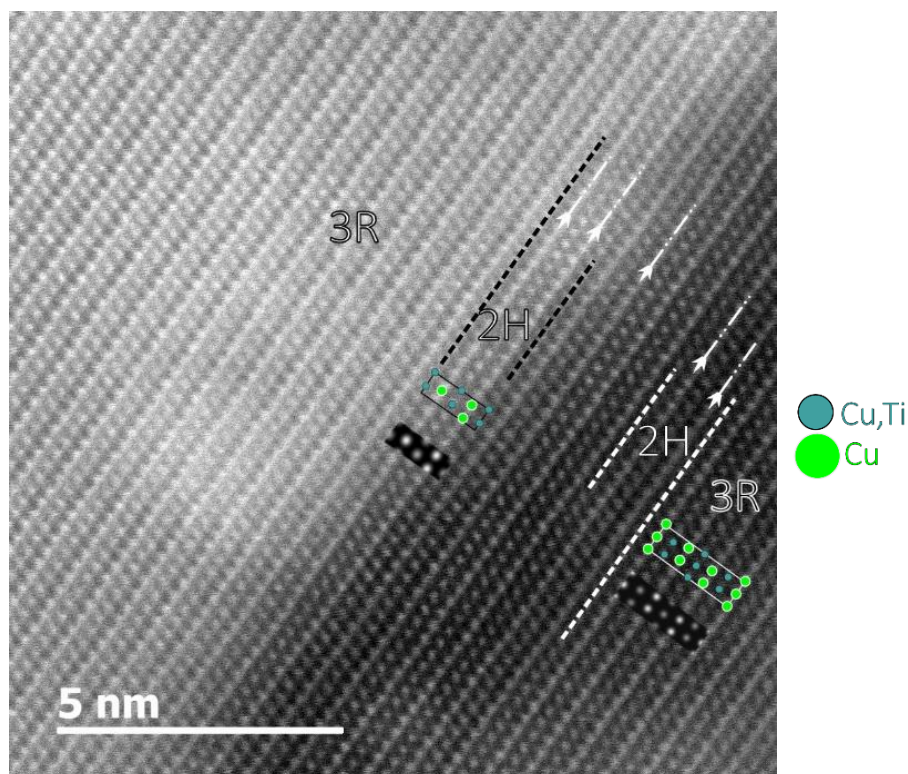


Figure IV-22 - Image HAADF-STEM du domaine 6 associé à Cu_3TiO_4 . Les images HAADF-STEM simulées sont incrustées dans l'image expérimentale. Les sites du cuivre (points larges verts) et les sites octaédriques (mélange de cuivre et de titane) (points fins bleus) sont dessinés dans une maille de Cu_3TiO_4 (rectangle noir pour le polymorphe 2H) (rectangle blanc pour le polymorphe 3R). Les flèches blanches indiquent l'axe de rotation 6_3 sur le polymorphe 2H.

L'étude en microscopie électronique à transmission des joints de grains a ainsi permis de montrer que différentes phases cristallisent aux niveaux de certains joints de grains larges et aux points triples. Les différentes analyses réalisées ont montré la formation de CuO , Cu_2O et de la phase métastable Cu_3TiO_4 dont les deux polymorphes se trouvent stabilisés aux joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

IV. Conclusion

Au terme de cette étude, la nature exacte des joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a pu être définie et de plus amples détails sur le frittage de ce matériau ont été apportés. En effet, le traitement thermique à haute température de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ conduit inévitablement à la décomposition de la phase. Cela se traduit, notamment, par l'apparition de phases secondaires et de précipités riches en calcium en position intragranulaire ; elles sont riches en cuivre et en titane au niveau des joints de grains et des points triples. La présence d'une transformation eutectique dans le système CuO-TiO_2 aux alentours de 1010°C sous air permet d'expliquer la formation d'une phase liquide riche en cuivre pendant le frittage, phase observée en microscopie électronique à balayage. Dès lors, il est aisé de comprendre l'impact de cette phase liquide sur la microstructure, justifiant ainsi la croissance granulaire exagérée observée lors du frittage naturel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Par la suite, une attention toute particulière a été portée sur la caractérisation des joints de grains. L'étude montre que le matériau est constitué de deux types de joints de grains. Des joints de grains qui constituent une simple interface entre deux grains et d'autres où ségrègent la "phase" riche en cuivre. Les analyses nanostructurales montrent que celle-ci cristallise au refroidissement sous forme de CuO , de Cu_2O , et de la phase métastable Cu_3TiO_4 . L'ensemble de ces phases a été confirmé par diffraction électronique et analyses EDS. En ce qui concerne la phase Cu_3TiO_4 , les conditions particulières de "synthèse" de cette phase métastable : température, zone intergranulaire, p_{O_2} particulière liée à la présence des autres phases... permettent de stabiliser la phase. Cette étude originale des joints de grains a également permis de montrer que les deux polymorphes α et β - Cu_3TiO_4 , de structure rhomboédrique et hexagonale, coexistent. De plus, les analyses de la composition chimique à l'échelle nanométrique dans les grains et au niveau du joint de grains ne montrent aucune variation significative, ce qui suggérerait que la stœchiométrie des grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ n'est pas affectée par le frittage.

Pour approfondir et vérifier, entre autres, cette dernière hypothèse, il serait nécessaire de recourir à des analyses sur "Grands Instruments" afin d'obtenir de nouvelles informations quant à la stœchiométrie des différents éléments. Enfin, cette phase Cu_3TiO_4 étant métastable, la littérature ne présente aucune information sur les propriétés physiques de ce composé. De ce fait, il pourrait être judicieux de tenter de stabiliser la phase, sous forme de film mince par exemple, afin d'en apprendre davantage sur ses propriétés physiques.

Références bibliographiques

- [1] P. Thongbai, B. Putasaeng, T. Yamwong, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, **Liquid phase sintering behavior and improvement of giant dielectric properties by modifying microstructure and electrical response at grain boundaries of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of Alloys and Compounds, 582, 747-753 (2014)
- [2] M.F. Ab Rahman, M.J. Abu, M.F. Ain, J.J. Mohamed, Z.A. Ahmad, **Effect of Calcination Temperature on Dielectric Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Procedia Chemistry, 19, 910-915 (2016)
- [3] L-T. Mei, H-I. Hsiang, T-T. Fang, **Effect of Copper-Rich Secondary Phase at the Grain Boundaries on the Varistor Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, 91-11, 3735-3737 (2008)
- [4] D. Capsoni, M.Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M.C. Mozzatic, C.B. Azzoni, **Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Journal of Solid State Chemistry, 177-12, 4494-4500 (2004)
- [5] W-X. Yuan, Z. Luo, C. Wang, **Investigation on effects of CuO secondary phase on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of Alloys and Compounds 562, 1-4 (2013)
- [6] **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition**, William M. Haynes, CRC Press (2013)
- [7] M.A. de la Rubia, J.J. Reisona, P. Leret, J.J. Romera, J. de Frutos, J.F. Fernández, **Experimental determination of the eutectic temperature in air of the CuO–TiO₂ pseudobinary system**, Journal of the European Ceramic Society 32, 71-76 (2012)
- [8] N.A. Zhuk, S.M. Shugurov, V.A. Belyy, B.A. Makeev, M.V. Yermolina, D.S. Beznosikov, L.A. Koksharova, **Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Simultaneous thermal analysis and high temperature mass spectrometric study**, Ceramics International 44, 20841-20844 (2018)
- [9] S. Kwon, N. Triamnak, D.P. Cann, **Decomposition Kinetics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , 17th IEEE international Symposium on the Applications of Ferroelectrics (2008)
- [10] T. Adams, D. C. Sinclair, A. R. West, **Decomposition Reactions in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Journal of American Ceramic Society, 89(9) 2833-2838 (2006)

- [11] R.C. DeVries, R. Roy, E.F. Osborn, **Phase Equilibria in the System CaO-TiO₂**, Journal of Physical Chemistry 58:12 1069-1073 (1954)
- [12] R.S. Roth, **Revision of the Phase Equilibrium Diagram of the Binary System Calcia-Titania, Showing the Compound Ca₄Ti₃O₁₀**, Journal of Research of the National Bureau of Standards 61:5, 437-440 (1958)
- [13] K.T. Jacob, S. Gupta, **Phase diagram of the system Ca-Ti-O at 1200 K**, Bulletin of Materials Science, 32:6, 611-616 (2009)
- [14] S-Y. Lee, H.E. Kim, S-I. Yoo, **Subsolidus Phase Relationship in the CaO-CuO-TiO₂ Ternary System at 950°C in Air**, Journal of the American Ceramic Society 97:8, 2416-2419 (2014)
- [15] R.S. Roth, N.W. Hwang, C.J. Rawn, B.P. Burton, J.J. Ritter, **Phase Equilibria in the CaO-CuO and CaO-Bi₂O₃**, Journal of the American Ceramic Society, 74:9, 2148-2151 (1991).
- [16] C.F. Tsang, J.K. Meen, D. Elthon, **Phase Equilibria of the Calcium Oxide-Copper Oxide System in Oxygen at 1 atm**, Journal of the American Ceramic Society, 78:7 1861-1868 (1995)
- [17] J. Nie, J.M. Chan, M. Qin, N. Zhou, J. Luo, **Liquid-like grain boundary complexion and sub-eutectic activated sintering in CuO-doped TiO₂**, Acta Materialia 30 329-338 (2017)
- [18] G.P. Kelkar, A.H. Carim, **Synthesis, Properties, and Ternary Phase Stability of M₆X Compounds in the Ti-Cu-O System**, Journal of the American Ceramic Society, 76:7 1815-1820 (1993)
- [19] D. Hennings, **Phase equilibria and thermodynamics of the double oxide phase Cu₃TiO₄**, Journal of Solid State Chemistry, 31:2 275-279 (1980)
- [20] M. Cancarevic, **Thermodynamic optimization of the PbO-ZrO₂-TiO₂ (PZT) system and its application to the processing of composites of PZT ceramics and copper**, Thèse – Université de Stuttgart (2007)
- [21] A. Kar, A.K. Ray, **Ceramic-Metal Joining Using Active Filler Alloy-An In-Depth Electron Microscopic Study**, article scientifique tiré du livre ‘The Transmission Electron Microscope’.
- [22] L. Pejryd, E. Rosen, **Determination of the stability of Cu₃TiO₄ by solid-state emf measurements**, High Temperatures-High Pressures, 14:5 599-606 (1982)

- [23] B.S. Prakash, K.B.R. Varma, **The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Journal of Materials Science, 42:7467–7477 (2007)
- [24] L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, editors. **Introduction to focused ion Beams. Instrumentation, Theory, Techniques and Practice**, New York: Springer (2005)
- [25] E.C.G. Kirk, D.A. Williams, H. Ahmed, **Cross-sectional transmission electron microscopy of precisely selected regions from semiconductor devices**, Journal of Physics: Conference Series, 100, 501 (1989)
- [26] T. Yaguchi, T. Kamino, T. Ishitani, R. Urao, **Method for Cross-sectional Transmission Electron Microscopy Specimen Preparation of Composite Materials Using a Dedicated Focused Ion Beam System**, Microscopy and Microanalysis, 5(5) 365–370 (1999)
- [27] P.A. Stadelmann, **JEMS – Electron Microscopy Software**, Java Version (2014-2018)
- [28] K.J. Range, F. Ketterl, **Darstellung und Kristallstruktur von alpha- und beta- Cu_3TiO_4** , Zeitschrift für Naturforschung B, 32b 1356-1357 (1977)

Chapitre V. Corrélacion structure, microstructure et propriétés diélectriques

En raison de la présence d'une transformation eutectique dans le système Cu-Ti-O dès 1010°C, les études précédentes ont montré que le frittage naturel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ conduit inévitablement à l'apparition d'une phase liquide riche en cuivre à haute température. En conséquence, un grossissement granulaire anormal est observé. L'utilisation, entre autres, de techniques de chauffage sous charge permet d'abaisser la température nécessaire pour le frittage du matériau et de s'affranchir de cette croissance exagérée. Grâce à l'association des différentes techniques non-conventionnelles de synthèse et de frittage utilisées au cours de ces travaux, il a ainsi été possible de contrôler et de maîtriser la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Ce dernier chapitre présente l'étude des propriétés physiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et l'influence de la microstructure sur celles-ci. Dans une première partie, l'analyse par spectroscopie d'impédance des propriétés diélectriques sera appliquée au cas des céramiques polycristallines. Bien que le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance) soit majoritairement reconnu par la communauté scientifique [1-4] pour décrire les propriétés de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, certaines zones d'ombre subsistent et restent à explorer, notamment dans le cas de monocristaux. En effet, les quelques travaux relatant une étude sur monocristal présentent des valeurs de permittivité très élevées ($\epsilon_r > 10^5$) [5-6], ce qui n'est pas cohérent avec le modèle IBLC basé sur une hétérogénéité électrique grains semi-conducteurs/joints de grains isolants. C'est pourquoi sera présentée, au cours d'une seconde partie, la cristallogenèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par fusion de zone. Après analyse structurale, les propriétés diélectriques des cristaux ainsi obtenus feront l'objet d'une étude approfondie.

I. Étude des céramiques polycristallines

I.1. Microstructures et modèle électrique

Grâce à l'étude du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et à la mise en place de diverses techniques d'élaboration, de nombreuses microstructures ont été obtenues. L'étude des propriétés diélectriques des céramiques polycristallines a pu ainsi être réalisée sur un large panel microstructural, avec des tailles de grains moyennes allant de 500 nm à environ 60 μm . Une partie des microstructures, parmi les plus représentatives, est présentée en figure V-1. Toutefois, il est important de prendre en considération les spécificités relatives à l'élaboration de chaque échantillon. En effet, les conditions expérimentales nécessaires, et notamment l'atmosphère de frittage, varient suivant le procédé utilisé (sous air pour le frittage conventionnel et micro-ondes / sous azote pour le frittage SPS). Il est donc important de garder à l'esprit qu'une potentielle non-stœchiométrie en oxygène peut impacter les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Majoritairement décrites par le modèle IBLC, les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ peuvent s'expliquer par un effet de polarisation interfaciale. Ce phénomène prend place entre les grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à caractère semi-conducteurs et les joints de grains qui jouent le rôle de barrière interne isolante. La spectroscopie d'impédance permet de séparer les diverses contributions des céramiques telles que le grain, le joint de grains ou encore les interfaces liées aux électrodes de contacts [7]. L'utilisation de cette technique de caractérisation est ainsi parfaitement adaptée pour analyser les propriétés diélectriques des échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Comme évoqué lors du chapitre 1, le choix a été fait de se baser sur le modèle de Debye pour traiter l'ensemble des résultats expérimentaux de cette étude. Le schéma électrique équivalent considéré est représentable par deux circuits (R//C) en série comme le montre la figure V-2. Capacité, résistivité... sont alors autant de paramètres qu'il est possible de déterminer pour chaque contribution.

I.2. Étude de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par spectroscopie d'impédance

Cette étude se concentre sur l'échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage conventionnel et fritté par SPS sous azote à 970°C. L'ensemble des conditions et la microstructure correspondante sont indiquées en figure V-1d. Théoriquement, deux demi-cercles devraient être observables sur la figure V-2, un pour chaque contribution considérée, à savoir le grain et le joint de grains. Cependant le domaine de fréquence dans lequel a été analysé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, associé à l'effet de la température, ne permet pas toujours de visualiser chaque contribution. La simulation des données expérimentales par le modèle de Debye permet d'estimer les résistivités et capacités des différentes contributions lorsque celles-ci ne sont pas mesurables. A titre d'information, ces divers paramètres mesurés et modélisés à 300K sont listés dans le tableau V-A.

