HAL
open science

# Etude de la solution solide Ba1-xSrxTiO3-$\delta$ : synthèses et caractérisations structurales et microstructurales des nanopoudres et des nanocéramiques obtenues par frittage spark plasma sintering : influence de la composition et de la source en titane sur les propriétés électriques colossales

Sébastien Dupuis

**To cite this version:**

Sébastien Dupuis. Etude de la solution solide Ba1-xSrxTiO3-$\delta$ : synthèses et caractérisations structurales et microstructurales des nanopoudres et des nanocéramiques obtenues par frittage spark plasma sintering : influence de la composition et de la source en titane sur les propriétés électriques colossales. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30390 . tel-03128940

**HAL Id: tel-03128940**

**https://theses.hal.science/tel-03128940v1**

Submitted on 2 Feb 2021

**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

**En vue de l'obtention du**

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Sébastien DUPUIS**

Soutenance prévue le : 11 Décembre 2015

Titre :

**Etude de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ : Synthèses et caractérisations structurales et microstructurales des nanopoudres et des nanocéramiques obtenues par frittage Spark Plasma Sintering. Influence de la composition et de la source en titane sur les propriétés électriques colossales.**

---

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

### Unité de recherche :

CIRIMAT - Institut Carnot - UMR 5085

### Directeurs de thèse :

| | |
|---|---|
| Sophie GUILLEMET-FRITSCH | DIrectrice de recherche – CIRIMAT, Université de Toulouse |
| Pascal DUFOUR | Maître de conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse |

### Rapporteurs :

| | |
|---|---|
| Christian COURTOIS | Professeur – LMCPA, Université de Valenciennes |
| Gilbert FANTOZZI | Professeur émérite – MATEIS, INSA Lyon |

### Autres membres du jury :

| | | |
|---|---|---|
| Dominique DE CARO | Professeur – LCC, Université de Toulouse | Examinateur |
| Sandra TENAILLEAU | Docteur – Linguapole | Examinateur |
| Christophe TENAILLEAU | Maître de conférences – CIRIMAT, Université de Toulouse | Invité |
| Zarel VALDEZ-NAVA | Maître de conférences – LAPLACE, Université de Toulouse | Invité |

# TABLE DES MATIERES

**Introduction générale** ..... **11**

## Chapitre 1 :
## Introduction bibliographique

**1.1 Introduction** ..... **17**

**1.2 Les condensateurs céramique** ..... **18**

1.2.1 Généralités ..... 18

1.2.2 Découverte des matériaux à permittivités colossales ..... 20

**1.3 La solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)** ..... **23**

1.3.1 Choix du système et description de la structure ..... 23

1.3.2 Méthodes de synthèses des poudres d'oxydes de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ..... 25

1.3.3 Mise en forme des céramiques ..... 28

**1.4 Propriétés électriques de céramiques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ et mécanismes de polarisation** ..... **32**

1.4.1 Propriétés électriques des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ obtenues par frittage conventionnel ..... 32

1.4.2 Propriétés des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ obtenues par frittage SPS ..... 34

1.4.3 Permittivités colossales et mécanismes de polarisation dans les céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenues par frittage SPS ..... 35

1.4.3.1 Permittivités colossales ..... 35

1.4.3.2 Modèles physiques ..... 36

## Chapitre 2 :
## Méthodes expérimentales

**2.1 Synthèse des poudres, élaboration des céramiques massives et préparation des condensateurs** ..... **49**

2.1.1 Synthèse des poudres ..... 49

2.1.2 Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS) ..... 50

2.1.3 Polissage ..... 51

2.1.4 Recuit des céramiques massives ..... 51

2.1.5 Métallisation ..... 52

**2.2 Techniques de caractérisation .....52**

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) ..... 52

2.2.2 Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)..... 52

2.2.3 Microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR)..... 53

2.2.4 Tomographie des rayons X..... 53

2.2.5 Dosage par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES)..... 54

2.2.6 Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS) ..... 54

2.2.7 Détermination de la densité des céramiques ..... 55

2.2.8 Mesures diélectriques..... 55

## Chapitre 3 : Elaboration et caractérisations des poudres et céramiques massives de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$

**3.1 Synthèses et caractérisations des poudres d'oxyde.....61**

3.1.1 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_3$..... 62

3.1.1.1 Caractérisations structurales ..... 62

3.1.1.2 Caractérisations microstructurales ..... 63

3.1.1.3 Conclusion..... 65

3.1.2 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$..... 65

3.1.2.1 Caractérisations chimiques ..... 65

3.1.2.2 Caractérisations structurales ..... 66

3.1.2.3 Caractérisations microstructurales ..... 68

3.1.2.4 Conclusion..... 71

**3.2 Mise en forme par SPS et caractérisations des céramiques .....71**

3.2.1 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_3$..... 71

3.2.1.1 Caractérisations structurales ..... 71

3.2.1.2 Caractérisations microstructurales ..... 72

3.2.2 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ..... 74

3.2.2.1 Caractérisations structurales ..... 74

3.2.2.2 Caractérisations microstructurales ..... 75
3.2.2.3 Détermination du degré d'oxydation du titane ..... 78

**3.3 Conclusions du chapitre .....80**

## Chapitre 4 :
## Caractérisations électriques des céramiques massives

**4.1 Introduction .....87**

**4.2 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_{3-\delta}$ .....87**

**4.3 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ .....89**

4.3.1 Description des modèles physiques ..... 90
4.3.1.1 Modèle de Debye ..... 90
4.3.1.2 Modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR) ..... 91
4.3.1.3 Modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP) ..... 91
4.3.1.4 Modèle des condensateurs à couches-barrières internes (IBLC) ..... 92
4.3.1.5 Mécanismes de conduction électronique ..... 93
4.3.2 Mesures en température ..... 95
a) Modèle de Debye ..... 97
4.3.3 Mesures en fréquence ..... 99
a) Modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR) ..... 100
b) Modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP) ..... 102
c) Modèle IBLC (internal barrier layer capacitor) ..... 103
d) Mécanismes de conduction électronique ..... 107
e) Modèle des sauts d'électrons entre plus proches voisins (NNH) ..... 108
f) Modèle des sauts d'électrons à distance variable (VRH) ..... 109

**4.4 Conclusions du chapitre .....111**

## Chapitre 5 :
## Nouveaux systèmes à permittivité colossale

**5.1 Introduction ..... 121**

**5.2 $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$ ..... 121**

5.2.1 Etude bibliographique ..... 121

5.2.2 Présentation des résultats ..... 122

5.2.2.1 Caractérisation structurale ..... 123

5.2.2.2 Caractérisation microstructurale ..... 123

5.2.2.3 Caractérisation électrique ..... 124

5.2.2.4 Conclusion ..... 125

**5.3 $CaTiO_{3-\delta}$ ..... 125**

5.3.1 Etude bibliographique ..... 125

5.3.2 Présentation des résultats ..... 126

5.3.2.1 Caractérisation structurale ..... 126

5.3.2.2 Caractérisation microstructurale ..... 127

5.3.2.3 Caractérisation électrique ..... 128

5.3.2.4 Conclusion ..... 129

**5.4 Matériaux composites ..... 129**

5.4.1 $BaTiO_{3-\delta}$ + $Al_2O_3$ ..... 129

5.4.1.1 Etude bibliographique ..... 129

5.4.1.2 Présentation des résultats ..... 130

5.4.1.2.1 Caractérisations structurales et microstructurales des poudres ..... 131

5.4.1.2.2 Caractérisation structurale des céramiques massives ..... 132

5.4.1.2.3 Caractérisation microstructurale des céramiques massives ..... 132

5.4.1.2.4 Caractérisation électrique ..... 134

5.4.1.3 Conclusion ..... 135

5.4.2 $BaTiO_{3-\delta}$ + Ni ..... 135

5.4.2.1 Etude bibliographique ..... 135

5.4.2.2 Présentation des résultats ..... 138

5.4.2.2.1 Caractérisations structurales et microstructurales des poudres..... 138
5.4.2.2.2 Caractérisations structurales des céramiques massives ..... 139
5.4.2.2.3 Caractérisations microstructurales des céramiques massives ..... 141
5.4.2.2.4 Caractérisation électrique ..... 143
5.4.2.3 Conclusion ..... 143

**5.5 Superposition de couches.....143**
5.5.1 $BaTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$ + Ni / $BaTiO_{3-\delta}$ ..... 144
5.5.2 $BaTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$ + Ni + $SrTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$ ..... 144
5.5.3 Conclusion ..... 145

**5.6 Conclusions du chapitre .....146**

**Conclusions générales.....153**

**Annexes.....157**

# INTRODUCTION GENERALE

L'industrie de la microélectronique a pour vocation d'optimiser continuellement les propriétés électriques, optiques, magnétiques et mécaniques des composants. Dans le but d'accéder à de nouvelles applications tout en améliorant celles déjà existantes, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux et de contrôler leur composition, leur structure et leur microstructure. Pour accéder à des matériaux fonctionnels viables, les facteurs socio-économiques, comme la raréfaction de certaines matières premières ainsi que les coûts de production, devront aussi être pris en compte.

De tous les composants électroniques, les condensateurs sont sans doute les plus étudiés, car indispensables au fonctionnement de tout dispositif électronique. En effet, ces réservoirs d'énergie jouent un rôle primordial en se chargeant et se déchargeant dans le circuit aux moments désirés. A ce jour, les condensateurs céramiques à base d'oxydes de structure pérovskite ($ABO_3$) sont de loin les plus utilisés [1]. Ils présentent des valeurs de permittivité de quelques milliers à quelques dizaines de milliers et des pertes de l'ordre du pourcent. Cependant, ces composants occupent encore à l'heure actuelle un volume trop important (parfois 50 % de la surface disponible sur un circuit imprimé), il devient donc impératif de réduire leurs dimensions. Or, dans la course à la miniaturisation, la technologie couches minces arrive à ses limites physiques. De plus, les propriétés de ces condensateurs sont fortement dépendantes de la température, puisqu'un maximum de permittivité est observé à la température de Curie, ce qui rend difficile leur utilisation dans les systèmes soumis à de fortes variations de température. L'utilisation de condensateurs aux propriétés augmentées et stabilisées devient donc un enjeu crucial pour les industriels et les chercheurs.

Dans ce contexte, des condensateurs à permittivité dite colossale ont été développés [2]. Les propriétés diélectriques obtenues sont indépendantes de la température. Dès lors, de nombreuses équipes se sont attachées à comprendre l'origine de ces propriétés. Très rapidement, l'hypothèse d'une origine extrinsèque a pu être émise. Cette hypothèse a été confirmée par de nombreuses études et il est actuellement admis que ces propriétés sont principalement attribuées à la réalisation d'une architecture originale, constituée de grains semi-conducteurs séparés par des joints de grains isolants [3]. Parallèlement, ces propriétés ont été étendues à de nombreux matériaux [4] [5]. Ainsi, de nouvelles applications deviennent possibles. A titre d'exemple, nous pouvons citer les

convertisseurs dc / ac qui permettront l'actionnement de commandes et la récupération d'énergie.

Sur cette thématique, l'équipe OVM (Oxyde à Valence Mixte) du laboratoire CIRIMAT (Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux) a pu mettre en place, au cours de travaux antérieurs, une méthode d'élaboration de matériaux à permittivité colossale ($\varepsilon'_r \approx 10^5$) [6] [7]. Basée sur la coprécipitation de nanoparticules de titanate de baryum ($BaTiO_3$) et la densification par frittage SPS (Spark Plasma Sintering), les céramiques ainsi préparées présentent des propriétés multipliées par un facteur 10 à 100, comparées aux propriétés classiquement obtenues. En cause, l'atmosphère réductrice attribuée au frittage SPS, induisant la création de lacunes d'oxygène associées à des électrons au sein de la céramique. L'électroneutralité est conservée par un mécanisme de compensation de charges qui se traduit par la réduction d'une partie du $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$. Un rapide traitement thermique permet ensuite d'oxyder préférentiellement les joints de grains tout en préservant le cœur semi-conducteur du grain.

Cependant, ces condensateurs présentent des pertes diélectriques généralement trop élevées ($\tan \delta > 10$ %) pour une réelle application dans l'industrie. En effet, la présence de défauts chargés électriquement conduit à une forte augmentation des pertes diélectriques liées aux déplacements des porteurs de charge soumis à un champ électrique. Pour pallier à ce problème, différents leviers expérimentaux ont pu voir le jour. Pour diminuer les pertes, des substitutions, dopages et l'optimisation du traitement thermique post-frittage ont été effectués.

L'objectif premier de ce travail sera donc d'élaborer des nanocéramiques présentant un couple permittivité élevée / faibles pertes diélectriques grâce à la méthode de synthèse par coprécipitation et à la mise en forme par frittage SPS. Afin de diminuer les pertes diélectriques [8] tout en conservant des permittivités colossales, la substitution totale ou partielle du Ba par du Sr sera étudiée [9]. Un deuxième objectif sera de contrôler la valeur de permittivité à travers la quantité de lacunes d'oxygène et autres charges d'espaces présentes au sein des grains semi-conducteurs [10]. Pour ce faire, deux sources de titanes aux degrés d'oxydation différents ($Ti^{3+}$ : $TiCl_3$ et $Ti^{4+}$ : $TiOCl_2$) ont été utilisées indépendamment l'une de l'autre pour la synthèse des nanoparticules de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Ce manuscrit de thèse est composé de 5 parties.

Le premier chapitre présente les généralités fondamentales sur le sujet et fait un état de l'art sur les propriétés structurales, microstructurales et électriques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

La seconde partie est consacrée à la description des techniques de synthèse, de mise en forme et de caractérisations utilisées tout au long de ce travail.

Dans un troisième chapitre, les propriétés chimiques, structurales et microstructurales des poudres et des céramiques issues des deux précurseurs en Ti sont présentées.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude des propriétés électriques des nanocéramiques. Des mesures de la capacité et des pertes diélectriques ont été réalisées en fonction de la fréquence et de la température. La modélisation du comportement des condensateurs a permis de mettre en évidence les différentes contributions des grains et des joints de grains à la valeur de la permittivité.

Enfin, le cinquième chapitre porte sur l'étude de « nouveaux » systèmes à base de titanates. Différentes stratégies sont abordées comme : la modification de la composition (dopage ou substitution d'un élément), l'élaboration de composites (dispersion de particules d'alumine ou de nickel dans une matrice $BaTiO_3$), ou encore la réalisation d'architectures originales (superposition de couches). L'objectif de ce chapitre est d'envisager de nouvelles pistes pour l'élaboration de matériaux à permittivités colossales contrôlées.

Références :

[1] : H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, “Base-metal electrode-multilayer ceramic capacitors : Past, present and future perspectives”, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 1-15, (2003).

[2] : M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, “High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases”, J. Sol. Stat. Chem. 151, 323-325, (2000).

[3] : R. Mauczok, R. Wernicke, “Ceramic boundary-layer capacitors”, Philips Tech. Rev. 41, 11, 338-346, (1983).

[4] : J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, “Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO”, Phys. Rev. Let. 89, 21, 217601, (2002).

[5] : S. Krohns, P. Lukenheimer, S. Meissner, A. Reller, B. Gleich, A. Rathgeber, T. Gaugler, H. U. Buhl, D. C. Sinclair, A. Loidl, “The route to resource-efficient novel materials”, Nature Mat. 10, 899-901, (2011).

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

[7] : S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, “Colossal permittivity in ultrafine grain size $BaTiO_{3-x}$ and $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x}$ materials”, Adv. Mat. 20, 551-555, (2008).

[8] : L. Wu, Y. C. Chen, L. J. Chen, Y. P. Chou, Y. T. Tsai, “Preparation and microwave characterization of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5612-5615, (1999).

[9] : S. Dupuis, S. Sulekar, J. Hyun Kim, H. Han, P. Dufour, C. Tenailleau, J. C. Nino, S. Guillemet-Fritsch, “Colossal permittivity and low loss in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ reduced nanoceramics”, J. Eur. Ceram. Soc., doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.017, (2015).

[10] : S. Dupuis, S. Sulekar, J. H. Kim, H. Han, P. Dufour, C. Tenailleau, J. C. Nino, E. Cordoncillo, H. Beltran Mir, S. Guillemet-Fritsch, “Internal barrier layer capacitor, nearest neighbor hopping and variable range hopping conduction in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ nanoceramics”, J. Appl. Phys., submitted, (2015).

# Chapitre 1 :

# INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 Introduction

La science des matériaux s'attache à mieux comprendre et maîtriser les propriétés de la matière, dans le but de développer de nouvelles applications. Dans ce domaine, les matériaux destinés au secteur de l'électronique sont au cœur des nombreuses avancées technologiques du XX$^{ème}$ siècle (téléphone, radio, télévision…). Parmi les composants électroniques utilisés, les condensateurs jouent un rôle prépondérant en tant que réservoir d'énergie. Ils occupent une fonction centrale en stockant l'électricité lors de leur charge et en la restituant au moment voulu lors de leur décharge. Le développement plus récent de systèmes électroniques nomades (téléphones portables, ordinateurs…) a été rendu possible grâce à la découverte de matériaux moins chers, plus petits et plus performants. A l'heure actuelle, l'emploi de systèmes électroniques embarqués, toujours plus performants, connaît un formidable essor, notamment à travers l'utilisation quotidienne de GPS, Smartphones, ordinateurs portables. Les dernières avancées technologiques concernent principalement le domaine des transports automobiles avec l'intégration grandissante de capteurs et de dispositifs électroniques venant assister et sécuriser les personnes (airbag, ABS, correcteurs de trajectoire, détecteurs d'obstacles…). Les perspectives d'intégration dans les secteurs aérien et ferroviaire sont axées sur la récupération d'énergie lors du freinage et le remplacement de commandes hydrauliques et pneumatiques, par des commandes électriques. Cependant, le développement de ces nouvelles fonctionnalités se heurte à un verrou technologique, et non des moindres : la maîtrise des fortes densités énergétiques.

Pour réaliser cet objectif, les condensateurs à permittivité colossale se présentent comme de sérieux candidats puisqu'ils ont, par définition, l'aptitude à emmagasiner des quantités importantes de charges électriques. Ils permettent d'accroître d'un facteur 10 à 100 l'énergie stockée par rapport à un condensateur classique. De plus, leurs propriétés diélectriques sont stables sur une large gamme de température, ce qui devrait permettre de les incorporer dans un grand nombre d'équipements nécessitant de fortes densités énergétiques et pouvant être soumis à d'importantes variations de température (aviation, spatial…).

Ce chapitre a pour objectif de rappeler la définition d'un condensateur, puis d'identifier les systèmes présentant des permittivités colossales, pour finalement se focaliser sur celui qui a fait l'objet de cette étude : la solution solide de titanate de baryum et strontium ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, $0 \leq x \leq 1$). Un état de l'art, concernant l'influence des techniques de synthèses

et de mises en forme, sur les caractéristiques structurales et microstructurales des composés de cette solution solide, sera présenté. Finalement, nous discuterons de ses propriétés électriques en prenant soin de mentionner les paramètres physiques conditionnant une réponse diélectrique colossale.

## 1.2 Les condensateurs céramique

### 1.2.1 Généralités

Un condensateur est un composant électronique indispensable au fonctionnement de tous les dispositifs utilisant l'électricité (téléphones portables, ordinateurs, tablettes…). Il est généralement constitué de deux armatures métalliques, les électrodes, séparées par un isolant, le diélectrique (Figure 1-1).

Il permet de stabiliser les installations électriques, de filtrer, moduler, séparer ou encore transformer les signaux électriques. Il a pour fonction principale de stocker l'énergie.

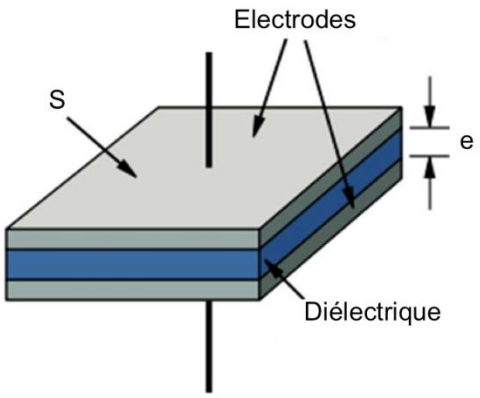



**Figure 1-1 : Schéma représentatif d'un condensateur céramique.**

Un condensateur est définit par son aptitude à emmagasiner les charges électriques, c'est sa capacité (C), ainsi que par ses pertes diélectriques (tan δ), représentant l'énergie perdue par dissipation dans le réseau.

Pour un condensateur plan, la permittivité relative est reliée à la capacité par la relation :

$$\varepsilon_r' = C \times e \,/\, \varepsilon_0 \times S \qquad \text{(Eq. 1-1)}$$

avec $\varepsilon_0$ la permittivité du vide ($\varepsilon_0$ = 8,854188 . $10^{-12}$ F.$m^{-1}$), $\varepsilon'_r$ la permittivité relative du diélectrique, S la surface des électrodes ($m^2$) en regard et e l'épaisseur du diélectrique (m). On peut donc augmenter l'énergie stockée par le condensateur en jouant sur sa géométrie (faible épaisseur et surface élevée), sur son architecture (multicouches), ou sur la nature du matériau diélectrique.

Dans le but de miniaturiser ce condensateur, nous concentrerons nos efforts sur l'étude du diélectrique et l'obtention de couples à permittivité relative élevée et faibles pertes diélectriques.

Généralement, la capacité est exprimée en fonction d'une grandeur propre au diélectrique, sa permittivité ε*. C'est une grandeur dynamique complexe, qui possède donc une partie réelle (ε'), appelée constante diélectrique (ou permittivité) et une partie imaginaire (ε''), liée aux pertes diélectriques.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \qquad \text{(Eq. 1-2)}$$

$$\tan\delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega) \qquad \text{(Eq. 1-3)}$$

D'un point de vue industriel, on distingue trois classes de condensateurs céramique en fonction de la valeur de leurs permittivités [1] :

- Les condensateurs de type I pour lesquels la permittivité est faible et comprise entre 1 et 100. Ce sont en général des oxydes simples.

- Les condensateurs de type II, dont la permittivité est de l'ordre de 1 000 à 10 000. Les oxydes ferroélectriques ou relaxeurs, généralement de structure pérovskite, constituent ce type de condensateurs. En fonction de la température et de la fréquence, une variation de la permittivité de 10 % est acceptable pour ce type de condensateur.

- Les condensateurs de type III présentent des permittivités dites « colossales » de par leur valeur de $\varepsilon'_r$ pouvant dépasser les 100 000. C'est cette classe de matériaux qui nous intéresse et sur laquelle nous nous concentrerons pour l'essentiel de ce travail.

### 1.2.2 Découverte des matériaux à permittivités colossales

Historiquement, c'est dans les années 2000 que Subramanian, Ramirez *et. al.* publient les premiers articles traitant de permittivité géante [2] [3] dans des oxydes de type $ACu_3Ti_4O_{12}$ synthétisés par voie solide et frittés conventionnellement. Ces auteurs reportent des permittivités supérieures à $10^4$ à 1kHz et indépendantes de la température (100 – 400 K) (Figure 1-2). Cette constante diélectrique stable et élevée n'est pas attribuable à une polarisation de type ionique, mais serait liée à la microstructure hétérogène du diélectrique, induisant la relaxation de dipôles. Cette relaxation a été mise en évidence par une chute de la partie réelle et un pic de la partie imaginaire de la permittivité à une fréquence de l'ordre de $10^6$ Hz. Les auteurs ont montré que la fréquence de relaxation augmentait avec la température, ce qui traduit un processus thermiquement activé. Ces fréquences (ou temps) de relaxation, suivent une loi d'Arrhenius typique des relaxations de type Debye avec des énergies d'activation de l'ordre de 0,1 eV.

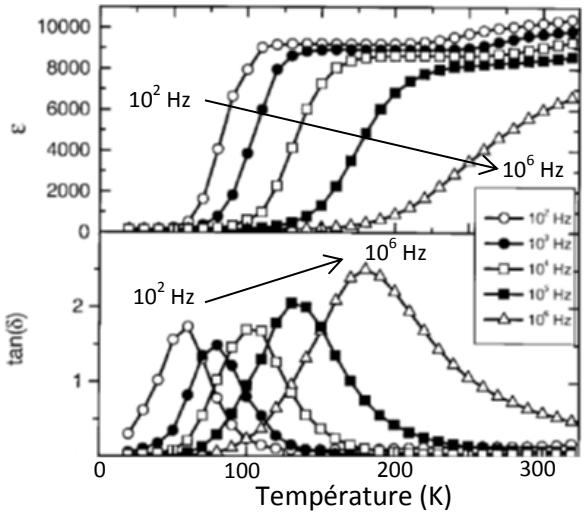



Figure 1-2 : Dépendance en fréquence et en température de la permittivité colossale et des pertes pour le $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [3].

Un modèle, appelé modèle IBLC pour Internal Barrier Layer Capacitance, permet de schématiser ce type de matériaux. Développé par Mauczok *et. al.* [4], il permet de décrire une céramique composée de grains semi-conducteurs entourés de joints de grains isolants, comme illustré par la Figure 1-3. L'accumulation des charges d'espace (lacunes, électrons, trous, impuretés) aux interfaces grains / joints de grains conduit en effet à ce type d'architecture. Les porteurs de charges, confinés dans les grains, vont migrer au niveau des joints de grains pour former une barrière de potentiel, bloquant ainsi leur diffusion dans les

grains adjacents. Ce phénomène conduit à une augmentation significative de la permittivité à basse fréquence.

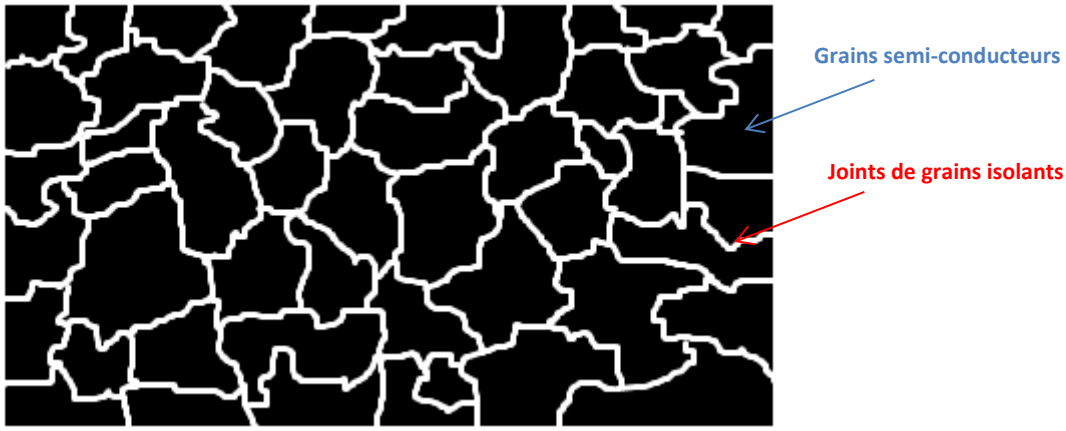



Figure 1-3 : Représentation schématique d'une céramique composée de grains semi-conducteurs et de joints de grains isolants, d'après le modèle IBLC.

Ces matériaux aux propriétés décuplées ont alors suscité un vif intérêt de la part de bon nombre d'équipes [5] [6] [7] [8], et c'est ainsi que 15 ans plus tard, on dénombre pas moins de 150 publications par an sur le matériau $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [9].

Parallèlement à ces recherches, d'autres matériaux à permittivité colossale ont rapidement été développés et les mécanismes à l'origine de ce comportement ont alors pu être investigués, étudiés puis décrits en détail.

En 2001, Pecharroman *et. al.* [10] ont observé des valeurs de permittivité anormalement élevées sur des composites $BaTiO_3$ + Ni frittés sous atmosphère réductrice (Ar). Ils ont démontré que l'ajout de particules métalliques de nickel, à des concentrations proches du seuil de percolation, avait pour conséquence d'augmenter la valeur de la permittivité de $4.10^3$ à plus de $7.10^4$. Les pertes diélectriques sont comprises entre 1 et 5 % selon la charge en Ni.

En 2002, Wu *et. al.* [11] ont mis en évidence des permittivités géantes ($\varepsilon'_r \approx 10^5$) sur des oxydes NiO dopés au Li et Ti. Ils expliquent ces propriétés exceptionnelles par la

création de charges associées à l'oxydation d'une partie des $Ni^{2+}$ en $Ni^{3+}$ lors de la substitution du Ni par le Li. Le système constitué de cations $Ni^{3+}$ au sein d'une matrice de $Ni^{2+}$ contribue à la forte augmentation de la permittivité, et le déplacement des charges électriques est décrit par le modèle des sauts de polarons. Les pertes diélectriques sont cependant trop élevées (tan δ > 0,1) pour envisager l'utilisation de ce matériaux dans l'industrie.

Raevski *et. al.* [12] ont quant à eux, étudié des oxydes de structure pérovskite, de formule $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ (A = Ba, Sr, Ca et B = Nb, Ta, Sb), et ont reporté pour $BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ une valeur de permittivité de $2.10^4$ stable de 175 à 450 K. Ils associent les phénomènes observés à une polarisation de type Maxwell-Wagner causée par l'interface des grains semi-conducteurs et des joints de grains isolants.

Pour des composés de type spinelle $AFe_2O_4$ (avec A = Lu, Re), Ikeda *et. al.* [13] ont mis en évidence des comportements diélectriques similaires. La valeur de permittivité élevée ($\varepsilon_r'$ = $5.10^3$), indépendante de la température entre 200 et 300 K, a été attribuée à un échange d'électrons entre les ions $Fe^{2+}$ et $Fe^{3+}$ faisant ainsi apparaître des dipôles à très forte polarisabilité.

Krohns *et. al.* [14] [15] attirent l'attention sur une autre composition de spinelle aux propriétés inégalées jusqu'à ce jour. En effet, ils ont élaboré des monocristaux de $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ présentant des permittivités colossales ($10^4$) et constantes jusqu'à des fréquences de l'ordre du gigahertz. Malheureusement, les pertes diélectriques sont très élevées (tan δ > 0,1).

Plus récemment, des équipes australiennes ont élaboré par voie solide suivi d'un frittage conventionnel, des condensateurs à permittivité colossale ($\varepsilon_r'$ ≈ $10^4$, tan δ ≈ 0,05), à base de $TiO_2$ dopé au niobium et de $TiO_2$ codopés niobium-indium [16]. Ils associent ces valeurs de permittivité élevée et de faibles pertes au contrôle de l'arrangement des défauts sous forme de cluster. Le dopage au $Nb^{5+}$ permet en effet d'accéder à des permittivités géantes en initiant la réduction du $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$ par compensation de charges. Cependant, les

pertes diélectriques sont supérieures à 10 %. L'ajout d'$In^{3+}$ permet alors de diminuer de moitié les pertes en conservant les fortes valeurs de permittivité.

Depuis plusieurs années, Guillemet-Fritsch *et. al.* [17] élaborent par chimie douce et frittage flash (SPS), des nanocéramiques de $BaTiO_3$ (BT) présentant des permittivités supérieures à $10^5$ associées à des pertes de l'ordre de 5 %. Ces propriétés ont pu être expliquées par la création de nombreuses lacunes d'oxygène et de charges, issues du frittage en milieu réducteur, associées à la réduction d'une partie des cations $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$, selon les équations 1-4 et 1-5 :

$$O_O^X \rightarrow V_{\ddot{O}} + 2\,e' + 1/2\,O_2 \qquad \text{(Eq. 1-4)}$$

$$Ti^{4+} + e' \rightarrow Ti^{3+} \qquad \text{(Eq. 1-5)}$$

En s'appuyant sur l'expérience développée au laboratoire concernant l'élaboration de condensateurs à permittivité colossale, nous avons décidé d'étendre les propriétés à de nouvelles compositions. Dans le but de diminuer les pertes diélectriques de $BaTiO_3$, la substitution du baryum par du strontium [18] a été envisagée. Toute la solution solide de titanate de baryum et strontium $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) a été étudiée.

## 1.3 La solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

### 1.3.1 Choix du système et description de la structure

De manière générale, les titanates de baryum et strontium sont les matériaux diélectriques les plus utilisés dans l'industrie des condensateurs, car ils possèdent une forte valeur de permittivité, associée à de faibles pertes diélectriques et une rigidité diélectrique élevée [19]. De plus, la structure cristallographique, issue du minéral pérovskite $CaTiO_3$, est relativement simple et d'une grande flexibilité chimique, c'est-à-dire qu'un grand nombre de compositions peuvent être obtenues. Cette solution solide est également très appréciée des

industriels, puisqu'elle permet d'aboutir à un nombre important d'applications (photovoltaïque, condensateurs, capteurs de gaz, détecteurs infra-rouge…).

Dans un matériau $ABO_3$, cristallisant dans la structure pérovskite, on peut représenter l'arrangement atomique à haute température comme un réseau cubique tridimensionnel et périodique, où les sommets des cubes sont occupés par les cations $A^{m+}$ ($1 \leq m \leq 3$), les centres des faces par les anions $O^{2-}$, formant ainsi des octaèdres au centre desquels sont situés les plus petits cations du composé $B^{n+}$ ($3 \leq n \leq 6$). Dans le cas de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, les sites *A* seront occupés par les cations $Ba^{2+}$ et / ou $Sr^{2+}$ tandis que les sites *B* seront occupés par les cations $Ti^{4+}$ (Figure 1-4 a)). Le groupe d'espace à haute température est $Pm\bar{3}m$, ce qui sous-entend un centre de symétrie d'inversion interdisant tout vecteur de polarisation spontané (état paraélectrique).

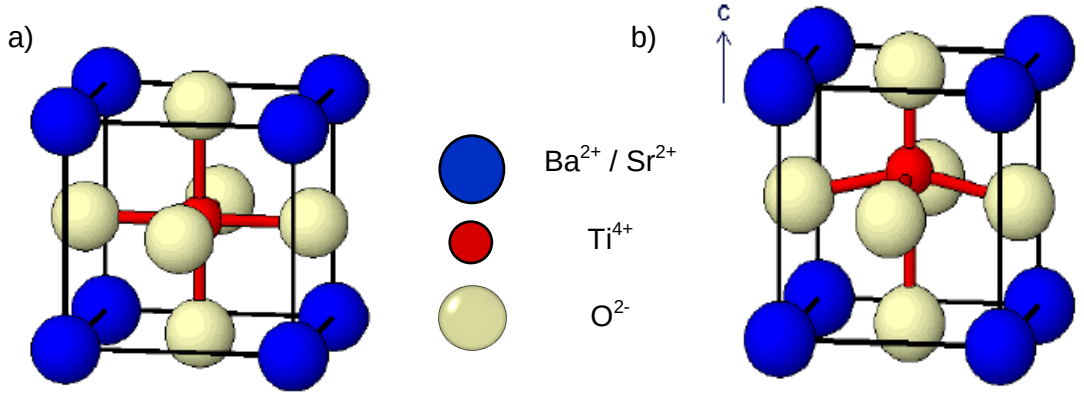



**Figure 1-4 : Maille représentative de la structure cristalline de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ pour : a) la phase cubique (paraélectrique) et b) la phase quadratique (ferroélectrique).**

La structure cristallographique est dépendante de la température. Aussi, la séquence de transitions de phases généralement observée lors d'un refroidissement est la suivante :

cubique → quadratique → orthorhombique → rhomboédrique.

La température de transition de phase cubique quadratique, aussi appelée température de Curie ($T_C$), diminue lorsque l'on passe de $BaTiO_3$ à $SrTiO_3$.

Enfin, la microstructure a également une influence sur les propriétés structurales et in fine sur les propriétés diélectriques des céramiques. La technique de synthèse de la poudre ainsi que toutes les étapes d'élaboration utilisées jusqu'à l'obtention du condensateur auront donc un fort impact sur ses propriétés. Il est donc nécessaire de présenter les différentes techniques de synthèses ainsi que les paramètres expérimentaux permettant de contrôler au mieux la structure et la microstructure des oxydes en vue d'accéder à des matériaux à permittivité colossale et présentant de faibles pertes.

### 1.3.2 Méthodes de synthèses des poudres d'oxydes de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

De nombreuses techniques de synthèse permettent d'obtenir ces poudres d'oxydes. Les réactions solide-solide sont sans doute les plus utilisées, car relativement simples à mettre en place et bien maîtrisées. Généralement, des carbonates de baryum et de strontium sont broyés en présence d'oxyde de titane. L'oxyde, de formule $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ est obtenu selon la réaction (R. 1-1), après un traitement thermique de calcination, dont la température et la durée peuvent respectivement varier de 700°C à 1200°C et de 2 à 6h, selon la granulométrie des précurseurs utilisés [20] [21].

$$x\,BaCO_3 + (1-x)\,SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + CO_2 \qquad \text{(R. 1-1)}$$

Le principal inconvénient de ces synthèses est le faible contrôle de la microstructure. En effet, les réactions entre précurseurs à l'état solide nécessitent généralement des températures de calcination élevées favorisant la croissance granulaire. Ainsi des tailles de grains de plusieurs microns voire plusieurs dizaines de microns sont couramment rapportées [22].

Un des leviers expérimentaux pour limiter cette croissance des grains est de synthétiser l'oxyde à plus basse température et pendant un temps plus court. La mécano-synthèse, en activant la réaction par un broyage hautement énergétique, se présente comme un candidat potentiel dans la réalisation de cet objectif.

Hungria *et. al.* [23] ont réussi à synthétiser, à température ambiante, plusieurs compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ selon la réaction (R. 1-2). Ils ont utilisé des billes en acier lors du broyage et ont suivi par diffraction des rayons X (DRX) l'avancement de celle-ci. Après 72h de broyage, la structure pérovskite apparaît.

$$(1-x)\ BaO_2 + x\ SrO + TiO_2 \ \rightarrow\ Ba_{1-x}Sr_xTiO_3 + ((1-x)/2)\ O_2 \qquad \text{(R. 1-2)}$$

Un autre moyen de contrôler la microstructure est de réaliser ces réactions en solution. Plusieurs méthodes de synthèse, tel que la voie sol-gel, hydrothermale, voire polymère, existent. Elles sont parfaitement adaptées à la synthèse de nanoparticules à morphologie contrôlée, puisqu'elles permettent de travailler dans des conditions de température et de pression contrôlées, à différentes concentrations et différents pH, mais également avec différents agents précipitants ou surfactants. Nous ne développerons pas toutes ces techniques dans ce manuscrit, car nous étudierons une autre voie de synthèse dite de chimie douce : la synthèse par coprécipitation d'oxalate. Cette technique permet, dans des conditions adéquates, d'obtenir des poudres de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et de morphologie contrôlée.

Historiquement, les premiers résultats publiés sur la synthèse d'un titanyl oxalate de baryum par coprécipitation datent de 1893 avec l'article de Pechard *et. al.* [24]. Les auteurs sont parvenus à synthétiser l'oxalate mixte de baryum et titane, par précipitation simultanée d'une solution de chlorure de baryum et d'oxychlorure de titane au sein d'une matrice oxalique (R. 1-3) :

$$Ba^{2+} + [TiO(OH_2)_4]^{2+} \ +\ 2(CO_2H)_2 \ \rightarrow\ BaTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O + 4H^+ \qquad \text{(R. 1-3)}$$

Transposée à la solution-solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, cette synthèse a permis d'obtenir des particules de taille submicronique [25], en partant d'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2,2H_2O$, de nitrate de strontium $Sr(NO_3)_2$ et de tétrabutoxyde de titane $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$.

Les auteurs ont également étudié les propriétés structurales, microstructurales et chimiques de l'oxyde $Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3$ obtenus après coprécipitation en milieu oxalique et calcination à 750°C pendant 4h [26]. La transformation de l'oxalate en oxyde a lieu suivant les réactions suivantes :

$$Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO(C_2O_4)_2, 4H_2O \overset{155°C}{\rightarrow} Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O \qquad \text{(R. 1-4)}$$

$$2Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO(C_2O_4)_2 \overset{630°C}{\rightarrow} (Ba_{0,75}Sr_{0,25})_2Ti_2O_5(CO_3) + 3CO_2 + 4CO \qquad \text{(R. 1-5)}$$

$$(Ba_{0,75}Sr_{0,25})_2Ti_2O_5(CO_3) \overset{750°C}{\rightarrow} 2Ba_{0,75}Sr_{0,25}TiO_3 + CO_2 \qquad \text{(R. 1-6)}$$

L'influence de la température de calcination sur la taille des grains d'oxydes a été étudiée par Shut *et. al.* [27]. Ces auteurs ont observé une augmentation de la taille des grains de 68 nm à 2 µm provoquée par l'augmentation de la température de calcination de 800 à 1150 °C. Ils ont également mis en évidence une modification de la structure cristalline associée à cette croissance granulaire, avec passage de la phase pseudo-cubique (800 °C) à une structure quadratique (1150 °C).

La décomposition thermique d'oxalates mixtes, conduisant aux oxydes $BaTiO_3$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$, $SrTiO_3$, $Ba_{0,9}Pb_{0,1}TiO_3$ et $BaTi_{0,9}Zr_{0,1}O_3$, a été étudiée par Gallagher et Schrey [28]. L'article met en évidence qu'une diminution de la température de calcination de 1200 °C à 650 °C se traduit par une diminution de la taille des grains de 720 à 90 nm et une stabilisation de la structure cubique au détriment de la structure quadratique.

Caruntu *et. al.* [29] ont utilisé des nitrates de baryum et de strontium ainsi qu'un tétrabutoxyde de titane comme sources de cations métalliques pour préparer plusieurs compositions de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$). Après hydrolyse de $TiO^{2+}$ en $Ti(OH)_4$, la coprécipitation est réalisée en présence d'acide oxalique. Les poudres d'oxydes récupérées après calcination à 600°C sont de structure cubique et composées de grains de 100 nm, agrégés sous forme de particules sphériques de 1 à 2 µm de diamètre.

Ianculescu *et. al.* ont étudié l'influence du solvant sur la microstructure de poudres calcinées à 850 °C [30]. Ils en concluent que les milieux polaires, ici l'eau, favorisent la croissance granulaire grâce à un mécanisme de mûrissement d'Ostwald. L'utilisation d'un milieu moins polaire, comme l'éthanol, a permis de stabiliser la nanostructure et d'accéder à des poudres d'oxydes de 100 nm de diamètre (contre 10 µm avec l'eau).

La méthode de synthèse par coprécipitation, maîtrisée par l'équipe depuis de nombreuses années [17] [31] a été mise en œuvre pour l'obtention de nanoparticules de $BaTiO_3$ de 100 nm et de structure cubique. Les paramètres optimisés lors de cette synthèse ont donc été repris pour préparer la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

### 1.3.3 Mise en forme des céramiques

La réalisation du condensateur passe par une étape de frittage. Différentes techniques permettent d'obtenir des céramiques denses. Selon la technique utilisée, il sera également possible de limiter ou au contraire de favoriser la croissance granulaire.

Le frittage conventionnel est la technique la plus couramment utilisée. Elle consiste à compacter la poudre sous forme de pastille avant de la placer dans un four pour lui faire subir un traitement thermique à haute température [32]. Les durées et températures de frittage étant généralement élevées, cette méthode conduit le plus souvent à une forte croissance des grains.

D'autres techniques de frittage, dites non conventionnelles, existent et permettent de limiter cette croissance granulaire :

- le frittage sous pression [32], qui permet de diminuer la température de frittage par application d'une pression fournissant de l'énergie autre que calorique. Cette diminution de la température de frittage va ainsi permettre de limiter la croissance des grains et favoriser l'élaboration de céramiques nanostructurées.

- le frittage micro-ondes [33] [34], pour lequel la source de chaleur est générée au sein de l'échantillon, par une oscillation des dipôles dans les fréquences micro-ondes. Cette source de chaleur au sein même du composé à fritter, va permettre d'accéder à

des vitesses de montée et de descente en température très rapides, limitant ainsi fortement la croissance des grains.

Nous ne détaillerons pas plus ces méthodes de frittage, mais nous développerons une technique combinant les avantages des techniques précédentes : le frittage flash. Cette technique est aujourd'hui la plus utilisée pour limiter la croissance des grains tout en accédant à des céramiques denses.

Parmi les méthodes de frittage flash, le Spark Plasma Sintering (SPS) est la plus connue. Le SPS est une technique récente et non conventionnelle, permettant de densifier efficacement et rapidement toutes sortes de poudres (oxydes, métaux, polymères et leurs composites). Le frittage peut se faire sous pression uniaxiale (pouvant aller jusqu'à 200 MPa), puisque la poudre est introduite à l'intérieur d'une enceinte (matrice en graphite, acier ou carbures ultra-durs) de diamètre choisi (8, 10, 15, 20, 36 ou 50 mm) supportant les fortes pressions. Cela permet de réduire la température de frittage et donc la croissance granulaire.

Outre cet avantage, le frittage SPS est efficace du fait de l'application d'un courant (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, et passant à travers l'enceinte de pressage conductrice et également, dans le cas de matériaux conducteurs, à travers l'échantillon. L'enceinte agit donc en tant que source de chaleur, permettant d'accéder à des températures élevées (2000 °C) avec des vitesses de montée et de descente en température très rapides (plus de 600 °C/min). La durée du cycle en est fortement réduite, ce qui va limiter encore la croissance des grains. Il est également possible de travailler sous vide secondaire ou sous atmosphère neutre (argon, azote). Le dispositif décrit ci-dessus est présenté sur la Figure 1-5.

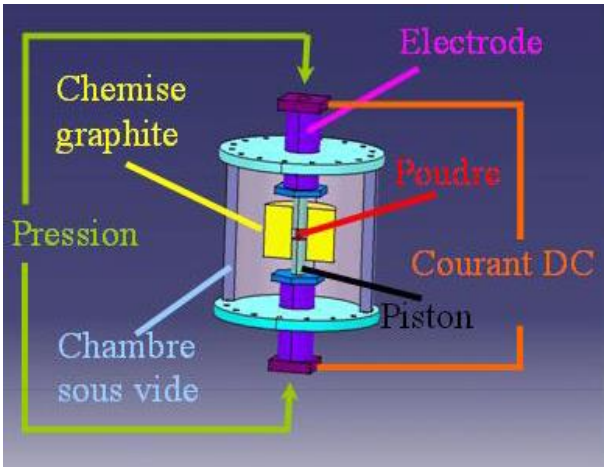



Figure 1-5 : Représentation schématique du dispositif SPS.

Pour conclure, le SPS permet de limiter fortement la croissance granulaire et d'obtenir des taux de densification élevés, grâce à une température réduite et une durée de frittage plus courte.

Par contre, les mécanismes physiques mis en jeu lors du frittage flash restent encore sujets à controverses. Plusieurs hypothèses ont pu être émises pour expliquer la cinétique de densification élevée :

- la formation d'un plasma entre les grains [35],
- un phénomène d'électromigration favorisé par le champ électrique [36]
- la sous-estimation de la température mesurée par pyrométrie [37] [38].

Malgré tout, ce procédé permet d'accéder à des matériaux nanostructurés pouvant présenter des propriétés originales (céramiques transparentes, matériaux à permittivité colossale) [39] [40].

Les paramètres pour optimiser la densification sont : la température et la durée du palier, les rampes de montée et de descente en température, la valeur de la (ou des) pression(s) uni-axiale(s) appliquée(s), mais également la séquence de pulse électrique utilisée.

Takeuchi et. al. [41] ont pu montrer l'influence de la technique SPS sur la cinétique de densification. Selon leur étude, une même poudre de $BaTiO_3$ de 100 nm, frittée conventionnellement à 1400 °C pendant 2h présentera un taux de densification de 90 % alors que l'utilisation du SPS permettra d'accéder à des valeurs proches de 100 % pour une température de 1100 °C, une durée de palier de 5 minutes et une pression uniaxiale de 39 MPa. De plus, la taille des grains des céramiques frittées par SPS n'atteint pas les 300 nm tandis que celle de céramiques frittées conventionnellement est supérieure au micron. La durée et la température de frittage, réduites par l'utilisation du SPS, ont permis aux auteurs d'élaborer des céramiques denses et nanostructurées.

L'influence de la granulométrie de la poudre initiale a également été étudiée. Ces auteurs ont conclu que plus la taille des grains de la poudre est élevée, plus la température de densification le sera, et plus la croissance granulaire sera favorisée.

Liu, Nygren *et. al.* [42] ont étudié l'influence de la température de frittage SPS sur la microstructure de poudres de $BaTiO_3$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ et $SrTiO_3$ de taille de grains comprise entre 60 et 80 nm. Ils ont montré l'existence d'une fenêtre en température (850 - 925 °C) pour laquelle la densification a lieu sans croissance granulaire. Ils ont préparé, grâce à cette technique de frittage, des nanocéramiques (100 – 300 nm) densifiées à plus de 97% de la densité théorique des composés.

En 2003, Li et. al. [43] ont montré l'influence des paramètres de frittage, comme la température de frittage et le temps de palier, ainsi que la vitesse de montée en température, sur la microstructure de céramiques de titanate de baryum. Ils concluent que pour limiter la croissance granulaire, il est préférable d'utiliser une vitesse de montée en température rapide, un temps de palier court et une température de frittage basse.

L'influence des paramètres de frittage sur la structure et la microstructure de céramiques de $BaTiO_3$ a été étudiée dans la thèse de C. Voisin [44]. Celui-ci rapporte qu'une augmentation de la température de frittage de 1150 à 1213 °C, ou la diminution de la vitesse de montée en température de 24 à 10 °C / min, conduisent à une augmentation de la taille des grains de 300 à 500 nm, sans modification de la structure. Au-delà de 1220 °C, les céramiques denses présentent une structure hexagonale associée à une croissance granulaire de plusieurs micromètres. Enfin, l'allongement du temps de palier de 3 à 52 minutes se traduit par un grossissement des grains de 300 à 700 nm.

Guillemet-Fritsch et Valdez-Nava *et. al.* [17] [45] ont élaboré des nanocéramiques de $BaTiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,95}La_{0,05}TiO_{3-\delta}$ par frittage SPS. Le cycle de frittage optimisé (1050 °C, 50 MPa, 3 min) conduit à des céramiques denses (96 %) et dont les tailles moyennes de grains sont respectivement de 100 et 300 nm pour $BaTiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,95}La_{0,05}TiO_{3-\delta}$.

Nous conserverons ces paramètres de frittage optimisés pour la mise en forme des céramiques de la solution-solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$).

## 1.4 Propriétés électriques de céramiques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ et mécanismes de polarisation

### 1.4.1 Propriétés électriques des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ obtenues par frittage conventionnel

Les propriétés des céramiques de titanate de baryum et strontium obtenues par frittage conventionnel sont décrites ci-après. Les transitions de phases associées à des variations de propriétés électriques sont rappelées dans la Figure 1-6 [46] [47].

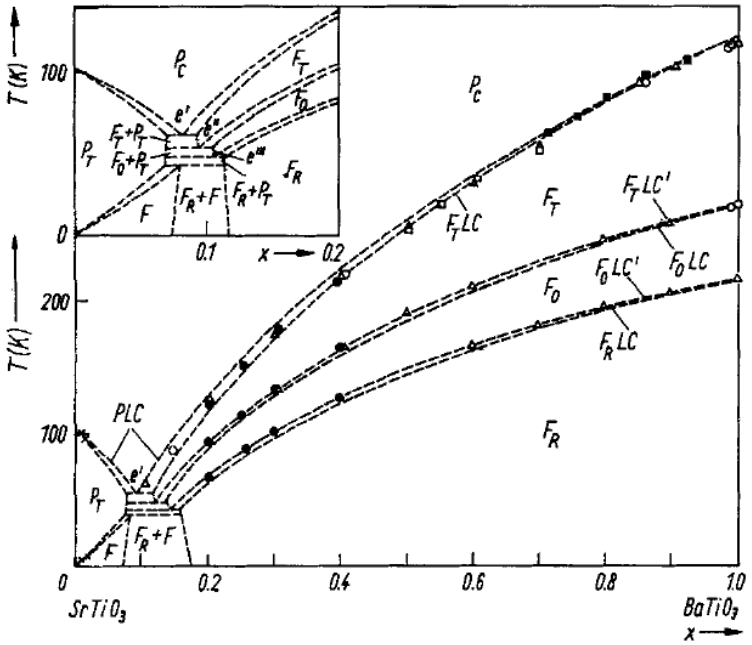



Figure 1-6 : Séquences de transition de phases de la solution solide $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ [47].

A haute température la structure est cubique et paraélectrique ($P_C$) quelle que soit la composition. Lors du refroidissement, les transitions de phase cubique-quadratique ($F_T$), quadratique-orthorhombique ($F_O$) et orthorhombique-rhomboédrique ($F_R$) sont observées. Les températures de transition de phase dépendent de la composition, elles diminuent lorsque la concentration en Sr augmente [48]. Ces températures de transition sont facilement mises en évidence lors de mesures diélectriques par un maximum des parties réelle et imaginaire de la permittivité. Les valeurs de permittivité relative généralement reportées pour ces céramiques sont de l'ordre de $10^3$ à $10^4$ et les pertes diélectriques de l'ordre du %. Les

variations de permittivité associées aux transitions de phases sont reportées sur la Figure 1-7 pour différentes teneurs en strontium [49].

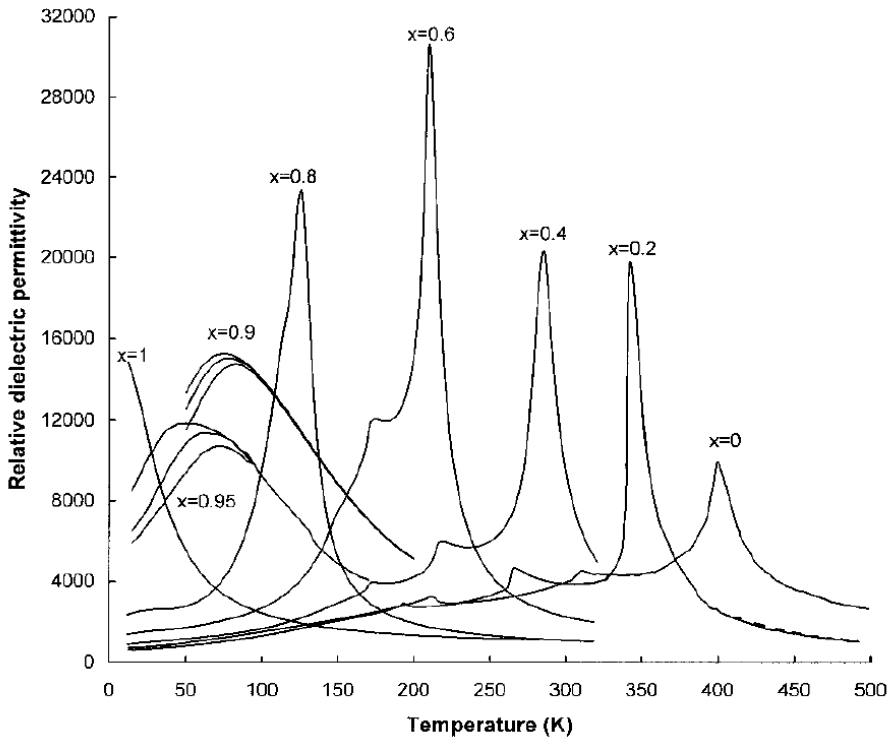



Figure 1-7 : Séquence de transition de phases pour la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ en fonction de la température [49].

Arlt *et. al.* [50] ont montré, pour $BaTiO_3$, que la microstructure de la céramique a une forte influence sur la valeur de la permittivité. Ils ont mis en évidence une permittivité optimale pour des céramiques constituées de grains d'un micromètre. Parallèlement, ils ont réussi à stabiliser la structure cubique de la pérovskite en élaborant des céramiques à grains nanométriques (280 nm). Cela se traduit par l'absence du maximum de permittivité à la température de Curie. Les propriétés des céramiques ainsi préparées sont alors indépendantes de la température (225 ≤ T ≤ 450 K).

Récemment, une étude portant sur le composé $SrTiO_3$ a révélé un comportement hautement capacitif [51]. L'oxyde a été synthétisé par réaction à l'état solide puis calciné à 1150°C pendant 2h sous air et fritté dans un four à atmosphère contrôlée ($N_2$ pur) pendant 2h à 1440°C. Les céramiques denses à 97 %, composées de grains de 2 à 3 µm, présentent une permittivité extrêmement élevée et stable (40 000 ≤ $\varepsilon_r'$ ≤ 60 000 pour 175 ≤ T ≤ 475 K et

20 Hz ≤ f ≤ 500 kHz). De plus, les pertes diélectriques associées sont faibles (tan δ < 0,01). L'atmosphère réductrice du frittage ayant induit une sous-stœchiométrie en oxygène, compensée par la réduction d'une partie des cations $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$, les auteurs attribuent ces propriétés à des mécanismes de sauts d'électrons décrits par le modèle IBLC.

La technique de frittage SPS a pour avantage de combiner une faible croissance granulaire et une atmosphère réductrice. Les céramiques élaborées pourraient donc présenter une permittivité indépendante de la température (pas de pic à la température de Curie) et élevée ($10^4$ – $10^5$).

### 1.4.2 Propriétés des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ obtenues par frittage SPS

Buscaglia *et. al.* [52] ont confortés les observations de Arlt *et. al.* [50] portant sur l'influence de la granulométrie de la céramique sur les propriétés diélectriques. Ainsi, une taille de grains de l'ordre de 100 nm suffit à stabiliser la phase cubique au détriment de la phase quadratique, ce qui se traduit par la suppression du pic de permittivité à la $T_C$. En effet, pour des grains de cette taille, la transition de phase cubique-quadratique n'est plus observée (Figure 1-8 a)) et le dédoublement du pic de diffraction (200) n'apparait plus (Figure 1-8 b)).

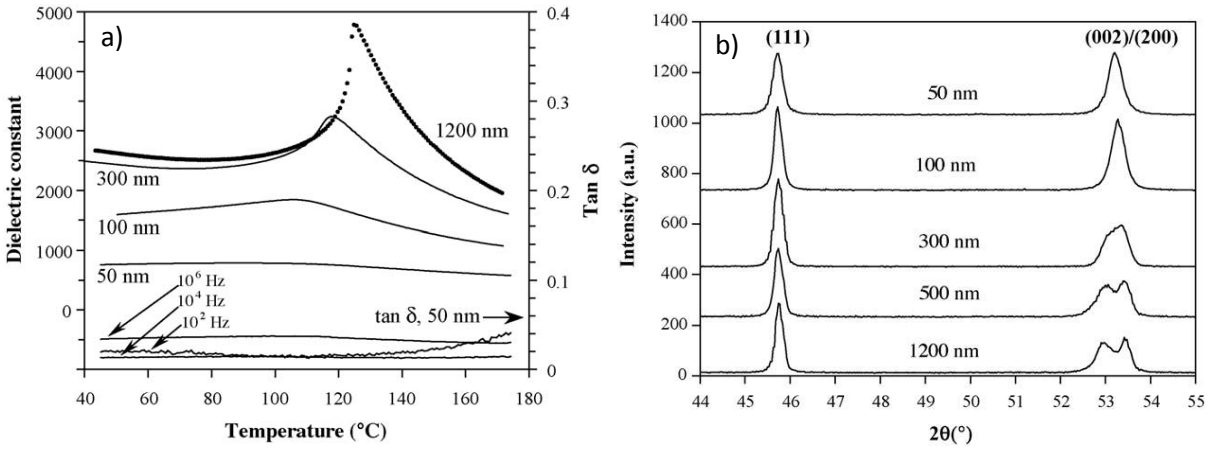



Figure 1-8 : Influence de la taille des grains de la céramique sur a) les propriétés diélectriques et b) les propriétés structurales de $BaTiO_3$ [52].

Cependant, l'utilisation de la technique de frittage SPS n'est pas une condition suffisante pour obtenir des céramiques présentant des permittivités colossales. En effet, pour ces céramiques nanostructurées, bien que la permittivité soit stable sur une large gamme de température, aucune valeur colossale de la permittivité n'est reportée.

Il en est de même pour Hungria *et. al.* [23] qui ont réussi à stabiliser la nanostructure (100 - 200 nm) de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ par frittage SPS. Aucune valeur de permittivité anormalement élevée n'est mentionnée puisque très peu de charges d'espace sont présentes dans ce genre de condensateurs.

L'étape de recuit est une étape important qui conditionne les propriétés électriques finales des céramiques. Dans les études de Buscaglia [52] et Hungria [23], le recuit a été effectué sous air (700 - 800 °C pendant une durée relativement longue : 1 à 10 h). Ce traitement conduit à une réoxydation totale de la céramique.

### 1.4.3 Permittivités colossales et mécanismes de polarisation dans les céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) obtenues par frittage SPS

#### 1.4.3.1 Permittivités colossales

De nombreux travaux rapportent des valeurs de permittivité colossale pour le composé $BaTiO_3$. Mais, les études portant sur la solution solide sont beaucoup moins nombreuses. A notre connaissance, aucune permittivité colossale, et qui soit stable sur une large gamme de température, n'a été reportée pour les compositions contenant du strontium ($0 < x \leq 1$).

Dans le cas de $BaTiO_3$ fritté par SPS, Voisin *et. al.* [40] ont observé des permittivités colossales ($10^5$) associées à de faibles pertes diélectriques (5 %). Ils ont prouvé par des mesures de résonance paramagnétiques électroniques (RPE) qu'une partie du titane était présent sous le degré d'oxydation +III. Ils ont également observé un phénomène de relaxation thermiquement activé de type Debye et dont la valeur d'énergie d'activation est représentative de la relaxation de charges d'espace constituées par les lacunes d'oxygène,

les électrons et le titane au degré d'oxydation +III. Les auteurs ont également étudié l'influence d'un excès de titane sur la structure, la microstructure et les propriétés électriques de ces céramiques. La diminution du rapport Ba / Ti conduit à l'apparition d'une phase secondaire $BaTi_2O_5$, qui se transforme en $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ au cours du frittage et ne détériore pas les propriétés électriques. Au contraire, cette phase secondaire se trouve être un oxyde à valence mixte $Ba_4^{+II}Ti_2^{+III}Ti_{10}^{+IV}O_{27}^{-II}$ autorisant les sauts d'électrons entre $Ti^{3+}$ / $Ti^{4+}$.

Finalement, ils ont étudié l'impact du degré d'oxydation du précurseur en titane sur les propriétés électriques. Ils ont ainsi pu mettre en évidence des valeurs de permittivités plus élevées pour les céramiques issues du précurseur $TiCl_3$, en comparaison avec $TiOCl_2$.

Han *et. al.* [53] ont identifié les contributions des principaux mécanismes de polarisation associés à la relaxation dipolaire observée dans $BaTiO_{3-\delta}$. 65 % de la polarisation totale du matériau a été attribuée à un mécanisme de sauts d'électrons, 20 % à de la polarisation interfaciale (grains / joints de grains), les 15 % restant sont due à la polarisation d'électrodes. Ces mécanismes sont illustrés ci-dessous sur la Figure 1-9.

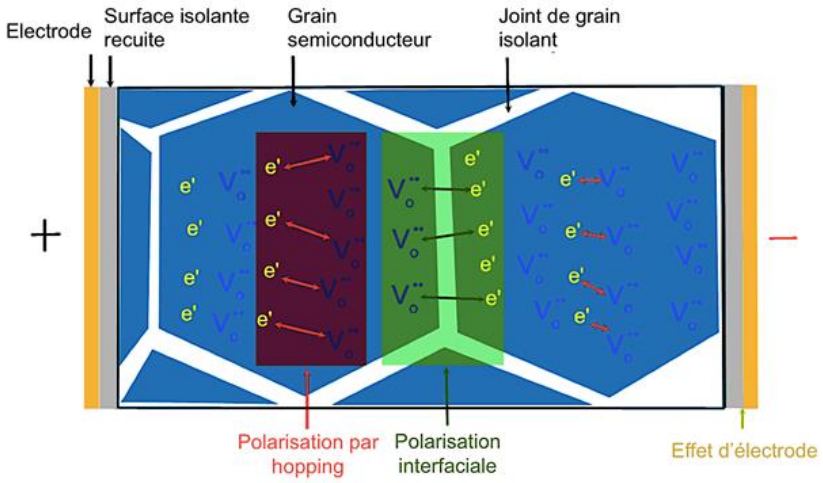



Figure 1-9 : Contribution des principaux mécanismes de polarisation à la polarisation totale de la céramique [53].

### 1.4.3.2 Modèles physiques

Les mécanismes décrits ci-dessus sont corroborés par différents modèles physiques. Le modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP) permet de relier

les maxima de $\varepsilon''_r$ en fonction à la quantité de charges d'espace selon les équations 1-6 et 1-7 :

$$\varepsilon''_{r\,max} = N\mu^2/3\,k_B\,T \qquad \text{(Eq. 1-6)}$$

$$N = N_0 \exp(-E_A\,/\,k_B\,T) \qquad \text{(Eq. 1-7)}$$

où N et μ représentent respectivement le nombre de dipôles et leur moment dipolaire et $k_B$ la constante de Boltzmann, N suivant une loi d'Arrhenius où $N_0$ est le facteur pré-exponentiel et $E_A$ est l'énergie d'activation associée aux sauts d'électrons.

Le modèle IBLC [4] permet de rendre compte du caractère, respectivement semi-conducteur et isolant, des grains et des joints de grains. Le pouvoir capacitif de la céramique ($\varepsilon_{eff}$) peut donc être défini comme étant proportionnel à la permittivité des joints de grains ($\varepsilon_{gb}$), à la taille moyenne des grains ($t_g$) et inversement proportionnel à l'épaisseur des joints de grains ($t_{gb}$) [54], comme le montre l'équation 1-8 :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{gb} \times t_g\,/\,t_{gb} \qquad \text{(Eq. 1-8)}$$

L'accumulation de charges aux niveaux des joints de grains constitue des hétérogénéités électriques qui peuvent être modélisées par des circuits électroniques équivalents (circuits de Koop) [55]. Un exemple de circuit est représenté sur la Figure 1-10. Il permet de modéliser la résistance et la capacité des grains et des joints de grains. Les contributions des grains et des joints de grains sont donc construites en série et chaque partie est composée d'un circuit RC en parallèle.

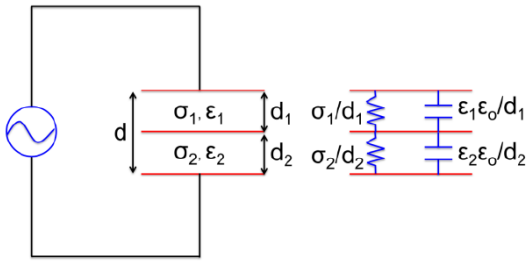



Figure 1-10 : Schéma de Koop d'un matériau à polarisation interfaciale.

En 2014, Han *et. al.* [56] ont étudié la conductivité de nanocéramiques de $BaTiO_{3-\delta}$. Pour cela, ils se sont basés sur les travaux de Jonscher [57] [58] [59] [60] [61] traitant de l'universalité de la réponse diélectrique (UDR) des matériaux. Selon ce modèle, tous les matériaux présentent une relation entre leur conductivité (σ') totale, celle de leurs grains ($\sigma_{g,dc}$) et la partie imaginaire de la permittivité ($\varepsilon''_r$), qu'ils soient semi-conducteurs ou isolants. Cette relation fait intervenir un facteur (s) permettant de rendre compte du caractère localisé (sauts d'électrons) ou délocalisé (interfaces) de la polarisation, selon l'équation 1-9 :

$$\sigma'(\omega) = \omega_0\, \varepsilon_0\, \varepsilon_r''(\omega) = \sigma_{g,dc} + \sigma_0\, f^s \qquad \text{(Eq. 1-9)}$$

Ce coefficient $s$, compris entre 0 et 1, représente donc le degré de localisation de la polarisation. Plus sa valeur est proche de 1 et plus la polarisation est localisée. A l'inverse, lorsque cette valeur s'éloigne de l'unité, c'est que la polarisation devient de plus en plus délocalisée dans le matériau.

Pour $BaTiO_{3-\delta}$, il a été montré que la valeur de ce coefficient s est fonction de la température [56]. A haute température (300 K ≤ T ≤ 100 K), sa valeur est proche de l'unité, ce qui indique un mécanisme de polarisation localisé. Une diminution de la température (T < 100 K) conduit à une diminution de s, ce qui se traduit par une délocalisation du mécanisme de polarisation. Concrètement, à haute température, la polarisation de la céramique est principalement gouvernée par un mécanisme de sauts d'électrons et un mécanisme de polarisation interfaciale. Un refroidissement de la céramique conduit au gel progressif des sauts d'électrons et à basse température, seule la polarisation interfaciale persiste.

Ils ont également analysé la conductivité des grains afin de décrire plus précisément le mécanisme de sauts d'électrons. En effet, lorsqu'un matériau contenant des charges

d'espace est soumis à un champ électrique alternatif, les porteurs de charge migrent de site en site, distants de Δr, par franchissement d'une barrière de potentiel, ΔE, comme illustré sur la Figure 1-11.

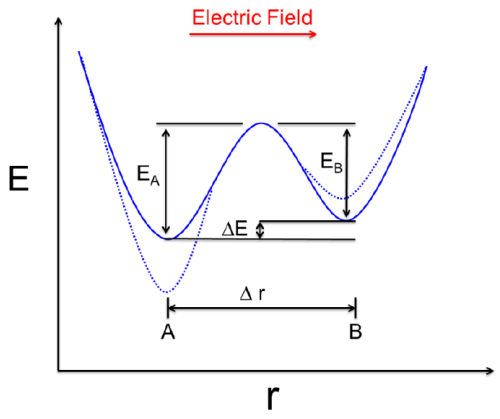



Figure 1-11 : Schéma illustrant la polarisation par saut d'électrons.

Dans le cas le plus simple, lorsque la quantité de charges d'espace est faible, cette migration électronique se fait entre plus proches voisins et le modèle décrivant ce mécanisme est appelé NNH [62]. La conductivité des grains en fonction de la température, suit alors une loi d'Arrhenius (équation 1-10) et la longueur des sauts d'électrons est assimilée à la valeur du paramètre de maille.

$$\sigma_{g,dc} = \sigma_1 \exp -(E_A/k_B T) \qquad \text{(Eq. 1-10)}$$

avec $\sigma_1$ la conductivité statique des grains ($S.cm^{-1}$).

Lorsque la concentration en porteurs de charge est élevée, le modèle NNH ne permet plus de traduire correctement le mécanisme de conduction des électrons au sein des grains, notamment à basse température où ln $\sigma_{g,dc}$ n'évolue plus linéairement avec 1/T.

De ce fait, Mott [63] a développé un nouveau modèle, le modèle des sauts d'électrons à distance variable (VRH), qui tient compte de la déviation de $\ln \sigma_{g,dc}$ en fonction de 1/T à basse température, à l'aide d'un exposant (p), selon les équations 1-11 et 1-12 :

$$\sigma_{g,dc} = \sigma_2 \exp[-(T_0/T)^p] \quad \text{(Eq. 1-11)}$$

$$T_0 = 24 \,/\, [\alpha^3 \pi k_B N(E_F)] \quad \text{(Eq. 1-12)}$$

avec $\sigma_2$ la conductivité statique des grains et $T_0$ une constante, α le rayon de localisation de la fonction d'onde et $N(E_F)$ la densité d'états localisés au niveau de Fermi. Le facteur p, permettant d'expliquer la non-linéarité de ln $\sigma_{g,dc}$ en fonction de 1/T, peut prendre les valeurs 1/4, 1/3 ou 1/2 selon les matériaux [64] [65] [66]. Les énergies d'activations ($E_A$) et les distances de sauts (R), fonctions de la température, sont calculées à l'aide des équations 1-13 et 1-14 :

$$E_A = p k_B {T_0}^p T^{1-p} \quad \text{(Eq. 1-13)}$$

$$R = [3/2\pi\alpha N(E_F) k_B T]^p \quad \text{(Eq. 1-14)}$$

Cette démarche, a permis de mettre en évidence une distance de sauts d'électrons variable pour $BaTiO_{3-\delta}$ [56]. Les résultats reportés dans le tableau ci-dessous montrent que la distance des sauts augmente et que l'énergie d'activation diminue lorsque la température diminue.

| T (K) | R (nm) | $E_A$ (eV) |
|---|---|---|
| T = 220 K | 0,40 | 0,135 |
| T = 100 K | 0,48 | 0,095 |

**Tableau 1-1 : Distances et énergies d'activation des sauts d'électrons dans $BaTiO_{3-\delta}$ à 220 et 100 K.**

Références :

[1] : M. J. Pan, C. A. Randall, “A brief introduction to ceramic capacitors”, IEEE Electrical Insulation Magazine 26, 3, 44-50, (2010).

[2] : M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B. A. Reisner, A. W. Sleight, “High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases”, J. Sol. Stat. Chem. 151, 323-325, (2000).

[3] : 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 Commun. 115, 217-220, (2000).

[4] : R. Mauczok, R. Wernicke, “Ceramic boundary-layer capacitors”, Philips Tech. Rev. 41, 11, 338-346, (1983).

[5] : D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, “$CaCu_3Ti_4O_{12}$ : one-step internal barrier layer capacitor”, Appl. Phys. Lett. 80, 2153-2155, (2002).

[6] : T. Lebey, S. Guillemet, V. Bley, M. Boulos, B. Durand, “Origin of the colossal permittivity and possible application of CCT ceramics”, Electronic Components and Technology Conference, 1248-1253, (2005).

[7] : S. De Almeida-Didry, C. Autret, A. Lucas, C. Honstettre, F. Pacreau, F. Gervais, “Leading role of grain boundaries in colossal permittivity of doped and undoped CCTO”, J. Eur. Cer. Soc. 34, 3649-3654, (2014).

[8] : P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus, A. Loidl, “Non-intrinsic origin of the colossal dielectric constants in $CaCu_3Ti_4O_{12}$”, Phys. Rev. B, 70, (17), 172102, (2004).

[9] : Z. Valdez-Nava, C. Cheballah, L. Laudebat, S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, “Colossal dielectric permittivity materials: myths and reality”, Conference Proceedings of TSEIM, (2014).

[10] : C. Pecharroman, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, S. López-Esteban, J. S. Moya, “New percolative $BaTiO_3$-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\varepsilon_r$ = 80 000)”, Adv. Mater. 13, 20, 1541-1544, (2001).

[11] : J. Wu, C.W. Nan, Y. Lin, Y. Deng, “Giant dielectric permittivity observed in Li and Ti doped NiO”, Phys. Rev. Let. 89, 21, 217601, (2002).