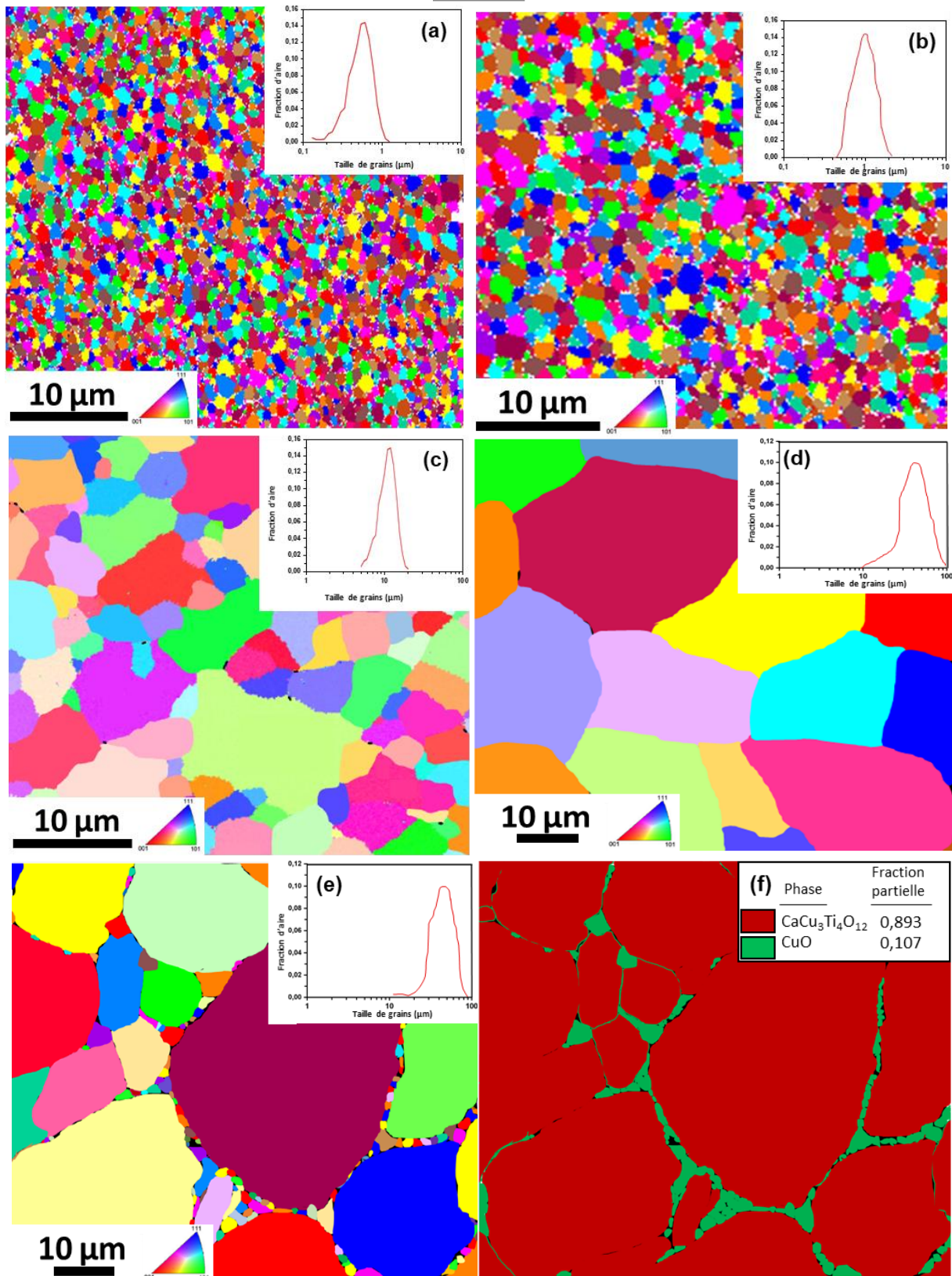


Figure V-1 – Cartographies EBSD et distribution granulométrique obtenue par EBSD sur :

- (a) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage micro-ondes et fritté par SPS (950°C - 20min - 64MPa)
- (b) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage conventionnel et fritté par SPS (950°C - 20min - 64MPa)
- (c) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage conventionnel et fritté par SPS (970°C - 60min - 64MPa)
- (d) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé par chauffage conventionnel et fritté par SPS (970°C - 120min - 64MPa)
- (e) et (f) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ synthétisé et fritté par chauffage conventionnel (1100°C - 120min) – Couplage EBSD/ EDS

A 300K, seul un demi-cercle est entièrement observable. Cette contribution est attribuée à la réponse des joints de grains [8]. La résistivité associée aux joints de grains à température ambiante est très élevée, de l'ordre de 22 M Ω .cm, ce qui est cohérent avec les valeurs habituellement rapportées dans la littérature, comprises entre 0.2 et 79 M Ω .cm [1,4,9]. La contribution des grains peut être observée à 300 K par le biais de l'intersection entre la représentation de Nyquist à haute fréquence et l'axe des abscisses, comme le montre l'insert de la figure V-2. La simulation des données expérimentales selon le modèle de Debye permet d'estimer la résistivité des grains ; elle est de l'ordre de 65 Ω .cm à température ambiante, ce qui est en accord avec les travaux de Sinclair *et al.* [1].

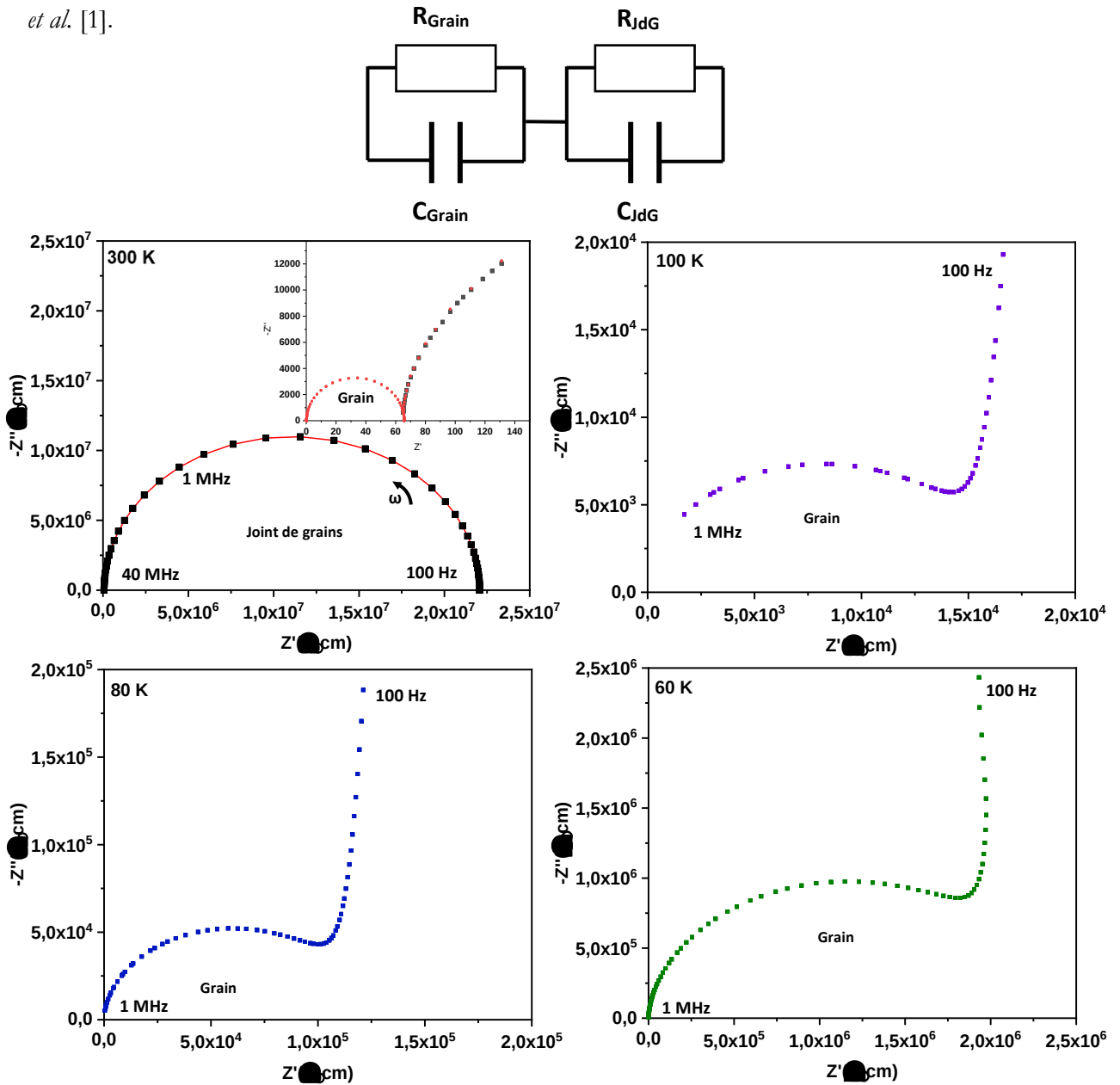


Figure V-2 - Modèle équivalent et diagrammes de Nyquist de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ réalisés entre 100 Hz et 1 MHz à différentes températures. A 300K, les mesures ont pu être réalisées à plus haute fréquence ; les points rouges représentent les données simulées tandis que les points noirs correspondent aux données expérimentales.

A mesure que la température diminue, la réponse du système est modifiée. La base du demi-cercle attribué à la contribution du joint de grains est désormais observable uniquement aux basses fréquences. Les hautes fréquences font apparaître de plus en plus nettement le demi-cercle associé à la réponse des grains. Si, de manière générale, la résistivité du grain est nettement inférieure à celle du joint de grains, il est possible de constater que la résistivité globale du système est dépendante de la température et augmente fortement à mesure que celle-ci diminue.

La figure V-3 représente la variation du logarithme de la conductivité σ en fonction de l'inverse de la température. La conductivité (ou la résistivité) étant thermiquement activée, ce type de représentation permet de déduire, grâce à une loi de type Arrhenius, l'énergie d'activation associée aux mécanismes de polarisation dans les grains ($E_{a_{\text{bulk}}}$) et aux joints de grains ($E_{a_{\text{GB}}}$). Il est ainsi possible de constater que chaque entité, à savoir le grain et le joint de grains, présente une énergie différente, respectivement $E_{a_{\text{bulk}}} = 0.03\text{eV}$ et $E_{a_{\text{GB}}} = 0.21\text{eV}$. Un facteur 10 est généralement observé dans la littérature entre ces énergies d'activation, témoignant de deux mécanismes de polarisation bien distincts entre les grains et les joints de grains dans $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [10,11].

Tableau V-A - Résistivité, capacité et temps de relaxation associés aux grains et aux joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Les données présentées découlent des mesures expérimentales par spectroscopie d'impédance et modélisation suivant le modèle de Debye.

Mesures effectuées à 300 K			
Résistivité du grain	65 $\Omega\cdot\text{m}$	Résistivité du joint de grains	22 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$
Capacité du grain	$10^{-11} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$	Capacité du joint de grains	$8\cdot 10^{-8} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$
Temps de relaxation τ_g du grain	$\approx 10^{-2} \text{ s}$	Temps de relaxation τ_{dg} du joint de grains	$\approx 10^{-10} \text{ s}$

En corrélant les énergies d'activation des grains et des joints de grains avec les temps de relaxation estimés grâce aux mesures à 300 K (figure V-3 et tableau V-A), il est possible de mettre en évidence les deux mécanismes de polarisation impliqués. Aux basses fréquences, la contribution des joints de grains est prédominante et résulte d'une polarisation interfaciale du type Maxwell-Wagner, comme il a souvent été rapporté dans la littérature [1,4,12]. L'énergie d'activation $E_{a_{\text{GB}}}$ correspondrait donc à l'énergie nécessaire pour que le mouvement des charges se mette en place sous l'effet d'un signal alternatif. Celles-ci se concentrent préférentiellement au niveau des joints de grains et des zones présentant des impuretés comme les points triples [13]. A l'inverse, les hautes fréquences modifient le mécanisme de polarisation du matériau et la contribution du grain devient majoritaire [14,15]. La présence, même très faible, de lacunes en oxygène suffirait à générer une

nouvelle configuration en bande de conduction, avec la réduction partielle de Ti^{4+} en Ti^{3+} . Les propriétés diélectriques intrinsèques de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ proviendraient alors d'un mouvement de charges par "hopping" [16-18].

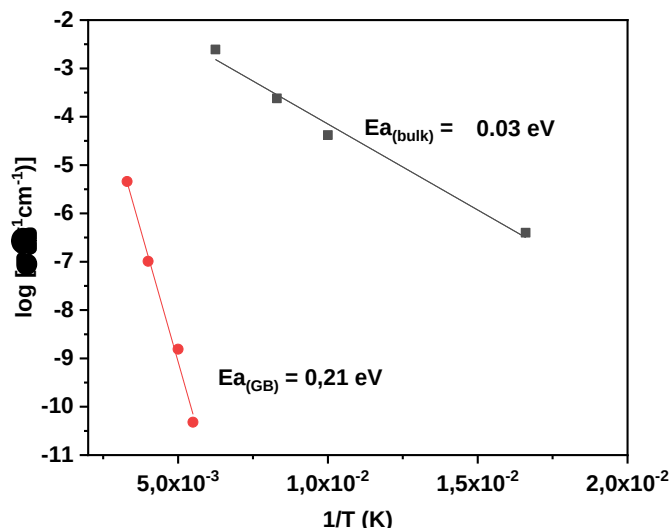


Figure V-3 - Estimation des énergies d'activation associées à la polarisation des grains et des joints de grains dans $CaCu_3Ti_4O_{12}$

Si l'analyse par spectroscopie d'impédance corrobore le modèle IBLC pour décrire les propriétés diélectriques de $CaCu_3Ti_4O_{12}$, certaines questions se posent, notamment quant à la grande différence souvent observée entre les valeurs de permittivité rapportées dans la littérature. S'il est connu que les céramiques de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ à gros grains présentent une permittivité très élevée, d'autres facteurs microstructuraux peuvent avoir un impact.

I.3. Influence de la microstructure sur les propriétés diélectriques

L'analyse des propriétés diélectriques a été réalisée sur l'ensemble des matériaux. La figure V-4 présente l'évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différentes températures de deux échantillons de $CaCu_3Ti_4O_{12}$. La microstructure de ces derniers est présentée en figure V-1 d et e. Malgré des procédés d'élaboration différents, à savoir par frittage conventionnel et par frittage SPS, ils présentent, tous deux, une taille de grains similaire centrée sur $50 \mu\text{m}$. La différence majeure concerne la nature des joints de grains. En effet, au terme du frittage SPS, les joints de grains constituent une interface simple entre les grains sur environ 3-4 nm. Le frittage conventionnel conduit, quant à lui, à la formation de nombreuses phases riches en cuivre (CuO , Cu_2O et α - β - $CaCu_3Ti_4O_{12}$) qui ségrégent préférentiellement au niveau des joints de grains et des points triples.