[12] : I. P. Raevski, S. A. Prosandeev, A. S. Bogatin, M. A. Malitskaya, L. Jastrabik, “High dielectric permittivity in $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ non-ferroelectric perovskite ceramics (A = Ba, Sr, Ca ; B = Nb, Ta, Sb), J. Appl. Phys. 93, 4130-4136, (2003).

[13] : N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito “Ferroelectricity from iron valence ordering in the charge-frustrated system $LuFe_2O_4$”, Nature 436, 1136-1138, (2005).

[14] : S. Krohns, P. Lukenheimer, C. Kant, H. B. Brom, A. A. Nugroho, M. Daiantoro, A. Loidl, “Colossal dielectric constant up to GHz at room temperature”, Appl. Phys. Lett. 94, 122903, (2009).

[15] : S. Krohns, P. Lukenheimer, S. Meissner, A. Reller, B. Gleich, A. Rathgeber, T. Gaugler, H. U. Buhl, D. C. Sinclair, A. Loidl, “The route to resource-efficient novel materials”, Nature Materials 10, 899-901, (2011).

[16] : W. Hu, Y. Liu, R. L. Withers, T. J. Frankcombe, L. Norén, A. Snashall, M. Kitchin, P. Smith, B. Gong, H. Chen, J. Schiemer, F. Brink, J. Wong-Leung, “Electron-pinned defect-dipoles for high-performance colossal permittivity materials”, Nature Materials 12, 821-826, (2013).

[17] : S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, “Colossal permittivity in ultrafine grain size $BaTiO_{3-x}$ and $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x}$ materials”, Adv. Mat. 20, 551-555, (2008).

[18] : L. Wu, Y. C. Chen, L. J. Chen, Y. P. Chou, Y. T. Tsai, “Preparation and microwave characterization of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5612-5615, (1999).

[19] : S. Ezhilvalavan, T. Y. Tseng, “Progress in the developments of (Ba, Sr)$TiO_3$ (BST) thin films for Gigabit era DRAMs”, Mat. Chem. Phys. 65, 3, 227-248, (2000).

[20] : H.V. Alexandru, C. Berbecaru, A. Ioachim, M.I. Toacsen, M.G. Banciu, L. Nedelcu, D. Ghetu, “Oxides ferroelectric (Ba, Sr)$TiO_3$ for microwave devices”, Mater. Sci. Eng. B, 109, 152-159, (2004).

[21] : H.V. Alexandru, C. Berbecaru, F. Stanculescu, A. Ioachim, M. G. Banciu, M.I. Toacsen, L. Nedelcu, D. Ghetu, G. Stoica, “Ferroelectric solid solutions (Ba, Sr)$TiO_3$ for microwave applications”, Mater. Sci. Eng. B, 118, 92-96, (2005).

[22] : G. Fantozzi, S. Le Gallet, J. C. Nièpce, "Science & Technologies Céramiques", EDP Sciences 2011.

[23] : T. Hungria, M. Alguero, A. B. Hungria, A. Castro, “Dense, fine-grained $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering”, Chem. Mater. 17, 24, 6205-6212, (2005).

[24] : Pechard, C.R. Acad. Sci. Paris 116, 1513, (1893).

[25] : Y. B. Khollam, S. B. Deshpande, H. S. Potdar, S. V. Bhoraskar, S. R. Sainkar, S. K. Date, “Simple oxalate precursor route for the preparation of barium–strontium titanate : $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ powders”, Mater. Charac. 54, 63-74, (2005).

[26] : Y. B. Khollam, S. V. Bhoraskar, S. B. Deshpande, H. S. Potdar, N. R. Pavaskar, S. R. Sainkar, S. K. Date, “Simple chemical route for the quantitative precipitation of barium–strontium titanyl oxalate precursor leading $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ powders”, Mater. Lett. 57, 1871-1879, (2003).

[27] : V.N. Shut, S.V. Kostomarov, “Properties of barium titanate powders in relation to the heat treatment of the barium titanyl oxalate precursor”, Inorg. Mater. 48, 613-618, (2012).

[28] : P. K. Gallagher, F. Schrey, “Thermal decomposition of some substituted barium titanyl oxalates and its effect on the semiconducting properties of the doped materials”, J. Am. Cer. Soc. 46, 12, 567-573, (1963).

[29] : G. Caruntu, R. Rarig Jr., I. Dumitru, C. J. O’Connor, “Annealing effects on the crystallite size and dielectric properties of ultrafine $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) powders synthesized through an oxalate-complex precursor”, J. Mater. Chem. 16, 752-758, (2006).

[30] : A. Ianculescu, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Braileanu, M. Crisan, D. Berger, “$BaTiO_3$ nanopowders and nanocrystalline ceramics : I. Nanopowders”, New developments in advanced functional ceramics, 89-117, (2007).

[31] : M. Boulos, “Elaboration de poudres de titanates par chimie douce, caractérisation, mise en forme de céramiques et de couches, et propriétés électriques. Applications aux

matériaux à très fortes valeurs de permittivité", Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2005).

[32] : R. A. Vargas-Ortiz, F. J. Espinoza-Beltran, J. Munoz-Saldana, "$Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics synthesized by an alternative solid-state reaction route", Ed : A. Lakshmanan, Sintering of Ceramics – New Emerging techniques, chap. 20, 437-466, (2012).

[33] : D. Katz, "Microwave Sintering of Ceramics", Annu. Rev. Mater. Sci. 22, 153-170, (1992).

[34] : V. R. Mudinepalli, S. Song, B. S. Murty, "Microwave sintering effect on structural and dielectrical properties of $Ba_{1-x}(Sr / Pb)_xTiO_3$ (x = 0.2 for Sr and Pb) ceramics", J. Mater. Sci. : Mater. Electron. 24, 2141-2150, (2013).

[35] : M. Omori, "Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)", Mater. Sci. Eng. 287, 183-188, (2000).

[36] : Z. A. Munir, H. Schmalzried, "The effect of external fields on mass-transport and defect related phenomena", J. Mater. Synthesys Process. 1, 3-16, (1996).

[37] : R. S. Dobedoe, G. D. West, M. H. Lewis, "Spark plasma sintering of ceramics", Bulletin of Ecers 1, 19-24, (2003).

[38] : A. Krell, M. P. B. Van Bruggen, "Spark plasma sintering of ceramics", Bulletin of Ecers 2, 35, (2004).

[39] : Y. J. Wu, N. Wang, S. Y. Wu, X. M. Chen, "Transparent barium strontium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering", J. Am. Ceram. Soc. 94, 5, 1343-1345, (2011).

[40] : C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han, J. C. Nino, "Influence of oxygen substoichiometry on the dielectric properties of $BaTiO_{3-\delta}$ nanoceramics obtained by spark plasma sintering", Int. J. Appl. Ceram. Technol. 10, S1, E122-E133, (2013).

[41] : T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Suyama, "Preparation of dense $BaTiO_3$ ceramics with submicrometer grains by spark plasma sintering", J. Am. Ceram. Soc. 82, 4, 939-943, (1999).

[42] : J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, B. Su, T. W. Button, "Spark plasma sintering behavior of nano-sized $(Ba,Sr)TiO_3$ powders : determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 89, 2689-2694, (2006).

[43] : B. Li, X. Wang, M. Cai, L. Hao, L. Li, “Densification of uniformly small-grained $BaTiO_3$ using spark-plasma-sintering”, Mater. Chem. Phys. 82, 173-180, (2003).

[44] : C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de $BaTiO_3$. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramique aux propriétés diélectriques optimisées”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2013).

[45] : Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J. Y. Chane-Ching, “Colossal dielectric permittivity of $BaTiO_3$-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering”, J. Electroceram. 22, 238-244, (2009).

[46] : B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, “Piezoelectric ceramics”, Academic Press, (1971).

[47] : D. Barb, E. Barbulescu, A. Barbulescu, “Diffuse phase transitions and ferroelectric-paraelectric diagram for the $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ System”, Phys. Stat. Sol. 74, 79-83, (1982).

[48] : M. McQuarrie, “Structural behavior in the system (Ba, Ca, Sr)$TiO_3$, and its relation to certain dielectric characteristics”, J. Am. Ceram. Soc. 38, 12, 444-449, (1955).

[49] : L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista, “Dependence of the structural and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramic solid solutions on raw material processing”, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 2015-2020, (1999).

[50] : G. Arlt, D. Hennings, G. de With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics”, J. Appl. Phys. 58, 4, 1619-1625, (1985).

[51] : Z. Wang, M. Cao, Z. Yao, Q. Zhang, Z. Song, W. Hu, Q. Xu, H. Hao, H. Liu, Z. Yu, “Giant permittivity and low dielectric loss of $SrTiO_3$ ceramics sintered in nitrogen atmosphere”, J. Eur. Ceram. Soc. 34, 1755-1760, (2014).

[52] : V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorn´y and J. Petzelt, “Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics”, J. Eur. Cer. Soc. 26, 2889-2898, (2006).

[53] : H. Han, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, C. Turner, J. C. Nino, “Origin of colossal permittivity in $BaTiO_3$ via broadband dielectric spectroscopy”, J. Appl. Phys.113, 024102, (2013).

[54] : T. B. Adams, D. C. Sinclair, A. R. West, “Giant barrier layer capacitance in $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramics”, Adv. Mater. 14, 18, 1321-1323, (2002).

[55] : C. G. Koops, “On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies”, Phys. Rev., 83, 121-124, (1951).

[56] : H. Han, C. Davis, III, J. C. Nino, “Variable range hopping conduction in $BaTiO_3$ ceramics exhibiting colossal permittivity”, J. Phys. Chem. C, 118, 9137-9142, (2014).

[57] : A. K. Jonscher, “Physical basis of dielectric loss”, Nature 253, 717-719, (1975).

[58] : A. K. Jonscher, “New interpretation of dielectric loss peaks”, Nature 256, 566-568, (1975).

[59] : K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, “On the origin of the universal dielectric response in condensed matter”, Nature 277, 185-189, (1979).

[60] : A. K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solid”, J. Phys. D, Appl. Phys. 32, R57-R70, (1999).

[61] : A. K. Jonscher, “The Universal Dielectric response and its Physical Significance”, IEEE Transactions on Electrical Insulation 27, 3, 407-423, (1992).

[62] : A. Miller, E. Abrahams, “Impurity conduction at low concentrations”, Phys. Rev. 120, 745-755, (1960).

[63] : N.F. Mott, E.A. Davis, “Electronic processes in non-crystalline materials”, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, (1979).

[64] : C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer, A. Loidl, “Dielectric spectra and electrical conduction in Fe-doped $SrTiO_3$”, Phys. Rev. B, 61, 3922-3926, (2000).

[65] : : L. Zhang, Z. J. Tang, “Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$”, Phys. Rev. B, 70, 174306, (2004).

[66] : A. L. Efros, B. I. Shklovskii, “Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems”, J. Phys. C : Solid State Phys. 8, L49-L51, (1975).

# Chapitre 2

# METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous décrirons la méthode de synthèse par coprécipitation utilisée et la technique de mise en forme et de frittage par SPS. Puis, les caractérisations effectuées sur les poudres et les céramiques massives seront présentées.

## 2.1 Synthèse des poudres, élaboration des céramiques massives et préparation des condensateurs

### 2.1.1 Synthèse des poudres

Toutes les poudres de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été synthétisées par une voie dite de « chimie douce » : la coprécipitation. La réaction s'effectue en solution et à température ambiante. Les paramètres de synthèse ont été optimisés par Madona Boulos et Christophe Voisin [1] [2], pour l'obtention de nanopoudres de $BaTiO_3$. Nous l'avons donc étendue à l'ensemble de la solution solide de BST. L'influence de la source de Ti utilisée ($TiCl_3$ et $TiOCl_2$) sur les caractéristiques des poudres a également été étudiée.

Cette technique de synthèse, demande néanmoins une grande rigueur et un savoir-faire pour accéder à des poudres nanostructurées, homogènes et de stœchiométries désirées de façon reproductible.

On peut décomposer la synthèse en trois étapes :

- la mise en solution aqueuse des précurseurs métalliques ($BaCl_2,2H_2O$ Prolabo ; pureté > 99 % ; $SrCl_2,6H_2O$ Aldrich ; pureté > 99 % de pureté ; $TiOCl_2$ Cristal 15 % massique en Ti ou $TiCl_3$ Sigma-Aldrich 15 % massique en $TiCl_3$) et leur mélange, ainsi que la préparation de la solution d'acide oxalique dissout dans l'éthanol.
- l'ajout du mélange de précurseurs au pied de cuve et la coprécipitation de l'oxalate mixte $Ba_{1-x}Sr_xTiO(C_2O_4)_2,4H_2O$, qui, après 5h30 de mûrissement est récupéré par centrifugation puis séché 15 -24h à l'étuve à 80°C. L'oxalate est ensuite broyé et tamisé. Dans le cas de $TiCl_3$, la coprécipitation est réalisée sous bullage d'air pour favoriser l'oxydation du $Ti^{3+}$ en $Ti^{4+}$.
- la calcination de l'oxalate dans un four à moufle sous air à 850°C pendant 4h, avec une vitesse de montée et de descente en température de 150°C/h (Figure 2-1).

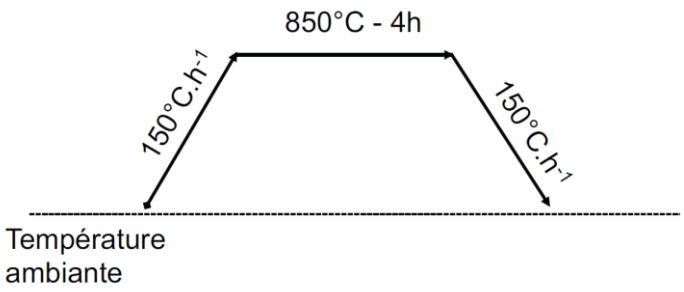



Figure 2-1 : Cycle de calcination utilisé pour la synthèse des oxydes $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

### 2.1.2 Mise en forme par Spark Plasma Sintering (SPS)

Les poudres d'oxydes sont densifiées par Spark Plasma Sintering (SPS). L'équipement est localisé à la plateforme nationale de frittage flash (PNF2). L'appareil est de type SPS Dr. Sinter 2080 de Sumitomo Coal Mining fabriqué par Fuji Electronic Industrial, (Figure 2-2).

Figure 2-2 : Equipement SPS comprenant a) 1 : l'enceinte de frittage, 2 : l'unité de pilotage de la pompe à vide, 3 : l'unité de pilotage de la presse hydraulique, 4 : l'unité de pilotage du générateur de courant et b) vue de l'intérieur de l'enceinte de frittage.

La poudre est introduite à l'intérieur d'une matrice en graphite de 8 mm de diamètre, préalablement tapissée de feuillets en graphite, afin d'éviter toute réaction entre la poudre et la matrice ou les pistons, et permettre un meilleur démoulage de la céramique massive. L'unité de pilotage informatique permet de programmer les rampes et paliers en température et pression. La matrice contenant la poudre est donc placée au centre de l'enceinte, puis le vide secondaire est fait. Au cours du cycle, la température est mesurée à l'aide d'un

pyromètre de type CHINO (Streamline), focalisant au plus près de la poudre. Une séquence de 12 pulses de courant suivie de 2 pulses à courant nul est utilisée pour générer la chaleur. Tous les paramètres : température, pression appliquée, déplacement des pistons, dérivée du déplacement, courant, tension et pression d'air résiduelle sont enregistrés et suivis en direct.

Le cycle de frittage ayant permis d'obtenir des céramiques massives denses à plus de 98 % de la densité théorique des composés, est présenté sur la Figure 2-3 [3].

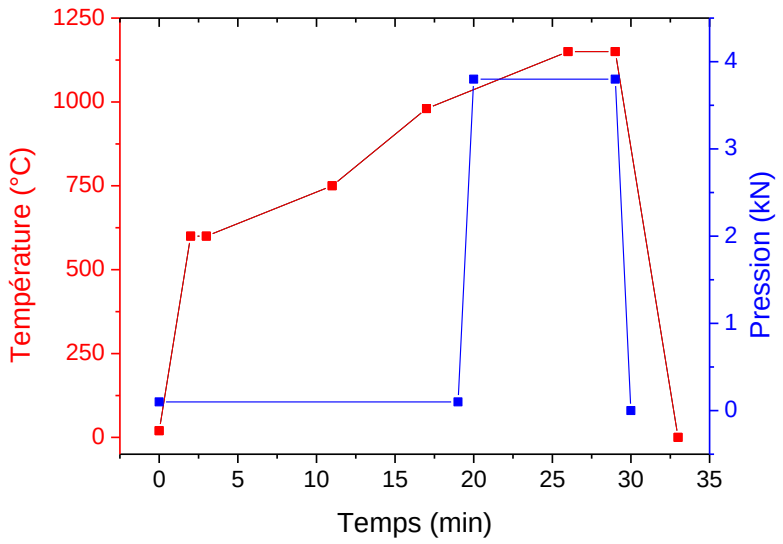



Figure 2-3 : Cycle de frittage optimisé pour les poudres $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

### 2.1.3 Polissage

Après frittage SPS, une fine couche de graphite est présente sur les surfaces de la pastille. Cette couche est éliminée à l'aide d'une polisseuse de type Tetra-Pol 5 (Struers). L'utilisation de disques de polissage de granulométrie décroissante et d'un disque feutré sur lequel est pulvérisé une solution colloïdale diamantée de 1 µm permet ensuite de supprimer les rayures jusqu'à obtenir une surface parfaitement lisse et présentant un aspect « miroir ».

### 2.1.4 Recuit des céramiques massives

Après le frittage SPS, les céramiques présentent une sous-stœchiométrie en oxygène, ce qui leur confère un comportement semi-conducteur. Pour accéder à un comportement capacitif, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique complémentaire (recuit). Cette étape a pu être optimisée par C. Voisin dans le cas de $BaTiO_3$

[2]. Nous avons conservé les mêmes paramètres de recuit et utilisé un four à moufle Nabertherm P330, préchauffé à 850°C. Les céramiques sont maintenues sur la tranche, à l'aide un dispositif en porcelaine, afin d'avoir un recuit homogène. A l'issue de ce traitement thermique d'une durée de quelques minutes seulement, les céramiques subissent une trempe à l'air.

### 2.1.5 Métallisation

La dernière étape avant l'obtention des condensateurs est le dépôt des électrodes. Chaque face a été métallisée à l'or sur 30 nm d'épaisseur à l'aide d'un métalliseur Cressington 208 Auto à pulvérisation cathodique automatique en vide secondaire. L'épaisseur a été mesurée à l'aide d'un mesureur d'épaisseur MTN 20.

## 2.2 Techniques de caractérisation

### 2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale des poudres et des céramiques a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 Endeavour en utilisant la raie Kα 1 et 2 du Cu (λ = 0,15418 nm). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés sur un intervalle angulaire 2θ compris entre 10° et 100°, avec un pas d'acquisition de 0,013° et un temps de comptage de 22 secondes par degré. Afin d'observer plus aisément la présence d'éventuelles phases secondaires, ces diagrammes seront présentés sur un intervalle angulaire compris entre 20° et 60°. La reconnaissance structurale et l'identification des phases est assurée par le logiciel EVA et les affinements de paramètres de maille par le logiciel FULLPROF.

### 2.2.2 Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

L'analyse microstructurale des poudres et des céramiques est réalisée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG) JEOL-6700F. Le bombardement électronique est assuré grâce à une tension d'accélération variant entre 0,5 et 30 kV, les images étant généralement réalisées sous 20 kV. Le logiciel de traitement d'image, Image J [4], est ensuite utilisé pour déterminer les tailles des nanoparticules. Les

distributions statistiques permettent alors d'estimer les tailles moyennes des particules ainsi qu'un écart-type.

L'observation des céramiques massives est effectuée sur une fracture de la pastille et sur plusieurs zones, afin de s'assurer de l'homogénéité ou non du matériau. La méthode standard de la ligne d'interception (ASTM E112) a été utilisée pour déterminer la taille moyenne des grains de la céramique. Cette méthode consiste à tracer sur les micrographies, une multitude de segments dans différentes directions. Connaissant la longueur exacte de ces segments, il est alors possible de remonter à la taille moyenne des grains.

Des microanalyses chimiques ont pu être effectuées à l'aide d'un analyseur X à dispersion d'énergie.

### 2.2.3 Microscopie électronique en transmission haute résolution (MET-HR)

Un microscope électronique à transmission haute résolution (MET-HR) de type JEOL JEM-2100F a permis de compléter l'analyse de la microstructure d'une céramique de $BaTiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$) et de déterminer les distances inter-réticulaires. La préparation des échantillons issus des pastilles débute par l'amincissement à l'aide d'une scie à fil diamanté, jusqu'à une épaisseur de l'ordre du micron, puis on réalise une attaque laser permettant de créer le trou afin de réaliser l'observation à travers l'échantillon.

### 2.2.4 Tomographie des rayons X

La tomographie permet de réaliser des représentations en trois dimensions d'un objet à partir de plusieurs images en deux dimensions prises à différents angles sur 360°. L'assemblage de toutes ces images permet de visualiser la microstructure de l'objet analysé et de déterminer les possibles hétérogénéités présentes dans l'échantillon. L'appareil utilisé est un tomographe à rayons X Nanotom 180 de chez General Electric-Phoenix. La tension maximale utilisée est de 140 kV et le courant de 260 µA. La résolution optimale de l'appareil est de l'ordre de grandeur du micron et les logiciels Datosx et VGstudio sont utilisés pour le traitement des données.

### 2.2.5 Dosages par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)

L'analyse élémentaire de la composition chimique a été faite par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). C'est une technique d'analyse par spectroscopie qui repose sur l'émission de photons, provoquée par l'excitation et la désexcitation des atomes dans un plasma à 9000°C. La poudre d'oxyde est dissoute par attaque acide à l'eau régal (HCl + $HNO_3$). La solution contenant les éléments à analyser est nébulisée et injectée dans la flamme d'un plasma à Ar. Les photons émis lors de la désexcitation des atomes sont analysés en fonction de leur longueur d'onde par un spectromètre. Cette longueur d'onde, caractéristique de chaque élément analysé, permet, grâce à cette technique, d'effectuer une analyse quantitative de la composition chimique. Les teneurs des différents éléments sont déterminées avec une précision de l'ordre de 1% et un seuil de détection de quelques ppm.

Les mesures ont été effectuées par l'entreprise Marion Technologies et l'appareil utilisé est un spectromètre Jobin Yvon (JY 2000).

### 2.2.6 Spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS)

Cette technique d'analyse chimique de surface extrêmement sensible permet de mettre en évidence tous les éléments chimiques, autres que l'hydrogène, jusqu'à des concentrations de quelques ppm. En effet, soumis à un faisceau de rayon X d'énergie suffisante, les électrons des atomes constitutifs d'un matériau vont être émis. Ces photoélectrons vont alors être analysés en fonction de leur énergie cinétique ($E_C$), qui est reliée à leur énergie de liaison ($E_L$) par la relation de conservation de l'énergie d'Einstein :

$$E_L = E_C - h\nu \qquad \text{(Eq. 2-1)}$$

avec h la constante de Planck (h = 6,6260755.$10^{-34}$ m².kg.$s^{-1}$) et $\nu$ la fréquence de radiation des rayons X.

Les différents degrés d'oxydation des ions constitutifs pourront également être détectés, puisque l'énergie de liaison des électrons photoémis varie sensiblement en fonction de la valence des éléments analysés. Grâce à cette technique, il est même possible

de retrouver la proportion de chaque degré d'oxydation en modélisant les spectres d'émissions enregistrés.

Le spectromètre utilisé pour ces enregistrements est un spectromètre K-alpha de chez Thermo Scientific, utilisant le logiciel d'acquisition THERMO Advantage Data System. La source de radiation monochromatique utilisée est celle de la raie $K_\alpha$ de l'aluminium ($\lambda$ = 1486,6 eV) et le détecteur utilisé couvre une gamme en énergie allant de 10 à 1200 eV. L'appareil fonctionne sous ultravide et les énergies de liaison sont calibrées par rapport à celle de la raie 1s du carbone ($E_L$ ($C_{1s}$) = 285 eV).

### 2.2.7 Détermination de la densité des céramiques

Les densités des céramiques massives ont été déterminées grâce à la méthode de la pesée hydrostatique basée sur le principe de la poussée d'Archimède. La balance utilisée est une balance électronique de type Kern ARJ220-4M, composée d'un portique relié à la masse et d'un plateau extérieur à la pesée sur lequel un bécher d'eau est disposé. Les pesées dans l'air et dans l'eau sont effectuées sur le portique et il est alors possible de calculer la densité apparente des céramiques avec la formule :

$$d = m_{air} / (m_{air} - m_{eau}) \qquad \text{(Eq. 2-2)}$$

### 2.2.8 Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques (capacité et pertes) à température ambiante ont été effectuées à l'aide d'un impédance-mètre de type Agilent 4294A entre 40 Hz et 1 MHz sous une tension alternative de 1 volt. Les mesures effectuées en température ont été effectuées en collaboration avec le professeur Juan Claudio Nino au Department of Materials Science and Engineering de l'université de Gainesville en Floride (Etats-Unis). L'appareil utilisé est un Agilent 4294A LCR, couplé à un système cryogénique CTI-Cryogenics modèle 22 pour les mesures à basse température (20 – 300 K) et couplé à une chambre et un contrôleur en température de type Delta Design pour celles à haute température (300 – 450 K). Le domaine en fréquence, s'étalant de 40 à 500 kHz, a ainsi pu être analysé à différentes températures sous une tension alternative de 1 volt.

Des mesures d'impédance (Z* et M*) ont également pu être faites en collaboration avec le professeur Hector Beltran Mir du département de chimie inorganique et organique de l'université de Jaume (Espagne). Un analyseur d'impédance de type Alpha-N Novocontrol a été utilisé pour enregistrer les parties réelle et imaginaire de l'impédance et du module électrique. Ces mesures ont été réalisées sous une tension alternative de 0,1 V et à différentes températures (de 100 à 475 K avec un pas de 10 K). Les mesures ont été corrigées en fonction de la géométrie des échantillons et de la capacitance de la cellule à vide (correction jig).

Références :

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

[2] : C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de $BaTiO_3$. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramique aux propriétés diélectriques optimisées”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2013).

[3] : S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J. Y. Chane-Ching, “Colossal permittivity in ultrafine grain size $BaTiO_{3-x}$ and $Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x}$”, Adv. Mater., 20, 551-555, (2008).

[4] : C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis”, Nature Methods 9, 671-675, (2012).

# Chapitre 3 :

# ELABORATION ET CARACTERISATION DES POUDRES ET CERAMIQUES MASSIVES DE $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$

Dans ce chapitre, les caractérisations structurales et microstructurales de poudres de titanate de baryum $BaTiO_3$ (rapports Ba / Ti = 0,90 ; 0,95 et 1) et de titanate de baryum et strontium $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1), synthétisées par coprécipitation à l'aide de deux précurseurs en titane ($TiOCl_2$ ou $TiCl_3$), seront présentées. De même, les céramiques massives seront préparées par Spark Plasma Sintering. Nous étudierons l'influence de la composition et de la source en titane sur les propriétés structurales et microstructurales de ces céramiques.

## 3.1 Synthèses et caractérisations des poudres d'oxydes

La méthode de synthèse des oxydes $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ décrite dans le chapitre 2 est utilisée ici pour l'ensemble de la solution solide (Figure 3-1). Les seules variables seront les masses en chlorures métalliques et la source de titane ($Ti^{IV}OCl_2$ ou $Ti^{III}Cl_3$). Les autres paramètres de synthèse, la température, la concentration en titane, la vitesse d'agitation, la durée de mûrissement, et les paramètres de centrifugation sont maintenus constants.

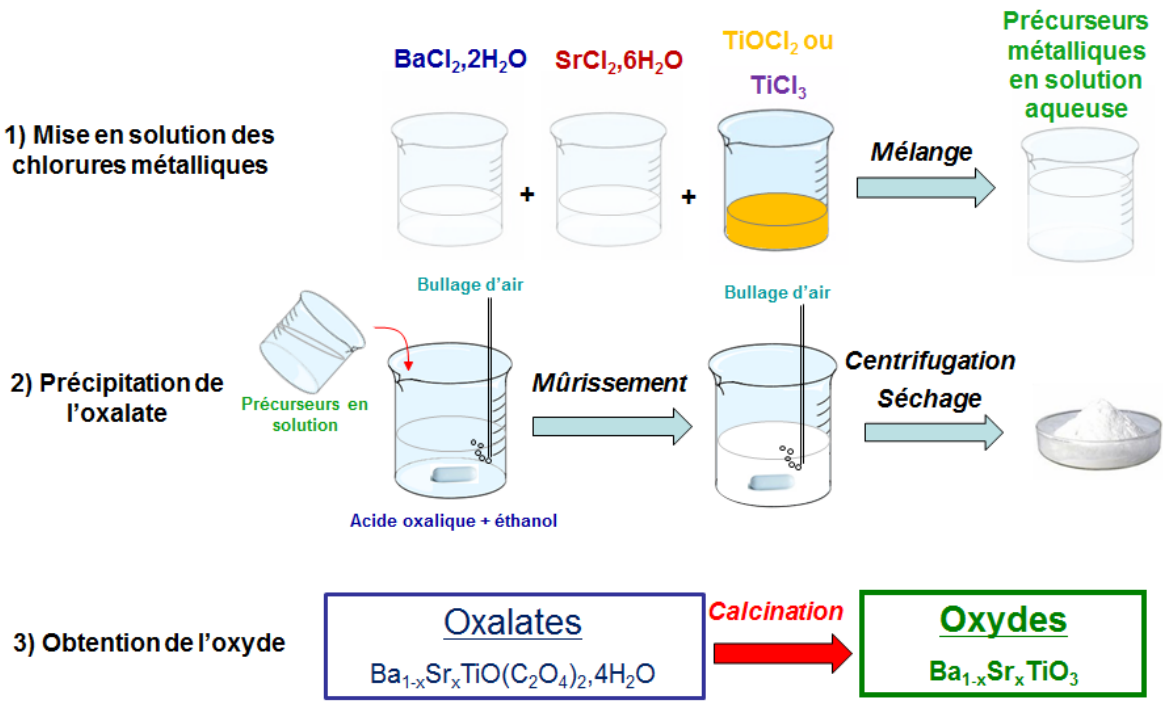



Figure 3-1 : Schématisation des différentes étapes de la synthèse.

Les poudres d'oxalates ont ensuite été calcinées à 850 °C pendant 4h sous air statique pour obtenir les poudres d'oxydes.

### 3.1.1 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_3$

Une sous-stœchiométrie en baryum dans $BaTiO_3$ se traduit par une diminution de la taille des grains d'oxydes ainsi que par l'apparition d'une phase secondaire riche en titane, observations faites sur des oxydes issus d'un précurseur en titane au degré d'oxydation +III [1]. Cette étude a été transposée aux oxydes provenant de la source en titane +IV. L'analyse chimique, effectuée par ICP, a permis de contrôler la stœchiométrie des composés synthétisés. Trois oxydes, de rapports Ba / Ti = 0,90 ; 0,95 et 1 seront analysés et les résultats seront comparés avec ceux issus de $TiCl_3$.

#### 3.1.1.1 Caractérisations structurales

L'analyse de la structure cristallographique des poudres d'oxydes a été réalisée par diffraction des rayons X. La Figure 3-2 présente les diagrammes de diffraction de ces poudres d'oxyde issues du précurseur $TiOCl_2$ et de rapport Ba / Ti = 0,90 ; 0,95 et 1 (déterminés par ICP). On identifie pour chaque composé les pics de diffraction de la phase pérovskite cubique (fiche 01-070-9165). L'asymétrie du pic (200) (agrandissement Figure 3-2), met en évidence la présence de phase pérovskite quadratique (fiche 01-079-2264) uniquement pour le rapport Ba / Ti = 1. Les affinements des paramètres de maille réalisés sur cette composition ont montré une proportion de 60 % en phase quadratique et 40 % de phase cubique. En outre, lorsque le rapport Ba / Ti est inférieur à 1, on voit apparaître les pics de diffraction correspondant à la phase $BaTi_2O_5$ monoclinique (fiche 01-070-1188), dont l'intensité augmente logiquement lorsque le rapport diminue. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Lee *et. al.* [2] et Voisin *et. al.* [1].

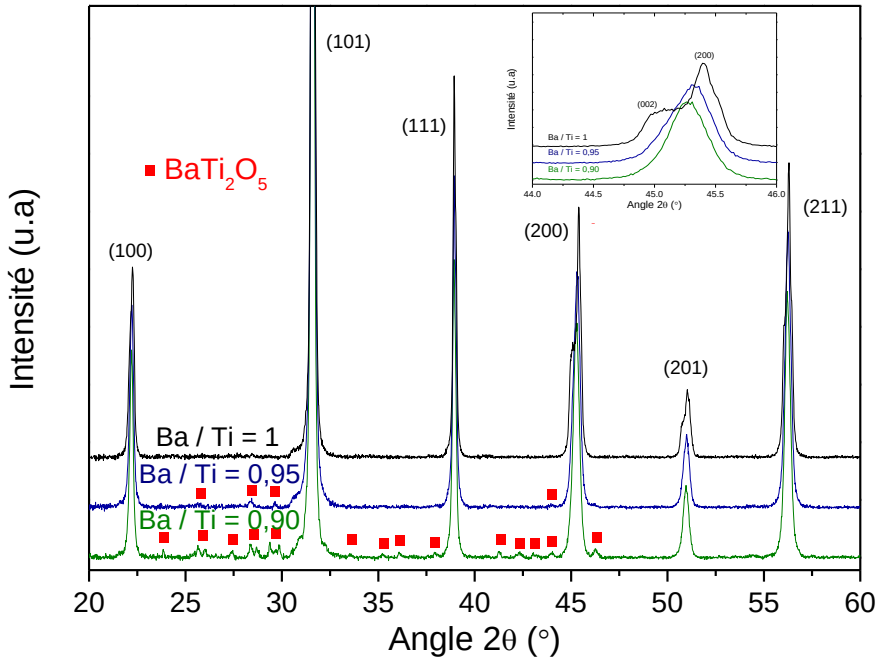



Figure 3-2 : Diagrammes de diffraction des poudres d'oxydes de différents rapports Ba / Ti et issues de $TiOCl_2$.

Les poudres d'oxydes synthétisées à partir du précurseur $TiCl_3$ montrent des diagrammes de diffraction des rayons X similaires (non présentés). La phase $BaTi_2O_5$ apparaît progressivement lorsque le rapport ICP Ba / Ti diminue. Par contre pour Ba / Ti = 1, on note l'absence de la déformation quadratique, pouvant s'expliquer par une taille de grains plus faible que dans le cas précédent [3] [4] ou par le degré d'oxydation plus faible du titane.

### 3.1.1.2 Caractérisations microstructurales

La caractérisation microstructurale des grains d'oxydes synthétisés a été effectuée par microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG). La Figure 3-3 rassemble les micrographies des trois compositions issues de $TiOCl_2$ pour deux grandissements (10 000 et 50 000). On remarque que ces poudres sont composées de grains relativement sphériques, de taille nanométrique et peu agglomérés. On observe également que la diminution de la teneur en baryum conduit à une diminution de la taille des grains.

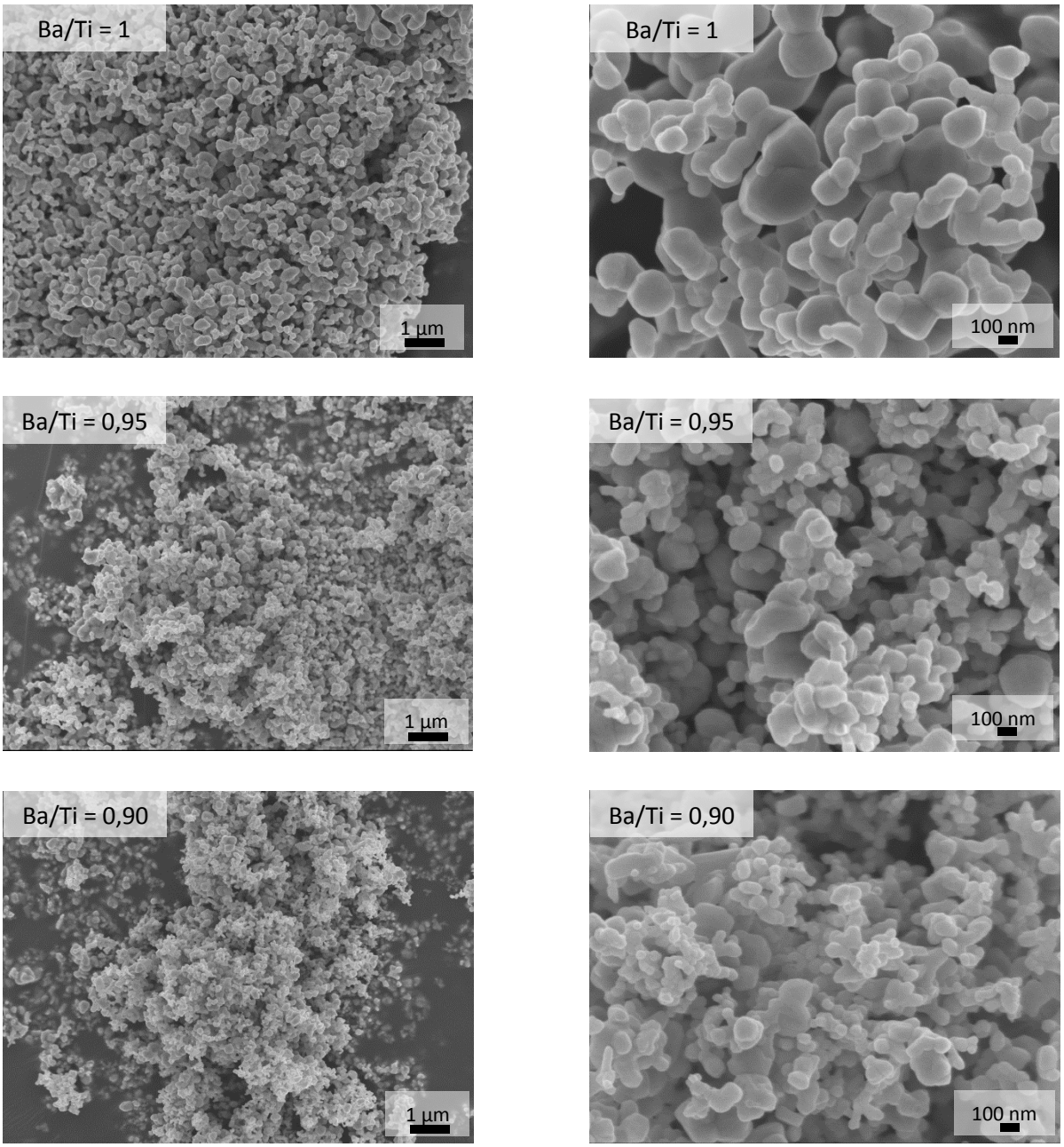



**Figure 3-3 : Micrographies des oxydes de rapports Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90, issus de $TiOCl_2$.**

Le Tableau 3-1 présente les tailles moyennes des grains, mesurées à l'aide du logiciel ImageJ [5], ainsi que les écarts types associés. Dans ce tableau sont également reportés les résultats de C. Voisin [6] sur les oxydes obtenus à partir de $TiCl_3$. On remarque, quel que soit le précurseur utilisé, des tailles moyennes de grains similaires qui diminuent avec la diminution du rapport Ba / Ti. Pour le composé de rapport 1, issu de $TiOCl_2$, la présence de phase quadratique n'est donc pas attribuable à une taille de grain plus

importante que pour son homologue issu de $TiCl_3$, comme supposé précédemment, mais pourrait être due à une différence de degré d'oxydation de la poudre.

| Rapport Ba/Ti | Taille moyenne (nm) $TiOCl_2$ | Taille moyenne (nm) $TiCl_3$ [6] |
|---|---|---|
| 1 | 150 ± 50 | 150 |
| 0,95 | 85 ± 30 | 80 |
| 0,90 | 65 ± 25 | 80 |

**Tableau 3-1 : Caractéristiques granulométriques des poudres d'oxydes de rapports Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90 issues de $TiOCl_2$ et $TiCl_3$.**

#### 3.1.1.3 Conclusion

Quel que soit le précurseur en titane et le rapport Ba / Ti, les oxydes obtenus après calcination sont de tailles nanométriques. Lorsque ce rapport diminue, la taille des grains diminue et une phase secondaire, $BaTi_2O_5$ apparaît.

### 3.1.2 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$

La synthèse du titanate de baryum, à partir des deux précurseurs, a été transposée à la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 < x \leq 1$). Deux solutions-solides, BST-$TiOCl_2$ et BST-$TiCl_3$, ont donc été préparées et les propriétés chimiques, structurales et microstructurales de chacun des systèmes seront décrites.

#### 3.1.2.1 Caractérisations chimiques

La maîtrise de la composition chimique de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ a été rendue possible en fixant la quantité de matière de titane et en faisant varier les proportions respectives en chlorure de baryum et chlorure de strontium, tout en conservant le rapport (Ba + Sr) / Ti égal à 1.

Les oxydes obtenus sont ensuite dosés par ICP-AES pour connaître précisément leur composition. Un étalonnage, permettant de relier la masse de chlorure de strontium

introduite à la composition chimique réelle de la poudre a pu être effectué pour chacun des précurseurs en titane, (Figure 3-4).

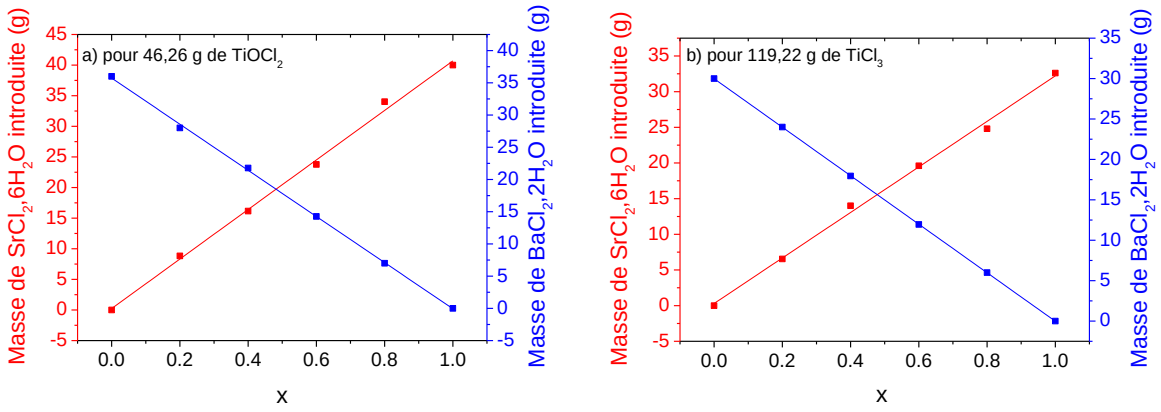



Figure 3-4 : Etalonnage de la synthèse de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ pour le précurseur a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.

### 3.1.2.2 Caractérisations structurales

Les oxydes synthétisés sont caractérisés par diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction des poudres sont présentés sur la Figure 3-5. Toutes ces nanopoudres cristallisent dans la structure pérovskite (cubique ou cubique + quadratique selon la composition) et aucune phase secondaire n'est observée. On remarque un décalage des pics de Bragg vers les hauts angles à mesure que le taux de Sr augmente, corroborant la formation de la solution solide. Cela s'explique par le fait que le $Sr^{2+}$ (144 pm en coordinance 12) a un rayon ionique plus faible que le $Ba^{2+}$ (161 pm en coordinance 12) [7], conduisant à une diminution du volume de la maille et des distances inter-réticulaires ($d_{hkl}$) lorsque le Ba est remplacé par le Sr [8].

Pour les compositions $0 \leq x \leq 0,4$ de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, la structure devrait être quadratique à température ambiante, d'après le calcul du facteur de Goldschmidt (t) [9] (Tableau 3-2) :

$$t = (R_{Ba^{2+}/Sr^{2+}} + R_{O^{2-}})/\sqrt{2}\,(R_{Ti^{4+}} + R_{O^{2-}}) \qquad \text{(Eq. 3-1)}$$

| Composition | Valeur de t | Structure théorique |
|---|---|---|
| $BaTiO_3$ | 1,063 | Quadratique |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ | 1,054 | Quadratique |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ | 1,038 | Quadratique |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ | 1,026 | Cubique |

**Tableau 3-2 : Valeur du facteur de Goldschmidt et structure cristallographique théorique à température ambiante.**

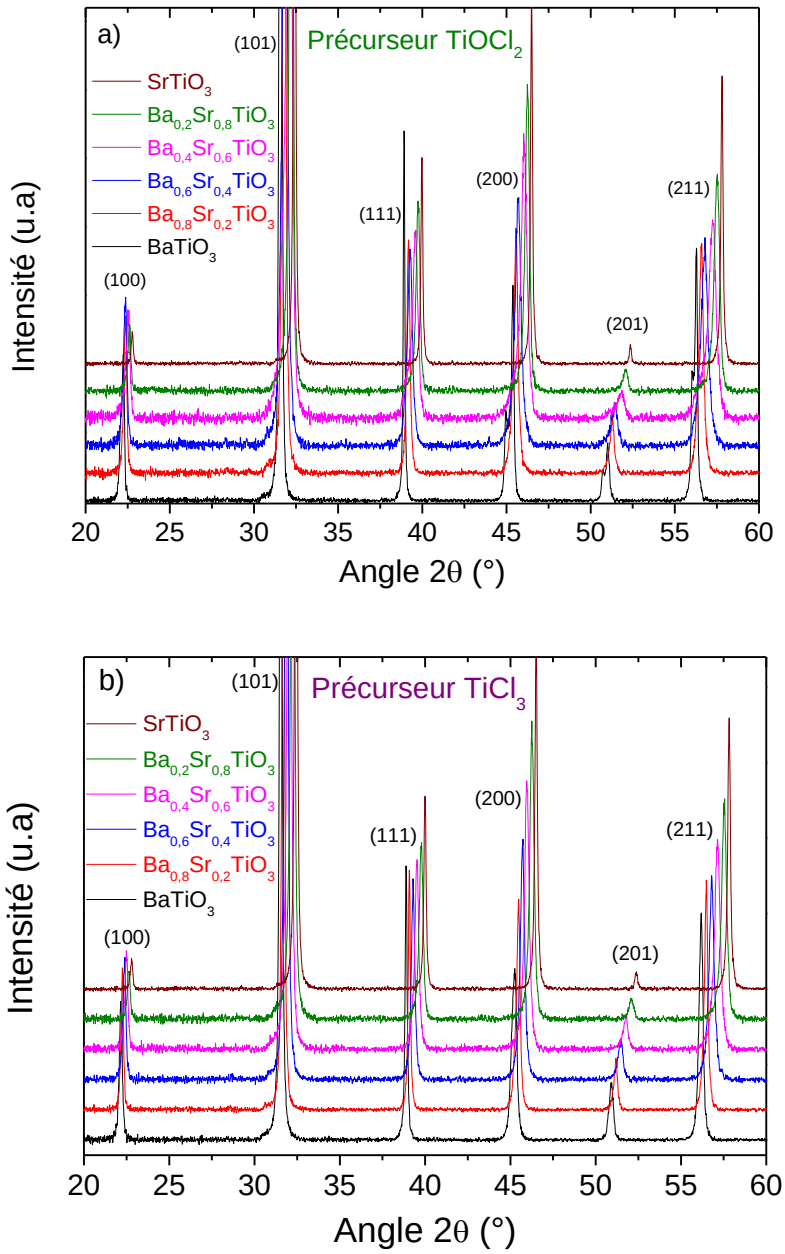



**Figure 3-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres d'oxydes de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) issues du précurseur a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.**

Pour le système issu du précurseur $TiCl_3$, tous les composés cristallisent dans la structure cubique de la pérovskite. La taille nanométrique des grains pourrait ici expliquer la stabilité de la phase cubique [10].

Dans le cas de la solution solide issue de $TiOCl_2$, les composés $BaTiO_3$ et $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ présentent une déformation quadratique, mise en évidence par l'asymétrie de certains pics de diffraction, comme par exemple le pic (200) / (002).

Les paramètres de maille calculés pour chaque composition sont reportés dans le Tableau 3-3 et on remarque que plus le taux de strontium est élevé, plus les paramètres de maille diminuent.

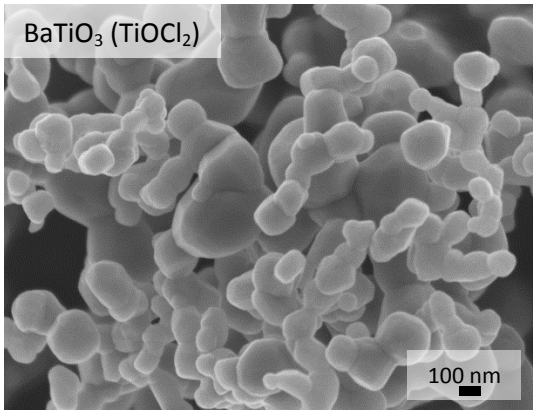
| Précurseur | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ |
|---|---|---|---|
| Composition | Paramètre de maille a (Å) | Paramètre de maille c (Å) | Paramètre de maille a = b = c (Å) |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 3,9938 ± 0,0003 | 4,0295 ± 0,0003 | 4,0077 ± 0,0003 |
| $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3-\delta}$ | 3,9771 ± 0,0005 | 3,9883 ± 0,0005 | 3,9879 ± 0,0002 |
| $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_{3-\delta}$ | 3,9700 ± 0,0002 | | 3,9650 ± 0,0002 |
| $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3-\delta}$ | 3,9422 ± 0,0005 | | 3,9471 ± 0,0003 |
| $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-\delta}$ | 3,9220 ± 0,0005 | | 3,9247 ± 0,0004 |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 3,9040 ± 0,0003 | | 3,9025 ± 0,0002 |

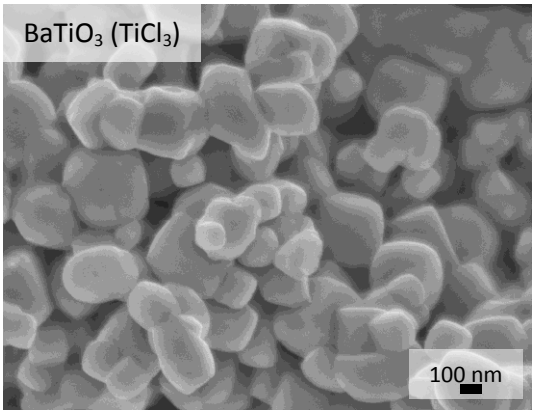
**Tableau 3-3 : Paramètres de maille, à température ambiante, des solutions solides $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ issues du précurseur $TiOCl_2$ et $TiCl_3$.**

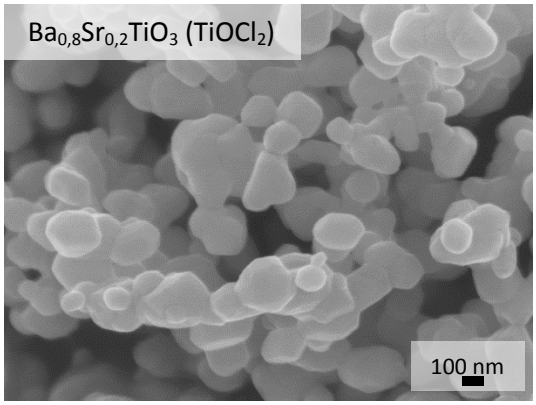
### 3.1.2.3 Caractérisations microstructurales

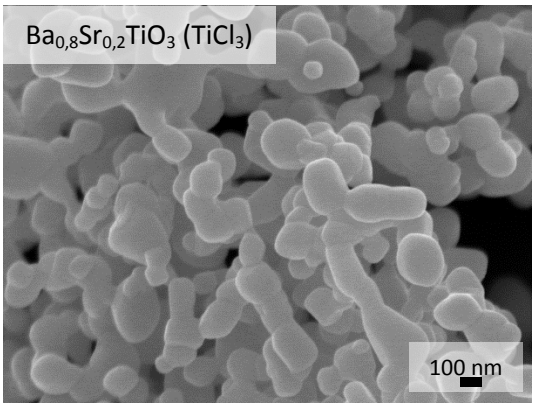
Nous décrivons ici la forme et la taille moyenne des grains de poudres de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$.

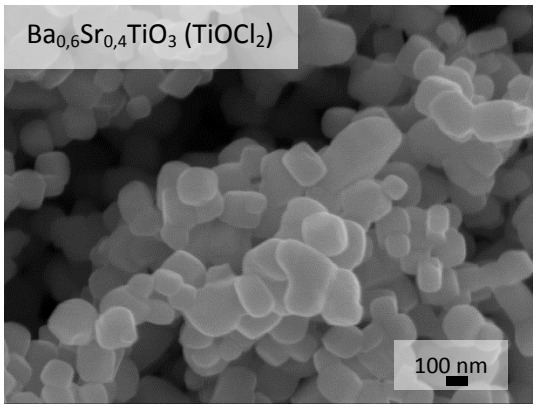
Les clichés de microscopie électronique à balayage sont présentés sur la Figure 3-6 pour toutes les compositions issues de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite). On remarque des formes de grain sphériques et similaires pour toutes ces compositions, quelle que soit la source de titane utilisée. La substitution Ba-Sr se traduit par une diminution de la taille moyenne des grains, qui passe de 200 à 80 nm, respectivement pour x = 0 et x = 0,8 (système BST-$TiCl_3$) et de 150 à 80 nm, respectivement pour x = 0 et x = 1 (système BST-$TiOCl_2$) (cf. Tableau 3-4).

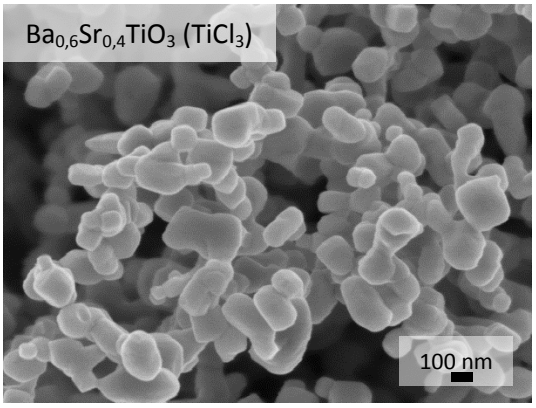

$BaTiO_3$ ($TiOCl_2$)
100 nm

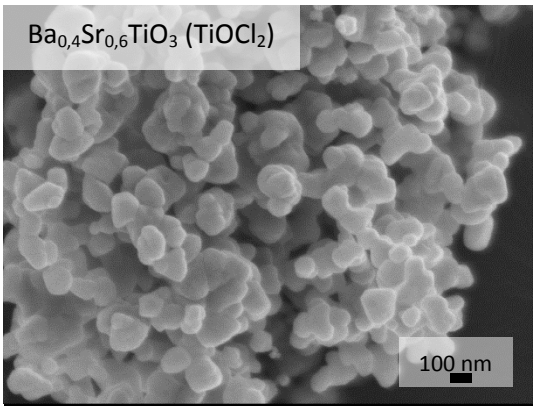

$BaTiO_3$ ($TiCl_3$)
100 nm

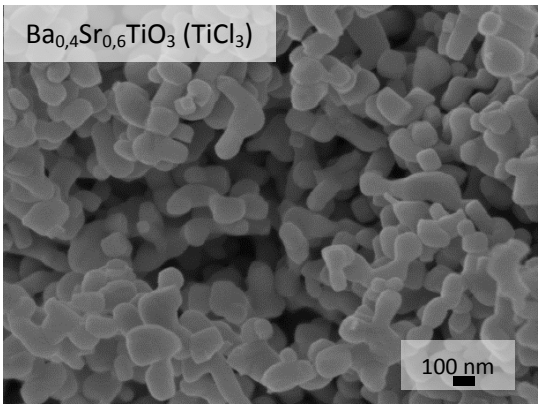

$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ ($TiCl_3$)
100 nm


$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ ($TiCl_3$)
100 nm


$Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ ($TiCl_3$)
100 nm

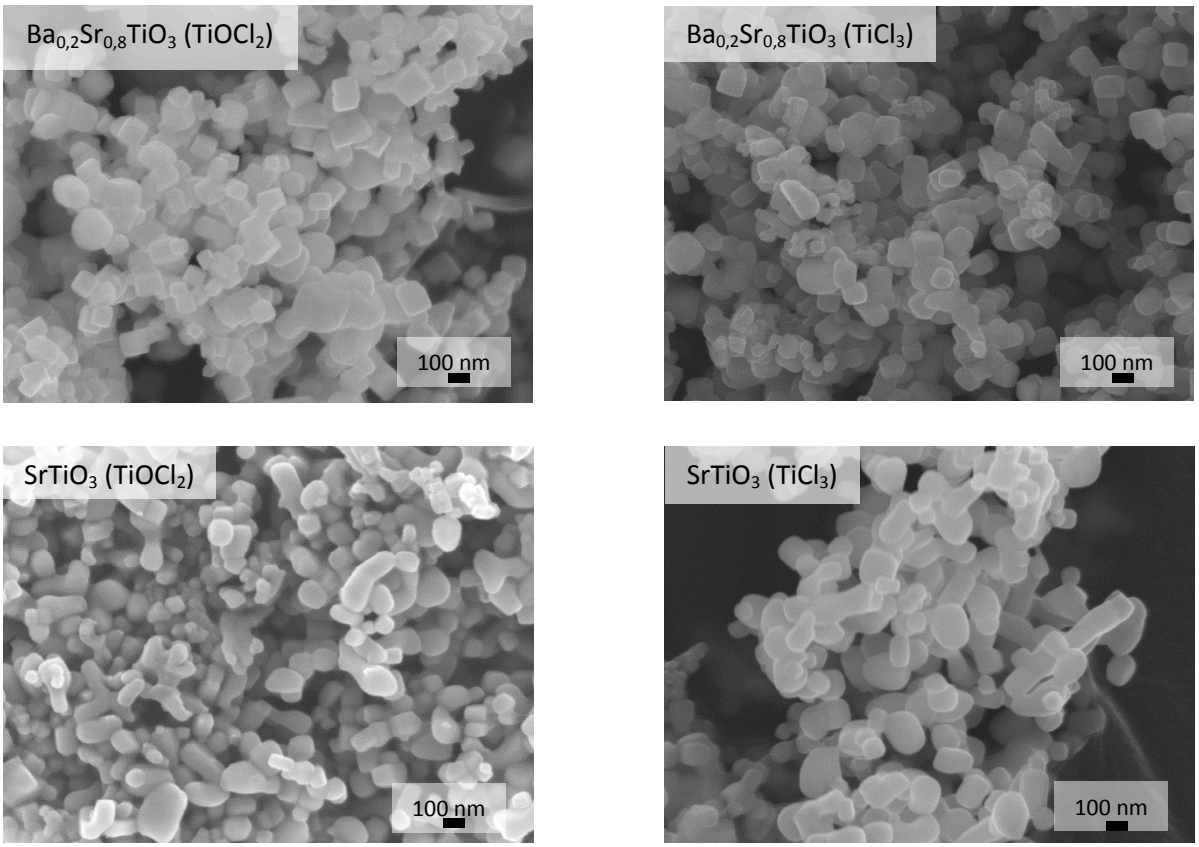



**Figure 3-6 : Clichés MEB-FEG des poudres d'oxydes de la solution solide de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$) issus de $TiOCl_2$ (à gauche) et de $TiCl_3$ (à droite).**

| Composition | Taille moyenne (nm) $TiOCl_2$ | Taille moyenne (nm) $TiCl_3$ |
|---|---|---|
| $BaTiO_3$ | 150 ± 50 | 200 ± 65 |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ | 130 ± 45 | 140 ± 40 |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ | 120 ± 37 | 125 ± 40 |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ | 110 ± 36 | 85 ± 30 |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ | 95 ± 36 | 80 ± 30 |
| $SrTiO_3$ | 80 ± 25 | 105 ± 40 |

**Tableau 3-4 : Tailles moyennes des grains déterminées par MEB-FEG et le logiciel ImageJ pour les poudres d'oxydes de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ calcinées à 850 °C pendant 4 h.**

On peut également noter une anomalie dans cette évolution pour le composé $SrTiO_3$ ($TiCl_3$). En effet cet oxyde présente une taille moyenne de grains anormalement élevée par rapport à la poudre de composition identique issue de $TiOCl_2$, et à $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$ ($TiCl_3$) et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$ ($TiCl_3$).

#### 3.1.2.4 Conclusion

Quel que soit le précurseur utilisé, lorsque le taux de strontium augmente, on observe une diminution des paramètres de maille et de la taille des grains de forme sphérique. La structure cubique pour ces différents oxydes est toujours obtenue, sauf dans les deux compositions riches en baryum et issues de $TiOCl_2$, où on observe la déformation quadratique.

## 3.2 Mise en forme par SPS et caractérisations des céramiques

Les poudres sont ensuite frittées par spark plasma sintering. Les paramètres de frittage (T = 1150 °C, P = 75 MPa et $t_{palier}$ = 3 min) ont été optimisé au laboratoire au cours de travaux antérieurs [11] [12]. Les céramiques massives ainsi obtenues présentent toutes des taux de densification supérieurs à 98 %.

### 3.2.1 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_{3-\delta}$

#### 3.2.1.1 Caractérisations structurales

La Figure 3-7 présente les diagrammes de diffraction des céramiques massives de $BaTiO_{3-\delta}$ de différents rapports Ba / Ti et issues du précurseur $TiOCl_2$. Pour les trois composés, la structure pérovskite est conservée et le mélange cubique-quadratique est toujours présent pour le composé de rapport Ba / Ti = 1 (asymétrie du pic à 2θ = 45°). On peut noter aussi la transformation de la phase additionnelle riche en titane, $BaTi_2O_5$ en $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ (fiche 00-044-0013). Ce changement de structure a été étudié par Lee *et. al.* et a été attribué à la réduction d'une partie du $Ti^{4+}$ de $BaTi_2O_5$ en $Ti^{3+}$. Les céramiques sous-stœchiométriques en titane et en oxygène, présentent donc une phase secondaire qui peut se mettre sous la forme $Ba_4Ti_2^{3+}Ti_{10}^{4+}O_{27}$ [13]. Cependant, la très faible proportion de cette phase dans le composé de rapport Ba / Ti = 0,95, ne permet pas son observation en diffraction des rayons X.

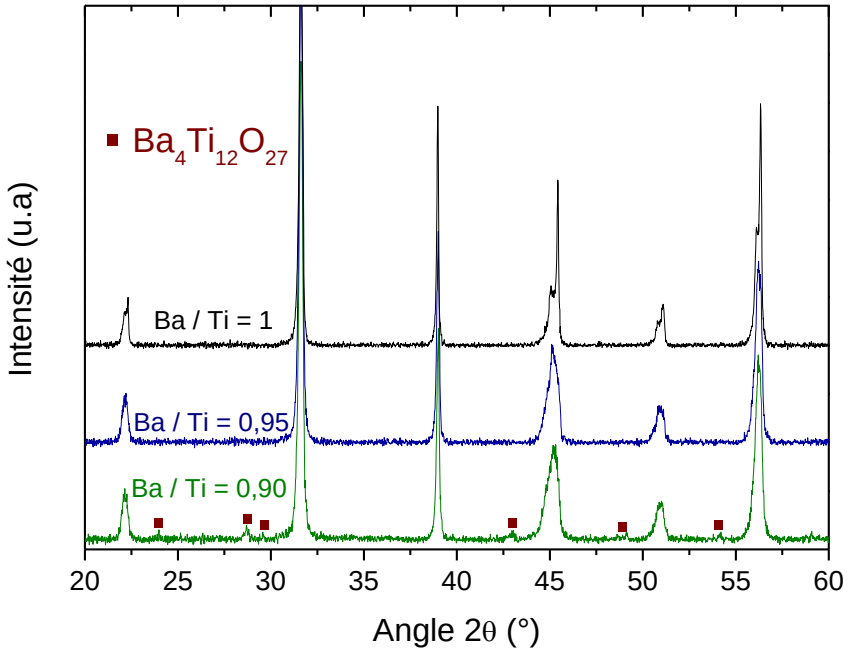



**Figure 3-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques de $BaTiO_{3-\delta}$ de rapports Ba / Ti = 0,90 ; 0,95 et 1 issues du précurseur $TiOCl_2$.**

### 3.2.1.2 Caractérisations microstructurales

Les micrographies réalisées sur les fractures des céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ de rapports Ba / Ti = 0,90 ; 0,95 et 1 sont présentées sur la Figure 3-8. Ces clichés montrent une diminution de la taille des grains avec la diminution du rapport Ba / Ti. Les tailles de grains ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ en utilisant la méthode standard de la ligne d'interception (ASTM E112). Les résultats sont reportés dans le Tableau 3-5.

On remarque également, sur le cliché de faible grandissement de la céramique la plus sous-stœchiométrique en baryum (Ba / Ti = 0,90), la présence de grains se présentant sous la forme de bâtonnets ou de plaquettes. Ces bâtonnets, d'une vingtaine de microns de longueur sont dispersés aléatoirement au sein de la matrice et correspondent probablement à la phase $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ observée en DRX. Les analyses EDX effectuées sur ces grains n'ont cependant pas permis de mettre en évidence ces différences, les énergies des raies $K_{\alpha1}$, $K_{\alpha2}$ (4,5 keV) et $K_{\beta1}$ (4,9 keV) du titane étant respectivement confondues avec celles des raies $L_{\alpha1}$, $L_{\alpha2}$ (4,5 keV) et $L_{\beta1}$ (4,8 keV) du baryum.

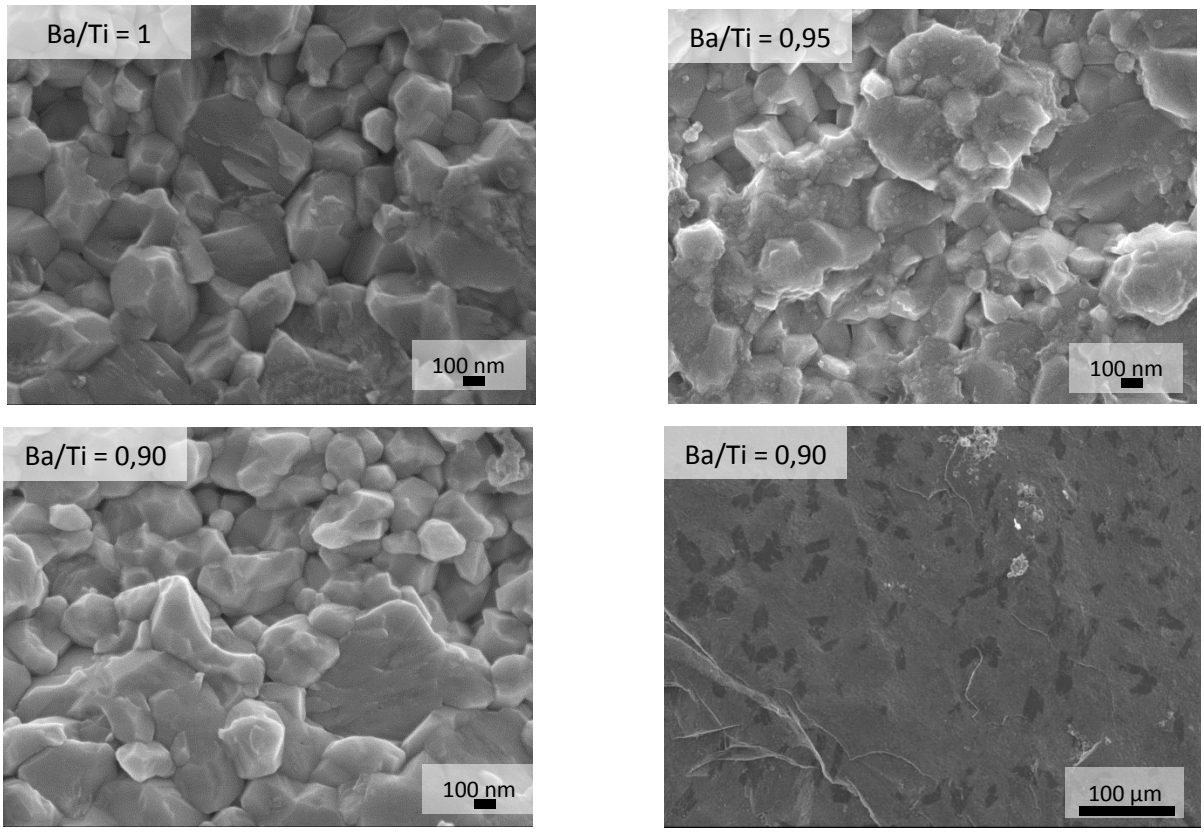



**Figure 3-8 : Clichés MEB-FEG, en fracture, de céramiques de rapport Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90 issues de $TiOCl_2$.**

| Composition | Taille moyenne (nm) $TiOCl_2$ | Taille moyenne (nm) $TiCl_3$ [1] |
|---|---|---|
| 1 | 240 ± 60 | 200 |
| 0,95 | 220 ± 45 | 150 |
| 0,90 | 195 ± 35 | 150 |

**Tableau 3-5 : Caractéristiques microstructurales des céramiques de rapports Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90 frittées par SPS et issues de $TiOCl_2$ ou $TiCl_3$.**

Des observations en microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) ont été réalisées sur la céramique de rapport Ba / Ti = 1. Le cliché, présenté sur la Figure 3-9, montre des grains cristallisés et un joint de grains dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 2 nm. On observe également les rangées de plans atomiques, distantes de 0,4 nm correspondant aux distances inter-réticulaires $d_{100}$ et au paramètre de maille de $BaTiO_3$.

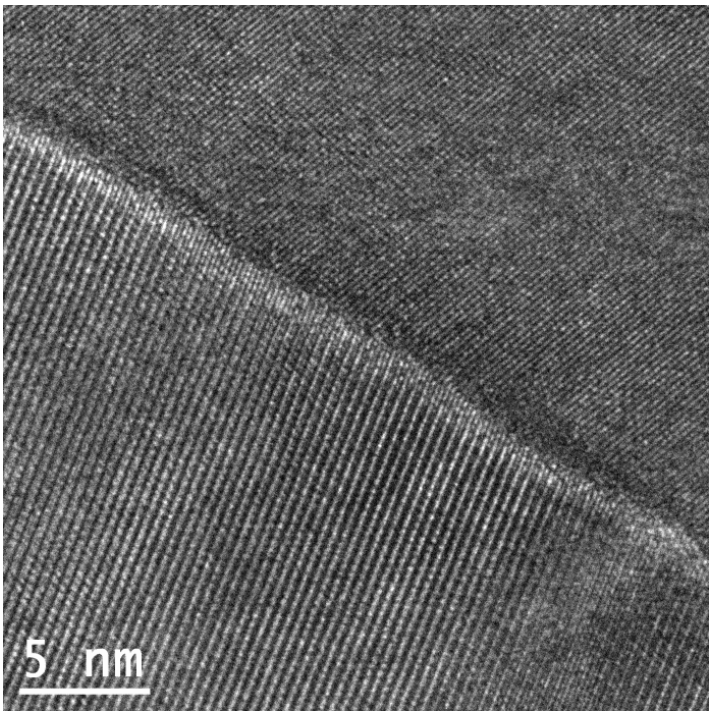



Figure 3-9 : Micrographie MET-HR d'une céramique massive de $BaTiO_{3-\delta}$ (rapport Ba / Ti = 1) issue de $TiOCl_2$.

### 3.2.2 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$

Les nanopoudres de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de chaque précurseur ont été frittées par SPS et les propriétés structurales et microstructurales vont être présentées.

#### 3.2.2.1 Caractérisations structurales

La Figure 3-10 montre les diagrammes de diffraction des céramiques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$, pour les deux précurseurs en titane. On ne note aucune différence significative de structure pour les céramiques issues des deux types de précurseurs. La structure pérovskite est conservée à l'issue du frittage SPS et aucune phase secondaire n'est observée. Le décalage des pics de Bragg, lié à la substitution Ba-Sr, est toujours visible. Les céramiques sont de structure cubique sauf pour les plus fortes teneurs en baryum (x = 0 et 0,2) où on observe une légère distorsion quadratique.