Sur la figure V-4, les deux contributions précédemment mises en avant sont facilement observables. La réponse extrinsèque, associée aux joints de grains, est représentée par un palier qui se forme à haute température ou basse fréquence. La permittivité apparente des deux échantillons, mesurée à température ambiante, est très élevée, supérieure à 10^3 . Toutefois, il est intéressant de noter qu'un facteur 10 est observable entre les permittivités des deux échantillons. Ceci montre que la polarisation interfaciale se trouve renforcée par la présence d'impuretés au niveau des joints de grains. La constante diélectrique apparente de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est fortement impactée par la nature de l'interface (joints de grains simples ou complexes) et donc par le procédé d'élaboration utilisé. La réponse intrinsèque du matériau, associée aux grains, forme un palier à basse température ou haute fréquence qui tend vers $\epsilon_r = 100$, indépendamment de la microstructure de l'échantillon étudié. Ainsi, il apparaît que les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ne soient pas sujet à une différence de stœchiométrie en oxygène des grains.

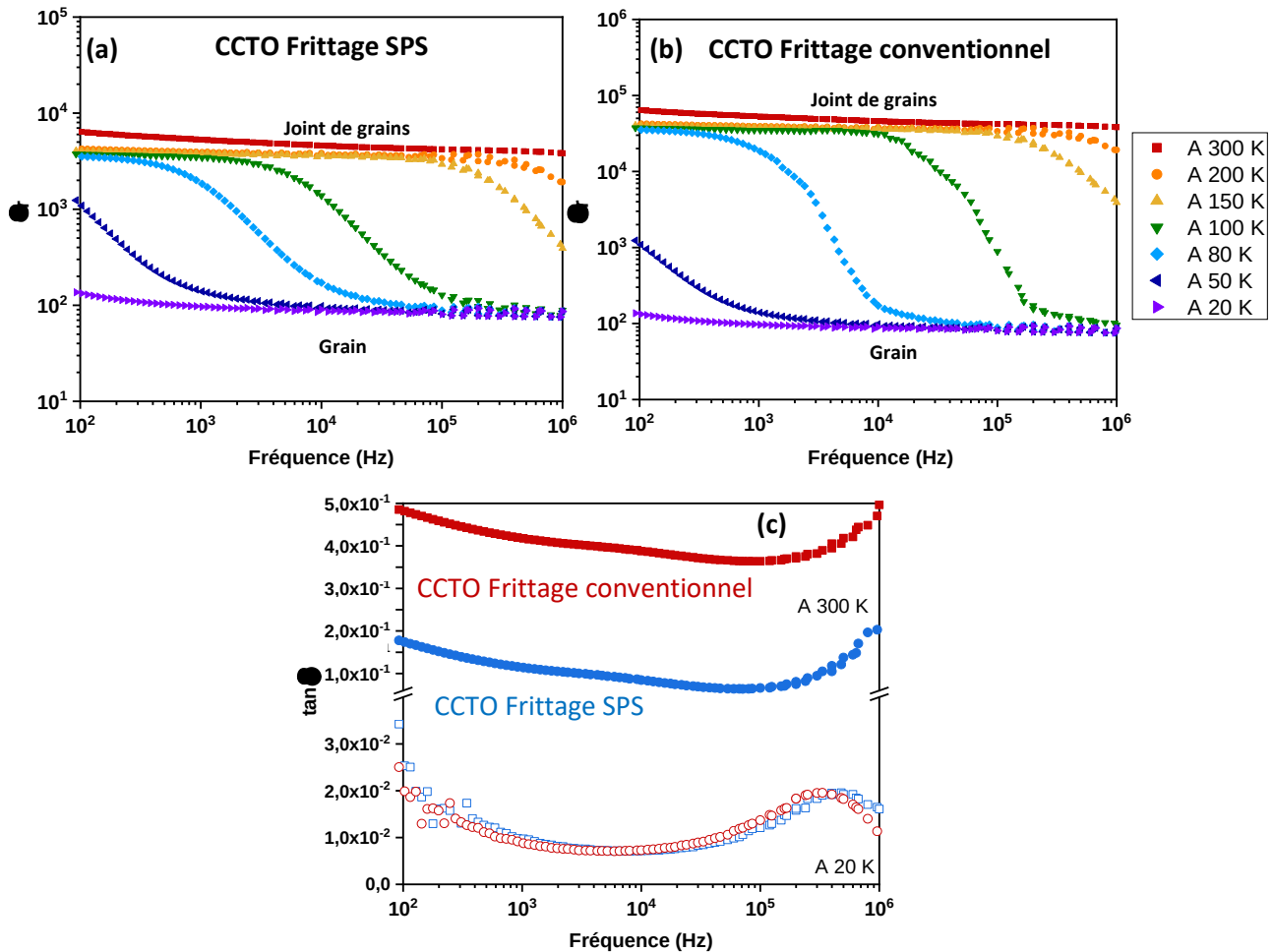


Figure V-4 - Evolution de la permittivité relative en fréquence pour différentes températures de deux échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenus : (a) par frittage SPS (b) par frittage conventionnel. (c) Le graphique représente l'évolution du facteur de pertes diélectriques pour les deux matériaux.

Constante diélectrique et facteur de pertes diélectriques étant étroitement liés, il est possible de remarquer sur la figure V-4c, qu'aux fortes valeurs de permittivité relative sont associées des valeurs élevées de facteur de perte. De manière générale, ces dernières sont comprises entre 0.1 et 0.5 à température ambiante et sur une gamme de fréquence allant de 100 Hz à 1MHz, ce qui est en accord avec les données présentes dans la littérature [1,4,19]. A nouveau, les basses températures modifient la réponse du matériau et le facteur de pertes diélectriques intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ peut être estimé à environ 0.01. La nature des joints de grains et la microstructure impacte donc fortement les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Cette observation est d'autant plus marquée grâce à la figure V-5. En effet, ce graphique présente l'évolution de la permittivité relative en fonction de la taille de grains pour l'ensemble des microstructures obtenues au cours de ces travaux. Afin de comparer plus aisément les résultats de cette étude par rapport aux données de la littérature et d'aider à la discussion, les valeurs présentes dans douze articles scientifiques ont été reportées dans ce graphique [1,4,20-29].

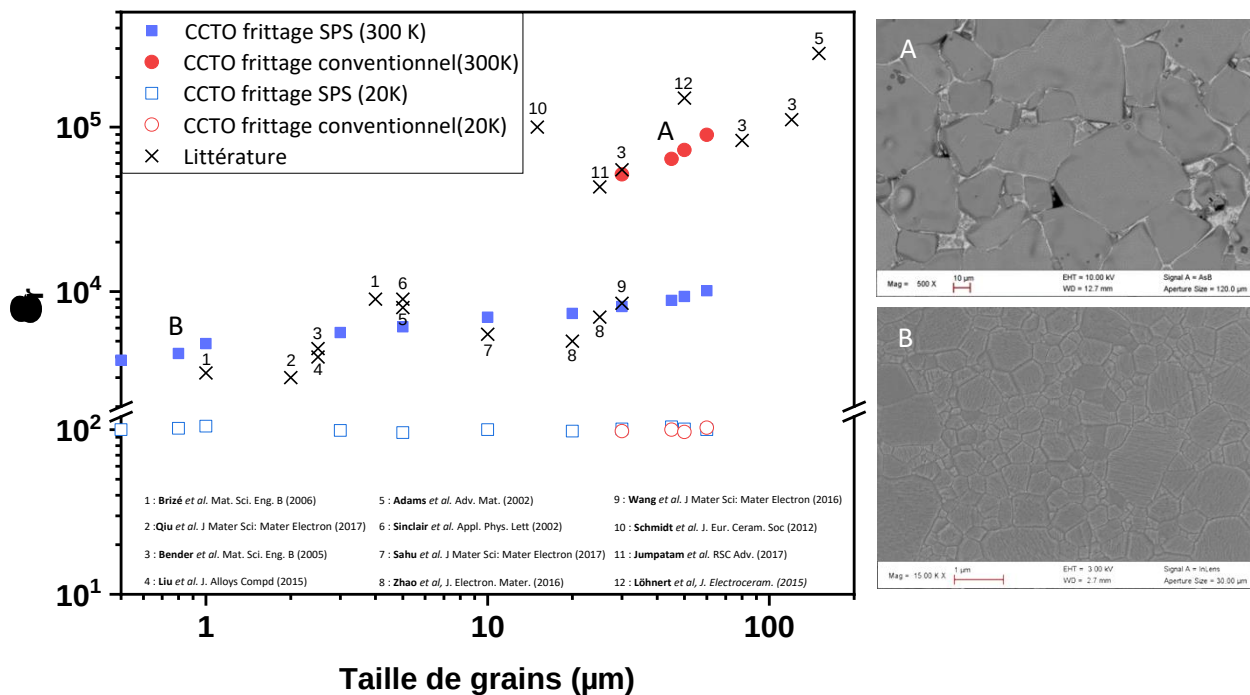


Figure V-5 - Evolution de la permittivité en fonction de la taille de grains sur l'ensemble des microstructures obtenues lors de ces travaux. Deux micrographies particulières sont présentées. La présence de phases secondaires aux joints de grains modifie fortement la réponse du matériau.

Trois tendances peuvent être observées dans l'évolution des propriétés diélectriques. La première est visualisable par les symboles bleus. Lors du frittage SPS, l'action conjointe de la pression et du chauffage permet la densification du matériau à suffisamment basse température ($T < 1000^\circ\text{C}$) pour éviter l'apparition de la phase liquide. Il en résulte un contrôle de la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,

sans phases secondaires aux joints de grains et aux points triples. La constante diélectrique de ces matériaux est élevée ($10^3 < \epsilon_r < 10^4$) et peut trouver son origine dans le phénomène de polarisation interfaciale qui a lieu entre les grains et les joints de grains. La deuxième tendance (symbole rouge) est observable sur les échantillons obtenus par frittage conventionnel. Dans ce cas, les valeurs de permittivité relative sont beaucoup plus élevées ($\epsilon_r > 10^5$); elles renvoient aux propriétés généralement présentées dans la littérature et qualifiées de "colossales" ou "d'exceptionnelles". La présence de phases secondaires riches en cuivre au niveau des joints de grains et points triples joue, ici, un rôle majeur et accentue les mécanismes de polarisation interfaciale. Outre l'effet incontestable des joints de grains, le rôle de l'atmosphère de frittage (sous air ou sous azote) pourrait, à raison, être évoqué pour également justifier d'une telle différence de propriétés. Toutefois, les données provenant de la littérature (croix noires) sont généralement mesurées sur des matériaux frittés sous air et suivent bien ces deux tendances. A titre d'exemple, les valeurs élevées de permittivité ($\epsilon_r \approx 10^5$) sont généralement caractéristiques d'échantillons de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sur lesquels a été observé un grossissement anormal au cours du frittage avec la présence de phases riches en cuivre aux joints de grains. La dernière tendance est observable à basse température (symboles vides) où la constante diélectrique de tous les matériaux, indépendamment de la taille de grains ou de la présence de phases secondaires, est égale à 100.

I.4. Résumé

Dans cette partie, l'étude des propriétés diélectriques des céramiques polycristallines de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été réalisée. Celles-ci proviennent d'un système microstructural hétérogène pouvant être représenté par un enchaînement de grains à caractère semi-conducteur et de joints de grains à caractère isolant. Chacune de ces contributions a pu être définie et caractérisée par spectroscopie d'impédance. La permittivité relative élevée de ce matériau est associée à un effet de barrière isolante interne ou modèle IBLC, entraînant une forte polarisation interfaciale, comme évoqué par les travaux de Mauczok *et al* [2].

L'analyse conjointe des propriétés diélectriques et de la microstructure des différents matériaux obtenus au cours de ces travaux a également permis de montrer que les propriétés découlent de l'élaboration même du matériau. Généralement qualifiées de "colossales" ou "géantes" en référence aux hautes valeurs de permittivité, de telles propriétés ne dépendent pas seulement d'une taille de grains importante comme souvent évoqué dans la littérature, mais de la présence des phases secondaires riches en cuivre qui ségrègent préférentiellement aux joints de grains suite au frittage.

II. Étude sur monocristal

Bien que le modèle IBLC soit entièrement adapté (et adopté par la communauté scientifique) pour décrire les propriétés diélectriques des céramiques polycristallines de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, ce modèle ne semble plus pertinent lorsqu'il s'agit d'expliquer les propriétés diélectriques sur monocristal. A l'heure actuelle, très peu de travaux relatent l'étude des monocristaux de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [5,6,30,31]. Il y apparaît toutefois que la permittivité diélectrique est "colossale", $\epsilon_r > 10^5$ et serait par conséquent égale, voire supérieure à celle mesurée sur massif polycristallin. C'est pourquoi d'autres facteurs, tels que la présence de domaines isolants intragranulaires ou l'effet des électrodes de contacts, ont été avancés pour expliquer ces propriétés [32,33].

Afin d'en apprendre davantage sur les propriétés intrinsèques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, l'obtention de monocristaux a été d'une importance primordiale pour la suite de cette étude. Une attention toute particulière a été portée à la genèse de ces cristaux et à leurs caractérisations structurales et physiques.

II.1. Cristallogenèse par fusion de zone

Différentes étapes ont été nécessaires pour pouvoir obtenir les monocristaux de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Tout d'abord, la phase a été synthétisée par chauffage conventionnel à 900°C sous air selon le procédé décrit au cours du chapitre 2. Au terme de la synthèse, la poudre obtenue a été placée dans des gaines en caoutchouc naturel de type feuille anglaise. Après fermeture des extrémités, la poudre a été pressée isostatiquement à 200 MPa pendant 5 minutes afin d'obtenir une forme cylindrique, comme le montre la figure V-6. Par la suite, ces barreaux (ou carottes) de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ont été frittés à 1050°C pendant deux heures par chauffage conventionnel sous air. La mise en forme est conservée au cours du frittage et permet une manipulation aisée du matériau. Au terme du frittage, les barreaux acquièrent une coloration noire.



Figure V-6 - (a) Les carottes sont crues (b) Les carottes sont cuites !

La dernière étape a consisté en l'obtention de monocristaux par fusion de zone grâce au four à image présent au laboratoire. Comme le montre la figure V-7, deux barreaux de céramiques polycristallines sont fixés face à face à l'intérieur d'un tube en quartz et chauffés à l'aide de lampes. L'action conjointe du chauffage, de la rotation inversée et du déplacement vertical des carottes entraîne la fusion locale du matériau (à l'extrémité des deux barreaux) et sa cristallogenèse au refroidissement. En raison d'une fusion non-congruente, il est très délicat de former des cristaux. Le choix des conditions expérimentales a été déterminant. Ainsi, la cristallogenèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été réalisée pendant deux jours sous une pression en oxygène de 2 bars, afin de stabiliser le cuivre et de limiter sa volatilisation au cours du processus. Les deux lampes de 1000 W installées dans le four à image ont été utilisées à 36% de leur puissance. La rotation inverse et l'évolution verticale des barreaux ont été fixées, respectivement, à 20 tours.min⁻¹ et 4 mm.h⁻¹.