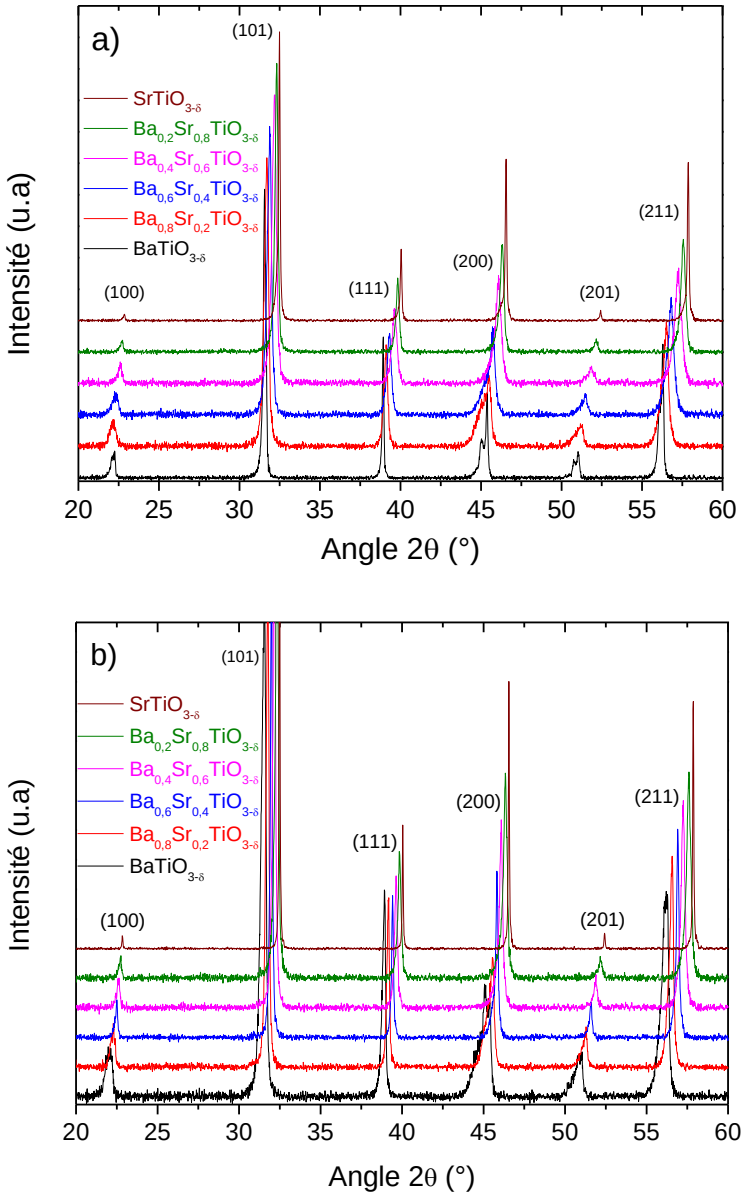
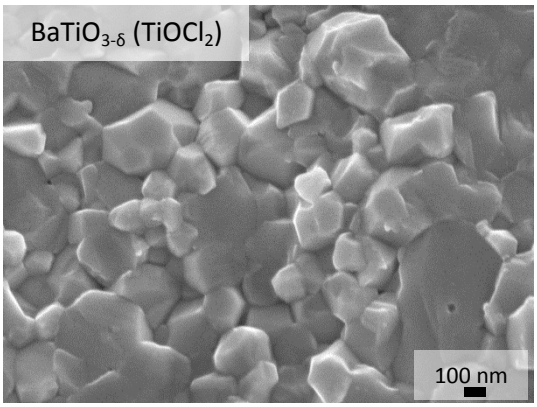
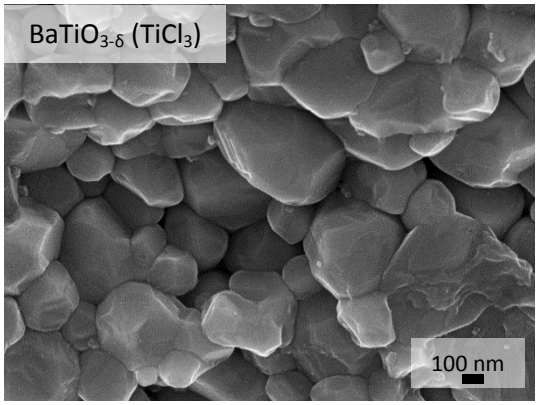


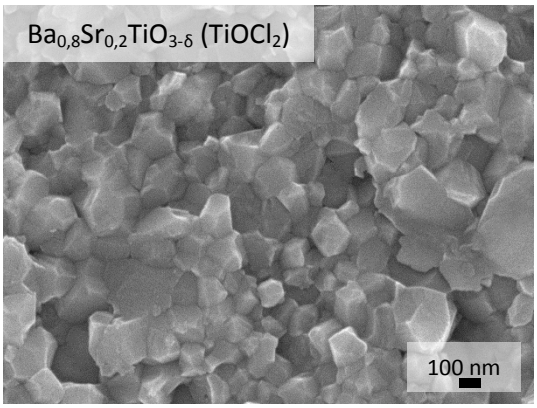

**Figure 3-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) issues de a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.**

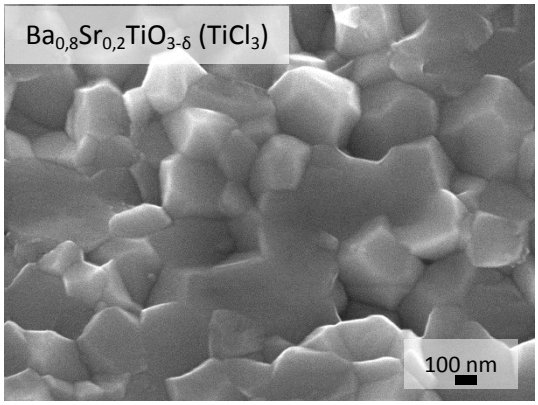
### 3.2.2.2 Caractérisations microstructurales

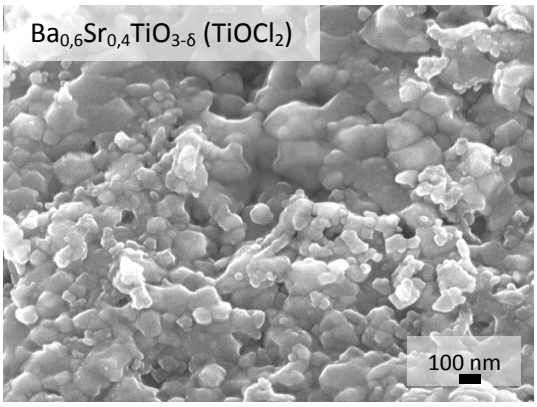
La Figure 3-11 montre les clichés de microscopie électronique à balayage effectués sur la surface fracturée des céramiques des solutions solides $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$, $TiOCl_2$). On observe des nanograins facettés et homogènes pour tous les échantillons excepté pour $SrTiO_3$ ($TiCl_3$) qui présente des grains de forme aléatoire. Les tailles moyennes ont été mesurée en utilisant la méthode standard ASTM E112 et les résultats sont reportés dans le Tableau 3-6.

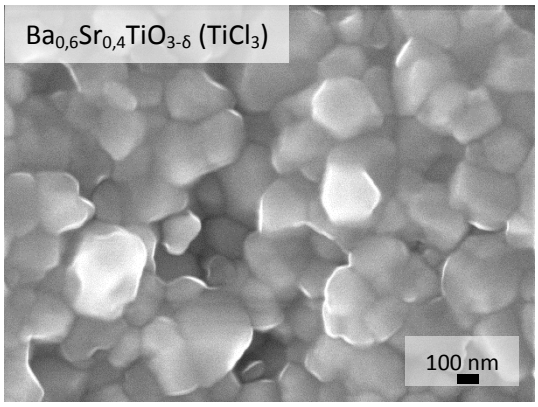

$BaTiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$)
100 nm

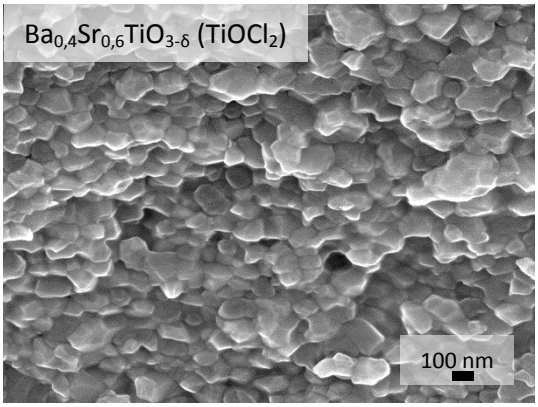

$BaTiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$)
100 nm

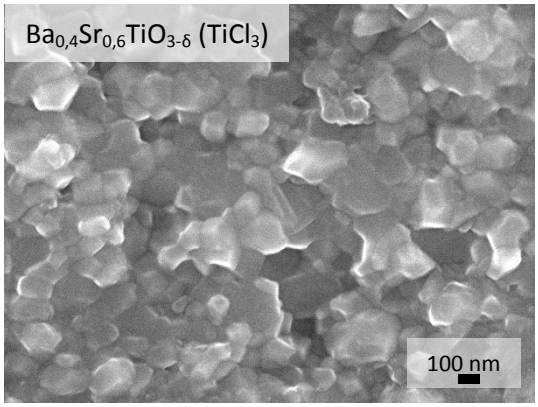

$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$)
100 nm


$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$)
100 nm


$Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$)
100 nm


$Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$)
100 nm

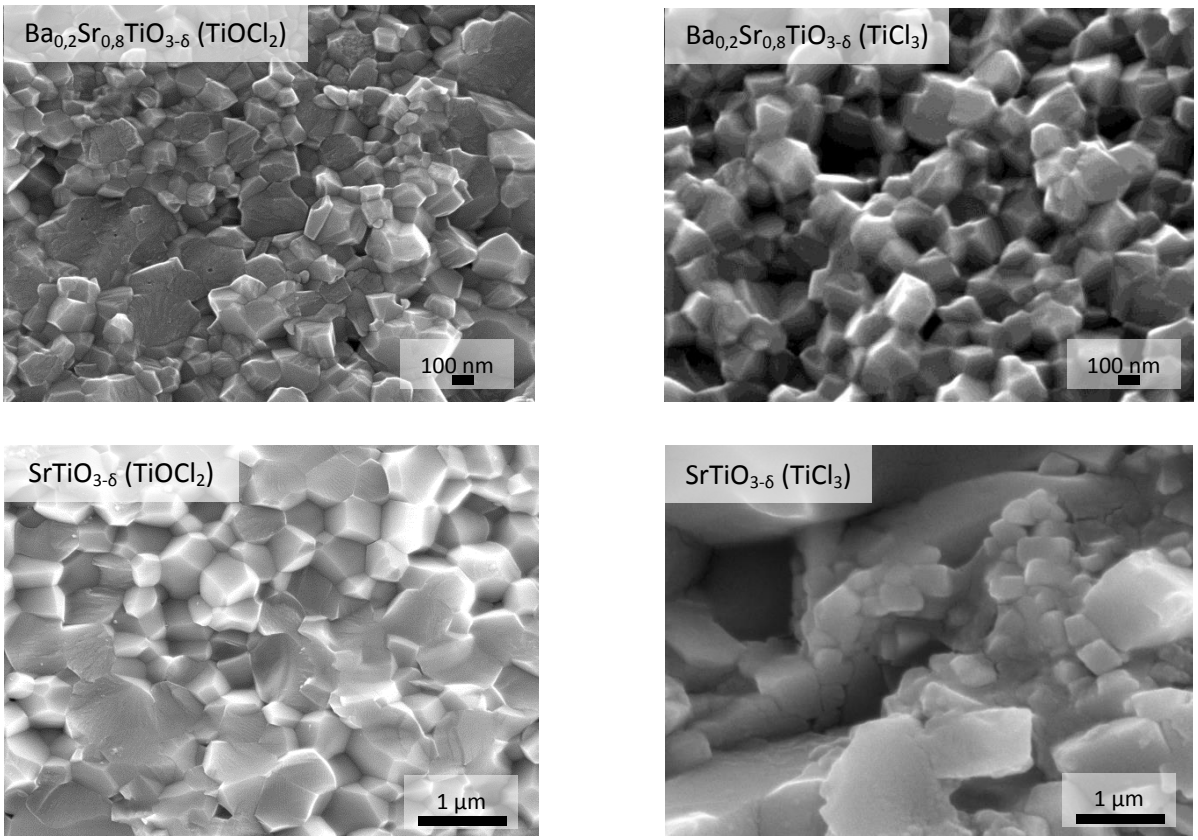



**Figure 3-11 : Clichés MEB-FEG de la surface fracturées de céramiques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

| Précurseur | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composition | Taille moyenne (nm) | Densité | Taille moyenne (nm) | Densité |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 240 ± 60 | 5,90 (98,0) | 290 ± 50 | 5,86 (97,3) |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 180 ± 20 | 5,79 (99,2) | 260 ± 30 | 5,82 (99,7) |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 130 ± 30 | 5,60 (98,9) | 190 ± 15 | 5,63 (99,5) |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 110 ± 15 | 5,44 (99,4) | 120 ± 20 | 5,41 (98,8) |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 120 ± 20 | 5,25 (99,3) | 140 ± 15 | 5,16 (98,3) |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 500 ± 40 | 5,06 (99,0) | Hétérogène µm, nm | 5,10 (99,7) |

**Tableau 3-6 : Tailles moyennes des grains et densités des céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ frittées par SPS.**

Le frittage SPS limite la croissance granulaire et on conserve des tailles nanométriques pour les grains des céramiques, excepté pour la composition $SrTiO_{3-\delta}$. On constate la même évolution que pour les poudres (cf. paragraphe 3-1-2-3), c'est-à-dire que la taille des grains diminue quand le taux de strontium augmente. Pour $SrTiO_{3-\delta}$, on observe

une forte croissance granulaire, très probablement provoquée par une température de frittage trop élevée [14]. La fenêtre en température permettant de densifier les poudres en s'affranchissant de la croissance granulaire est déplacée vers de plus basses températures lorsque la teneur en strontium augmente [15]. Or les mêmes paramètres de frittage ont été conservés quelle que soit la composition. Ainsi, la température de frittage retenue (1150 °C) et permettant de limiter la croissance des grains pour les céramiques riches en baryum, n'est plus valable pour $SrTiO_3$.

#### 3.2.2.3 Détermination du degré d'oxydation du titane

Cette étude a été réalisée sur une série de céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiOCl_2$. A l'issue du frittage SPS, les céramiques sont fortement déficientes en oxygène, comme l'indique leur coloration bleue-noire, synonyme de titane au degré d'oxydation +III. En effet, la matrice en carbone et le vide secondaire confèrent au frittage une atmosphère fortement réductrice, qui va conduire à la création de lacunes d'oxygène, et par un mécanisme de compensation de charges, à la réduction de $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$, selon les équations suivantes :

$$O_O^{\times} \rightarrow V_{\ddot{O}} + 2e' + 1/2\ O_2 \qquad \text{(Eq. 3-2)}$$

$$Ti^{4+} + e' \rightarrow Ti^{3+} \qquad \text{(Eq. 3-3)}$$

Cette observation peut être confirmée par l'étude en spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS). En effet, chaque élément constitutif de la céramique, soumis à un rayonnement X suffisamment énergétique, va émettre des électrons. Les énergies cinétiques et de liaison de ces électrons sont caractéristiques de chaque atome dans son environnement cristallin et électronique. Les électrons émis par un élément présent sous différents états d'oxydation seront donc caractérisés par des pics d'intensité apparaissant à des énergies de liaison légèrement différentes. Selon la bibliographie [16], l'énergie de liaison Ti-O ($2p_{3/2}$) est comprise entre 455 et 459 eV. Pour le titanate de baryum et strontium, l'énergie de liaison généralement reportée est de 458,5 eV [17].

La Figure 3-12 montre les spectres d'émission du titane, Ti($2p_{3/2}$), pour des céramiques de différentes compositions issues de $TiOCl_2$. Quelle que soit la composition, les

spectres montrent effectivement un pic à 458 eV, correspondant au signal du $Ti^{4+}$. Cependant, ce pic est asymétrique et la modélisation du signal par une unique composante ne permet pas de rendre compte de l'épaulement à plus faible énergie de liaison (457 eV). Cet épaulement nous renseigne sur la présence de titane au degré d'oxydation +III, comme ont pu le montrer Xu *et. al.* [16]. En ajoutant cette composante dans la déconvolution du signal enregistré, il est alors possible de modéliser plus précisément le signal du titane. Les valeurs d'énergies de liaisons et de largeurs à mi-hauteur, modélisées pour chaque composante, sont reportées dans le Tableau 3-7. Elles mettent en évidence ces différentes contributions, par un pic intense et fin (FWHM ≈ 1,3) à 458 eV, correspondant au $Ti^{4+}(2p_{3/2})$ et un pic plus large (FWHM ≈ 1,9) et moins intense compris entre 456,3 et 457,0 eV correspondant au $Ti^{3+}(2p_{3/2})$.

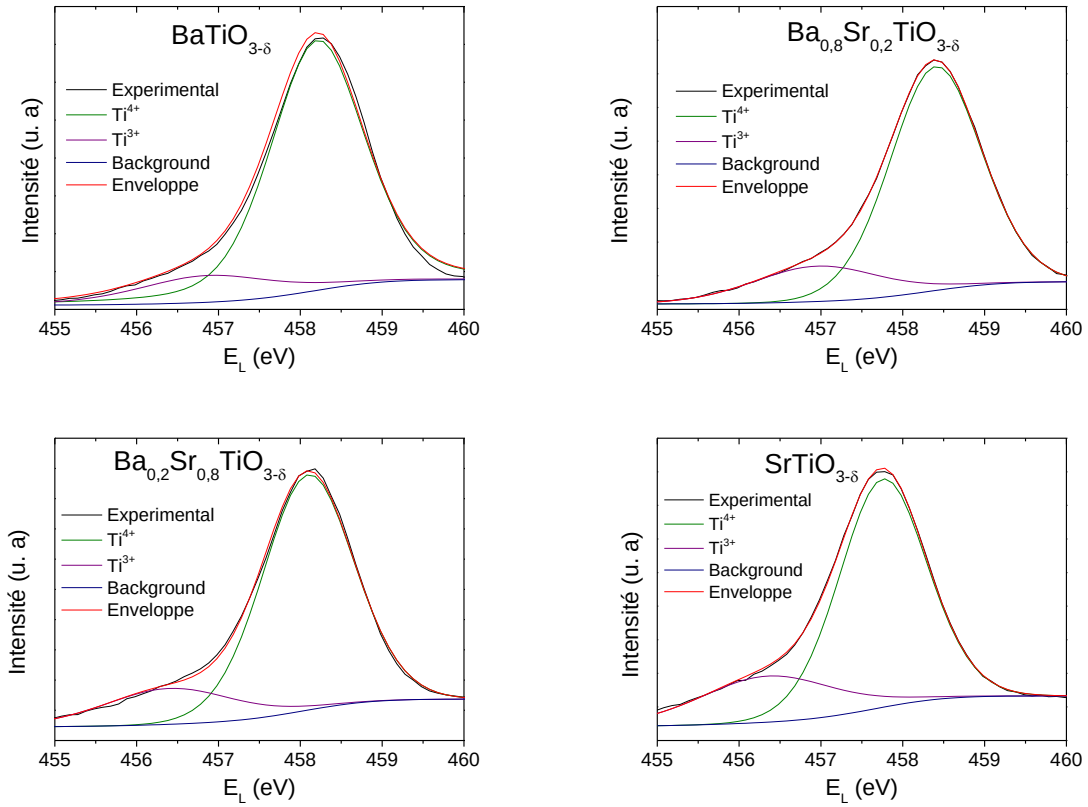



**Figure 3-12 : Spectres d'émission du titane ($2p_{3/2}$) pour des céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiOCl_2$ et déconvolutions des signaux du $Ti^{4+}$ et du $Ti^{3+}$.**

| Composition | $E_L\ C_{1s}\ (eV)$ | $E_L\ Ti^{3+}_{2p_{3/2}}\ (eV)$ | FWHM ($Ti^{3+}$) | $E_L\ Ti^{4+}_{2p_{3/2}}\ (eV)$ | FWHM ($Ti^{4+}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 284,92 | 457,00 | 2,01 | 458,25 | 1,45 |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 285,03 | 456,95 | 1,83 | 458,40 | 1,32 |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 284,09 | 456,4 | 1,86 | 458,1 | 1,32 |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 283,73 | 456,35 | 1,92 | 457,76 | 1,26 |

Tableau 3-7 : Energies de liaison des signaux du $Ti^{3+}$ et du $Ti^{4+}$ en référence à celle du carbone.

La valence mixte du titane a donc été observée pour toutes les compositions issues du précurseur $TiOCl_2$, cependant, une analyse quantitative n'est ici pas réalisable dans les conditions de l'expérience.

## 3.3 Conclusions du chapitre

Des poudres d'oxydes $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ de taille nanométrique et de structure pérovskite ont pu être synthétisées par coprécipitation d'un oxalate à température ambiante, suivi d'un traitement thermique de calcination. Deux sources de titane différentes ont été utilisées : $TiCl_3$ et $TiOCl_2$.

Dans le cas de $BaTiO_3$, un mélange de phase quadratique et cubique a été observé. La diminution du rapport Ba / Ti provoque l'apparition progressive d'une phase secondaire $BaTi_2O_5$ monoclinique. Cela se traduit également par une microstructure plus fine et une déformation quadratique moins marquée. A l'issue du frittage SPS, une faible croissance granulaire est observée, la structure pérovskite est conservée et la déformation quadratique est plus prononcée. Enfin, la phase secondaire $BaTi_2O_5$ s'est transformée en $Ba_4Ti_{12}O_{27}$.

La substitution Ba-Sr conduit à une diminution des paramètres de maille et à la disparition de la phase quadratique. On remarque également une diminution de la taille des grains de poudre. A l'issue du frittage, une faible croissance granulaire a été observée pour les fortes teneurs en baryum. Cette croissance est plus prononcée pour les céramiques riches en strontium.

L'utilisation de $TiOCl_2$ à la place de $TiCl_3$, a pour conséquence de diminuer légèrement la taille des grains.

Enfin, la présence de titane aux degrés d'oxydation +III et +IV dans des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiOCl_2$ a pu être mise en évidence par XPS.

Références :

[1] : C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han, J. C. Nino, “Influence of oxygen substoichiometry on the dielectric properties of $BaTiO_{3-\delta}$ nanoceramics obtained by spark plasma sintering”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 10, S1, E122-E133, (2013).

[2] : S. Lee, C. A. Randall, “Modified phase diagram for the barium oxide – titanium dioxide system for the ferroelectric barium-titanate”, J. Am. Ceram. Soc. 90, 2589-2594, (2007).

[3] : A. Ianculescu, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Braileanu, M. Crisan, D. Berger, “$BaTiO_3$ nanopowders and nanocrystalline ceramics : I. Nanopowders”, New developments in advanced functional ceramics, 89-117, (2007).

[4] : V.N. Shut, S.V. Kostomarov, “Properties of barium titanate powders in relation to the heat treatment of the barium titanyl oxalate precursor”, Inorg. Mater. 48, 613-618, (2012).

[5] : C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ : 25 years of image analysis”, Nature Methods 9, 671-675, (2012).

[6] : C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de $BaTiO_3$. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramique aux propriétés diélectriques optimisées”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2013).

[7] : R. D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, Acta Cryst., A32, 751-767, (1976).

[8] : H.V. Alexandru, C. Berbecaru, F. Stanculescu, A. Ioachim, M. G. Banciu, M.I. Toacsen, L. Nedelcu, D. Ghetu, G. Stoica, “Ferroelectric solid solutions (Ba, Sr)$TiO_3$ for microwave applications”, Mater. Sci. Eng. B, 118, 92-96, (2005).

[9] : V. M. Goldschmidt, “Die Gesetze der Krystallochemie”, Die Naturwissenschaften 21, 477-485, (1926).

[10] : G. Arlt, D. Hennings, G. de With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics”, J. Appl. Phys. 58, 4, 1619-1625, (1985).

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

[12] : Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, “Colossal dielectric permittivity of $BaTiO_3$-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering”, J. Electroceram. 22, 238-244, (2009).

[13] : S. Lee, Z. K. Liu, C. A. Randall, “Comprehensive linkage of defect and phase equilibria through ferroelectric transition behavior in $BaTiO_3$-based dielectrics : Part 2. Defect modeling under low oxygen partial pressure conditions”, J. Am. Ceram. Soc. 91, 1753-1761, (2008).

[14] : V. R. Mudinepalli, W. C. Lin, S. H. Song, B. S. Murty, “Spark plasma sintering temperature effect on structural dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ nanocrystalline ceramics”, J. Electron. Mater., 44, 11, 4308-4315, (2015)

[15] : J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, B. Su, T. W. Button, “Spark plasma sintering behavior of nano-sized (Ba, Sr)$TiO_3$ powders : determination of sintering parameters yielding nanostructured ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. 89, 2689-2694, (2006).

[16] : C. Xu, Y. Xia, Z. Liu, X. Meng, “Chemical states change at (Ba, Sr)$TiO_3$ / Pt interfaces investigated by X-Ray photoelectron spectroscopy”, J. Phys. D : Appl. Phys. 42, 085302-085310, (2009).

[17] : S. Fuentes, F. Cespedes, L. Padilla-Campos, D. E. Diaz-Droguett, “Chemical and structural analysis related to defects in nanocrystalline $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ grown via hydrothermal sol-gel”, Cer. Int. 40, 4975-4984, (2014).

# Chapitre 4 :

# CARACTERISATIONS ELECTRIQUES DES CERAMIQUES MASSIVES

## 4.1 Introduction

Dans cette partie, les mesures diélectriques effectuées sur les céramiques massives de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) seront présentées. Les conséquences d'une modification de la composition sur les propriétés électriques seront étudiées. Pour $BaTiO_3$, l'influence du rapport Ba / Ti sur les permittivités et les pertes diélectriques à température ambiante sera présentée. Une étude par spectroscopie d'impédance sera réalisée sur les solutions solides de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiCl_3$ et $TiOCl_2$ dans le but d'étudier l'influence de la composition des céramiques sur les propriétés électriques et de modéliser leur comportement à partir de différents modèles physiques.

## 4.2 Influence du rapport Ba / Ti dans $BaTiO_{3-\delta}$

Les céramiques issues du précurseur $TiOCl_2$ et de rapport Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90 ont été frittées par SPS et recuites sous air pendant 15 min à 850 °C. Les mesures de permittivité et pertes diélectriques sont présentées en fonction de la fréquence (40 Hz à 15 MHz) sur la Figure 4-1. On observe des permittivités relatives très élevées ($10^5$ à $10^6$) et constantes sur une large gamme de fréquence (de 40 à $10^6$ Hz) associées à des pertes diélectriques relativement faibles (≤ 10 %) et stables. Une augmentation de la fréquence se traduit par une diminution brutale de la permittivité aux environs de 1 MHz, associée à un maximum des pertes diélectriques. Cette chute est généralement associée à un phénomène de relaxation diélectrique lié à la perte de la contribution des charges d'espace, constituées par les lacunes d'oxygène $V_{\ddot{O}}$, les électrons et la présence de titane aux degrés d'oxydation +III et +IV, comme le rappellent les équations 4-1 et 4-2.

$$O_O^{\times} \rightarrow V_{\ddot{O}} + 2e' + 1/2\ O_2 \qquad \text{(Eq. 4-1)}$$

$$Ti^{4+} + e' \rightarrow Ti^{3+} \qquad \text{(Eq. 4-2)}$$

On remarque également que la valeur de la permittivité augmente lorsque le rapport Ba / Ti diminue. Cette variation est certainement liée à l'apparition de la phase secondaire $Ba_4Ti_{12}O_{27}$ [1] lorsque le rapport Ba / Ti est inférieur à 1. Les valeurs de permittivité et de

pertes, mesurées à 300 K et 1 kHz, sont reportées dans le Tableau 4-1 et comparées aux résultats obtenues par C. Voisin sur des céramiques de même composition mais issues de $TiCl_3$ [2] [3].

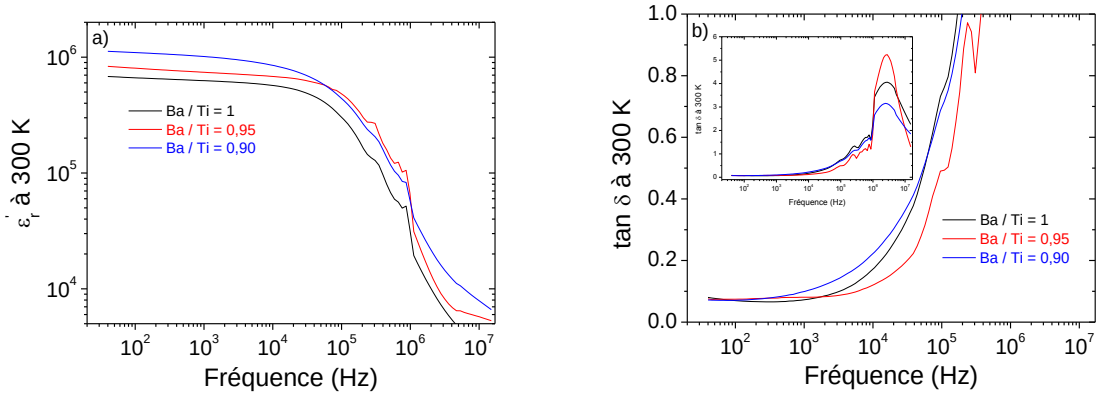



**Figure 4-1 : Dépendance en fréquence de a) la partie réelle de la permittivité et b) des pertes diélectriques de céramiques issues du précurseur $TiOCl_2$ et de rapports Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90.**

| Rapports Ba / Ti | ε'$_r$ ; tan δ (1 kHz, 300 K) $TiOCl_2$ | ε'$_r$ ; tan δ (1 kHz, 300 K) $TiCl_3$ |
|---|---|---|
| Ba / Ti = 1 | 729 000 ; 5 % | 279 322 ; 12 % [2] |
| Ba / Ti = 0,95 | 987 000 ; 8 % | 458 842 ; 5 % [2] |
| Ba / Ti = 0,90 | 1 012 000 ; 10 % | 877 438 ; 7 % [3] |

**Tableau 4-1 : Permittivités relatives et pertes diélectriques à 1 kHz et 300 K de céramiques issues de $TiOCl_2$ et $TiCl_3$ de rapports Ba / Ti = 1 ; 0,95 et 0,90.**

Les céramiques issues du précurseur $TiOCl_2$ présentent des permittivités plus élevées que celles issues de $TiCl_3$ pour des pertes diélectriques du même ordre de grandeur. Cette différence pourrait être due à une plus forte concentration en défauts (lacunes d'oxygène, $Ti^{3+}$ et électrons) lors de l'utilisation de $TiOCl_2$, ou encore à la présence de grains de structure quadratique, comme observée dans le chapitre précédent sur les diagrammes de diffraction X.

En conclusion, les céramiques élaborées à partir de $TiCl_3$ et $TiOCl_2$ présentent des profils diélectriques similaires caractérisés par des permittivités relatives colossales, de faibles pertes diélectriques et un phénomène de relaxation dipolaire à $10^6$ Hz. Cependant, la composition ainsi que le précurseur en titane utilisés (lors de la synthèse de la poudre) ont

une influence sur la valeur de la permittivité. Ainsi, une diminution du rapport Ba / Ti et l'utilisation de $TiOCl_2$ se traduisent par l'augmentation du pouvoir capacitif de la céramique.

Dans la continuité de ces résultats, les conséquences d'une substitution du baryum par le strontium sur les propriétés électriques de nanocéramiques vont être étudiées.

## 4.3 Influence du rapport Ba / (Ba + Sr) dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$

Les céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues des précurseurs $TiCl_3$ et $TiOCl_2$ ont été recuites à 850 °C sous air pendant 15 minutes et les permittivités et pertes diélectriques ont été mesurées à 300 K et 1 kHz (Tableau 4-2).

| Précurseur en Ti | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composition | ε' (1 kHz, 300 K) | tan δ (1 kHz, 300 K) | ε' (1 kHz, 300 K) | tan δ (1 kHz, 300 K) |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 729 000 | 5 % | 300 500 | 4 % |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 388 000 | 4 % | 63 500 | 4 % |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 174 000 | 3 % | 33 500 | 3 % |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 115 000 | 3 % | 32 500 | 2 % |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 30 800 | 3 % | 21 000 | 4 % |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 6 300 | 1 % | 300 | 4 % |

**Tableau 4-2 : Permittivités relatives et pertes diélectriques à 1 kHz et 300 K de céramiques issues de $TiOCl_2$ et $TiCl_3$ et de composition $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$).**

Toutes les céramiques (excepté $SrTiO_3$-$TiCl_3$) présentent des permittivités colossales. Quel que soit le précurseur en titane, plus le taux de strontium augmente, plus la permittivité diminue, les pertes étant faibles et constantes (3 à 4 %). Les permittivités des céramiques issues de $TiOCl_2$ étant toujours supérieures à celles issues de $TiCl_3$.

Afin d'identifier les différents mécanismes responsables de ces permittivités colossales et de déterminer l'origine des différences observées en fonction du précurseur ou des compositions étudiées, des mesures diélectriques en fonction de la température (20 - 450 K) et de la fréquence (0,040 - 500 kHz) ont été réalisées. Ces mesures ont été faites en collaboration avec le Department of Materials Science and Engineering de l'Université de Floride, à Gainesville (Etats-Unis), sous la direction du professeur Juan Claudio Nino.

### 4.3.1 Description des modèles physiques

Différents modèles seront utilisés pour décrire la réponse de nos échantillons, l'objectif étant de :

- déterminer l'origine de la relaxation diélectrique (modèle de Debye)
- déterminer le caractère localisé ou délocalisé de la polarisation (modèle UDR)
- mettre en évidence la présence ou l'absence de sauts d'électrons (modèle THP)
- mettre en évidence les hétérogénéités électriques (modèle IBLC)
- déterminer les longueurs et les énergies d'activation des sauts d'électrons (modèles NNH et VRH).

#### 4.3.1.1 Modèle de Debye

Le modèle de Debye [4] permet de décrire les relaxations diélectriques correspondant à la réponse idéale du matériau. Dans ce cas, les dipôles ont le même temps de relaxation et n'interagissent pas entre eux. Le modèle présente la réponse diélectrique complexe d'un matériau, ε*(ω), en fonction de la fréquence selon l'équation 4-3 :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{HF} + (\varepsilon_{BF} - \varepsilon_{HF}) / (1 + i\omega\tau) \qquad \text{(Eq. 4-3)}$$

avec ω la fréquence angulaire (rad.s$^{-1}$), $\varepsilon_{HF}$ et $\varepsilon_{BF}$ respectivement la permittivité à haute et basse fréquence et $\tau$ le temps de relaxation (s).

La fréquence de relaxation, $f$, déterminée par le pic de la partie imaginaire de la permittivité, suit une loi d'Arrhenius de la forme :

$$f = f_0 \exp(-E_A/k_B T) \qquad \text{(Eq. 4-4)}$$

avec $f_0$ le facteur pré-exponentiel, $E_A$ l'énergie d'activation (eV), et $k_B$ la constante de Boltzmann (8,6173324.10$^{-5}$ eV.K$^{-1}$).

Le nombre de mécanisme impliqué dans la réponse du condensateur correspond au nombre de droites obtenues en traçant $\ln f$ en fonction de $1/k_B T$. L'objectif de ce modèle est de calculer l'énergie d'activation de chaque mécanisme pour en déterminer l'origine.

#### 4.3.1.2 Modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR)

Le modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR) [5] est également un modèle couramment utilisé. Il permet de décrire tous les matériaux en reliant la permittivité à la conductivité [6] [7]. Il permet donc d'établir un lien entre la réponse diélectrique et le caractère localisé ou délocalisé de la polarisation selon les équations 4-5 et 4-6 :

$$\varepsilon' = \tan(s\pi/2)\sigma_0 \, f^{s-1}/\varepsilon_0 \qquad \text{(Eq. 4-5)}$$

$$\varepsilon' \, f = \tan(s\pi/2)\sigma_0 \, f^{s}/\varepsilon_0 = A(T) \, f^{s} \qquad \text{(Eq. 4-6)}$$

avec $\sigma_0$ la conductivité statique (S.cm$^{-1}$), s une constante qui dépend de la température et $\varepsilon_0$ la permittivité du vide (8,854187.10$^{-12}$ F.m$^{-1}$). Le coefficient $s$, compris entre 0 et 1, représente le degré de localisation de la polarisation. Plus sa valeur est proche de 1 et plus la polarisation est localisée. A l'inverse, lorsque cette valeur tend vers 0, c'est que la polarisation est très délocalisée [8]. A titre indicatif, une polarisation de type interfaciale sera moins localisée qu'une polarisation par sauts d'électrons.

#### 4.3.1.3 Modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP)

Le modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP) [9] permet de mettre en évidence la présence (ou l'absence) de sauts d'électrons en étudiant les variations du maximum de $\varepsilon''_r$ en fonction de l'inverse de la température. En effet, la valeur de $\varepsilon''_r$ est proportionnelle au nombre de dipôles et à leurs moments dipolaires selon l'équation 4-7 [10] :

$$\varepsilon''_{r\,max} = N\mu^2/3\, k_B\, T \qquad \text{(Eq. 4-7)}$$

où N et µ représentent respectivement le nombre de dipôles et leurs moments dipolaires. De plus, ce nombre de dipôles, suit une loi d'Arrhenius de la forme :

$$N = N_0 \exp(-E_A \,/\, k_B\, T) \qquad \text{(Eq. 4-8)}$$

avec $N_0$ le facteur pré-exponentiel et $E_A$ l'énergie d'activation associée aux sauts d'électrons.

Il est alors possible de calculer ces énergies d'activation en remplaçant N par son expression dans l'équation 4-7, et en traçant $ln\ (\varepsilon''_{r\,max} * T)$ en fonction de $1/k_B T$, selon les équations 4-9 et 4-10 :

$$\varepsilon''_{r\,max} = [N_0 \mu^2 / 3\, k_B\, T] \exp(-E_A \,/\, k_B T) \qquad \text{(Eq. 4-9)}$$

$$ln\ (\varepsilon''_{r\,max} * T) = (-E_A \,/\, k_B T) + ln\ [N_0 \mu^2 / 3\, k_B] \qquad \text{(Eq. 4-10)}$$

#### 4.3.1.4 Modèle des condensateurs à couches-barrières internes (IBLC)

Le modèle généralement admis pour expliquer les permittivités colossales est le modèle des condensateurs à couches-barrières internes (IBLC) [11]. Il est utilisé pour traduire les hétérogénéités électriques au sein d'une céramique, en considérant les grains semi-conducteurs entourés de joints de grains isolants [12] (voir Figure 1-3).