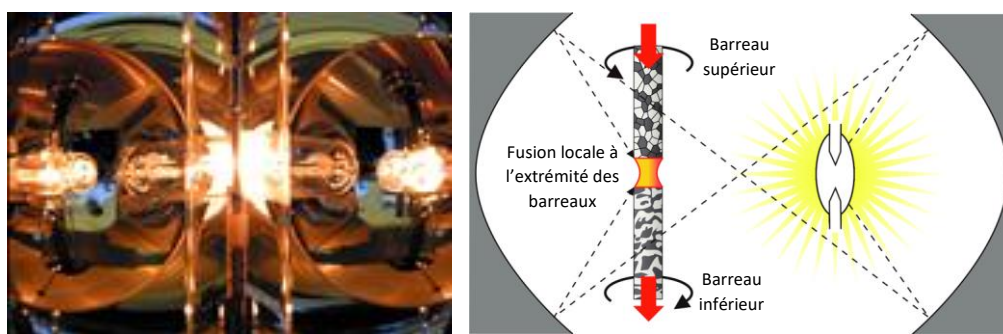


Figure V-7- Photographie et schéma de fonctionnement du four à image. *Laboratoire CRISMAT*

La figure V-8 présente le barreau obtenu au terme du procédé. Sa découpe a permis d'isoler de nombreux cristaux, dont certains possèdent des dimensions suffisantes pour être contactés et étudier leurs propriétés diélectriques (figure V-8c). Des caractérisations structurales ont été réalisées afin de confirmer la phase cristallographique et leur caractère monocristallin.

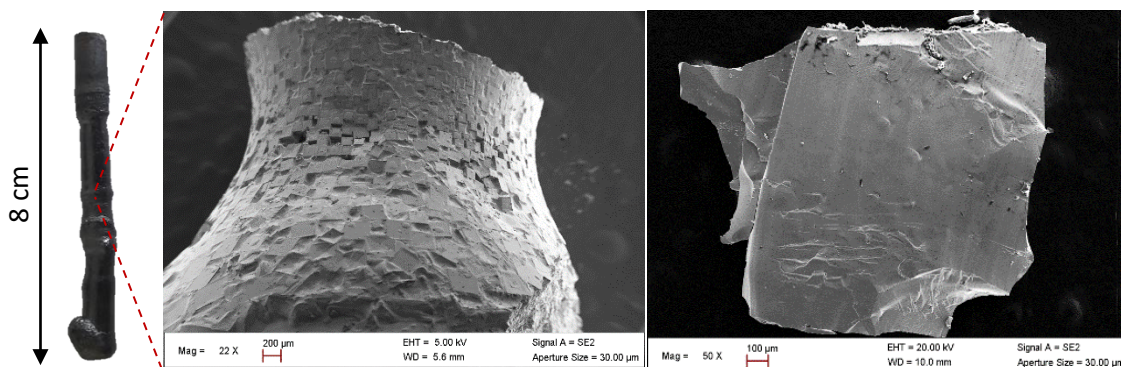


Figure V-8 - (a) Barreau de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ après cristallogenèse par fusion de zone (b) Micrographie de la surface du barreau (c) Micrographie d'un des cristaux bruts de grandes dimensions obtenu.

II.2. Caractérisations structurales

Des cristaux de toutes tailles ont pu être isolés. La première étape a été de caractériser les plus petits afin de savoir si les cristaux obtenus par fusion de zone correspondent bien à $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En effet, en raison d'une fusion non-congruente, il est très délicat de former des cristaux de composition $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. L'étude a été menée à l'aide du diffractomètre RX sur monocristal Rigaku XtaLAB Synergy-DW, présent au laboratoire. Le faisceau produit par la micro-source utilisée a une taille d'environ $150\text{ }\mu\text{m}$. Les cristaux sélectionnés doivent donc être de dimensions inférieures afin d'être, à tout moment au cours de l'analyse, totalement insolés par le faisceau. La structure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ étant connue, l'ensemble des données récoltées par le diffractomètre a pu être affiné avec le modèle structural décrit par Bochu *et al.* [34]. L'ensemble des données issues du modèle structural, des paramètres de mesures et de l'affinement est présenté en annexes (tableau A-B page 186-188). La figure V-9 présente les tâches de diffraction obtenues lors de l'analyse d'un cristal suivant les trois directions de l'espace. L'analyse présente un très bon facteur d'accord ($\text{GOF} = 5.5\%$) et confirme la symétrie cubique et les paramètres de maille propres à la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($a = 7.39\text{ }\text{\AA}$ / groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$).

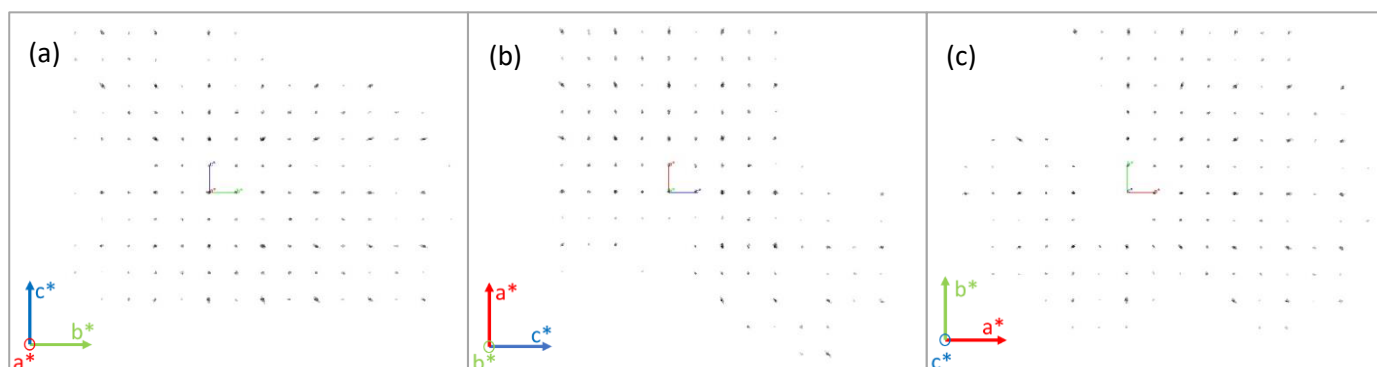


Figure V-9 - Tâches de diffraction d'un cristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ obtenues par analyse au diffractomètre RX sur monocristal selon (a) le plan $(0kl)$ (b) le plan $(h0l)$ (c) le plan $(hk0)$. On remarque la symétrie cubique du réseau cristallin.

Par la suite ont été analysés les cristaux présentant des dimensions suffisamment importantes pour que des mesures de propriétés diélectriques puissent être effectuées (environ 1mm de côté). La caractérisation structurale a été réalisée par la méthode de diffraction des rayons X de Laue. Si cette méthode ne permet pas la détermination de la valeur absolue des paramètres de maille, elle présente l'avantage de fournir sur un seul diagramme des renseignements qualitatifs relatifs à la symétrie du cristal et à son orientation [35]. La structure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ étant connue, cette technique est parfaitement adaptée sur les cristaux de grandes dimensions. La figure V-10 présente les tâches de Laue focalisées obtenues lors de l'analyse du cristal. Les tâches simulées sont

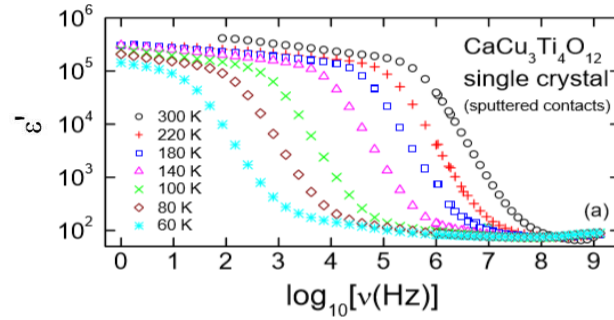


Figure V-11 - Evolution de la constante diélectrique en fonction de la fréquence d'un monocristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ à différentes températures. D'après Krohns et al [6].

La figure V-12 représente l'évolution de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes températures. La réponse du matériau est radicalement différente de celle rapportée dans la littérature ; elle a été confirmée sur deux monocristaux de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Contrairement aux travaux de Krohns *et al.* [6] où la permittivité relative dépasse 10^5 à température ambiante (figure V-11), la constante diélectrique reste toujours faible, $\epsilon_r < 500$ sur la gamme de température et de fréquence étudiée dans cette étude et converge rapidement vers une valeur de $\epsilon_r = 100$. A cela est associé un facteur de pertes diélectriques $\tan\delta < 7 \cdot 10^{-2}$, à température ambiante entre 1kHz et 1MHz. Devant la nouveauté que représentent ces résultats, leur analyse doit être faite avec prudence. Un effet des électrodes de contact et la présence de défauts (macles ou domaines isolants [32,33]) pourraient être à l'origine des valeurs substantiellement plus élevées de la permittivité du cristal à basse fréquence. Cette hypothèse semblerait en adéquation avec les pics observés dans l'évolution du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$, illustrée en figure V-12b. En effet, un pic important apparaît à basse fréquence (≈ 100 Hz) et un second beaucoup plus faible apparaît vers 10kHz. Ces pics correspondent à une différence de plateau dans l'évolution de la constante diélectrique, suggérant une contribution différente et un mécanisme de polarisation particulier pour chacun d'eux.

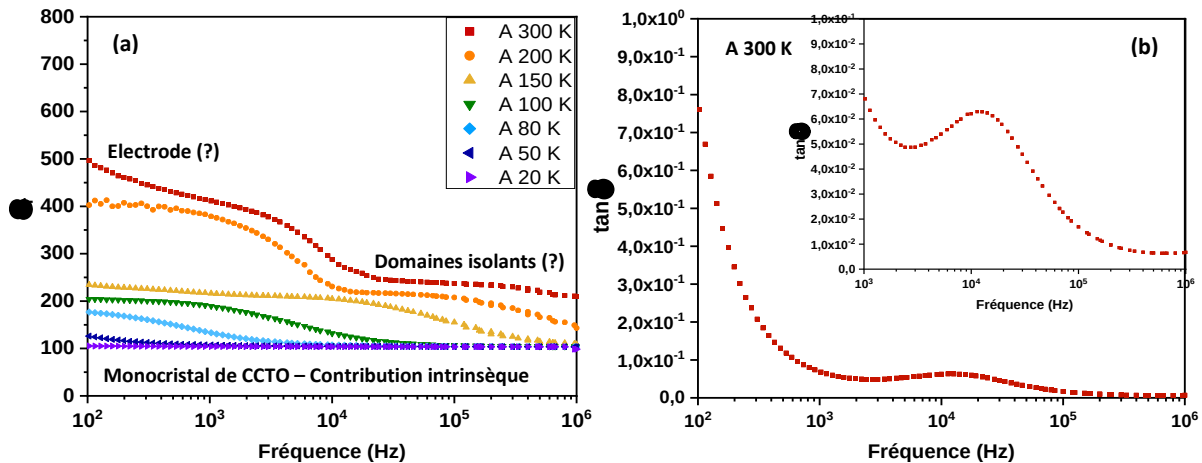


Figure V-12 - Evolution (a) de la permittivité relative et (b) du facteur de pertes diélectriques du monocristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en fonction de la fréquence.

Si plusieurs mécanismes sont impliqués, l'analyse par spectroscopie d'impédance pourrait permettre de les différencier. Deux contributions sont observées sur la représentation dans le plan de Nyquist, présentée en figure V-13a. Un demi-cercle est parfaitement formé aux hautes fréquences et peut être attribué à la réponse intrinsèque du cristal. La résistivité de ce dernier est d'environ $90 \Omega \cdot \text{cm}$; elle est du même ordre de grandeur que celle associée au grain lors de l'étude des céramiques polycristallines ($\approx 65 \Omega \cdot \text{cm}$). Une seconde réponse apparaît aux basses fréquences, sans former de demi-cercle défini, suggérant la présence d'une contribution extrinsèque. L'étude ayant été réalisée en température, l'évolution de la conductivité selon ce paramètre a permis d'estimer l'énergie d'activation associée au mécanisme de polarisation du cristal. Les résultats sont reportés sur la figure V-13b. La conductivité suit une loi de type Arrhenius et l'énergie d'activation est $E_{a_{\text{cristal}}} = 0.026 \text{ eV}$, soit un résultat similaire à celui obtenu pour la contribution intrinsèque des céramiques polycristallines.

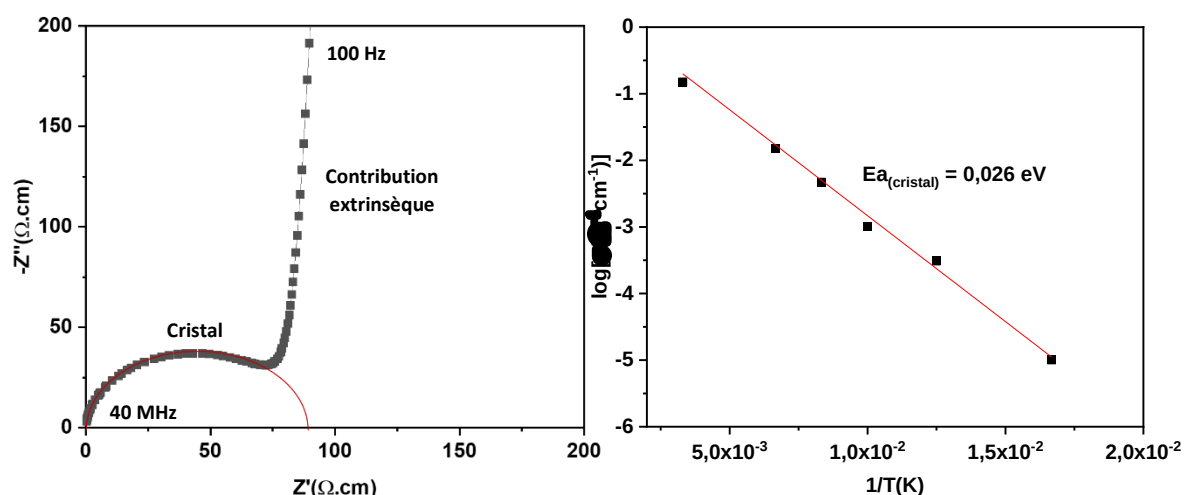


Figure V-13 - (a) Analyse par spectroscopie d'impédance et représentation dans le plan de Nyquist du monocristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Mesure à température ambiante. Les points noirs représentent les données expérimentales et la ligne rouge les données simulées. (b) Estimation de l'énergie d'activation associée à la polarisation du monocristal

III. Conclusion

Cette étude approfondie des caractéristiques structurales microstructurales et physiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a permis d'apporter de nouveaux arguments dans la compréhension de ce matériau. Pour la première fois, l'analyse de monocristaux, obtenus par fusion de zone et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et Laue, montre que la permittivité relative du matériau est faible $\epsilon_r \approx 100$ -500. Bien que ce premier résultat soit en opposition avec les données de la littérature, il semble, néanmoins, en adéquation avec le modèle IBLC, usuellement employé, et les études menées sur céramiques polycristallines.