Ces hétérogénéités peuvent être représentées par des circuits électroniques équivalents, aussi appelés circuits de Koop [13], où les contributions des grains et des joints de grains sont construites en série, et chaque partie est composée d'un circuit (R//C) en parallèle. Zheng *et. al.* [14] ont ainsi pu développer l'équation 4-11 permettant de modéliser ces hétérogénéités selon :

$$\varepsilon^* = \frac{\left[C_g (i\omega)^{1-P_g} + \sigma_{g,dc} + i\omega\varepsilon_\infty\varepsilon_0\right]\left[C_{gb} (i\omega)^{1-P_{gb}} + \sigma_{gb,dc} + i\omega\varepsilon_\infty\varepsilon_0\right](1+\eta)}{i\varepsilon_0\omega\left\{C_{gb}\ (i\omega)^{1-P_g}b + \sigma_{gb,dc} + \eta\left[C_g\ (i\omega)^{1-P_g} + \sigma_{g,dc}\right]\right\} - \omega^2\varepsilon_\infty{\varepsilon_0}^2\,(1+\eta)} \qquad \text{(Eq. 4-11)}$$

où, $\sigma_{g,dc}$ est la conductivité des grains et $\sigma_{gb,dc}$ est la conductivité des joints de grains. $\varepsilon_0$, $\varepsilon_\infty$, i, ω et η sont respectivement la permittivité du vide, de l'échantillon à fréquence infinie, le nombre imaginaire, la fréquence angulaire et le rapport de l'épaisseur du joint de grains sur la taille moyenne des grains. De plus, l'équation 4-11 met en évidence une contribution $P_{g/gb}$ représentant le caractère conducteur ou capacitif des grains et des joints de grains. Une valeur de P proche de 1 indique un comportement conducteur, tandis qu'une valeur de P proche de 0 implique une réponse capacitive. Finalement, $C_{g/gb}$ est fonction de $P_{g/gb}$, comme le montre l'équation 4-12 :

$$C_{g/gb} = \sigma_{g/gb,0} \,/\, [0.5\pi \cos\,(1 - P_{g/gb})] \qquad \text{(Eq. 4-12)}$$

où $\sigma_{g/gb,0}$ est un préfacteur représentant la conductivité des grains et des joints de grains à fréquence nulle.

#### 4.3.1.5 Mécanismes de conduction électronique

Le caractère semi-conducteur des grains peut également être décrit plus précisément à l'aide des relations établies par Jonscher [15] entre la partie imaginaire de la permittivité et la conductivité, selon les équations 4-13 et 4-14 :

$$\sigma'(\omega) = \omega_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r''(\omega) \qquad \text{(Eq. 4-13)}$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{g,dc} + \sigma_0 f^s \qquad \text{(Eq. 4-14)}$$

où $\sigma_0$ et s sont des constantes et f est la fréquence de mesure.

Différents mécanismes de conduction au sein des grains peuvent alors être envisagés. Le plus simple est le modèle des sauts d'électrons entre plus proches voisins (NNH), développé par Miller et Abrahams [16]. Il conduit à une variation linéaire du

logarithme népérien de la conductivité des grains en fonction de l'inverse de la température, selon l'équation 4-15 :

$$\ln \sigma_{g,dc} = \ln \sigma_1 - (E_A/k_B T) \qquad \text{(Eq. 4-15)}$$

Mott [17] a pu mettre en évidence un écart à la loi de Miller et Abrahams à très basse température. Il assimile cette déviation à la distance variable des sauts d'électrons et construit un modèle basé sur ce comportement. Les équations 4-16 à 4-18 rappellent les relations établies pour ce modèle de sauts d'électrons à distance variable (VRH).

$$\sigma_{g,dc} = \sigma_2 \exp[-(T_0/T)^p] \qquad \text{(Eq. 4-16)}$$

$$T_0 = 24 \,/\, [\alpha^3 \pi k_B N(E_F)] \qquad \text{(Eq. 4-17)}$$

$$\log [-d(\ln \sigma_{dc}) \,/\, d(1 \,/\, k_B T)] = (1-p) \log T + A \qquad \text{(Eq. 4-18)}$$

avec $\sigma_2$ et $T_0$ des constantes, α le rayon de localisation de la fonction d'onde et $N(E_F)$ la densité d'états localisée au niveau de Fermi. Le facteur p, permettant d'expliquer la non-linéarité de ln $\sigma_{g,dc}$ en fonction de 1/T, peut prendre les valeurs 1/4, 1/3 ou 1/2 selon les matériaux [18] [19] [20] [21]. Cette valeur de p semble être liée à la densité d'états autour du niveau de Fermi. Lorsque cette densité d'états est constante, le coefficient p est égal à 1/4 (ou 1/3) [17], tandis qu'une discontinuité à l'approche du niveau de Fermi conduit à une valeur de p égale à 1/2 [22].

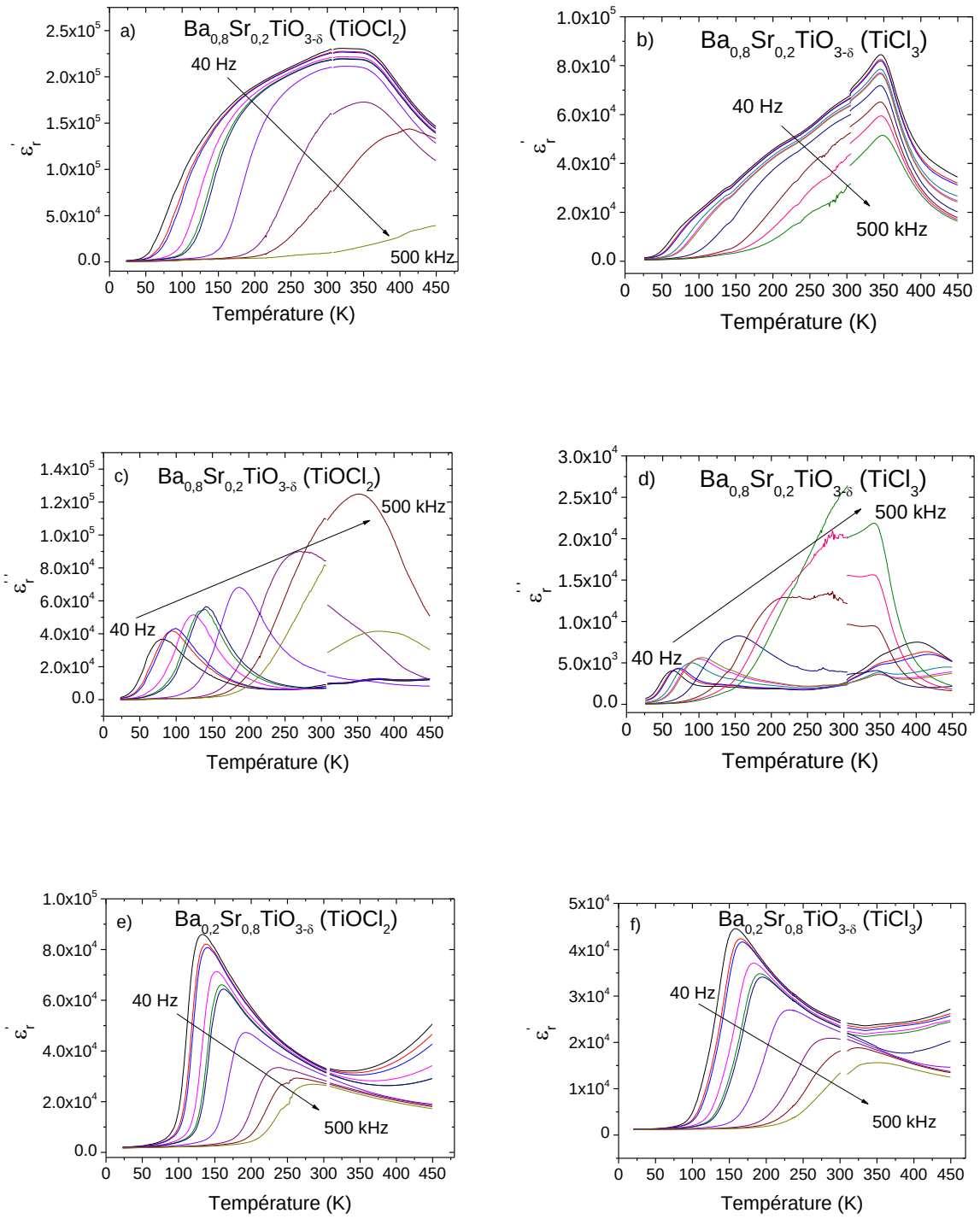
Il est alors possible de calculer les énergies d'activation ($E_A$) et les distances de sauts (R) en fonction de la température selon les équations 4-19 et 4-20 :

$$E_A = p k_B {T_0}^p T^{1-p} \qquad \text{(Eq. 4-19)}$$

$$R = [3/2\pi\alpha N(E_F) k_B T]^p \qquad \text{(Eq. 4-20)}$$

### 4.3.2 Mesures en température

Les mécanismes de polarisation peuvent être identifiés en analysant les parties réelles et imaginaires de la permittivité en fonction de la température (de 20 à 450 K) et pour différentes fréquences (Figure 4-2 et Annexe 1).



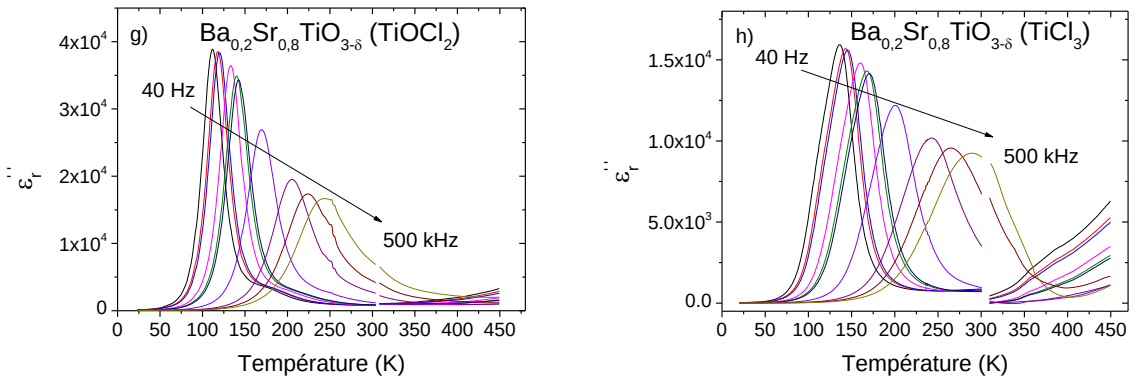



**Figure 4-2 : Dépendance en température, et pour différentes fréquences, des parties réelles et imaginaires de la permittivité pour les nanocéramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ (x = 0,2 et 0,8) issues de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

Pour toutes les compositions (excepté pour $SrTiO_3$-$TiCl_3$), on observe des permittivités colossales qui diminuent à basse température (100 K). Cette variation de la permittivité est corrélée à un pic de la partie imaginaire dont le maximum se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence augmente. Ce phénomène, caractéristique de la relaxation de dipôles thermiquement activée [23], est reportée pour la première fois pour des compositions mixtes en baryum, strontium et titane [24].

En outre, le composé $BaTiO_{3-\delta}$ présente un pic de la permittivité à 400 K, pour $TiOCl_2$ et à 396 K pour $TiCl_3$. Les données de la littérature [25] et la faible dépendance en fréquence, indiquent que cet extremum correspond à la transition paraélectrique-ferroélectrique provoquée par le changement de structure cubique-quadratique lorsque la température diminue en dessous de la température de Curie ($T_c$). A plus basse température, entre 275 et 300 K, un extremum de plus faible amplitude est détecté dans le cas de la céramique issue de $TiOCl_2$. Il correspond au changement de structure quadratique-orthorhombique. Pour la composition $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$, on observe un décalage de la $T_c$ vers les basses températures dans le cas de $TiCl_3$ (346 K) et une disparition du pic, au profit d'un maximum diffus et centré à 325 K dans le cas de $TiOCl_2$. L'augmentation de la teneur en strontium conduit à une diminution plus prononcée de la $T_c$ ($TiCl_3$) ou du maximum de permittivité ($TiOCl_2$). Cette diminution de la température de Curie ou du maximum de permittivité, bien connue pour les ferroélectriques [26] et les relaxeurs [27], est ici mise en évidence pour la première fois, dans le cadre de matériaux à permittivité colossale.

Il est important de noter que la réponse diélectrique de $SrTiO_3$ ($TiCl_3$) diffère considérablement de toutes les autres céramiques avec un comportement paraélectrique observé sur l'ensemble du domaine en température analysé [28]. Quelle que soit la fréquence de mesure, aucune variation importante de la permittivité n'est observée aux

environs de 100 K, la polarisation est uniquement de type ionique. On remarque cependant une augmentation à très basse température (20 – 50 K) qui pourrait correspondre, comme reporté dans la littérature, à une transition ferroélectrique en dessous de 20 K [29] [30]. Il se peut également que la permittivité continue d'augmenter en dessous de 20 K sans atteindre de maximum, à cause de stabilisations quantiques de l'état paraélectrique. Cette particularité de certains diélectriques, déjà reportée dans la littérature, qualifie ce genre de matériaux de ferroélectriques frustrés ou de paraélectrique quantique [31] [32]. Pour cette composition, on observe également deux pics à haute température (339 et 405 K) dont l'intensité diminue fortement lorsque la fréquence augmente. Ces anomalies sont associées à des mécanismes de conduction ionique, liés à la mobilité partielle des lacunes d'oxygène [33].

Ces comportements vont être analysés en détail afin de mettre en évidence l'effet de la substitution Ba – Sr et de la source de titane sur les propriétés diélectriques. Pour cela, nous allons utiliser le modèle de Debye, qui est le modèle le plus simple et le plus fréquemment employé pour décrire la relaxation dipolaire observée à basse température.

## a) Modèle de Debye

Dans le modèle de Debye, les relaxations diélectriques d'un matériau peuvent être décrites en relevant la température du maximum de $\varepsilon_r''$ pour différentes fréquences. La Figure 4-3 montre l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de 1/T pour toutes les céramiques de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$, excepté pour $SrTiO_3$-$TiCl_3$ qui ne présente pas de relaxation.

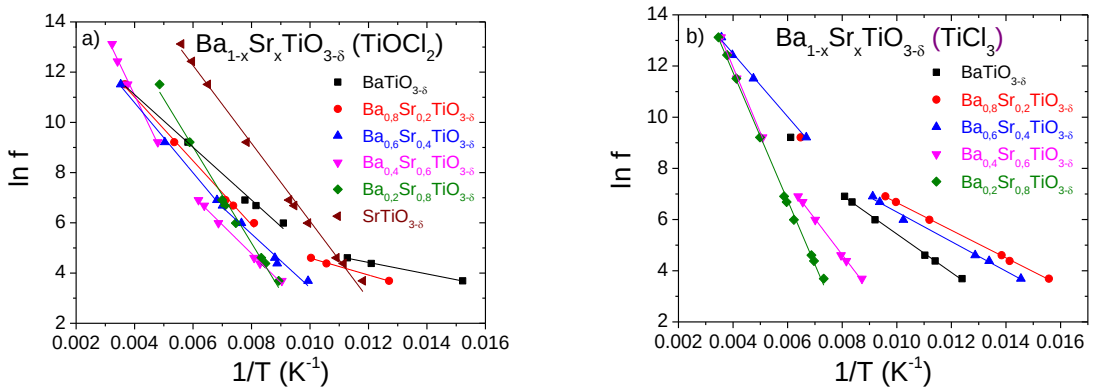



Figure 4-3 : Dépendance en température de la fréquence de relaxation pour $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issu de a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.

Ces graphiques font apparaître deux pentes distinctes, associées à deux mécanismes de polarisation pour les céramiques riches en baryum ($BaTiO_{3-\delta}$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$, $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$). Une pente seulement (donc un unique mécanisme de polarisation) est observée pour les céramiques riches en strontium ($Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ et $SrTiO_{3-\delta}$). Cette pente est comparable à celle observée à haute température pour les céramiques riches en baryum. Sur la Figure 4-3 b), on note la disparition progressive du mécanisme de polarisation à basse température lorsque la teneur en strontium augmente.

Les énergies d'activation associées à ces pentes, reportées dans le Tableau 4-3, sont comprises entre 0,02 et 0,22 eV, signe de la relaxation de charges d'espace [15]. Ces valeurs confirment la disparition progressive du mécanisme de polarisation à basse température lorsque la concentration en strontium augmente. En effet, on remarque que l'énergie d'activation associée à ce mécanisme basse température ($E_A$ BT) augmente avec la teneur en strontium, jusqu'à égaler l'énergie d'activation haute température ($E_A$ HT). On observe également une légère augmentation de l'énergie d'activation à haute température au cours de la substitution, ce qui indique que le mécanisme de polarisation à haute température est également affecté par la substitution baryum-strontium.

L'influence de la source de titane est essentiellement visible sur l'énergie d'activation du mécanisme basse température et dans l'existence d'un mécanisme de polarisation de charges d'espace pour la céramique $SrTiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$).

Le modèle de Debye a donc permis de mettre en évidence la disparition d'un mécanisme de polarisation avec l'augmentation de la teneur en strontium. Ainsi, deux mécanismes sont observés pour les céramiques riches en baryum ($0 \leq x \leq 0,6$), contre un seulement pour celles riches en strontium ($0,6 < x \leq 1$).

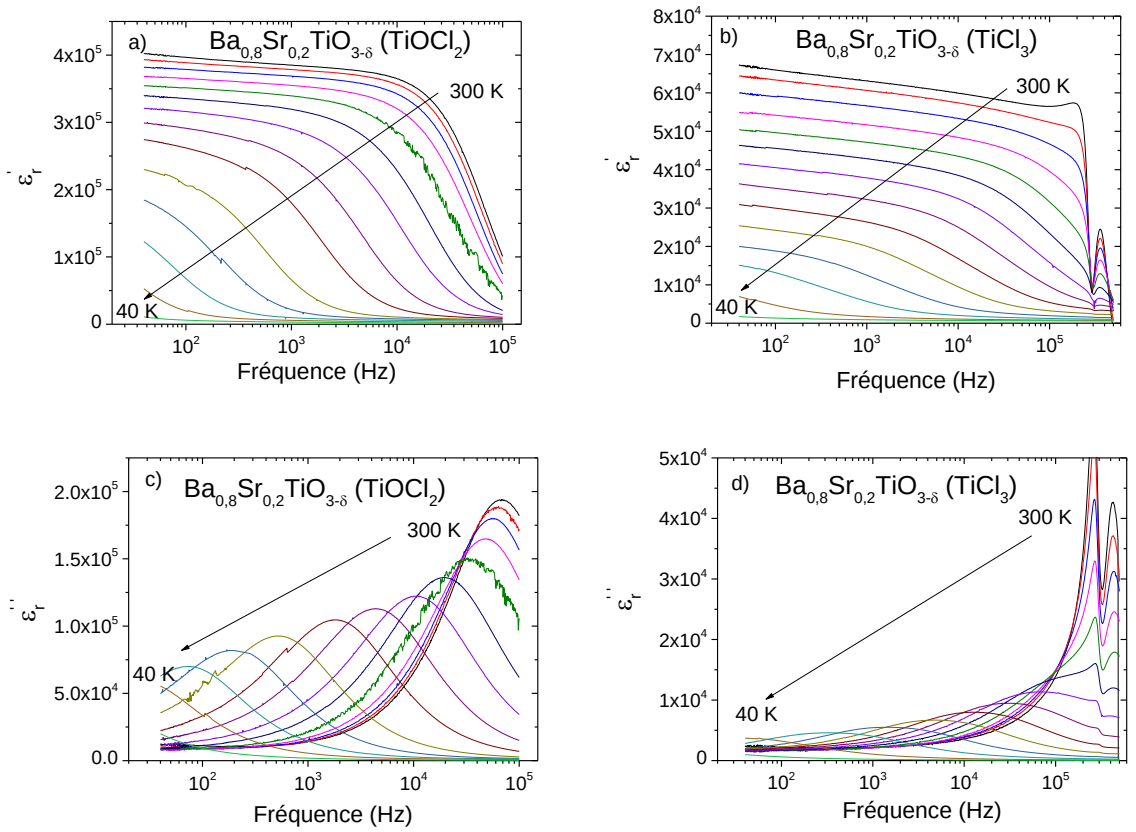
| Précurseur | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Compositions | $E_A$ HT (eV) | $E_A$ BT (eV) | $E_A$ HT (eV) | $E_A$ BT (eV) |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 0,095 | 0,020 | 0,098 | 0,064 |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 0,110 | 0,029 | 0,060 | 0,046 |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 0,120 | 0,092 | 0,106 | 0,050 |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 0,210 | 0,099 | 0,221 | 0,121 |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 0,172 | | 0,216 | |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 0,134 | | Absence de relaxation | |

**Tableau 4-3 : Energie d'activation de Debye pour les céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ en fonction du domaine en température analysé (HT : haute température [400K-100K], BT : basse température [100K-50K]).**

Afin de déterminer précisément les mécanismes impliqués, nous allons étudier la variation des propriétés électriques de nos céramiques en fonction de la fréquence et à différentes températures.

### 4.3.3 Mesures en fréquence

La Figure 4-4 montre la dépendance en fréquence des parties réelles et imaginaires de la permittivité à différentes températures pour deux céramiques de chaque système : une riche en baryum (x = 0,2) et une riche en strontium (x = 0,8). Les autres compositions sont présentées dans l'Annexe 2. Exceptée $SrTiO_3$ ($TiCl_3$), toutes les compositions présentent des valeurs de permittivité élevées et stables sur un intervalle en fréquence compris entre 40 et $10^5$ Hz et ceci pour des températures supérieures à 100 K. Au-delà de $10^5$ Hz, $\varepsilon'_r$ diminue fortement, synonyme d'un phénomène de relaxation, repérable également par un maximum sur les courbes de $\varepsilon''_r$. Cette signature est caractéristique d'un mécanisme de polarisation de charges d'espace. De plus, on remarque que la fréquence de relaxation diminue lorsque la température diminue, ce qui indique une relaxation thermiquement activée. On peut préciser que les valeurs colossales de la permittivité à basse fréquence sont représentatives de la polarisation de l'ensemble du matériau (grains et joints de grains), tandis que celles à haute fréquence sont représentatives du matériau dépourvu de charges d'espace.



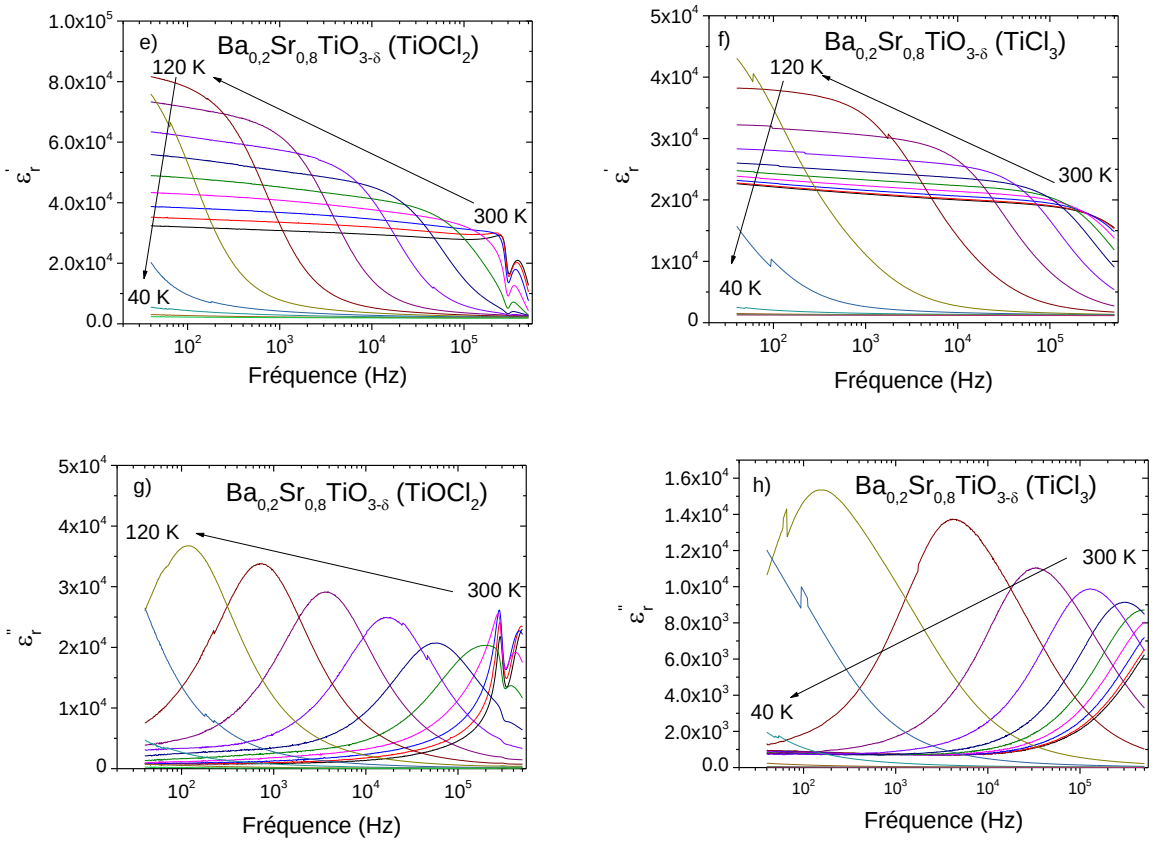



**Figure 4-4 : Dépendance en fréquence des parties réelle et imaginaire de la permittivité pour les systèmes $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issus de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

Ces comportements diélectriques sont analysés en détail à l'aide de différents modèles physiques.

## a) Modèle de de la réponse diélectrique universelle (UDR)

Ce modèle permet de déterminer le degré de localisation de la polarisation, en traçant $\varepsilon_r' \times f$ en fonction de $f$ (échelle log-log) et en calculant la valeur de la pente s (cf. 4.3.1.2). Les graphiques obtenus sont présentés en Annexe 3. Le Tableau 4-4 regroupe les valeurs de s à 300 et 40 K pour toutes les céramiques de la solution solide.

| Précurseur | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Compositions | s (300 K) | s (40 K) | s (300 K) | s (40 K) |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 0,99 | 0,82 | 0,98 | 0,84 |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 0,99 | 0,80 | 0,98 | 0,93 |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 0,98 | 0,86 | 0,99 | 0,96 |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 0,98 | 0,87 | 0,99 | 0,98 |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 0,98 | 0,98 | 0,98 | 0,99 |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 0,99 | 0,99 | 1,00 | 0,97 |

**Tableau 4-4 : Valeurs de l'exposant s selon le modèle UDR à 300 et 40 K pour les céramiques du système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de $TiOCl_2$ et $TiCl_3$.**

A 300 K, toutes ces céramiques présentent une valeur de s proche de 1, validant un mécanisme de polarisation localisé. En accord avec les données bibliographiques [34], cette observation couplée aux valeurs de permittivité à 300 K, traduit un mécanisme de polarisation par sauts d'électrons entre $Ti^{3+}$ et $Ti^{4+}$ (excepté $SrTiO_3$-$TiCl_3$ qui présente une polarisation purement ionique).

Pour les céramiques riches en baryum $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$), le coefficient s diminue lorsque la température diminue, la polarisation devenant donc de plus en plus délocalisée. Le gel des sauts d'électrons et la création d'une couche barrière à l'interface grain / joint de grains permet d'expliquer ce comportement.

Pour les céramiques riches en strontium ($0,6 < x \leq 1$), le coefficient s diminue plus faiblement à 40 K, prouvant une plus faible délocalisation de la polarisation, ainsi que la disparition du mécanisme de polarisation interfaciale.

En outre, on remarque également que la délocalisation de la polarisation est plus prononcée avec l'utilisation de $TiOCl_2$ comme précurseur en titane.

En conclusion, le modèle UDR corrobore le modèle de Debye en mettant en évidence un unique mécanisme de polarisation pour les céramiques riches en strontium. Le mécanisme de polarisation, très localisé, a été attribué aux sauts d'électrons s'effectuant entre $Ti^{3+}$ et $Ti^{4+}$. Les céramiques riches en baryum présentent ce même mécanisme de polarisation par sauts d'électrons, auquel s'ajoute un mécanisme de polarisation interfaciale qui persiste à basse température.

Afin d'étudier le mécanisme de polarisation par sauts d'électrons, le modèle des sauts d'électrons thermiquement activés a été appliqué à nos céramiques.

## b) Modèle des sauts d'électrons thermiquement activés (THP)

Pour les céramiques riches en baryum $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,6$), le modèle des sauts d'électrons thermiquement activés permet de mettre en évidence les mécanismes de polarisation par sauts d'électrons. Dans ce cas, le logarithme népérien de $(\varepsilon''_{r\,max} * T)$ est proportionnel à l'inverse de la température. La Figure 4-5 montre les évolutions de $ln\,(\varepsilon''_{r\,max} * T)$ en fonction de 1/T pour toutes les céramiques présentant une relaxation et le Tableau 4-5 répertorie les valeurs d'énergies d'activation associées à ces pentes.

Quel que soit le précurseur en titane, la substitution du baryum par du strontium se traduit par la disparition du mécanisme de polarisation à basse température (50-100K). On remarque également que l'énergie d'activation à haute température (100-300K), associée aux sauts d'électrons, diminue lors de la substitution Ba-Sr. Les céramiques présentent donc de moins en moins de charges d'espace ($Ti^{3+}$, lacunes d'oxygène et électrons) lorsque leur teneur en strontium augmente. Les céramiques les plus riches en strontium ($0,6 < x \leq 1$) présentent des énergies d'activation quasi nulles. Toutes ces céramiques ont subi un traitement thermique de réoxydation post-frittage. De Souza *et. al.* [35] [36] ont reporté des coefficients de diffusion de l'oxygène plus importants pour $SrTiO_3$ que pour $BaTiO_3$. Ces informations montrent que plus le taux de Sr est important, plus le nombre de charges d'espace ($Ti^{3+}$, $V_{\ddot{O}}$, e') est faible.

Nous pouvons également noter que le précurseur $TiOCl_2$ conduit à une plus forte concentration en charges d'espace et donc à des énergies d'activation supérieures à celles obtenues à partir de $TiCl_3$.

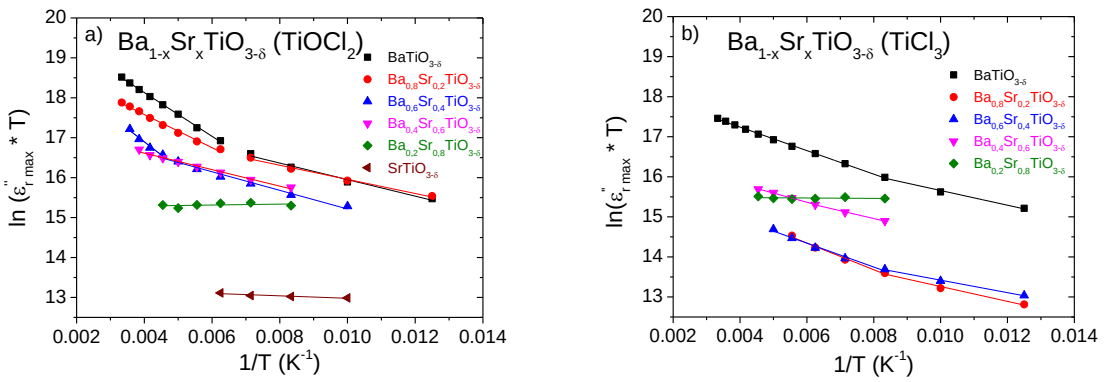



Figure 4-5 : Energies d'activation selon le modèle THP pour les céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues de a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.

| Précurseur | $TiOCl_2$ | | $TiCl_3$ | |
|---|---|---|---|---|
| Compositions | $E_A$ HT (eV) | $E_A$ BT (eV) | $E_A$ HT (eV) | $E_A$ BT (eV) |
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 0,047 | 0,018 | 0,025 | 0,016 |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 0,036 | 0,015 | 0,032 | 0,016 |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 0,041 | 0,018 | 0,029 | 0,013 |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 0,017 | | 0,018 | |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | ≈ 0 | | ≈ 0 | |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | ≈ 0 | | Absence de relaxation | |

Tableau 4-5 : Energies d'activation selon le modèle THP pour les céramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$.

En conclusion, le modèle THP a permis de mettre en évidence une diminution de la polarisation par sauts d'électrons et une disparition progressive du mécanisme de polarisation interfaciale lorsque la teneur en strontium augmente.

### c) Modèle IBLC (internal barrier layer capacitor)

Ce modèle est utilisé pour illustrer les hétérogénéités électriques des différentes zones (grains et joints de grains) de la céramique. Ainsi, le tracé de l'impédance dans le plan complexe, Z'' en fonction de Z', devrait permettre d'identifier les contributions respectives des grains et des joints de grains [37]. Cette représentation, pour $BaTiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$) (Figure 4-6 a)), fait apparaître à haute fréquence (Z' faible), un arc de cercle asymétrique et distordu, associé aux propriétés des grains et dont la valeur de la résistance, $R_1$, est de l'ordre de 500 Ω.cm. Un second arc de cercle, correspondant à la somme des contributions des grains et des joints de grains, est présent à plus basses fréquences (Z' élevé), mais il ne peut être observé en totalité, car la composante supplémentaire est trop résistive. Cette affirmation est supportée par la représentation des mêmes données d'impédance, mais tracées en fonction de la fréquence (Figure 4-6 b)). L'évolution de M'' fait apparaître un pic à haute fréquence ($10^6$ Hz), fréquence à laquelle la permittivité diminue fortement, car les charges d'espace cessent de participer à la polarisation. Associée à ce pic de M'', une anomalie de faible amplitude est visible sur l'évolution de Z'' ainsi qu'un pic intense, situé à très basse fréquence. Les grains ont donc des valeurs de résistance et de capacité faibles, tandis que les joints de grains présentent des valeurs de capacité et de résistance élevées [38].

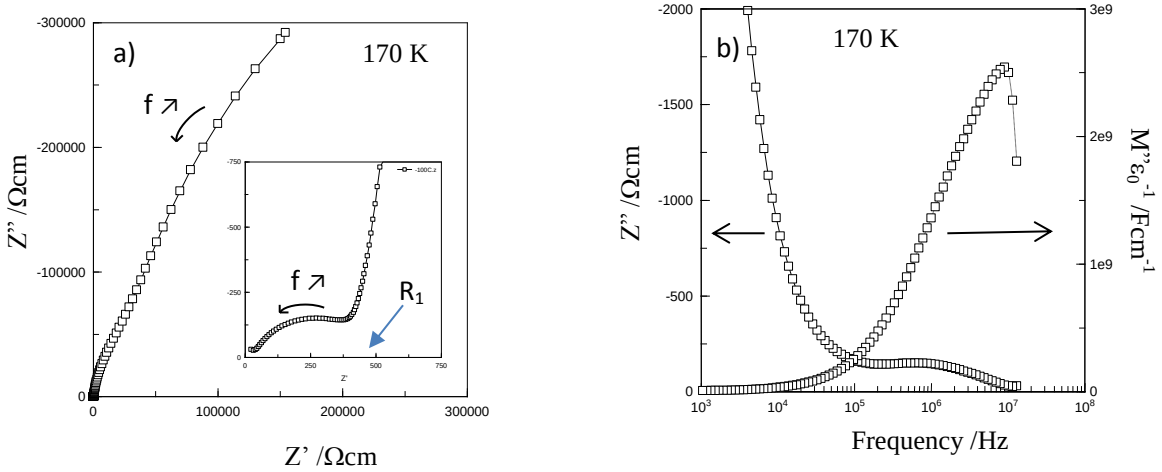
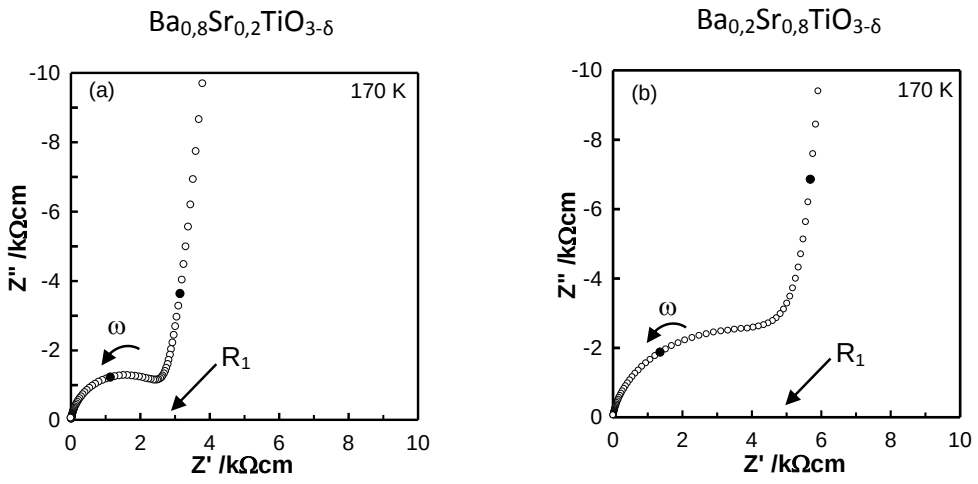



**Figure 4-6 : Impédance complexe Z'' / Z' et Z'' / f et M'' / f à différentes températures pour le composé $BaTiO_{3-\delta}$ issu de $TiCl_3$.**

Des résultats similaires ont été obtenus sur les céramiques $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ issues du précurseur $TiOCl_2$, comme présentés sur la Figure 4-7. Les arcs de cercle observés précédemment sont également visibles pour ces céramiques. La composante $R_1$, associée aux grains, atteint une valeur de résistivité de 3500 Ω.cm pour $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et 6500 Ω.cm pour $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-\delta}$, tandis que la valeur de $R_2$ est trop élevée pour être déterminée précisément. L'augmentation de la résistivité des grains lorsque le baryum est remplacé par le strontium met en évidence le caractère plus conducteur de $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ comparé à $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$. Ceci valide le fait que dans notre système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$, plus la teneur en strontium est élevée, plus les grains seront rapidement réoxydés lors du traitement thermique post-frittage.