En effet, le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitance) s'appuie sur un système microstructural hétérogène, représenté par un enchaînement de grains à caractère semi-conducteur et de joints de grains à caractère isolant, pour décrire la réponse diélectrique du matériau. L'analyse par spectroscopie d'impédance des céramiques polycristallines montre bien que la microstructure joue un rôle capital. Les fortes valeurs de permittivité sont liées à un effet de polarisation interfaciale au niveau des joints de grains. La contribution intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, liée à l'effet du grain, est obtenue lors des analyses à basse température et montre que la permittivité relative intrinsèque du matériau est $\epsilon_r \approx 100$. Ainsi, ces résultats, obtenus sur poly et monocristaux, semblent entièrement cohérents et valident le modèle IBLC pour décrire la réponse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Un dernier résultat intéressant et original, obtenu au cours de l'analyse des céramiques polycristallines, montre l'importance des étapes de synthèse et de frittage sur les propriétés physiques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En effet, la microstructure, et plus précisément la présence de phases secondaires aux joints de grains, impactent très fortement les propriétés du matériau. L'ensemble de ces phases riches en cuivre qui se forment au terme du frittage conventionnel à haute température contribue à l'obtention de valeurs de permittivité dites "colossales" et de pertes diélectriques élevées.

Au terme de cette étude, deux futurs axes de recherche pourraient être envisagés. D'un point de vue "recherche fondamentale", il serait intéressant d'analyser encore plus finement les monocristaux obtenus et de mettre en exergue les mécanismes à l'origine de la constante diélectrique intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\epsilon_r \approx 100$). D'un point de vue "recherche appliquée", il pourrait être judicieux de tenter de contrôler les propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en imposant la nature des joints de grains.

Références bibliographiques

- [1] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West. **CaCu₃Ti₄O₁₂: One-step internal barrier layer capacitor**, Applied Physics Letters, 80(12) :2153–2155 (2002)
- [2] R. Mauczok, R. Wernicke, **Ceramic Boundary-Layer Capacitors**, Philips Technical Review, 41, 338–47 (1983)
- [3] Stephen Lombardo, Rajesh Shende et Daniel Krueger, **The effect of processing conditions on the porosity and electrical properties of IBLC materials**, in **Ceramics Materials and Multilayer Electronic Devices**, Ceramic Transactions Volume 150 – John Wiley & Sons (2004)
- [4] T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West, **Giant barrier layer capacitance effects in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics**, Advanced Materials, 14(18) :1321 (2002)
- [5] M.A. Subramanian, L. Dong, N. Duan, B.A. Reisner, A.W. Sleight, **High dielectric constant in ACu₃Ti₄O₁₂ and ACu₃Ti₃FeO₁₂ phases**. Journal of Solid State Chemistry 151(2) 323–325 (2000)
- [6] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, **Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic CaCu₃Ti₄O₁₂**, Applied Physics Letter 91,2 (2007)
- [7] P-F. Chen, J. Song, Q-P. Wang, S-T. Li, J-Y. Li, K-N. Wu, **Fine representation of dielectric properties by impedance spectroscopy**, Journal of Alloys and Compounds, 740 36-41 (2018)
- [8] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, **Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy**, Advanced Materials, 2(3):132–138 (1990)
- [9] J. Li, R. Jia, L. Hou, L. Gao, K. Wu, S. Li, **The dimensional effect of dielectric performance in CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics: Role of grain boundary**, Journal of Alloys and Compounds 644 824-829 (2015)
- [10] T.B. Adams, D.C. Sinclair, and A.R. West, **Characterization of grain boundary impedances in fine- and coarse grained CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics**. Physical Review B, 73 094124 (2006)
- [11] D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, G. Chiodelli, M. C. Mozzatic, C. B. Azzoni. **Role of doping and CuO segregation in improving the giant permittivity of CaCu₃Ti₄O₁₂**. Journal of Solid State Chemistry, 177(12):4494, (2004)

- [12] J. Liu, C. Duan, W.N. Mei, **Dielectric properties and Maxwell-Wagner relaxation of compounds $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Bi_{23} , Y_{23} , La_{23})**, Journal of Applied Physics 98, 093703 (2005)
- [13] R. Coelho, **Sur la relaxation d'une charge d'espace**, Revue de Physique Appliquée, 18:3 137-146 (1983)
- [14] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl. **Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** . Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physic, 70(17):1 (2004)
- [15] Rainer Schmidt and Derek Sinclair, **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics for capacitor applications**, in **Capacitors: Theory of Operation, Behavior and Safety Regulations**, Nova Science Publishers (2013)
- [16] L. He, J.B. Neaton, M.H. Cohen, D. Vanderbilt, C.C. Homes, **First-principles study of the structure and lattice dielectric response of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Physical Review B 65, 214112 (2002)
- [17] L.J. Berberich, M.E. Bell, **The Dielectric Properties of the Rutile Form of TiO_2** , Journal of Applied Physics 11, 681 (1940)
- [18] C. Wang, N. Zhang, Q. Li, Y. Yu, J. Zhang, Y. Li, H. Wang, **Dielectric Relaxations in Rutile TiO_2** , Journal of the American Ceramic Society 98,1 148-153 (2015)
- [19] T. Adams, **Barrier Layer Capacitors Based on Calcium-Copper-Titanate**, Thèse Université de Sheffield (2006)
- [20] V. Brizé, G. Gruener, J. Wolfman, K. Fatyeyeva, M. Tabellout, M. Gervais, F. Gervais, **Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**. Materials Science and Engineering: B 129, 135–138 (2006)
- [21] Y. Qiu, Z.J. Zou, L.H. Zhou, M.R. Bai, X.H. Li, **Microstructure, dielectric and nonlinear electrical properties associated with sintering conditions in calcium copper titanate ceramics**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28, 11091–11097 (2017)
- [22] B.A. Bender, M-J. Pan, **The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Material Science and Engineering: B, 117-3, 339-347 (2005)
- [23] P. Liu, Y. Lai, Y. Zeng, S. Wu, Z. Huang, J. Han, **Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**. Journal of Alloys and Compounds 650, 59–64 (2015)

- [24] M. Sahu, R.N.P. Choudhary, S.K. Das, S. Otta, B.K. Roul, **Inter-grain mediated intrinsic and extrinsic barrier layer network mechanism involved in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bulk ceramic**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28, 15676–15684 (2017)
- [25] X. Zhao, L. Ren, R. Liao, J. Li, L. Yang, F. Wang, **Role of Relaxation on the Giant Permittivity and Electrical Properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics**, Journal of Electronic Materials 45, 3079–3086 (2016)
- [26] J.Q. Wang, X. Huang, X.H. Zheng, D.P. Tang, **Structure and electric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by rapid sintering**, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27, 1345–1349 (2016)
- [27] R. Schmidt, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, J. Pokorny, J. Prado-Gonjal, M. Li, D.C. Sinclair, **Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**, Journal of the European Ceramic Society 32, 3313–3323 (2012)
- [28] J.Jumpatam, B. Putasaeng, N. Chanlek, P. Kidkhunthod, P. Thongbai, S. Maensiri, P. Chindaprasirt, **Improved giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ via simultaneously tuning the electrical properties of grains and grain boundaries by F^- substitution**, RSC Advances 7(7):4092-4101 (2017)
- [29] R. Löhnert, R. Schmidt, J. Töpfer, **Effect of sintering conditions on microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics**, Journal of Electroceramics 34, 241–248 (2015)
- [30] M.C. Ferrarelli, D.C. Sinclair, A.R. West, H.A. Dabkowska, A. Dabkowski, G.M. Luke, **Comment on the origin(s) of the giant permittivity effect in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals and ceramics**, Journal of Materials Chemistry 19, 5916–5919 (2009)
- [31] H.E. Kim, S. Yang, J-W. Lee, H.M. Park, S-I. Yoo, **Growth and characterization of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ single crystals**, Journal of Crystal Growth 408, 60–63 (2014)
- [31] T.T. Fang, C.P. Liu, **Evidence of the internal domains for inducing the anomalously high dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Chemistry of Materials, 17(20):5167–5171 (2005)
- [32] R. Bodeux, M. Gervais, J. Wolfman, C. Autret-Lambert, G. Liu, F. Gervais, **$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin film capacitors: Evidence of the presence of a Schottky type barrier at the bottom electrode**, Thin Solid Films, 520(7):2632 – 2638 (2012)

- [33] P. Fiorenza, V. Raineri, S.G. Ebbinghaus, R.L. Nigro, **CaCu₃Ti₄O₁₂ single crystals: insights on growth and nanoscopic investigation**. CrystEngComm 13, 3900–3904 (2011)
- [34] B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, and M. Marezio. **Synthèse et caractérisation d’une série de titanates pérovskites isotypes de [CaCu₃](Mn₄)O₁₂**, Journal of Solid State Chemistry, 29(2) :291 (1979)
- [35] J.Barraud, **Optique de la méthode de diffraction des rayons X de Laue**, Bulletin de la Société Française – Bulletin de Minéralogie, 74-4-6 223-372 (1951)

Conclusion générale

Les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette thèse ont concerné l'étude complète du titanate de cuivre et de calcium $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Une attention toute particulière a été portée à la synthèse et au frittage par divers procédés de ce composé, ainsi qu'à leur influence sur ses caractéristiques structurales, microstructurales et diélectriques, menant lieu à des résultats majeurs.

Ces travaux ont débuté avec l'étude de la synthèse à l'état solide de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ selon différentes techniques de chauffage : conventionnel et micro-ondes. Les propriétés électriques de ce matériau ($\tan \delta$ élevé) sont de nature à favoriser l'interaction micro-ondes/matière. Le chauffage micro-ondes apparaît donc comme une technologie pertinente pour entreprendre et maîtriser l'élaboration de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. L'impact sur la microstructure du chauffage micro-ondes direct, hybride et du chauffage conventionnel radiatif constitue l'originalité de la première partie de ces travaux. Au terme de la synthèse, il a ainsi été possible de contrôler la distribution granulométrique des différentes poudres. Celle-ci s'échelonne respectivement entre 300 et 500 nm pour la synthèse rapide en chauffage micro-ondes hybride et entre 700 et 900 nm pour la synthèse conventionnelle. Bien qu'il soit possible de maîtriser la microstructure au terme de la synthèse, les premières expériences réalisées sur les différentes poudres montrent qu'il n'en est rien après frittage. En effet, le frittage micro-ondes conduit à l'obtention de microstructures et par extension de propriétés diélectriques identiques, indépendamment des caractéristiques initiales des poudres. Une caractérisation précise de ce processus a donc été nécessaire.

Le frittage étant l'une des étapes clés dans l'élaboration d'une céramique, la deuxième partie de ces travaux lui a été entièrement consacrée. Cette étude a permis une compréhension plus approfondie du frittage naturel sous air de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et mis en exergue les spécificités qui lui sont liées. La densification de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est régie de manière prédominante par un mécanisme de diffusion de matière aux joints de grains. Dès 80% de densité relative, les analyses dilatométriques et microstructurales montrent l'apparition d'un grossissement granulaire anormal. Ce phénomène de croissance exagérée provient de la présence d'une transformation eutectique entre CuO et TiO_2 dès 1010°C , soit à une température inférieure à celles nécessaires pour permettre la densification de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($1050\text{--}1100^\circ\text{C}$). Il en résulte l'apparition d'une phase liquide à haute température et la formation de phases secondaires riches en cuivre qui ségrégent préférentiellement aux joints de grains et aux points triples. Ces spécificités, inhérentes au matériau, ne permettent pas un contrôle de la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par frittage naturel. Le recours à un frittage sous

contrainte par SPS ou forgeage est alors nécessaire pour maîtriser la densification du matériau et éviter l'apparition de la croissance granulaire exagérée.

Afin de caractériser plus précisément et d'apporter de plus amples informations sur le frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, une étude originale des joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a été proposée. L'ensemble des analyses micro et nanostructurales (MEB, DRX, STEM/FIB, TEM) présente des résultats cohérents et une analyse très fine et unique de la nature des joints de grains. L'étude montre que le matériau est constitué de deux types de joints de grains : des joints de grains qui constituent une simple interface entre deux grains et d'autres où se ségrège un ensemble de phases riches en cuivre. Pour la première fois, cette étude montre que le frittage à haute température conduit à l'apparition d'une phase liquide qui cristallise au refroidissement sous forme de CuO , Cu_2O et de la phase métastable Cu_3TiO_4 . Grâce à l'analyse par diffraction électronique en microscopie à transmission, il s'avère que les deux polymorphes α et β - Cu_3TiO_4 coexistent dans les joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

La dernière étude de ces travaux de thèse a porté sur l'analyse des propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Un large panel microstructural allant de la céramique polycristalline avec différentes tailles de grains jusqu'au monocristal a été étudié et a permis d'apporter de nouveaux arguments dans la compréhension de ce matériau. L'analyse par spectroscopie d'impédance conforte le rôle capital joué par la microstructure. En effet, les fortes valeurs de permittivité ($\epsilon_r > 10^5$) sont liées à un effet de polarisation interfaciale au niveau des joints de grains et se trouvent accrues en présence des phases secondaires riches en cuivre. La contribution intrinsèque de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, liée à l'effet du grain, est obtenue lors des analyses à basse température et montre que la permittivité intrinsèque du matériau est $\epsilon_r \approx 100$. Par la suite, une étude sur monocristaux a été entreprise. Malgré une fusion non-congruente, des monocristaux de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ont pu être obtenus par fusion de zone en four à image en imposant des conditions expérimentales particulières, notamment une pression en oxygène élevée. Pour la première fois, la permittivité relative mesurée sur monocristal est d'environ 100 sur l'ensemble de la gamme de température et de fréquence étudié. Cela confirme les résultats obtenus à basse température sur céramiques polycristallines, validant ainsi le modèle IBLC.

Finalement, avec une constante diélectrique intrinsèque de 100, comme dans le cas de TiO_2 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ne présente pas des propriétés diélectriques si remarquables. Les hautes permittivités relatives mesurées proviennent d'un effet de la microstructure et sont associées à des facteurs de pertes diélectriques eux-mêmes très importants ($\epsilon_r \approx 10^3$ - 10^5 et $\tan\delta > 10^{-1}$ à 300 K, 1kHz). A la vue des propriétés, et en comparaison avec BaTiO_3 ($\epsilon_r \approx 3\,000$ et $\tan\delta \approx 4 \cdot 10^{-3}$ à 300 K, 1kHz), cela

limite l'intérêt que représenterait $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dans le cas de potentielles applications diélectriques pour le stockage ou encore le traitement du signal.

En revanche, le caractère marqué des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants, associé à la présence d'une décomposition et d'une phase liquide au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, n'est pas sans rappeler les varistances à base de $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$. Dans ce système, l'oxyde de bismuth fond et modifie la concentration en défauts de surface dans ZnO , formant ainsi une barrière de potentiel aux joints de grains. Il serait donc intéressant d'évaluer $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ comme une varistance et de réaliser un ensemble de caractérisations $J(V)$ afin d'extraire les paramètres liés à la barrière de potentiel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (champ de seuil E_s , coefficient de non-linéarité $\alpha...$). Ces caractérisations pourraient ainsi être réalisées sur le large panel de microstructures obtenues au cours de ces travaux : de la céramique polycristalline avec différentes tailles de grains et avec ou sans phases secondaires aux joints de grains jusqu'au monocristal.

Annexes

Cette section regroupe l'ensemble des informations complémentaires mais non essentielles à la compréhension de ce manuscrit. Les différentes étapes de préparation des poudres et de mise en forme menant au produit final que sont les céramiques denses seront abordées. De même, le lecteur trouvera ici une présentation des techniques de caractérisation usuelles utilisées tout au long de ce travail ainsi que les diverses étapes indispensables à l'obtention d'échantillons analysables. Enfin, la dernière partie introduira la valorisation scientifique de ces travaux de thèse.