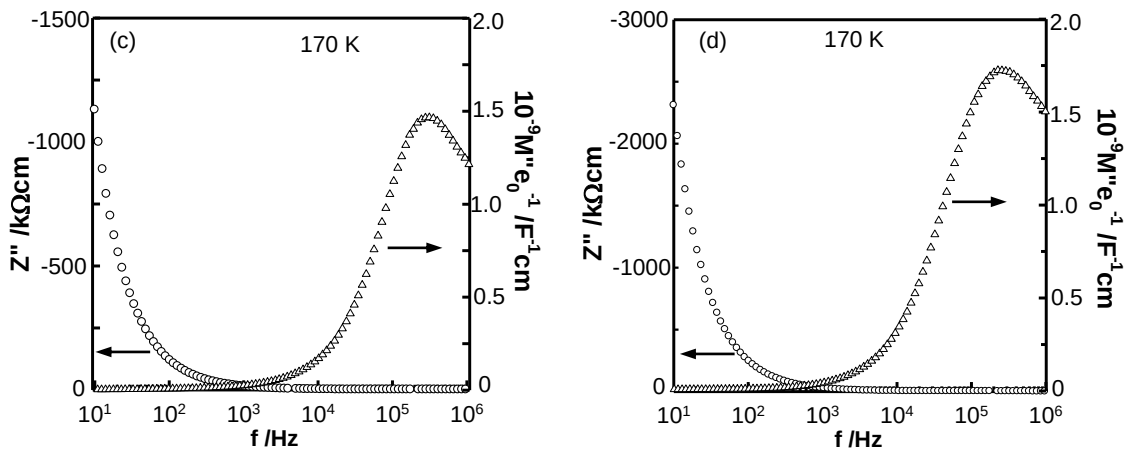



**Figure 4-7 : Impédance complexe des composés (a) $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et (b) $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ et dépendance en fréquence des parties imaginaires Z'' et M'' de (c) $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et (d) $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ issus de $TiOCl_2$.**

Les matériaux à permittivité colossale peuvent ainsi être modélisés par des circuits électroniques équivalents, appelés circuits de Koop [13]. Ils permettent de rendre compte de l'hétérogénéité électronique au sein de la céramique en modélisant la capacité et la résistance des grains (semi-conducteurs) et des joints de grains (isolants). Cela implique pour le circuit électronique équivalent, que les réponses des grains et des joints de grains soient construites en série et que chaque partie soit composée d'un circuit en parallèle ($C_g$ // $R_g$ pour les grains et $C_{gb}$ // $R_{gb}$ pour les joints de grains) (Figure 4-8).

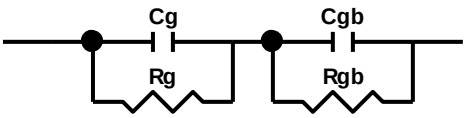



**Figure 4-8 : Schéma d'un circuit électrique équivalent d'un matériau à permittivité colossale.**

Ce circuit électronique équivalent a été décrit par l'équation de Zheng (équations 4-11 et 4-12). Pour les céramiques issues du précurseur en $Ti^{4+}$, la Figure 4-9 montre ces modélisations réalisées à 220 K. Les valeurs des différents paramètres ($P_{g/gb}$, $\sigma_{g/gb}$, $C_{g/gb}$, $\eta$ and $\varepsilon_\infty$) sont présentées dans le Tableau 4-6. Ces paramètres sont en très bon accord avec les données expérimentales entre 20 et $10^5$ Hz pour toutes les compositions ($R^2 > 0,995$).

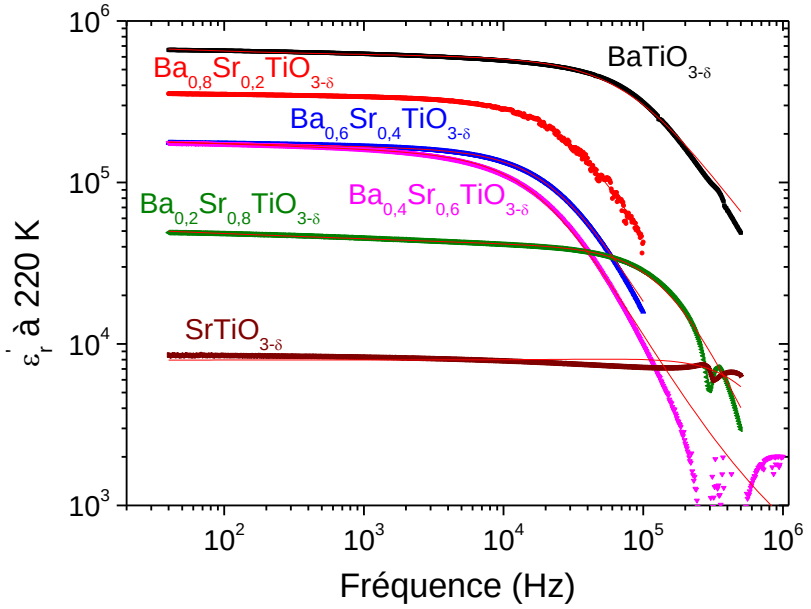



**Figure 4-9 : Dépendance en fréquence de la partie réelle de la permittivité à 220 K et modélisation des propriétés des grains et des joints de grains pour les échantillons à permittivité colossale issus de $TiOCl_2$.**

| $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ $TiOCl_2$ | $P_g$ | $P_{gb}$ | $\sigma_{g,dc}$ (S/cm) | $\sigma_{gb,dc}$ (S/cm) | $C_g$ | $C_{gb}$ | $\eta$ (=$t_{gb}/t_g$) | $\varepsilon_\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 0.92 | 0.02 | $5.1 . 10^{-2}$ | $5.6 . 10^{-6}$ | 1.18 | $6.2 . 10^{-8}$ | 0.00996 | 479 |
| $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3-\delta}$ | 0.92 | 0.01 | $8.1 . 10^{-4}$ | $2.5 . 10^{-6}$ | 0.23 | $2.9 . 10^{-8}$ | 0.00998 | 505 |
| $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_{3-\delta}$ | 0.92 | 0.02 | $2.5 . 10^{-3}$ | $1.9 . 10^{-6}$ | 0.09 | $1.2 . 10^{-8}$ | 0.00996 | 512 |
| $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3-\delta}$ | 0.89 | 0.04 | $2.3 . 10^{-2}$ | $2 . 10^{-12}$ | 0.04 | $1.4 . 10^{-8}$ | 0.00984 | 509 |
| $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-\delta}$ | 0.80 | 0.01 | 0.2 | $3.8 . 10^{-10}$ | 0.01 | $3.5 . 10^{-9}$ | 0.01307 | 500 |
| $SrTiO_{3-\delta}$ | 0.028 | 0.002 | $3.3 . 10^{-7}$ | $1.5 . 10^{-7}$ | $10^{-7}$ | $9.9 . 10^{-8}$ | 0.02113 | 553 |

**Tableau 4-6 : Paramètres de modélisation du modèle IBLC pour le système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issu du précurseur $TiOCl_2$.**

Quelle que soit la composition, les valeurs de $P_g$ sont plus élevées que celles de $P_{gb}$, ce qui indique que les grains sont plus conducteurs que les joints de grains. En outre, les valeurs de $\sigma_{g,dc}$ sont au moins dix fois plus élevées que celles de $\sigma_{gb,dc}$, ce qui corrobore le modèle IBLC. Les valeurs de $C_g$ et $C_{gb}$ montrent que les grains ont un comportement conducteur (ou semi-conducteur), tandis que les joints de grains présentent un fort pouvoir capacitif.

Une simple comparaison entre les six compositions devrait nous permettre de dégager quelques tendances générales concernant l'influence de la substitution Ba-Sr sur les propriétés électriques. En effet, une diminution de $P_g$ est observée lorsque le baryum est substitué par du strontium, ce qui signifie que la conductivité des grains diminue lors de la substitution baryum-strontium. Cependant, la valeur de $P_{gb}$ est quasiment constante et

proche de 0 pour toutes les compositions, ce qui implique que les joints de grains présentent un comportement capacitif similaire quelle que soit la teneur en strontium. Ces observations sont corroborées par l'évolution de $C_g$ et $C_{gb}$ en fonction de la composition. Par ailleurs, les valeurs de η sont toutes du même ordre de grandeur et proches de 0,01, ce qui confirme que la taille des grains est 100 fois plus importante que l'épaisseur des joints de grains. D'autre part, $\varepsilon_\infty$ est quasiment constant, quelle que soit la composition de la céramique, indiquant un pouvoir capacitif à fréquence infinie similaire à celui des oxydes frittés conventionnellement [39].

Pour les céramiques issues du précurseur $TiCl_3$, des observations similaires, menant à des conclusions identiques ont été faites. Les données expérimentales, les courbes modélisées ainsi que les paramètres de modélisation sont présentés en Annexe 4.

## d) Mécanismes de conduction électronique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de conduction décrivant les propriétés électriques des céramiques, il est nécessaire d'étudier la variation de la conductivité (σ') en fonction de la fréquence à différentes températures. Comme illustré par la Figure 4-10 pour une céramique riche en baryum (x = 0,2) et une céramique riche en strontium (x = 0,8), les donnée expérimentales et les modélisations sont en très bon accord ($R^2$ > 0,99). Les courbes obtenues pour les céramiques de mêmes compositions mais issues de $TiCl_3$ sont présentées en Annexe 5. Les paramètres obtenus pour les deux systèmes ($TiCl_3$ et $TiOCl_2$) sont également présentés dans cette annexe. Les observations sont similaires pour les deux précurseurs en titane utilisés, les conclusions seront donc identiques.

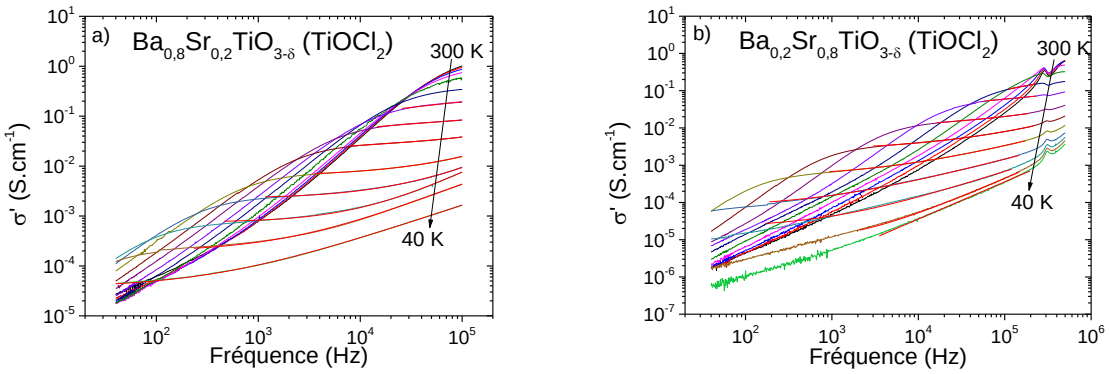



**Figure 4-10 : Variation expérimentale et modélisation (en rouge) de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques a) $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et b) $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ issues du précurseur $TiOCl_2$.**

Cette représentation permet de déterminer précisément la valeur de la conductivité des grains, $\sigma_{g,dc}$, à l'aide de modélisations utilisant la relation établie par Jonscher et rappelée en début de chapitre. On constate (voir les Tableaux présentés en Annexe 5) que, quelle que soit la composition, la conductivité des grains augmente lorsque la température augmente. De même, $\sigma_0$ augmente avec l'augmentation de la température. Au contraire, la valeur de s diminue lorsque la température augmente, ce qui signifie que la polarisation est de plus en plus délocalisée lorsque la température croît. En étudiant ces paramètres en fonction de la composition et pour une température donnée, on remarque que les valeurs de $\sigma_{g,dc}$ diminuent lorsque le taux de strontium augmente, ce qui signifie que les grains sont de moins en moins conducteurs lorsque le baryum est remplacé par du strontium. Il en est de même pour $\sigma_0$. Finalement, les valeurs de s à une température fixée augmentent lorsque la concentration en strontium augmente. Cela signifie que la polarisation des grains est également plus localisée pour les céramiques riches en strontium, comparée à celles riches en baryum.

### e) Modèle des sauts d'électrons entre plus proches voisins (NNH)

La dépendance de s en température étant typique d'un mécanisme de conduction par sauts d'électrons, nous allons maintenant analyser le comportement conducteur des grains. Pour cela, le logarithme népérien de la conductivité des grains est tracé en fonction de l'inverse de la température. On remarque sur la Figure 4-11 que la conductivité des grains des céramiques riches en strontium ($0,6 \leq x < 1$) diminue de façon linéaire en fonction de 1/T, ce qui correspond à un mécanisme de conduction électronique au cours duquel les sauts se font de plus proches voisins en plus proches voisins [16]. Le modèle décrivant le mieux ce comportement est le modèle NNH. Il a été décrit en détail par Miller et Abrahams et permet de confirmer la distance fixe des sauts d'électrons responsable de la conductivité des grains dans les céramiques riches en strontium. Les énergies d'activation calculées pour $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ sont respectivement de 0,110 ± 0,002 eV et 0,106 ± 0,005 eV pour les céramiques issues de $TiOCl_2$ et de 0,139 ± 0,003 eV et 0,119 ± 0,002 eV pour les céramiques issues du précurseur $TiCl_3$. Les distances de sauts se faisant entre plus proche voisins, le paramètre de maille de la céramique peut être assimilé à cette distance. Selon les affinements des profils structuraux réalisés, les distances de sauts d'électrons sont donc respectivement de 0,392 et 0,395 nm pour $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$.

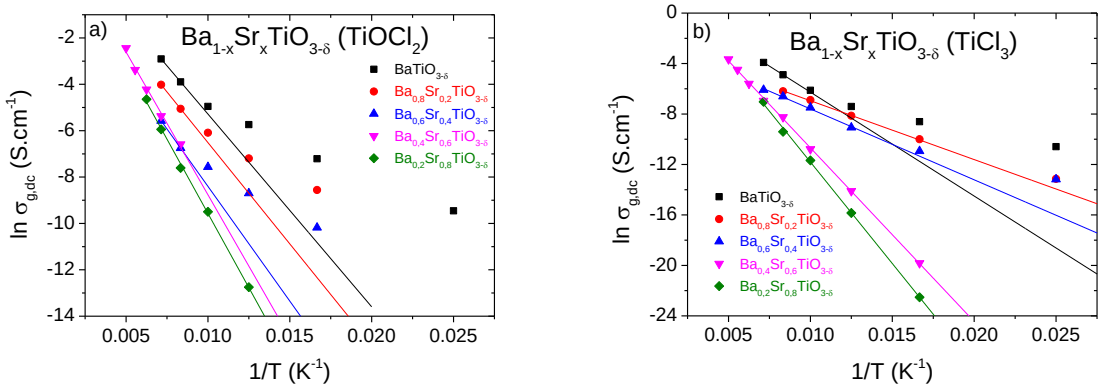



**Figure 4-11 : Dépendance en température de la conductivité des grains de nanocéramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issues des précurseurs a) $TiOCl_2$ et b) $TiCl_3$.**

Cependant, ce modèle ne permet pas de rendre compte de la déviation à la loi de Miller-Abrahams, comme observé à basse température pour les fortes teneurs en baryum.

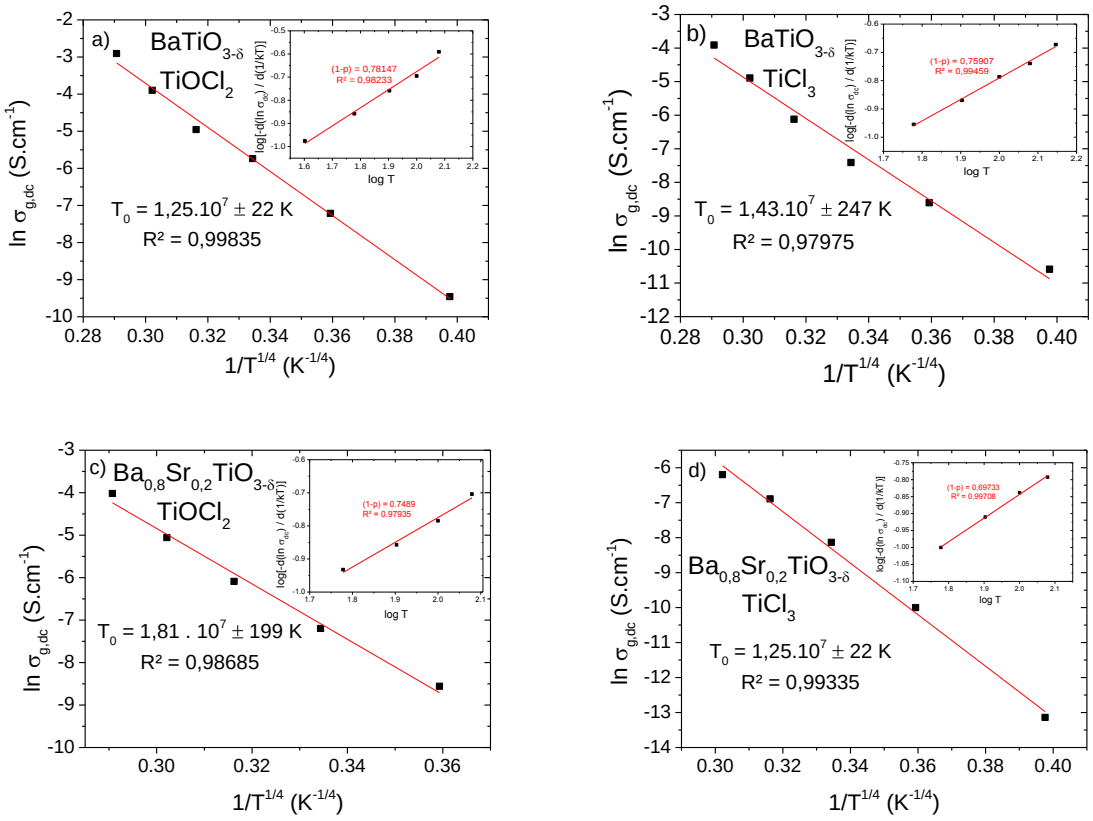
## f) Modèle des sauts d'électrons à distance variable (VRH)

Les équations établies par Mott [17] pour le modèle de sauts d'électrons à distance variable (VRH) permettent de tenir compte de l'évolution de la conductivité des grains à basse température.

Ainsi, l'utilisation de ce modèle permet de considérer la distance des sauts d'électrons non plus comme fixe, mais comme dépendante de la température. La Figure 4-12 montre l'évolution de ln $\sigma_{g,dc}$ en fonction de $(1/T)^p$ pour les céramiques issues de $TiOCl_2$, avec la détermination de p faite selon la même approche que Zabrodskii *et. al.* [40] (voir l'encadré de chaque graphique). On remarque que p prend une valeur proche de 1/4 pour les compositions $BaTiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$, tandis que cette valeur est égale à 1/3 pour la composition $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$) et 1/2 pour $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$). Selon les travaux de Efros [20], Mott [17] *et. al.*, cette augmentation de p indique l'apparition d'une discontinuité d'états au niveau de Fermi avec l'augmentation de la quantité de strontium. Cette discontinuité pourrait être associée à une plus faible quantité de charges d'espace dans les céramiques riches en strontium. Il est possible de calculer les distances de sauts d'électrons ainsi que leurs énergies d'activation pour chaque température. Un exemple est donné avec $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ ($TiOCl_2$) en Annexe 6. Comme prédit par le modèle VRH, les énergies d'activation du processus de conduction augmentent avec la température. La distance associée aux sauts d'électrons responsables de la conductivité des grains, est de l'ordre de

grandeur de 4 nm, soit environ dix fois la distance séparant deux atomes de titane. Cette distance de hopping diminue avec l'augmentation de la température, ce qui s'explique par la forte concentration en charges d'espace (électrons, lacunes) au sein des grains. L'augmentation de la température ayant pour effet d'augmenter le nombre d'électrons participant à la conduction, les interactions entre ceux-ci sont plus nombreuses, ce qui a pour effet de diminuer leur distance de saut.

Lorsque la concentration en strontium augmente de x = 0 à x = 0,2, une très légère augmentation des énergies d'activation est observée, associée à une légère diminution des distances de hopping. Ces très faibles variations pourraient être attribuées au volume de la maille plus faible pour $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ que pour $BaTiO_{3-\delta}$. La composition $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ montre un comportement intermédiaire entre les céramiques riches en baryum et celles riches en strontium, dans la mesure où le facteur p présente une valeur comprise entre celle de $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ (p = 1/4) et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ (p = 1). Les énergies d'activation associées au processus de conduction sont plus élevées que pour $BaTiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$. Finalement, les distances de sauts sont fortement affectées par cette substitution, puisqu'elles sont de l'ordre de deux fois le paramètre de maille (0,8 nm).



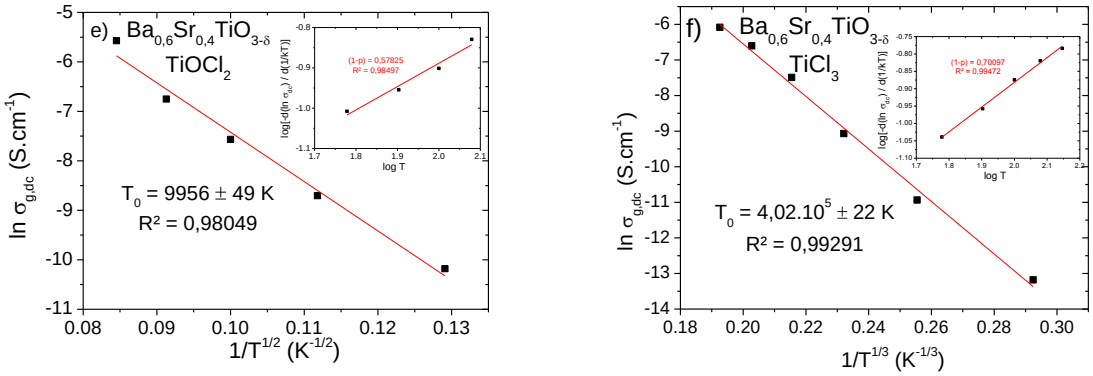



**Figure 4-12 : Dépendance en température de la conductivité des grains des nanocéramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) issues du précurseur $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

En conclusion, quel que soit le précurseur utilisé, les propriétés électriques des céramiques riches en baryum $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) peuvent être décrites par le modèle VRH, avec des énergies d'activation et des distances de sauts similaires. L'augmentation de la concentration en strontium ($x = 0,4$) se traduit par une diminution du coefficient p (1/2 avec $TiOCl_2$ et 1/3 avec $TiCl_3$). Finalement, les céramiques riches en strontium ($0,6 \leq x \leq 0,8$) sont correctement décrites par le modèle NNH avec des distances de sauts d'électrons et des énergies d'activation indépendantes de la température.

## 4.4 Conclusions du chapitre

La dépendance en température des parties réelles et imaginaires de la permittivité nous a permis de mettre en évidence un comportement similaire à basse température pour toutes les céramiques contenant du baryum. En effet, pour ces compositions, la permittivité est faible à basse température puis augmente vers 100 K pour atteindre des valeurs colossales ($10^4$ à $10^5$), synonyme d'un mécanisme de polarisation thermiquement activé. Cependant, certaines différences en fonction de la composition étudiée ont également pu être mises en évidence. Effectivement, $BaTiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ présentent un caractère ferroélectrique, illustré par la présence d'un pic de permittivité à la température de Curie, qui se déplace vers les basses températures lorsque la concentration en strontium augmente. Cette transition ferroélectrique-paraélectrique, évidente pour les fortes teneurs en baryum, est moins marquée pour les fortes teneurs en strontium. Enfin, le composé $SrTiO_3$ ($TiCl_3$) présente un comportement diélectrique très différent, puisqu'aucune permittivité colossale n'a pu être mesurée.

Le modèle de Debye a permis de mettre en évidence l'existence de différents mécanismes de polarisation pour les céramiques riches en baryum ($0 \leq x \leq 0,6$), alors qu'un seul mécanisme a été mis en évidence pour celles riches en strontium ($0,6 < x \leq 1$). De façon générale, les énergies d'activation de ces mécanismes de polarisation augmentent avec l'augmentation du taux de strontium.

La dépendance en fréquence des propriétés électriques des nanocéramiques a également été analysée à différentes températures. Cette étude a permis de mettre en évidence des permittivités colossales stables sur une large bande de fréquence comprise entre 40 et $10^5$ Hz à 300 K. A haute fréquence, la permittivité chute brutalement vers des valeurs de quelques milliers, illustrant la relaxation dipolaire de charges d'espace.

Le modèle de la réponse diélectrique universelle (UDR) a été utilisé dans le but de rendre compte du degré de localisation des mécanismes de polarisation. En effet, nous avions pu observer, à l'aide du modèle de Debye, que deux mécanismes de polarisation distincts étaient présents dans les céramiques riches en baryum. Cette dualité se retrouve dans les conclusions tirées du modèle UDR, avec un mécanisme de polarisation à haute température plus délocalisé que celui à basse température. La polarisation par sauts d'électrons et la polarisation interfaciale sont les mécanismes généralement reportés pour rendre compte de ce phénomène. A haute température ($T > 100$ K) les sauts d'électrons sont actifs, la polarisation qui en résulte est principalement due à ces sauts se produisant entre $Ti^{3+}$ et $Ti^{4+}$ confinés au sein des grains par l'effet barrière des joints de grains. Lorsque la température diminue, ces sauts sont peu à peu gelés, la polarisation prend alors un caractère plus délocalisée. Les céramiques riches en strontium montrent un mécanisme de polarisation localisé à haute température comme à basse température. L'augmentation des coefficients de diffusion de l'oxygène lorsque la teneur en strontium augmente, induit une diminution du nombre de lacunes d'oxygène, de $Ti^{3+}$ et d'électrons participant aux sauts d'électrons. A basse température ($T < 100$ K), leur nombre insuffisant ne suffit plus à obtenir la couche barrière et l'effet IBLC. L'architecture hétérogène cœur-écorce (grain semi-conducteur / joint de grains isolant) responsable de la polarisation interfaciale n'est plus observée.

Ces résultats sont corroborés par l'utilisation du modèle des sauts de polarons thermiquement activés (THP) permettant de rendre compte de la quantité relative de charges d'espace entre les différentes compositions. A haute température, les énergies d'activation des céramiques concentrées en baryum mettent en évidence l'expression de ce mécanisme de polarisation par sauts d'électrons. Une diminution de la température ou de la teneur en baryum, se traduit par une disparition du mécanisme.

Nous sommes alors en mesure d'affirmer que le caractère hétérogène des céramiques riches en baryum est peu à peu réduit lorsque le baryum est substitué par du strontium. En effet, on observe une diminution de la résistance des grains avec l'augmentation de la teneur en strontium. Un circuit électronique équivalent, composé de deux éléments montés en série, a permis de modéliser ces propriétés.

L'étude de la conductivité électrique des grains a alors été réalisée. Elle permet de décrire plus précisément le mécanisme de hopping en fonction de la composition et de la température. Ainsi, les conductivités des céramiques riches en strontium sont décrites par le modèle des sauts d'électrons entre plus proches voisins (NNH), prouvant la présence de charges d'espace en plus faible quantité. L'augmentation de la teneur en baryum conduit à une augmentation du nombre de charges d'espace. On remarque alors une déviation par rapport au modèle NNH lorsque la température diminue. Le modèle décrivant le mieux le mécanisme de conduction pour les compositions $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et $BaTiO_{3-\delta}$ est le modèle des sauts d'électrons à distance variable (VRH).

Références :

[1] : K. Kataoka, H. Hayakawa, A. Iyo, K. Ohshima, J. Akimoto, “Synthesis, crystal structure and physical properties of $Ba_4Ti_{12}O_{27}$”, Key Engineering Materials 566, 211-214, (2013).

[2] : C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han, J. C. Nino, “Influence of oxygen substoichiometry on the dielectric properties of $BaTiO_{3-\delta}$ nanoceramics obtained by spark plasma sintering”, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 10, S1, E122-E133, (2013).

[3] : C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark Plasma Sintering de nanocéramiques à base de $BaTiO_3$. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramique aux propriétés diélectriques optimisées”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, (2013).

[4] : P. J. W. Debye, “Polar molecules”, Dover Publication, (1929).

[5] : K. L. Ngai, A. K. Jonscher, C. T. White, “On the origin of the universal dielectric response in condensed matter”, Nature 277, 185-189, (1979).

[6] : A. K. Jonscher, “Physical basis of dielectric loss”, Nature 253, 717-719, (1975).

[7] : A. K. Jonscher, “New interpretation of dielectric loss peaks”, Nature 256, 566-568, (1975).

[8] : A. S. Nowick, B. S. Lim, “Electrical relaxations : Simple versus complex ionic systems”, Phys. Rev. B 63, 184115, (2001).

[9] : L. L. Hench, J. K. West, “Principles of electronic ceramics”, J. Wiley & Sons, New York, (1990).

[10] : S. Komine, E. Iguchi, “Relation of conduction changes and magnetic properties in $Nd_{1-x}Pb_xMnO_3$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$)”, J. Phys. Cond. Matter. 16, 1061-1073, (2004).

[11] : R. Mauczok, R. Wernicke, “Ceramic boundary-layer capacitors”, Philips Technical Review, 41, 11, 338-346, (1983).

[12] : D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, A. R. West, “$CaCu_3Ti_4O_{12}$ : one-step internal barrier layer capacitor”, Appl. Phys. Lett. 80, 2153-2155, (2002).

[13] : C. G. Koops, “On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies”, Phys. Rev., 83, 121-124, (1951).

[14] : H. Zheng, L. Li, Z. J. Xu, W. J. Weng, G. R. Han, N. Ma, P. Y. Du, “Ferroelectric / ferromagnetic ceramic composite and its hybrid permittivity stemming from hopping charge and conductivity inhomogeneity”, J. Appl. Phys. 113, 044101, (2013).

[15] : A. K. Jonscher, “Dielectric relaxation in solid”, J. Phys. D : Appl. Phys. 32, R57-R70, (1999).

[16] : A. Miller, E. Abrahams, “Impurity conduction at low concentrations”, Phys. Rev. 120, 745-755, (1960).

[17] : N.F. Mott, E.A. Davis, “Electronic Processes in Non-Crystalline Materials”, Clarendon Press, Oxford, (1971).

[18] : L. Zhang, Z. J. Tang, “Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $CaCu_3Ti_4O_{12}$”, Phys. Rev. B, 70, 174306, (2004).

[19] : C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer, A. Loidl, “Dielectric spectra and electrical conduction in Fe-doped $SrTiO_3$”, Phys. Rev. B, 61, 3922-3926, (2000).

[20] : A. L. Efros, B. I. Shklovskii, “Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems”, J. Phys. C : Solid State Phys. 8, L 49-L 51, (1975).

[21] : H. Han, C. Davis, III, J. C. Nino, “Variable range hopping conduction in $BaTiO_3$ ceramics exhibiting colossal permittivity”, J. Phys. Chem. C, 118, 9137-9142, (2014).

[22] : A. Yildiz, N. Serin, T. Serin, M. Kasap, “Crossover from nearest-neighbor hopping conduction to Efros-Shklovskii variable-range hopping conduction in hydrogenated amorphous silicon films”, Jap. J. Appl. Phys. 48, 111203, (2009).

[23] : 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 Commun. 115, 217-220, (2000).

[24] : S. Dupuis, S. Sulekar, J. Hyun Kim, H. Han, P. Dufour, C. Tenailleau, J. C. Nino, S. Guillemet-Fritsch, “Colossal permittivity and low loss in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ reduced nanoceramics”, J. Eur. Ceram. Soc., doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.017, (2015).

[25] : G. Arlt, D. Hennings, G. de With, “Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, J. Appl. Phys. 58, 1619-1625, (1985).

[26] : L. Zhou, P. M. Vilarinho, J. L. Baptista, “Dependence of the structural and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramic solid solutions on raw material processing”, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 2015-2020, (1999).

[27] : G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov, “Ferroelectrics with diffuse phase transitions”, Sov. Phys. Solid State 2, 11, 2584, (1961).

[28] : W. Cochran, “Crystal stability and the theory of ferroelectricity”, Adv. Phys. 9, 36, 387, (1960).

[29] : R. Viana, P. Lukenheimer, J. Hemberger, R. Böhmer, A. Loidl, “Dielectric spectroscopy in $SrTiO_3$”, Pyhs. Rev. B 50, 1, 601-604, (1994).

[30] : M. Trainer, “Ferroelectricity : Measurement of the dielectric susceptibility of strontium titanate at low temperatures”, Am. J. Phys. 69, 9, 966-969, (2001).

[31] : K. A. Müller, H. Burkard, “$SrTiO_3$ : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K”, Phys. Rev. B 19, 3593-3602, (1979).

[32] : T. Schneider, H. Beck, E. Stoll, “Quantum effects in an n-component vector model for structural phase transitions”, Phys. Rev. B 13 ,3, 1123, (1976).

[33] : O. Bidault, P. Goux, M. Belkaoumi, M. Maglione, “Space-charge relaxation in perovskites”, Phys. Rev. B 49, 12, 7868-7873, (1994).

[34] : H. Han, C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, C. Turner, J. C. Nino, “Origin of colossal permittivity in $BaTiO_3$ via broadband dielectric spectroscopy”, J. Appl. Phys.113, 024102, (2013).

[35] : R. A. De Souza, C. Voisin, H. Schraknepper, M. Teusner, M. Kessel, P. Dufour, C. Tenailleau and S. Guillemet-Fritsch, “Complex diffusion behavior of oxygen in nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics”, Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 2568-2575, (2014).

[36] : R. A. De Souza and V. Metlenko, D. Park and T. E. Weirich, “Behavior of oxygen vacancies in single-crystal $SrTiO_3$ : Equilibrium distribution and diffusion kinetics”, Phys. Rev. B, 85, 174109, (2012).

[37] : J. T. S. Irvine, C. D. Sinclair, A. R. West, “Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy”, Adv. Mater. 2, 3, 132-138, (1990).

[38] : S. Dupuis, S. Sulekar, J. H. Kim, H. Han, P. Dufour, C. Tenailleau, J. C. Nino, E. Cordoncillo, H. Beltran Mir, S. Guillemet-Fritsch, “Internal barrier layer capacitor, nearest neighbor hopping and variable range hopping conduction in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ nanoceramics”, J. Appl. Phys., submitted, (2015).

[39] : M. S. Mohammed, R. Naik, J. V. Mantese, N. W. Schubring, A. L. Micheli, A. B. Catalan, “Microstructure and ferroelectric properties of gine-grained BaxSr1-xTiO3 thin films prepared by metalorganic decomposition”, J. Mat. Res. 11, 10, 2588-2593, (1996).

[40] : A. G. Zabrodskii, K. N. Zinov’eva, “Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensate n-Ge”, Sov. Phys. JETP 59, 2, 425-433, (1984).

# Chapitre 5

# NOUVEAUX SYSTEMES A PERMITTIVITE COLOSSALE

## 5.1 Introduction

Afin d'envisager de nouvelles perspectives dans l'élaboration de matériaux céramiques à permittivité colossale, quatre systèmes, préparés dans des conditions similaires (synthèse et frittage), ont été étudiés. Il s'agit :

- du titanate de baryum dopé au magnésium ($BaTi_{0,98}Mg_{0,02}O_{3-\delta}$)
- du titanate de calcium ($CaTiO_{3-\delta}$)
- de composites oxydes ($BaTiO_{3-\delta}$ + $Al_2O_3$) et céramique-métal ($BaTiO_{3-\delta}$ + Ni)
- de superpositions de couches ($BaTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$ + Ni / $BaTiO_{3-\delta}$ et $BaTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$ + Ni + $SrTiO_{3-\delta}$ / $BaTiO_{3-\delta}$).

Chaque partie sera déclinée en une étude bibliographique restituant les principaux résultats issus de ces dernières années. Les caractérisations structurales, microstructurales et électriques des poudres et des céramiques seront présentées. L'influence des paramètres expérimentaux, tels que la température et la durée du recuit ou la quantité de particules dispersée, sur les propriétés électriques sera étudiée.

## 5.2 $Ba(Ti_{0,98}\ Mg_{0,02})O_{3-\delta}$

### 5.2.1 Etude bibliographique

Récemment, de nombreuses équipes se sont intéressées à l'influence du magnésium sur les propriétés de céramiques de structure pérovskite, notamment pour des applications de type protection de dispositifs électriques contre les surtensions, avec les varistances (variation de la résistance sous champ électrique) ou les matériaux PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistance) [1].

Dong *et. al.* [2] ont synthétisé des nanopoudres de titanate de baryum dopées au magnésium. Ils ont remarqué, grâce à la spectroscopie d'émission atomique, que la substitution du magnésium avait lieu en site B de la pérovskite jusqu'à des concentrations molaires de 15 %. Cette substitution a pour effet de diminuer les tailles de grains (des poudres et céramiques) ainsi que la température de Curie. Ils reportent également une augmentation de la tension de claquage de plus de 400 $V.mm^{-1}$ pour les céramiques dopées à 2 % au magnésium.