A) Élaboration des matériaux.....	181
a) Précurseurs utilisés.....	181
b) Synthèse à l'état solide.....	181
c) Mise en forme des échantillons pour le frittage.....	183
d) Mise en forme des échantillons pour analyses.....	183
B) Techniques de caractérisations.....	184
a) La diffraction des rayons X sur poudre.....	184
b) La diffraction des rayons X sur monocristaux.....	186
c) La microscopie électronique	188
i) Microscopie électronique à balayage.....	188
ii) La diffraction d'électrons rétrodiffusés.....	189
iii) Microscopie électronique en transmission.....	192
C) Valorisation scientifique.....	194

A) Élaboration des matériaux

a) Précurseurs utilisés

Dans le dessein de faciliter la reproduction des expériences réalisées au cours de cette thèse, les caractéristiques des précurseurs employés pour la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ sont consignées dans le tableau A-a. Les précurseurs ont été analysés au préalable par granulométrie laser, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage. La morphologie des poudres est présentée en figure A-1. Les précurseurs, en particulier CaCO_3 et CuO , se présentent sous forme d'agrégats. Ainsi, les mesures faites par granulométrie laser surestiment la taille réelle des particules primaires qui sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

Tableau A - a – Caractéristiques des précurseurs utilisés

Produit	Fournisseur	Référence	N° de lot	Quantité	Pureté	Traces éventuelles	Granulométrie	
							d_{50} (μm)	Surface spé. (m^2/g)
CaCO_3	Alfa Aesar	36399	M04C029	100 g (x3)	99.95 %	P, Si, Cd	2.37	2.9
CuO	Alfa Aesar	41692	H29Z037	500 g	99.7 %	Si, Pb, Cr, Cd	5.16	0.74
TiO_2	Materion	T-1156	X0042240-2	1 kg	99.9 %	K, Mn	0.61	2.31

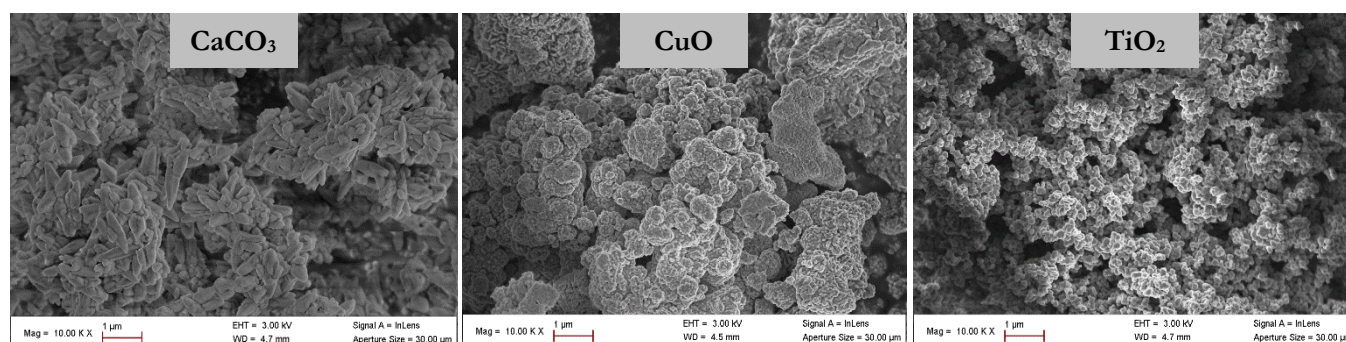
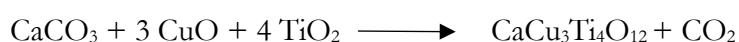


Figure A-1 – Micrographies des précurseurs

b) Synthèse à l'état solide

Afin de réaliser la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (présentée lors du chapitre 2) et s'assurer d'une parfaite reproductibilité, un protocole expérimental strict a été mis en place.

Tout d'abord, les précurseurs sont chauffés à 200°C pendant 2 heures afin d'éviter une éventuelle hydratation des produits ; toute trace d'eau étant susceptible de fausser l'étape de pesée. La pesée des précurseurs se fait en respectant les proportions stœchiométriques suivant la relation :



Les précurseurs sont ensuite placés dans un bol de broyage en agate contenant 31 billes elles aussi en agate. Les poudres sont alors mélangées à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 6 planetary mill) pendant 4 cycles de 4 minutes à 400 tours/min. Ces conditions expérimentales assurent un mélange homogène des précurseurs, comme le montre la figure A-2, et réduisent la taille des particules.



Figure A-2 – Photographies lors de la préparation des poudres. Présentation du mélange des précurseurs avant (gauche) et après (droite) utilisation du broyeur planétaire (milieu).

Le mélange des précurseurs est alors tamisé à 200 μm . Si la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est réalisée par chauffage conventionnel, ce mélange de poudre est simplement placé dans une barquette en alumine et calciné à 900 °C pendant 10h. Au terme de la calcination, la poudre acquiert une coloration marron propre à la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ comme en témoigne la figure A-3. La calcination est répétée trois fois avec une étape de broyage au mortier en agate, tamisage à 200 μm et analyse par diffraction des rayons X sur poudre après chaque calcination.

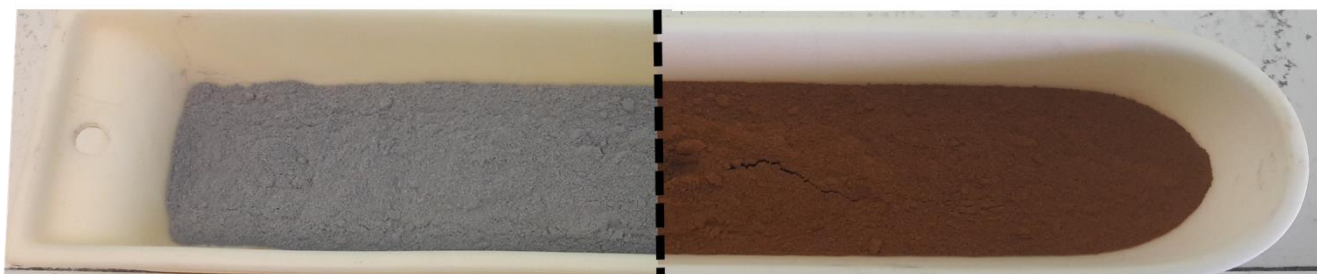


Figure A-3 – Photographie de la poudre avant (gauche) et après (droite) synthèse conventionnelle.

Si la synthèse de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ est réalisée par chauffage micro-ondes, le mélange des précurseurs est alors mis en forme à l'aide de moules cylindriques de diamètre 10 mm. La poudre

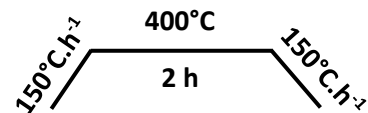
est compactée par pressage uniaxial à 5 MPa sans ajout de liant organique. Seule une faible quantité d'acide stéarique est appliquée sur les parois du moule. Son rôle, sans incidence sur la synthèse, est de limiter les frottements entre les pistons et les parois afin de démouler facilement les échantillons et de ne pas endommager le moule. La synthèse est alors réalisée par chauffage micro-ondes comme décrit dans le chapitre 2. Les étapes de broyage au mortier en agate, tamisage à 200 μm , analyse par diffraction des rayons X sur poudre et mise en forme sont effectuées après chaque calcination.

c) Mise en forme des échantillons pour le frittage

La mise en forme des échantillons est une étape importante dans l'élaboration d'une céramique et peut avoir un impact significatif sur les propriétés finales d'un matériau.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les échantillons ont été mis en forme comme suit :

- Ajout de 1% massique d'un liant organique (acide polyvinylique - Rhodoviol®) à la poudre synthétisée pour assurer une bonne cohésion lors de la mise en forme.
- Compaction de la poudre (environ 1g) par pressage uniaxial à 5 MPa à l'aide de moule cylindrique de diamètre 10 mm. Un moule de diamètre 6 mm a été également utilisé pour les échantillons analysés par dilatométrie. Dans ce cas, 600 mg de poudre sont suffisants.
- Pressage isostatique à froid des échantillons. Application d'une pression de 200 MPa pendant 5 minutes.
- Délantage des échantillons suivant le cycle suivant :



A l'issue de cette étape, tous nos échantillons présentent une densité relative d'environ 60 % par rapport à la densité théorique (5.05 g.cm⁻³).

d) Mise en forme des échantillons pour analyses

Afin de pouvoir analyser les propriétés physiques et microstructurales des matériaux, il est nécessaire que les échantillons soient plans et exempts de tout défaut de surface (déformation, rayure, pollution...). Pour cela, un polissage miroir est généralement requis. Dans cette étude, les échantillons sont coulés dans une cire (QuickStick 135 Mounting Wax) et polis à l'aide d'une polisseuse automatique (*Struers*). Le prépolissage est effectué en milieu aqueux avec des disques dont la finesse du grain croît graduellement de 1200 μm à 80 μm . Le polissage est quant à lui réalisé

à l'aide de suspensions diamantées et permet de descendre à une finition de l'ordre du micron. Les échantillons sont ensuite placés en étuve pour les libérer de la résine et nettoyés dans un bain à ultrason contenant de l'acétone.

Les mesures de propriétés diélectriques ont été réalisées grâce à un impédance-mètre (Agilent AG4886A) connecté à un PPMS (Physical Properties Measurement System) commercialisé par *Quantum Design*. La préparation des échantillons pour leur caractérisation physique est très importante et a fait l'objet d'une minutie toute particulière. De manière générale, les échantillons ont été affinés et polis jusqu'à une épaisseur d'environ 100-200 μm (le diamètre est de 8 ou 10 mm suivant le procédé de frittage utilisé). Afin de créer les électrodes nécessaires aux mesures physiques, une fine couche de laque d'argent a été déposée à la surface des échantillons et chauffée sous air à 650°C pendant 1 heure. Cette étape permet d'assurer la cohésion entre l'électrode et le matériau. Un fil de cuivre a ensuite été fixé sur les faces supérieures et inférieures des échantillons à l'aide de la laque d'argent. L'échantillon, présenté en figure A-4, est maintenu sur un support en verre et relié à la canne de l'impédance-mètre par une soudure à l'indium. Le même protocole est appliqué pour le contact des monocristaux.

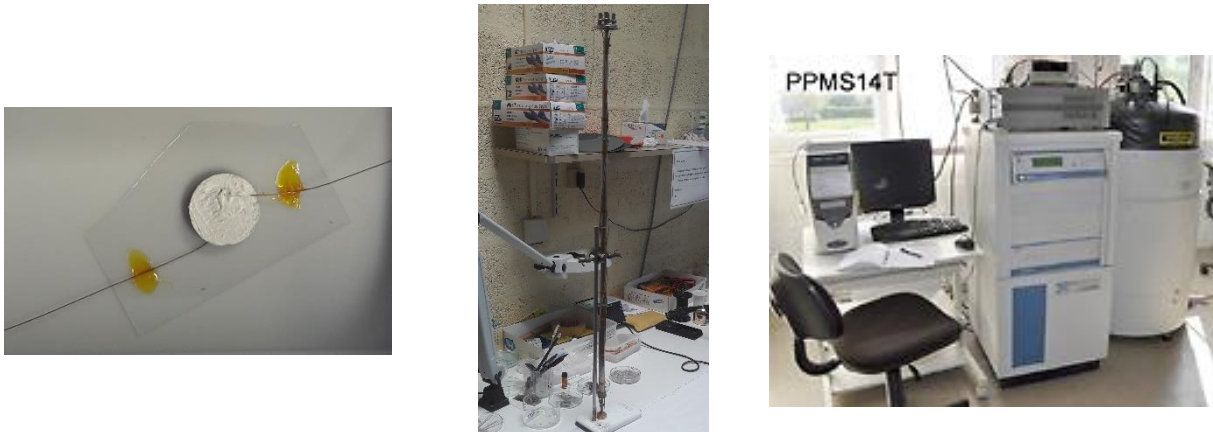


Figure A-4 – Échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ contacté pour les mesures de propriétés physiques, canne de l'impédance-mètre et PPMS – Laboratoire CRISMAT.

B) Techniques usuelles de caractérisations

a) La diffraction des rayons X sur poudre

Une analyse des échantillons par diffraction des rayons X sur poudre est systématiquement réalisée après les étapes de synthèse et de frittage. Celle-ci permet de déterminer la structure cristalline du matériau, de vérifier la présence de phases secondaires (dans la limite de détection de l'appareil) et d'en connaître la nature.

Les diffractogrammes sont réalisés sur poudre préalablement broyée dans un mortier en agate et tamisée à 200 μm . Deux diffractomètres présents au sein du laboratoire CRISMAT ont été utilisés durant cette thèse :

- Un diffractomètre 2-cercles X'PERT Pro MPD PANalytical (*Philips*) équipé d'une anticathode au cuivre (radiations $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$) et d'un détecteur PIXcel^{3D}. Le système est également équipé d'un filtre en nickel pour éliminer la radiation $K\beta$ du cuivre. Le diffractomètre est configuré dans une géométrie Bragg-Brentano θ - θ .
- Un diffractomètre 2-cercles D8 Advance Vario1 (*Bruker*) équipé d'une anticathode au cuivre (radiation $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LynxEye. L'appareil dispose d'un monochromateur avant au Ge (111) de type Johansson pour supprimer les radiations $K\beta$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Le diffractomètre est configuré en géométrie Bragg-Brentano θ -2 θ . Ce diffractomètre est également équipé d'une chambre en température HTK1200 Anton-Paar permettant l'acquisition de données de la température ambiante jusqu'à 1473 K sous différentes atmosphères (air, vide, O₂, N₂...)

La durée classique de scan utilisée est de 2h entre 15° et 90° (2 θ). Les échantillons qui nécessitent une analyse structurale plus précise ont été étudiés à l'aide du diffractomètre D8 Advance sur la même plage angulaire mais sur des temps de scan plus longs. En outre, l'analyse par diffraction des rayons X en température (présentée dans le chapitre 2) a été réalisée dans des conditions particulières qui sont regroupées en figure A-5.

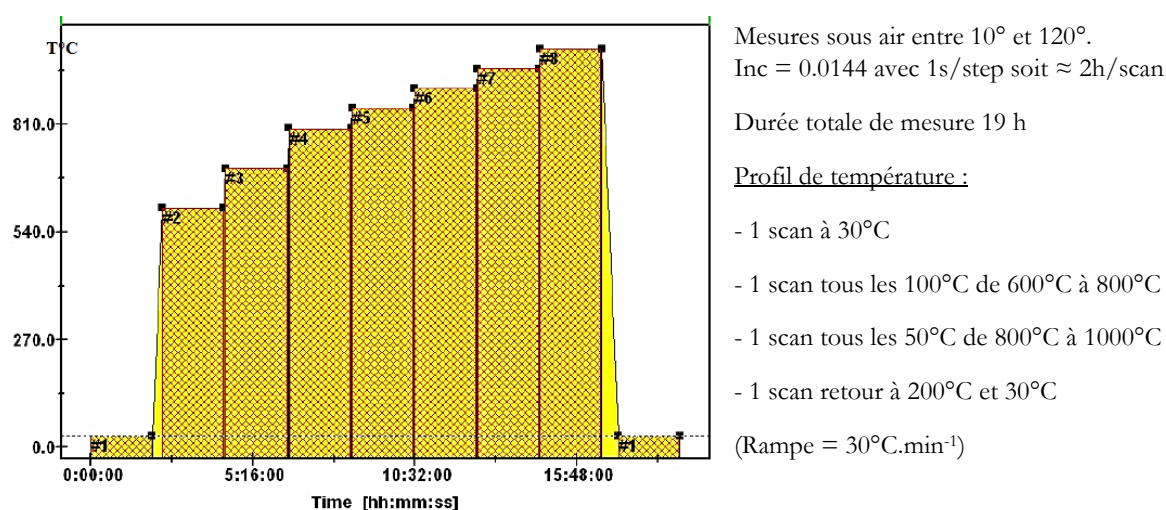


Figure A-5 - Conditions de mesures en température par diffraction des rayons X

b) La diffraction des rayons X sur monocristaux

Après avoir recouru à la technique de la zone fondue en four à image (chapitre 5), les échantillons obtenus ont été analysés afin de s'assurer de leur caractère monocristallin. Pour cela, deux dispositifs présents au sein du laboratoire CRISMAT ont été utilisés durant cette thèse. Les analyses ont été effectuées avec l'aide précieuse de Laurence Hervé et Antoine Hoez :

- Un diffractomètre 4-cercles Rigaku XtaLAB Synergy-DW (figure A-6), dédié à l'étude de monocristaux et des textures de matériaux polycristallins par réflexion ou transmission. Ici, la source de rayons X (micro-source Mo-K α : 0.71073 Å) est fixe et le cristal doit être amené en position de diffraction de Bragg. Les cristaux sélectionnés sont fixés à l'aide d'une graisse sur l'extrémité d'un capillaire en verre préalablement taillé en biseau. Le capillaire est ensuite placé sur un support qui sera lui-même monté sur la tête goniométrique du diffractomètre. Grâce à la combinaison des rotations autour des axes φ , ω et χ du goniomètre (figure A-6), il est possible de donner n'importe quelle orientation au cristal. Le faisceau a une section de l'ordre du mm². Le cristal devant être intégralement insolé par les rayons X, cette section est un facteur limitant la taille des échantillons étudiés.



Figure A-6 – Diffractomètre monocristal 4 cercles – Laboratoire CRISMAT

L'ensemble des données issues du modèle structural, des paramètres de mesures et de l'affinement pour l'analyse des monocristaux de CaCu₃Ti₄O₁₂ est regroupé dans le tableau suivant :

Tableau B - b – Conditions d'enregistrement, modèle structural et paramètres d'affinement du monocristal de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Conditions d'enregistrement du monocristal $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$							
Diffractomètre				Rigaku XtaLAB Synergy-DW			
Température				298 K			
Type de source RX				PhotonJet (Mo) X-ray Source			
$\lambda(\text{Mo K}_{\alpha\text{moyen}})$				0,71073 Å			
Détecteur CCD				Eiger 1M			
Distance (Cristal-détecteur)				80 mm			
Mode d'enregistrement				Balayage ω			
Temps et scan angulaire				20 s/image, 0,5°/image			
Domaine angulaire (min ;max)				3,89 < 2 θ < 27,12			
Indices limitants				-6 ≤ h ≤ 9			
				-5 ≤ k ≤ 9			
				-5 ≤ l ≤ 8			
Réflexions mesurées				553			
Réflexions utilisées (I>3σ)				452			
R_équivalent				0,0656			
σ/I				0,0245			
Type de correction d'absorption				Multi-scan			
Affinement des données enregistrées avec le modèle structural $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$							
Logiciel				Jana2006			
Paramètre de déplacement atomique				Anisotrope			
GOF				5,5%			
Facteur d'accord				R = 7,37 % et wR = 8,77 %			
Modèle structural de la phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (code ICSD : 91096)							
Nom du composé				Tricuprotetratitanate de Calcium			
Formule chimique				$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$			
Groupe d'espace				Cubique <i>I m</i> -3 (204)			
Paramètres de maille				a = 7,3935(0) Å			
Volume				404,15(0) Å³			
Z				2			
Paramètres atomiques							
Atomes	Ox.	Wyck.	Site	S.O.F	x/a	y/b	z/c
Ca1	2	2a	m-3.		0	0	0
Cu1	2	6b	mmm..		0	½	½
Ti1	4	8c	.-3.		¼	¼	¼
O1	-2	24g	m..		0.30308(9)	0.1790(1)	0
Paramètre de déplacement anisotropique							
Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
Ca1	0.0139(7)	0.0139(7)	0.0139(7)	0.00000	0.00000	0.00000	
Cu1	0.0023(9)	0.0068(7)	0.0094(7)	0.00000	0.00000	0.00000	
Ti1	0.0061(2)	0.0061(2)	0.0061(2)	0.0007(4)	0.0007(4)	0.0007(4)	

- La taille de nos cristaux (supérieure au mm^2) a, de ce fait, nécessité le recours à un diffractomètre de type Laue. Cette technique, la plus ancienne des méthodes de diffraction, permet de recueillir le cliché de diffraction d'un faisceau polychromatique de rayons X par un monocristal fixe. Le Laue est encore aujourd'hui largement utilisé en laboratoire pour orienter les monocristaux suivant une direction cristallographique particulière.

c) La microscopie électronique

i) La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse microstructurale qui repose sur l'interaction électrons-matière. Les électrons interagissent avec un volume microscopique de l'échantillon, appelé poire de diffusion, dont les dimensions varient en fonction de la tension d'accélération des électrons et du numéro atomique moyen du matériau. De ces multiples interactions résultent différentes émissions présentées en figure A-7. Dans cette étude, les émissions électroniques et X ont été particulièrement utilisées.

La détection des électrons secondaires, de faible énergie, permet de former une image topographique : le contraste de l'image provient alors du relief de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont eux de plus forte énergie et sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon. Leur détection permet ainsi d'acquérir une micrographie dont le contraste est lié à la composition chimique du matériau. Plus le nombre atomique est élevé, plus l'image est claire. Enfin, la détection des émissions X par spectroscopie à dispersion d'énergie (analyse EDS) permet d'enregistrer les différentes raies émises par chaque élément. La détermination de leurs intensités relatives permet de connaître la composition élémentaire de points individuels ou de faire ressortir par cartographie la distribution de composition d'une zone de l'échantillon.

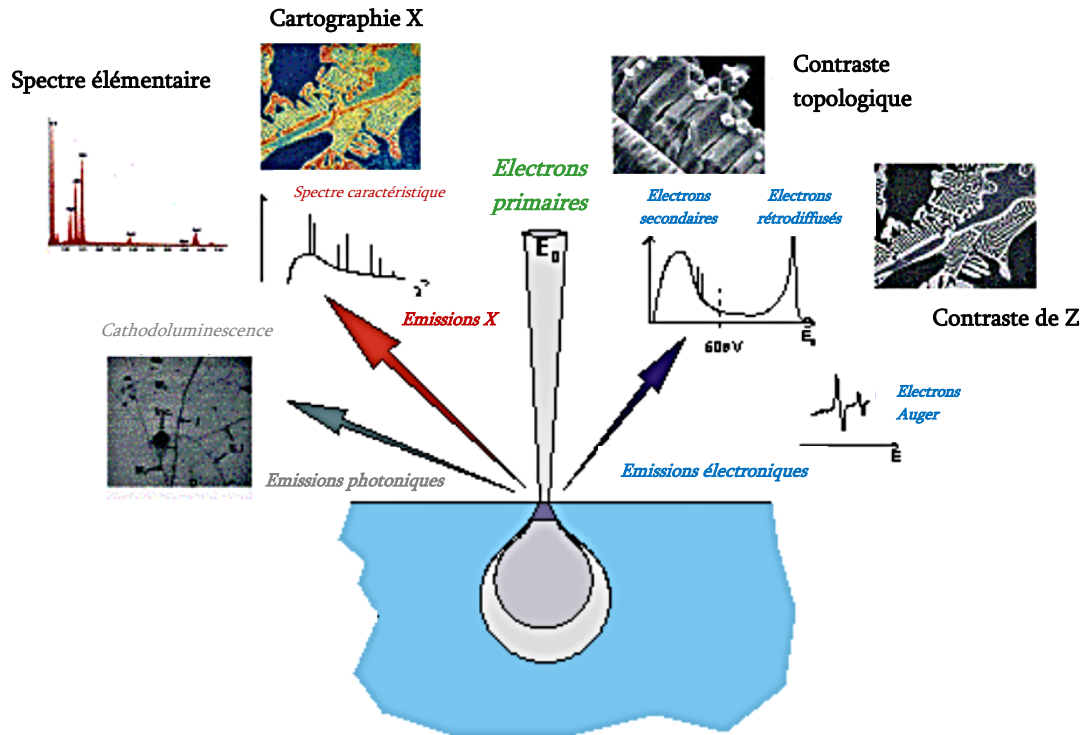


Figure A-8 – Interactions électrons-matière et présentation des différentes analyses réalisables en microscopie électronique à balayage.

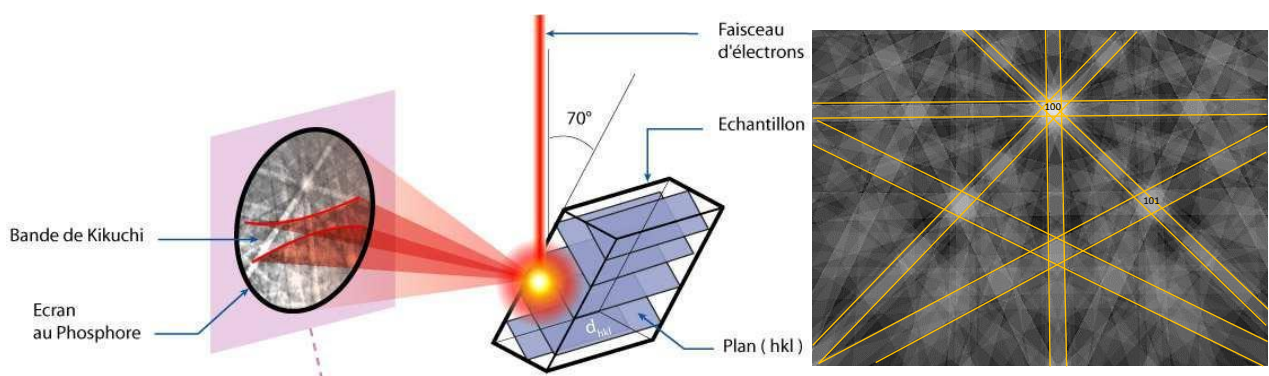
ii) La diffraction d'électrons rétrodiffusés

Cette méthode à la fois cristallographique et microstructurale, généralement connue sous son nom anglais EBSD "Electron BackScatter Diffraction", repose sur l'association image/diffraction. Cette technique est notamment utilisée pour l'identification de phases cristallines dans des cas complexes (multi-échelle, multi-phase...), l'étude des textures ou encore l'évaluation de déformations au sein d'un matériau suite à des essais mécaniques ou lors de recristallisation. Seule l'identification de phases ayant été utilisée au cours de cette étude, la suite de cette partie est consacrée au principe de cette analyse.

Comme évoqué précédemment, lorsqu'un faisceau d'électrons incidents pénètre la matière, l'interaction qui en résulte provoque l'émission d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, transmis, Auger) et de photons (rayons X, UV, IF...). La technique EBSD utilise les informations provenant des électrons rétrodiffusés remplissant ou non les conditions de Bragg, c'est-à-dire diffractant ou non sur des plans cristallins de l'échantillon suivant la loi (a.1) :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (a.1)$$

où d représente la distance inter-réticulaire, θ l'angle d'incidence, n un nombre entier et λ la longueur d'onde du faisceau incident liée à la tension d'accélération ($\lambda = 0.087 \text{ \AA}$ pour une tension d'environ 20 kV). La diffraction d'une famille de plans, dits rétrodiffusés, se fait selon les cônes de Kossel. L'intersection de ces cônes avec un écran détecteur donne des bandes caractéristiques appelées lignes de Kikuchi comme le montre la figure A-9. On obtient alors un cliché de diffraction dont les bandes sont indexées par référence à des structures existantes. Cela permet de déterminer la structure cristallographique et l'orientation au point analysé et d'obtenir une cartographie par balayage de la zone étudiée.



*Figure A-9 – Schéma de l'analyse EBSD et formation d'un diagramme de Kikuchi.
À droite est présenté le modèle numérique simulé du diagramme de Kikuchi de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$*

Les analyses microstructurales ont été réalisées à l'aide de deux équipements présents au laboratoire à savoir un microscope électronique à balayage à effet de champ Carl ZEISS Supra 55 et JEOL JSM-7200 FEG. Ces microscopes sont équipés respectivement d'un détecteur Edax OIM Analysis et d'un détecteur Bruker Nano « Quantax » pour effectuer les analyses EBSD. Les données obtenues pour chaque point analysé peuvent être classées suivant quatre catégories :

- Les données spatiales qui correspondent à la position du faisceau sur le matériau.
- Les données cristallographiques qui rendent compte de l'orientation et de la structure cristalline.
- Les données microstructurales relatives à l'indice de qualité IQ du diagramme de diffraction. Cet indice décrit l'intensité moyenne des bandes de diffraction par rapport au bruit de fond et présente une forte sensibilité aux imperfections locales du matériau. Les diagrammes de diffraction étant généralement de mauvaise qualité aux abords des défauts (joints de grains, porosité..), une carte IQ permet de visualiser la microstructure.

- Les données « qualité de mesure » témoignent de l'écart entre les bandes de Kikuchi détectées et simulées. Elles représentent un indice de confiance de l'indexation.

Durant l'acquisition d'une cartographie, plusieurs diagrammes de Kikuchi théoriques peuvent correspondre à un même jeu de bandes identifiées sur le diagramme expérimental. L'orientation déterminée n'est alors pas fiable. Pour limiter ces erreurs d'indexation, il est possible d'augmenter le nombre de bandes utilisées pour la recherche de la solution. Cependant, lorsque ce nombre est trop important, la quantité de points non-indexés augmente. Il faut donc trouver un compromis entre tous les paramètres d'acquisition (qualité du diagramme, précision dans la détection des bandes, nombre de bandes ...) pour obtenir le maximum de données fiables. De ce fait, les données brutes d'acquisition doivent être corrigées. Différentes méthodes de filtrage permettent d'identifier et de supprimer les erreurs d'indexation. Il est notamment courant d'associer aux points non indexés l'orientation majoritaire de leur voisinage immédiat. La qualité finale de la cartographie obtenue est donc directement liée aux conditions d'acquisition des données et à leur post-traitement.

A titre d'exemple, une analyse EBSD réalisée sur un échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fritté à 1100°C pendant 1h est présentée en figure A-10. L'image IQ (figure A) obtenue à partir des clichés de diffraction permet de visualiser la microstructure du matériau et met en évidence les zones de défauts telles que les pores, les joints de grains et également les éventuelles rayures de surface. La figure B présente une cartographie de l'orientation cristallographique des grains. De manière générale, aucune orientation préférentielle ou texturation du matériau n'a été observée quelle que soit la technique d'élaboration utilisée (frittage naturel : conventionnel/micro-ondes ou sous contrainte : hot pressing, forgeage, SPS), observation en cohérence avec la structure cubique de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Dans le cas complexe de matériaux multi-phases, l'EBSD peut également permettre de cartographier l'ensemble des phases en présence afin de connaître leur localisation et leur proportion à la surface de l'échantillon analysé. Comme évoqué dans le chapitre 3 de ce manuscrit, une phase riche en cuivre, a priori CuO, apparaît au cours du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En exploitant les structures cristallographiques de ces deux matériaux, il est possible d'obtenir une cartographie (figure C) avec la présence en rouge de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (structure cubique) et CuO en vert (structure monoclinique). On observe que l'oxyde de cuivre se localise plus particulièrement au niveau des pores et des joints de grains.

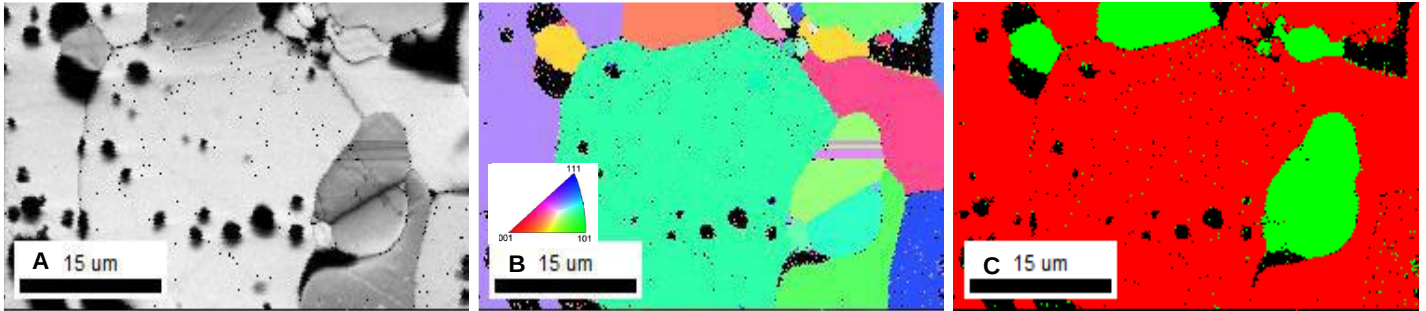


Figure A-10 – Analyse EBSD d'un échantillon de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ et présentation des différentes informations obtenues : (A) Image IQ représentative de la microstructure (B) Cartographie EBSD représentant l'orientation cristalline (C) Cartographie EBSD multi-phase $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ en rouge et CuO en vert.

iii) La microscopie électronique en transmission

L'avantage de la microscopie électronique en transmission sous haute énergie est de pouvoir travailler avec de faibles longueurs d'onde ($\lambda \approx 0,025 \text{ \AA}$) pour un faisceau accéléré sous 200 kV. Cette technique permet donc un accès à la structure des matériaux, en explorant aussi bien l'espace réciproque que l'espace réel. Contrairement à d'autres techniques, le MET permet d'observer la matière à une échelle locale et de visualiser des phénomènes qui peuvent être masqués par diverses techniques statistiques analysant un volume de matière important. En contrepartie, cette technique de caractérisation nécessite obligatoirement la multiplication des observations afin d'obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de l'échantillon.

Lors de l'interaction entre le faisceau incident d'électrons et l'échantillon, il y a diffusion élastique et inélastique. L'électron étant une particule chargée, l'interaction électron-matière est une interaction de type coulombienne entraînant une forte absorption de l'échantillon. Ce dernier doit donc être mince (moins d'une centaine d'angströms) pour permettre une bonne observation. Les conditions de diffraction des électrons s'expriment à partir de la construction de la sphère d'Ewald, représentée en figure A-11. Celle-ci ayant un très grand rayon (puisque la longueur d'onde est d'environ 0,0025 nm sous une tension d'accélération de 200kV), la diffraction électronique permet d'obtenir une vue non déformée du réseau réciproque. L'ensemble des diagrammes de diffraction permet alors de remonter à la structure du matériau étudié en déterminant les paramètres cristallins et les groupes d'espace à partir des conditions d'existence observées. La diffraction électronique permet aussi d'obtenir des informations sur la présence éventuelle d'impuretés, de phases amorphes ou encore de détecter des sur-structures.

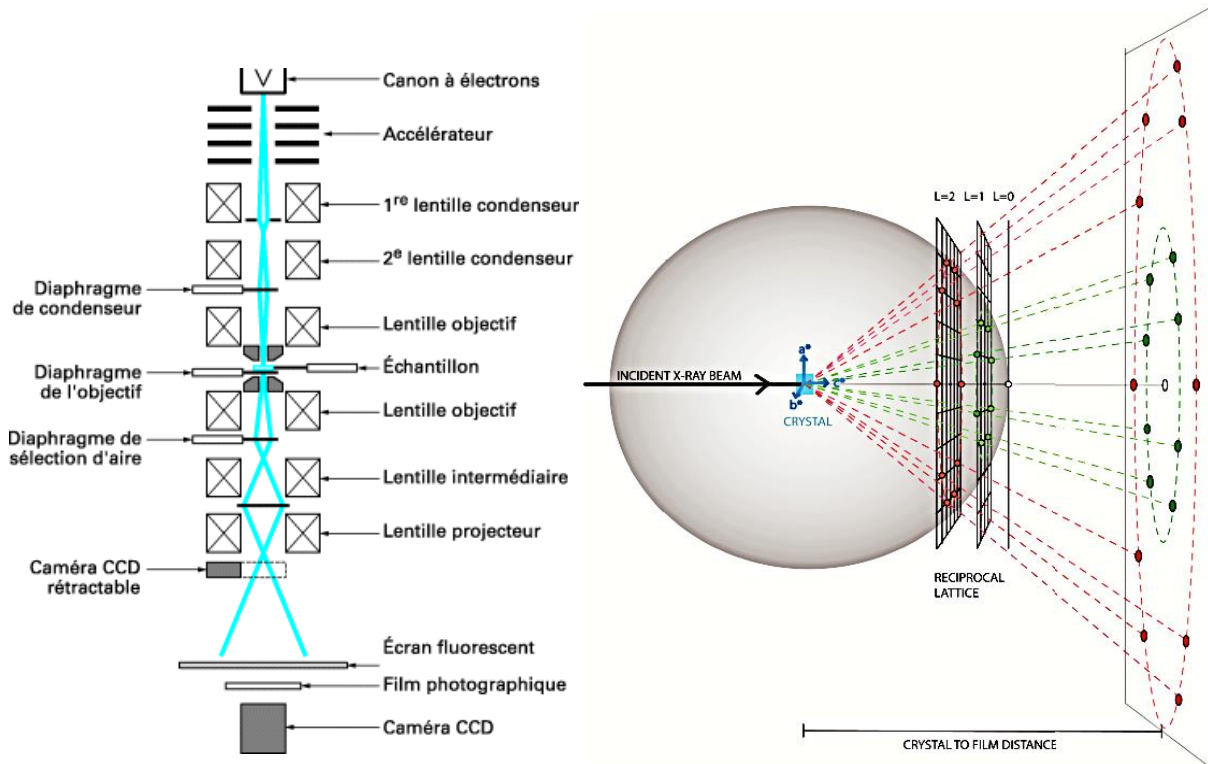


Figure A-11 – Schéma d'un microscope électronique en transmission et représentation de la sphère d'Ewald avec un exemple de points du réseau réciproque [100].

La microscopie électronique haute résolution (HREM) est une technique basée sur l'étude des contrastes d'image. Ceux-ci sont reliés à la structure du matériau et peuvent alors confirmer ou permettre de proposer des modèles structuraux. Le contraste est obtenu par les différences de pouvoir de diffusion des atomes composant le matériau. De la même façon qu'en diffraction électronique, il est nécessaire d'avoir des échantillons très minces pour les observations en imagerie haute résolution. Les images dites de haute résolution sont obtenues par interférences multiples dans le plan image entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés. Ces derniers sont sélectionnés par un diaphragme au niveau du plan focal de la lentille-objectif (figure A-11) permettant, par défocalisation, une étude de contraste de phases. Ce diaphragme permet de contrôler la nature et le nombre de faisceaux utilisés pour former l'image. On accède ainsi à des informations telles que l'empilement des rangées atomiques, l'existence de macles ou d'autres défauts. L'interprétation et l'analyse d'une image expérimentale impliquent l'utilisation d'images références simulées à partir d'un modèle structural préétabli et tenant compte des conditions d'acquisitions (paramètres du microscope, valeur de défocalisation, épaisseur de la cristallite).

Il est également possible de réaliser la microscopie électronique en transmission en mode balayage (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM). Cette méthode permet l'acquisition d'images en mode champ clair (Bright Field, BF et Annular Bright Field, ABF), champ sombre (Dark Field, DF) ou champ sombre annulaire à grand angle (High Angle Annular Dark Field, HAADF). A la différence du mode transmission qui utilise un faisceau parallèle, l'image STEM est reconstituée par le balayage du faisceau sur une zone de l'échantillon en utilisant des détecteurs qui comptent les électrons transmis sous différents angles. La technique d'imagerie HAADF permet d'obtenir une information qualitative sur la composition de l'échantillon via des images interprétables sans ambiguïté. En effet, le contraste est directement lié au numéro atomique Z des éléments en présence (contraste en Z^2), contrairement à la haute résolution classique (HREM). Les colonnes présentant des atomes lourds (Z important) apparaissent plus claires car ces derniers diffusent plus d'électrons à grand angle et l'intensité du signal sur le détecteur HAADF est augmentée. A l'inverse, les colonnes atomiques constituées d'éléments légers (Z faible) présentent un contraste plus foncé.

C) Valorisation scientifique

Les résultats obtenus au cours de ces travaux de recherche ont pu être valorisés, que ce soit par la participation à des conférences nationales et internationales, ou encore par la publication d'articles scientifiques.

- **Conférences internationales :**

- XVI ECerS Conference, Turin, 2019 **“Sintering mechanism, densification and exaggerate grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics”** (oral)
- THERMEC, Paris, 2018 **“Non-conventional synthesis and sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”** (poster)

- **Conférences nationales :**

- Journées Annuelles du GFC, Montpellier, 2019 **“Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de composés diélectriques dérivés de la pérovskite de type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”** (concours – oral)
- Matériaux, Strasbourg, 2018 **“Synthèse et frittage flash micro-ondes du composé à haute constante diélectrique $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”** (oral)
- Journées Annuelles du GFC, Bordeaux, 2018 **“Frittage du composé à haute constante diélectrique $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”** (oral)

- Journées Annuelles du GFC, Rennes, 2017 “**Synthèse micro-ondes flash du composé $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** ” (oral)

- **Publications**
- S. Marinel, C. Manière, A. Bilot, C. Bilot, C. Harnois, G. Riquet, F. Valdivieso, C. Meunier, C. Coureau, F. Barthélemy, **Microwave Sintering of Alumina at 915 MHz: Modeling, Process Control and Microstructure Distribution**, Materials (2019)
- C. Manière, G. Riquet, S. Marinel, **Dielectric properties of flash spark plasma sintered BaTiO_3 and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$** , Scripta Materialia (2019)
- G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, C. Harnois, **Sintering mechanism and grain growth in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics**, Ceramics International 45,7A 9185-9191 (2019)
- G. Riquet, S. Marinel, Y. Bréard, C. Harnois, A. Pautrat, **Direct and Hybrid Microwave Solid State Synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramic: Microstructures and Dielectric Properties**, Ceramics International 44,13 15228-15235, (2018)
- S. Marinel, N. Renaut, E. Savary, R. Macaigne, G. Riquet, C. Coureau, T. Gadeyne, D. Guillet, **Tuning, Impedance Matching and Temperature Regulation During High Temperature Microwave Sintering of Ceramics**, Advances in Materials Science and Engineering, 4158969 (2018)
- R. Macaigne, S. Marinel, D. Goeuriot, C. Meunier, S. Saunier, G. Riquet, **Microwave sintering of pure and TiO_2 doped MgAl_2O_4 ceramic using calibrated, contactless in-situ dilatometry**, Ceramics International, 42 16997-17003 (2016)

Résumé: Synthèse et frittage par des procédés non conventionnels de composés diélectriques dérivés de la pérovskite, de type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

À l'heure où la miniaturisation des composants électroniques devient un enjeu majeur dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, aérospatial, informatique...), le développement de nouvelles familles de matériaux présentant une constante diélectrique élevée et de faibles pertes diélectriques constitue, aujourd'hui encore, un axe de recherche privilégié. C'est le cas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, matériau très étudié depuis les années 2000, notamment grâce à sa permittivité relative "exceptionnelle". Les travaux présentés dans cette thèse proposent une étude originale de la synthèse et du frittage de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ par des procédés nonconventionnels ainsi que sa caractérisation structurale, microstructurale et physique.

La première étude porte sur la synthèse conventionnelle et micro-ondes de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. L'intérêt du chauffage micro-ondes est d'exploiter le couplage micro-ondes/propriétés diélectriques afin de permettre une synthèse rapide de la phase tout en contrôlant sa granulométrie. Par la suite, l'étude s'est consacrée à la compréhension approfondie du frittage naturel de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. La densification est régie jusqu'à 80% de densité par de la diffusion aux joints de grains. Il s'ensuit au cours du processus à haute température ($>1000^\circ\text{C}$) l'apparition d'une phase liquide entraînant un grossissement granulaire anormal. Le recours à différentes techniques de frittage (atmosphère contrôlée, sous charge par Spark Plasma Sintering ou forgeage) a été employé pour maîtriser la microstructure de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. En parallèle de cette étude, une attention toute particulière a été portée sur la caractérisation nanostructurale des joints de grains. Pour la première fois, l'analyse fine réalisée en microscopie électronique en transmission révèle la nature exacte de l'ensemble des phases riches en cuivre qui ségrègent aux joints de grains de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Enfin, les caractérisations structurales, microstructurales et physiques réalisées sur l'ensemble des céramiques polycristallines et monocristaux permettent d'apporter de nouveaux arguments dans la compréhension des propriétés diélectriques de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Mots-clés: Synthèse micro-ondes, Frittage, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Céramique, Diélectrique

Abstract: Non-conventional synthesis and sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric materials.

As the miniaturization of electronic components is becoming a major issue in many business sectors (automotive, aerospace, computer sciences...), the development of new families of materials with a high dielectric constant and low dielectric losses is still a priority line of research. This is the case of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. This material has been studied extensively since 2000 thanks to its "exceptional" relative permittivity. The work presented in this thesis proposes an original study of the synthesis and sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ by non-conventional processes and its structural, microstructural and physical characterization.

The first study concerns the conventional and microwave synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. The interest of microwave heating is the good coupling between microwaves and the dielectric properties of the material. This allows a rapid synthesis of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and the control of its particle size. Subsequently, the study focused on a thorough analysis of the natural sintering of this ceramic. Densification is controlled up to 80% of relative density by grain-boundary diffusion. At higher temperature, a liquid phase occurs during the sintering, resulting in abnormal grain growth. Various sintering techniques (controlled atmosphere, SPS, forging) were used to control the microstructure of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. In the meantime, particular attention was paid to the nanostructural characterization of grain boundaries. For the first time, the transmission electron microscopy analysis reveals the exact nature of the copper-rich phases segregating at the grain boundaries in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Finally, the structural, microstructural and physical characterizations of all the polycrystalline ceramics and the single-crystal provide new arguments in the understanding of the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Keywords: Microwave synthesis, Sintering, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, Ceramics, Dielectric