En 2011, Cai *et. al.* [3] ont étudié la structure, la microstructure et les propriétés électriques de céramiques de titanate de baryum dopées au magnésium synthétisées par voie solide. Ils ont noté l'influence de la teneur en magnésium en concluant que plus celle-ci augmente, plus la taille des grains, la permittivité ainsi que la $T_C$ diminuent.

Prades *et. al.* [4] ont synthétisé, par voie sol-gel, des poudres de titanate de baryum dopées au magnésium (entre 0,003 et 1 %). Après frittage conventionnel à 1400 °C, ils confirment la diminution de la température de Curie avec l'augmentation de la teneur en magnésium. Ils reportent également pour ces céramiques, une augmentation de la conductivité avec la tension.

Yoon *et. al.* [5] ont élaboré des céramiques de $BaTiO_3$ dopées (0 - 0,6 % molaire) au magnésium par voie solide et frittage conventionnel. Ils ont étudié la résistivité et la conductivité électrique des grains en fonction de la concentration en Mg et notent une dégradation de la résistance au cours du temps pour les céramiques maintenues sous tension. Ils ont également étudié l'influence de la taille des grains sur la diminution de la résistance [6]. Pour les céramiques nanostructurées à faibles taux de Mg (< 0,1 %), ils reportent un comportement conducteur purement électronique, sans variation de la résistance, qui évolue vers un comportement de conducteur mixte (électronique et ionique) pour les plus fortes teneurs en magnésium (> 0,1 %). Les céramiques à grains micrométriques montrent une diminution de la résistance et donc un comportement conducteur mixte dès 0,01 % de magnésium. Cette dégradation de la résistance au cours du temps, est causée par la forte mobilité des lacunes d'oxygènes induites par l'incorporation du dopant de type accepteur ($Mg^{2+}$ en site $Ti^{4+}$).

### 5.2.2 Présentation des résultats

La poudre d'oxyde, de composition $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$ (résultats ICP), a été synthétisée au laboratoire selon le protocole décrit dans le chapitre 2 et les céramiques massives ont été obtenues par frittage SPS (1150 °C, 75 MPa, 3 minutes).

### 5.2.2.1 Caractérisation structurale

La Figure 5-1 présente les diagrammes de diffraction de la poudre et de la céramique de $BaTiO_3$, dopées à 2 % au magnésium. Pour la poudre, on observe la structure pérovskite cubique sans aucune déformation quadratique, ni phase additionnelle. La céramique massive ne présente pas non plus de phase additionnelle, mais une légère distorsion quadratique, sans doute provoqué par une croissance granulaire lors du frittage.

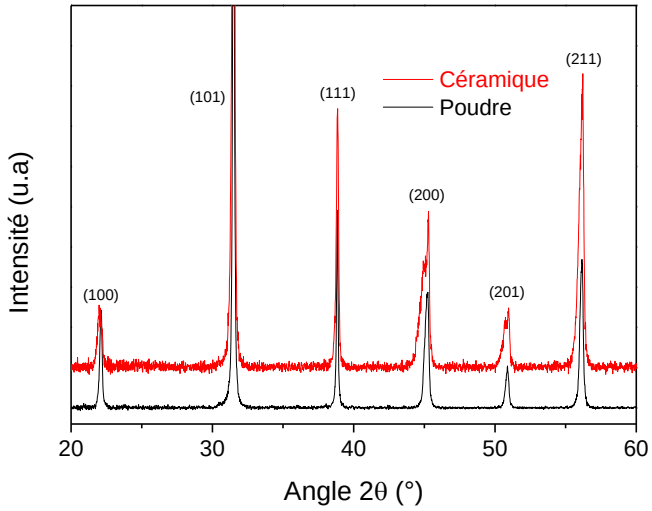



Figure 5-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X de $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$ pour une poudre et une céramique densifiée.

### 5.2.2.2 Caractérisation microstructurale

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but d'observer la morphologie et la taille des grains de poudre ainsi que la surface fracturée de la céramique massive. La poudre d'oxyde synthétisée présente une taille de grains régulière et nanométrique (80 nm) de morphologie sphérique (clichés a) et c), Figure 5-2). Les céramiques massives atteignent des densités proches de la densité théorique du matériau (6,00 $g.cm^{-3}$). On constate qu'une croissance granulaire a bien eu lieu lors du frittage, Figure 5-2, b) et d). La céramique densifiée présente une taille de grain de l'ordre du micron.

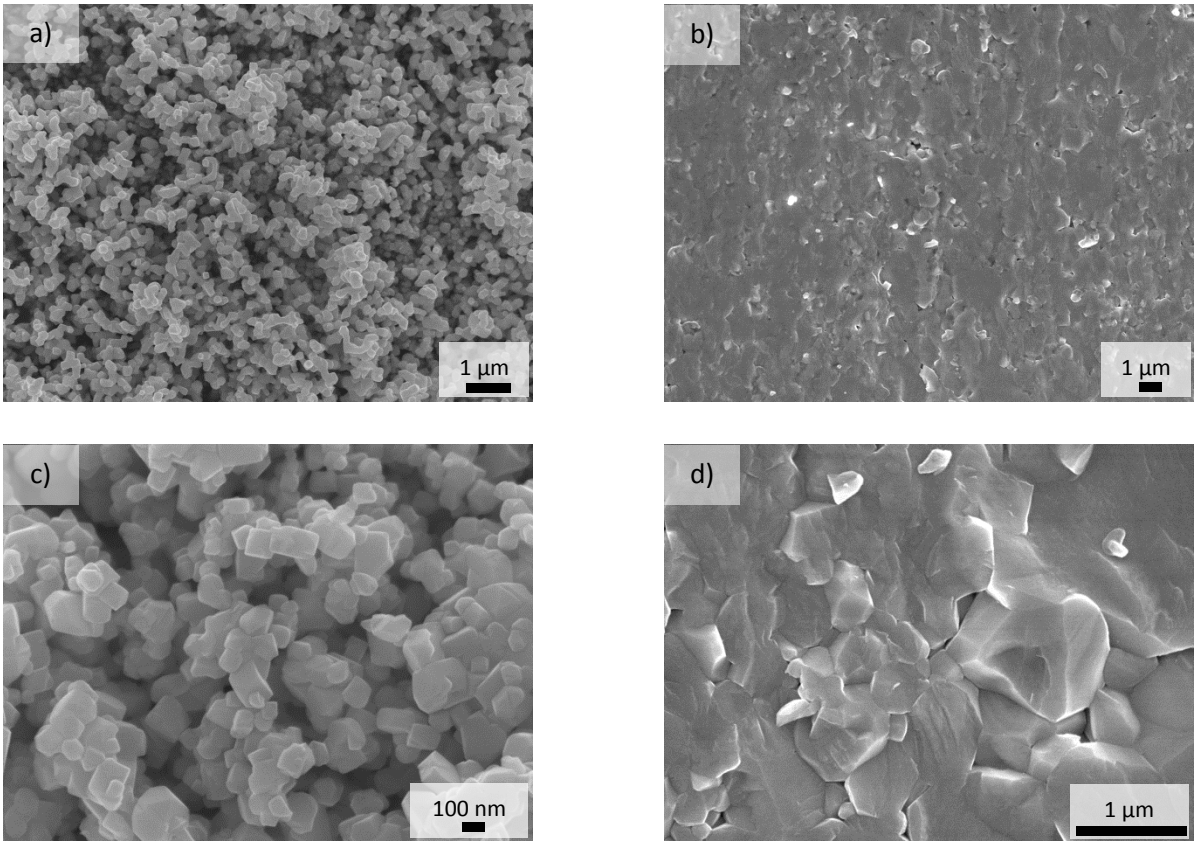



**Figure 5-2 : Clichés de microscopie électronique à balayage pour a) et c) une poudre et b) et d) une céramiques densifiée de composition $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$.**

### 5.2.2.3 Caractérisation électrique

Les permittivités et pertes diélectriques de la céramique ont alors été mesurées à température ambiante et 1 kHz. Avant recuit, on observe des permittivités colossales ($4.10^5$) associées à des pertes relativement faibles (tan δ = 0,76), comportement différent de celui de $BaTiO_3$. Les pertes étant trop élevées, nous avons donc effectué différents traitements thermiques (200 ≤ T ≤ 850 °C) afin de les diminuer (Tableau 5-1). A 200 °C, la permittivité et les pertes diélectriques ont légèrement diminué. A 650 °C, la diminution de ces grandeurs caractéristiques est plus significative. Après 5 minutes à 650 °C, la céramique ne présente plus de permittivité dite colossale. En comparaison avec les propriétés obtenues pour $BaTiO_{3-\delta}$ (ε' = 729 000 et tan δ = 0,05), le recuit de 15 minutes à 850 °C effectué pour $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$ conduit à des propriétés considérablement différentes, avec des valeurs de la permittivité et de pertes correspondent à celles couramment reportées dans la littérature [4].

| Traitement thermique | ε' (300 K, 1 kHz) | tan δ (300 K, 1 kHz) |
|---|---|---|
| Avant recuit | $4,3.10^5$ | 0,76 |
| 5 min à 200 °C | $1,1.10^5$ | 0,59 |
| 5 min à 650 °C | $2,5.10^3$ | 0,23 |
| 10 min à 650 °C | $1,8.10^3$ | 0,05 |
| 15 min à 850 °C | $1,3.10^3$ | 0,004 |

**Tableau 5-1 : Evolution des permittivités relatives et des pertes diélectriques d'une céramique de composition $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$ au cours du traitement thermique de réoxydation.**

#### 5.2.2.4 Conclusion

Le dopage du titanate de baryum par 2 % de magnésium a été réalisé avec succès. La poudre nanométrique a été frittée par SPS et une importante croissance granulaire a été observée. Le recuit oxydant post-frittage a permis de diminuer les pertes vers des valeurs acceptées, mais les permittivités colossales ne sont pas conservées.

Une étude plus approfondie devrait permettre de trouver les conditions expérimentales optimales pour accéder à un couple permittivité colossale – pertes faibles pour ce composé.

## 5.3 $CaTiO_{3-\delta}$

### 5.3.1 Etude bibliographique

A ce jour, aucune permittivité colossale n'a été reportée pour le titanate de calcium. Toutefois, cette composition pourrait potentiellement présenter un comportement capacitif colossal puisqu'elle contient du titane pouvant se réduire sous atmosphère réductrice. En outre, l'utilisation de calcium, beaucoup plus abondant sur terre que le baryum, présenterait un avantage économique certain dans l'élaboration de condensateurs à permittivité colossale. De plus, sa faible toxicité, est un critère très apprécié dans la conception de matériaux pour la microélectronique.

Les propriétés structurales, étudiées par différents auteurs [7] [8], mettent en avant deux transitions de phases à haute température (1400 et 1525 K). Ces transformations cristallographiques correspondent aux changements de structures :

$$\text{Orthorhombique} \xrightarrow{1400\ K} \text{Quadratique} \xrightarrow{1525\ K} \text{Cubique}$$

Depuis peu, le titanate de calcium est considéré comme un paraélectrique quantique [9], au même titre que $SrTiO_3$ [10] et $KTaO_3$ [11], c'est-à-dire qu'il conserve un comportement paraélectrique à très basse température.

### 5.3.2 Présentation des résultats

Les poudres d'oxydes ont été synthétisées par coprécipitation de l'oxalate suivi d'un traitement thermique de calcination, comme présenté au chapitre 2. Le cycle de frittage est identique à celui présenté jusqu'ici (1150 °C et 75 MPa pendant 3 minutes).

#### 5.3.2.1 Caractérisation structurale

La Figure 5-3 présente les diagrammes de diffraction des rayons X du titanate de calcium à température ambiante pour la poudre et la céramique. La phase orthorhombique de la structure pérovskite (fiche 00-022-0153) est obtenue, ainsi qu'une très faible quantité de phase secondaire CaO. La poudre et la céramique présentent des profils très similaires. Les paramètres de maille sont reportés dans le Tableau 5-2.

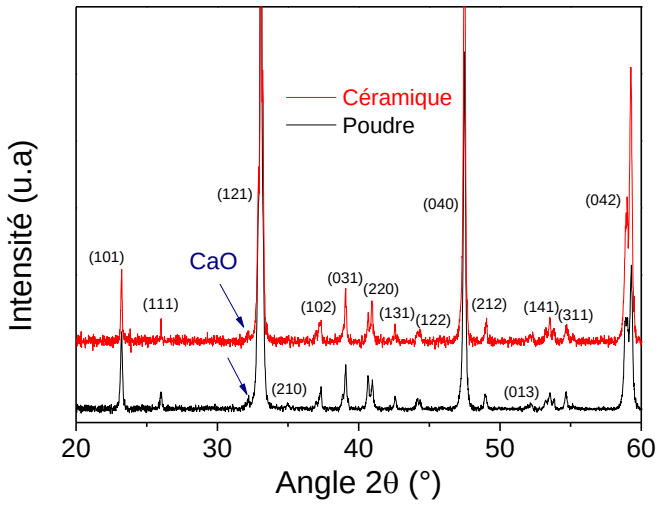


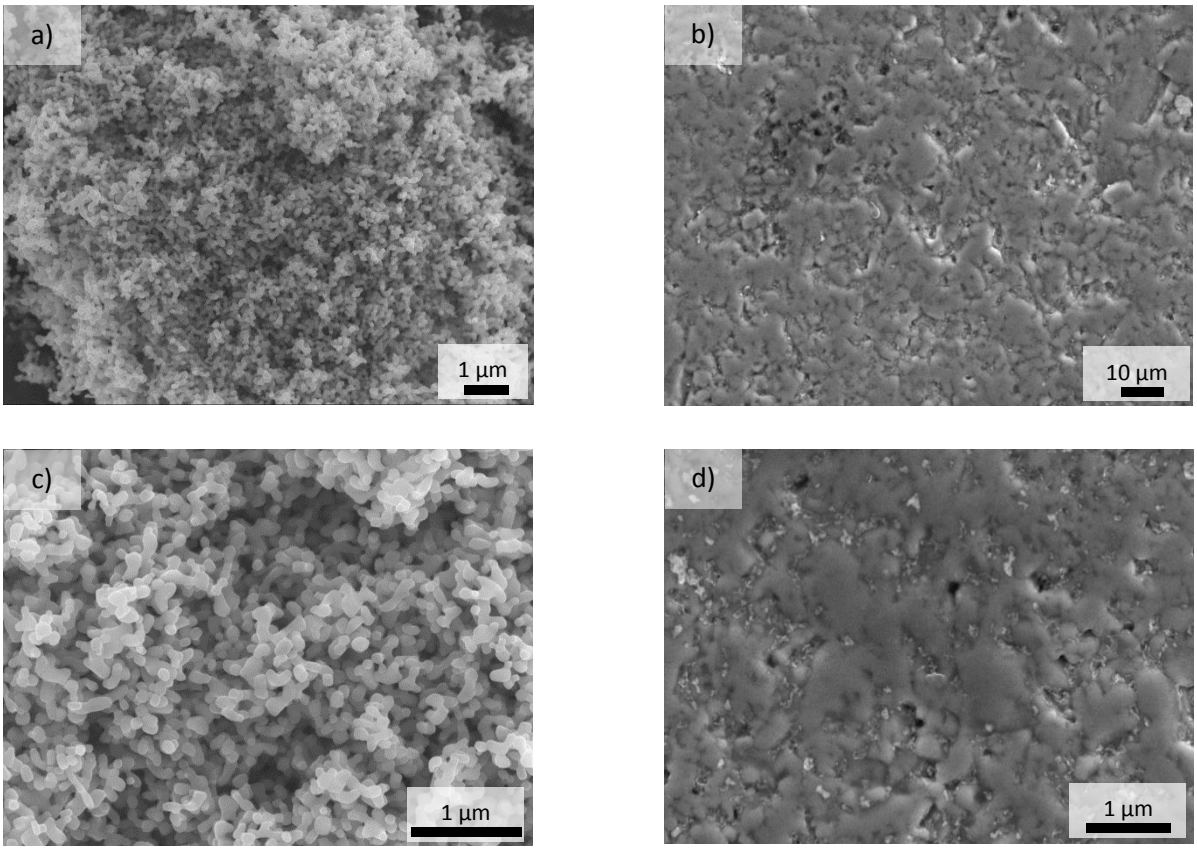

Figure 5-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre et de la céramique de $CaTiO_{3-\delta}$.

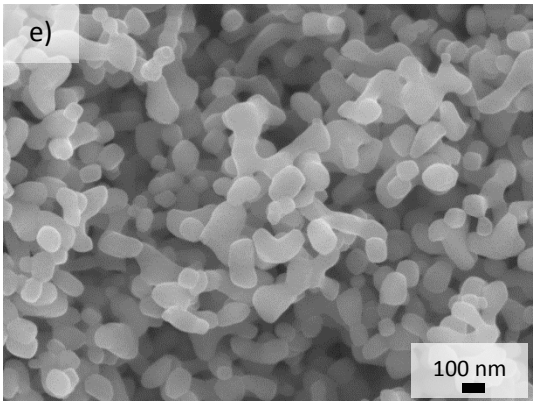
| Paramètres de maille | Poudre | Céramique |
|---|---|---|
| a (Å) | 5,4405 ± 0,0003 | 5,4246 ± 0,0005 |
| b (Å) | 7,6436 ± 0,0004 | 7,6404 ± 0,0005 |
| c (Å) | 5,3812 ± 0,0003 | 5,3633 ± 0,0004 |

Tableau 5-2 : Paramètres de maille d'une poudre et d'une céramique de $CaTiO_{3-\delta}$.

### 5.3.2.2 Caractérisation microstructurale

L'analyse microstructurale a été effectuée sur la poudre et la céramique. Les clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur la poudre et sur la surface fracturée de la céramique sont présentés sur la Figure 5-4. On remarque que la poudre d'oxyde est composée de grains sphériques de dimension nanométrique, d'environ 100 nm de diamètre. Après frittage SPS, les céramiques présentent des densités supérieures à 98 % de la densité théorique du composé. Les micrographies des céramiques mettent en évidence la faible quantité de porosité à l'issue du frittage. Cependant, il semblerait que la poudre ait subie une forte croissance granulaire lors du frittage. En effet, on observe une microstructure hétérogène constituée de grains d'une dizaine de microns et de grains plus petits (< 1µm) en périphérie. Il pourrait s'agir de la phase secondaire CaO détectée en DRX, et se répartissant entre les grains de $CaTiO_3$.





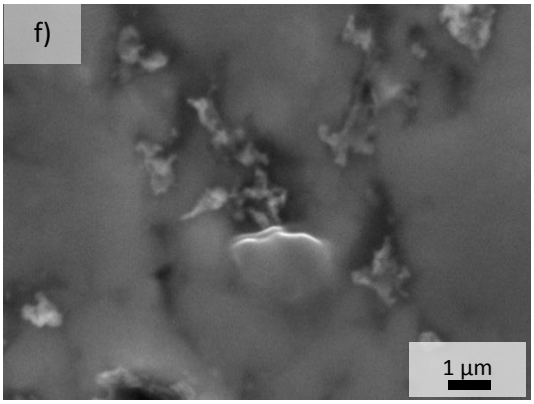




Figure 5-4 : Clichés de microscopie électronique à balayage de a), c) et e) la poudre et de b), d) et f) la céramique de $CaTiO_{3-\delta}$ à différents grandissements.

### 5.3.2.3 Caractérisation électrique

Les propriétés diélectriques de la céramique ont été mesurées à température ambiante et 1 kHz. Les résultats, regroupés dans le Tableau 5-3, montrent qu'en sortie SPS, ces céramiques présentent des permittivités colossales, associées à des pertes diélectriques très élevées (tan δ > 1). Comme dans le cas de $BaTiO_3$ et de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, un court traitement thermique sous atmosphère oxydante est nécessaire pour obtenir un pouvoir capacitif. Cependant, après le recuit post-frittage de 15 minutes à 850 °C sous air, notre céramique perd son caractère colossal et présente des valeurs de permittivité de quelques centaines auxquelles sont associées de faibles pertes diélectriques (< 1 %). Après ce court traitement thermique, la céramique est donc entièrement réoxydée. Différents essais de réoxydation à des températures et des temps différents n'ont pas conduit à un couple permittivité élevée / pertes faibles (Tableau 5-3).

| Traitement thermique | ε' (300 K, 1 kHz) | tan δ (300 K, 1 kHz) |
|---|---|---|
| Avant recuit | $7.10^5$ | 35 |
| 5 min à 200 °C | $1,9.10^6$ | 39 |
| 5 min à 400 °C | $2.10^5$ | 4,8 |
| 5 min à 550 °C | $1,1.10^4$ | 1,2 |
| 15 min à 850 °C | 169 | 0,014 |

Tableau 5-3 : Evolution des propriétés diélectriques de $CaTiO_{3-\delta}$ au cours du recuit post-frittage.

#### 5.3.2.4 Conclusion

La synthèse par coprécipitation d'oxalate a permis de préparer des nanoparticules de titanate de calcium. Des céramiques denses ont pu être élaborées par SPS et les propriétés diélectriques ont été mesurées. Sortie SPS, les permittivités mesurées sont colossales, mais associées à des pertes très élevées. A l'issue des différents traitements thermiques, nous n'avons pas réussi à conférer au titanate de calcium un comportement capacitif colossal associé à de faibles pertes. Cependant, il semble exister une fenêtre en température comprise entre 400 et 550 °C pour laquelle les pertes diminuent fortement et les permittivités restent colossales (de l'ordre de $10^5$).

## 5.4 Matériaux composites

Une autre stratégie permet de moduler les propriétés des matériaux par la formation de composites. Cette stratégie devrait permettre de résoudre un certain nombre d'inconvénients des matériaux à permittivité colossale, comme par exemple leur faible tenue en tension. En effet, au-delà de quelques dizaines à quelques centaines de volts par millimètre, l'effet barrière des joints de grains ne suffit plus à garder confinées les charges d'espace au sein des grains. La céramique perd alors tout son pouvoir capacitif. Il arrive fréquemment que les installations électriques soient soumises à des surtensions, parfois très élevées et il est donc nécessaire d'élaborer des matériaux qui supportent ces tensions. L'ajout d'une phase secondaire à forte tension de claquage pourrait ainsi remédier à ce problème, ajout que nous avons tenté de réaliser en dispersant, à différents taux, des nanoparticules d'alumine dans du titanate de baryum.

### 5.4.1 $BaTiO_{3-\delta}$ + $Al_2O_3$

#### 5.4.1.1 Etude bibliographique

Très peu d'études ont été à ce jour consacrées à la préparation de nano-composites à base de $BaTiO_{3-\delta}$ et $Al_2O_3$ frittés par SPS. La plupart des études réalisée sur ce système portent sur l'amélioration des propriétés mécaniques de la pérovskite.

Zhan *et. al.* [12] ont élaboré, par SPS, des céramiques composites $BaTiO_3$ + $Al_2O_3$ contenant différents taux d'alumine, en partant de nanoparticules de titanate de baryum (60 nm) et d'alumine (50 nm). Ils ont étudié les propriétés mécaniques de ces systèmes et ont

reporté une forte augmentation de la dureté jusqu'à 7,5 % volumique en alumine, puis une légère diminution au-delà.

Rattanachan *et. al.* [13] ont également étudié les propriétés mécaniques de ce type de composites, mais cette fois-ci, le titanate de baryum est dispersé dans une matrice d'alumine. Ils reportent une augmentation de la dureté des céramiques avec l'ajout de $BaTiO_3$. Ils ont également remarqué la formation de deux phases secondaires riches en alumine ($BaAl_6TiO_{12}$ et $BaAl_{13,2}O_{20}$).

Fisher *et. al.* [14] ont étudié la structure et la microstructure de composites à base de $BaTiO_3$ et $Al_2O_3$ en reportant une croissance anormale de certains grains. Pour les céramiques à faibles taux de charge en alumine (< 0,1 % molaire), l'aluminium va migrer dans la structure pérovskite et se substituer en partie au titane. Ceci a pour effet de faire précipiter du $TiO_2$ aux joints de grains, qui va rapidement réagir avec la matrice pour former $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Pour des concentrations en alumine supérieurs à 0,1 % molaire, $TiO_2$ va réagir avec $BaTiO_3$, mais également avec $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ pour former $Ba_4Al_2Ti_{10}O_{27}$ et $BaAl_2O_4$. Ces phases secondaires constituent alors des sites préférentiels de croissance granulaire.

Dans ce paragraphe, l'influence du taux d'alumine sur les propriétés diélectriques des céramiques massives sera étudiée. Dans cette optique, cinq céramiques seront élaborées, contenant respectivement 0, 2, 4, 20 et 100 % massique d'alumine. Les caractéristiques structurales et microstructurales des poudres de $BaTiO_3$, $Al_2O_3$ et des trois mélanges de poudres seront présentées. Puis une étude structurale des céramiques massives sera réalisée. Une étude microstructurale plus approfondie, combinant microscopie électronique à balayage et tomographie des rayons X, sera réalisée sur ces matériaux. L'influence de l'alumine sur les propriétés diélectriques sera ensuite discutée.

#### 5.4.1.2 Présentation des résultats

La méthode utilisée pour la préparation des composites consiste en un mélange intime des poudres de précurseurs de $BaTiO_3$ et $Al_2O_3$ à l'aide d'un mortier et d'un pilon. Après 10 minutes de broyage manuel, le mélange est introduit dans la matrice en graphite et densifié par frittage SPS (1150 °C, 75 MPa, 3 min).

#### 5.4.1.2.1 Caractérisations structurales et microstructurales des poudres

Les microstructures des poudres précurseurs $BaTiO_3$ et $Al_2O_3$ sont présentées sur la Figure 5-5. Ces poudres d'oxydes, précurseurs de nos composites, sont composées de grains nanométriques de tailles moyennes respectives de 150 et 160 nm pour $BaTiO_3$ et $Al_2O_3$.

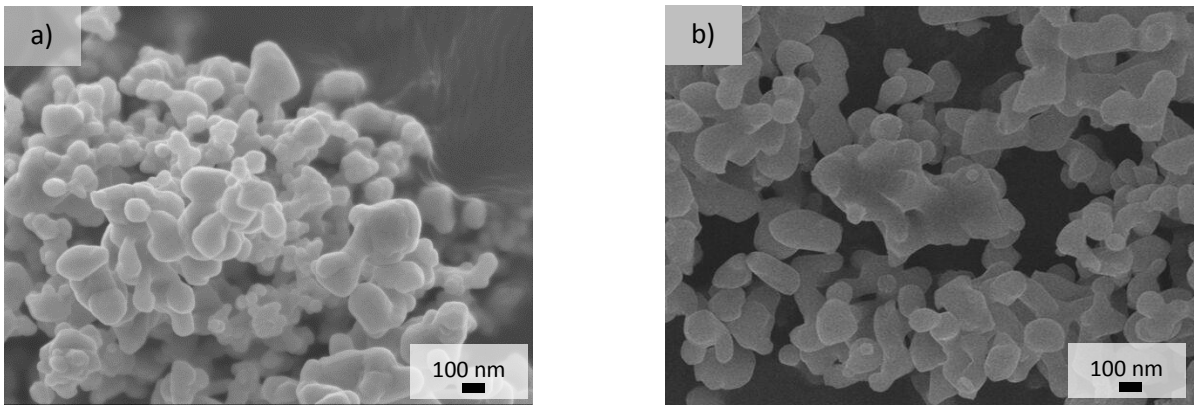



Figure 5-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres précurseur a) $BaTiO_3$ et b) $Al_2O_3$.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres précurseurs et des poudres composites ($BaTiO_3$ + $Al_2O_3$) sont présentés sur la Figure 5-6. Les poudres de titanate de baryum et d'alumine sont pures. Les poudres composites montrent distinctement les pics de diffraction de l'alumine-α (fiche 01-070-5679) et du titanate de baryum (cubique + quadratique), dont les intensités respectives (normalisées) sont fonctions de la composition du mélange. Il n'y a donc pas eu, logiquement, de réaction lors du mélange.

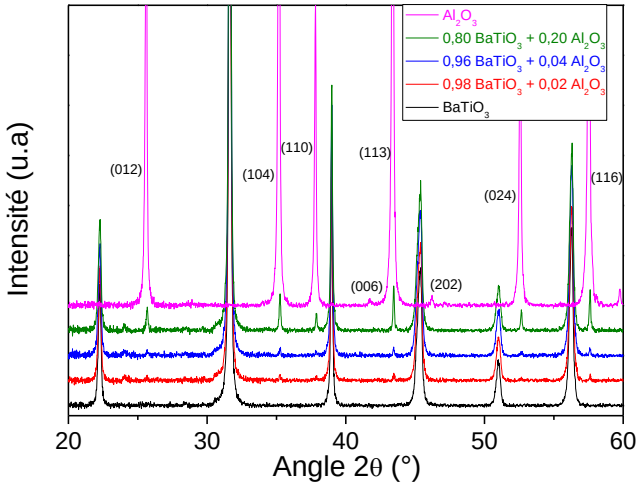



Figure 5-6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $BaTiO_3$, $Al_2O_3$ et des mélanges $BaTiO_3$ + $Al_2O_3$.

#### 5.4.1.2.2 Caractérisation structurale des céramiques massives

Les diagrammes de diffraction des rayons X des cinq céramiques sont reportés sur la Figure 5-7. Les céramiques $BaTiO_{3-\delta}$ et $Al_2O_3$ sont pures du point de vue des DRX, car aucune phase secondaire n'est détectée. Les trois autres céramiques issues des différents mélanges, ne font pas apparaître la phase $Al_2O_3$ mais une phase secondaire de type spinelle $BaAl_2O_4$ dont l'intensité augmente en fonction du taux d'alumine. Lors du frittage, il y a donc réaction entre les poudres nanométriques de $BaTiO_3$ et $Al_2O_3$. Egalement pour le plus fort taux d'alumine (20 %), une troisième phase $Ba_4Al_2Ti_{10}O_{27}$ apparaît en plus des autres phases.

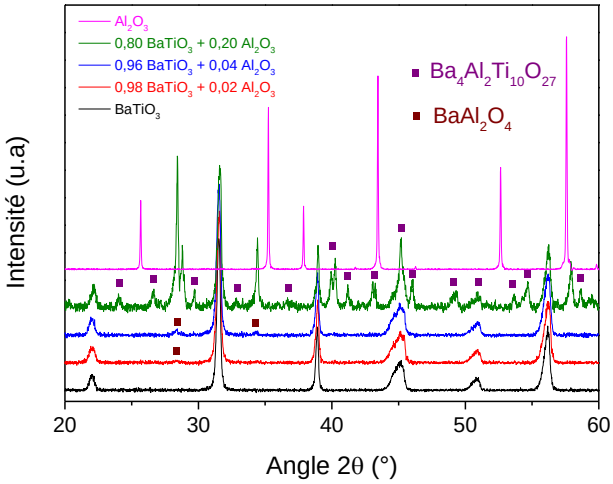



Figure 5-7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques $BaTiO_3$, $Al_2O_3$ et composites $BaTiO_3 + Al_2O_3$ à 2, 4 et 20 %.

#### 5.4.1.2.3 Caractérisations microstructurales des céramiques massives

Les caractéristiques microstructurales des céramiques massives ont été étudiées par microscopie électronique à balayage et tomographie des rayons X. Les clichés de microscopie des compositions limites ($BaTiO_3$ et $Al_2O_3$) et du composite à 4 % massique en $Al_2O_3$ sont présentés sur la Figure 5-8. Pour les composés limites, on remarque des grains homogènes en taille et en forme, dont la granulométrie moyenne est de l'ordre de 250 nm pour $BaTiO_3$ et de 300 nm pour $Al_2O_3$ (Figure 5-8 a) et b)). Le composite à 4 % massique en alumine fait apparaître des hétérogénéités microstructurales. En effet, les clichés MEB-FEG en électrons secondaires, montrent des zones plus claires formant des agglomérats de 1 à 10 µm de diamètre (Figure 5-8 c) et d)). En électrons rétrodiffusés, ces agglomérats apparaissent très sombres, mettant ainsi en évidence une forte hétérogénéité chimique (Figure 5-8 e) et f)). Ces zones correspondent à la phase $BaAl_2O_4$, dont la densité électronique est plus faible que celle de $BaTiO_3$.

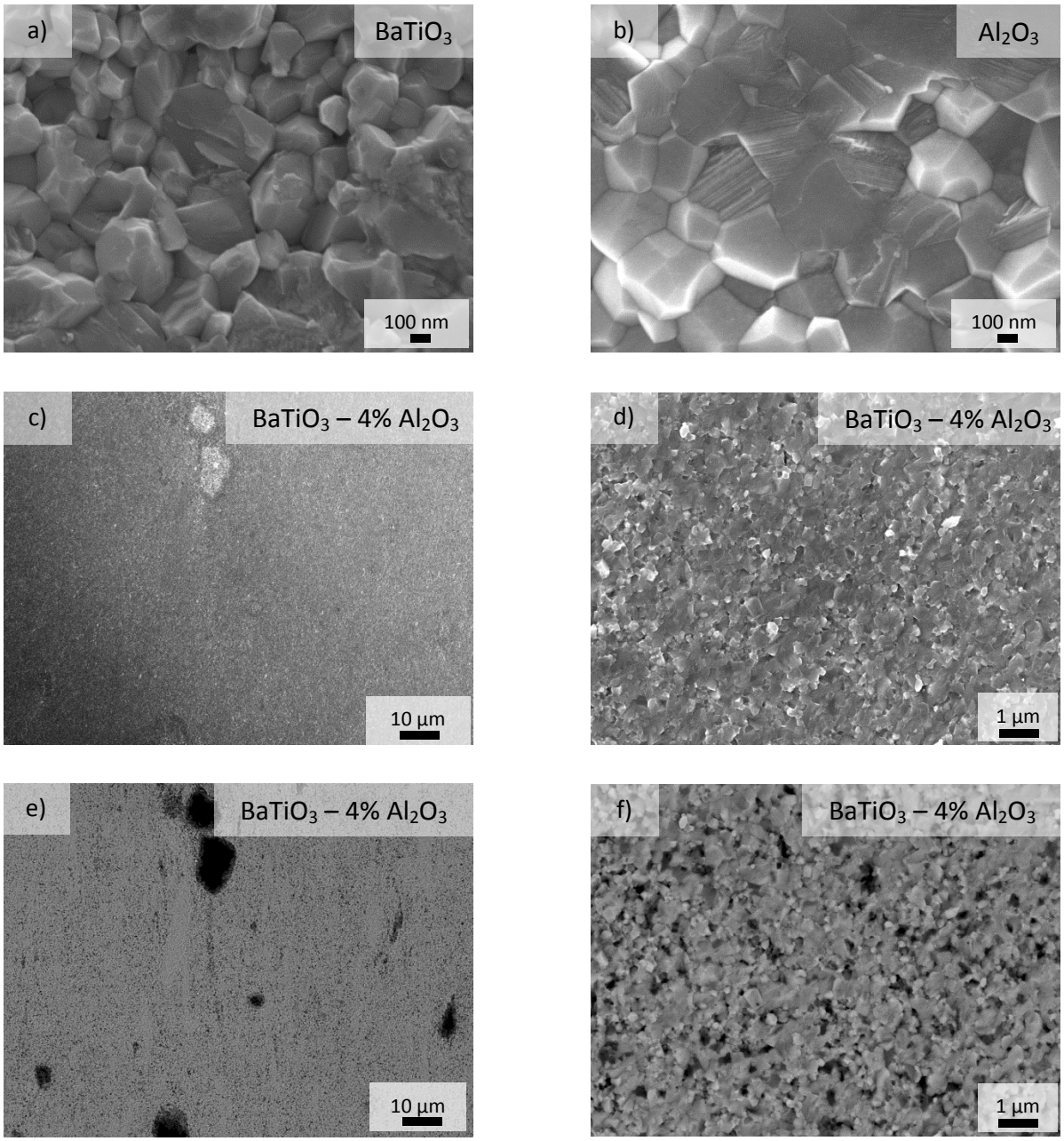



**Figure 5-8 : Cliché de microscopie électronique à balayage en électrons secondaires pour les céramiques massives de a) $BaTiO_3$, b) $Al_2O_3$, c) et d) $BaTiO_3$ - 4% $Al_2O_3$ et e) et f) en électrons rétrodiffusés pour le composite à 4 %.**

La tomographie des rayons X permet également l'observation 2D et 3D de ces hétérogénéités chimiques. Sur la Figure 5-9, elles apparaissent sous forme d'agrégats relativement symétriques et dispersés aléatoirement dans la matrice pérovskite. La teinte noire de ces agrégats est la preuve d'une densité électronique plus faible en comparaison avec la matrice. La phase secondaire $BaAl_2O_4$ observée en diffraction des rayons X et en microscopie électronique, semble donc être la phase constitutive de ces hétérogénéités. Le

composite à 20 % massique d'alumine montre, en plus de la phase secondaire $BaAl_2O_4$, une troisième phase plus dense électroniquement que la matrice puisque sa teinte apparait plus claire. Il s'agit très certainement de la phase $Ba_4Al_2Ti_{10}O_{27}$ détectée en DRX pour la céramique contenant la teneur la plus élevée en alumine.

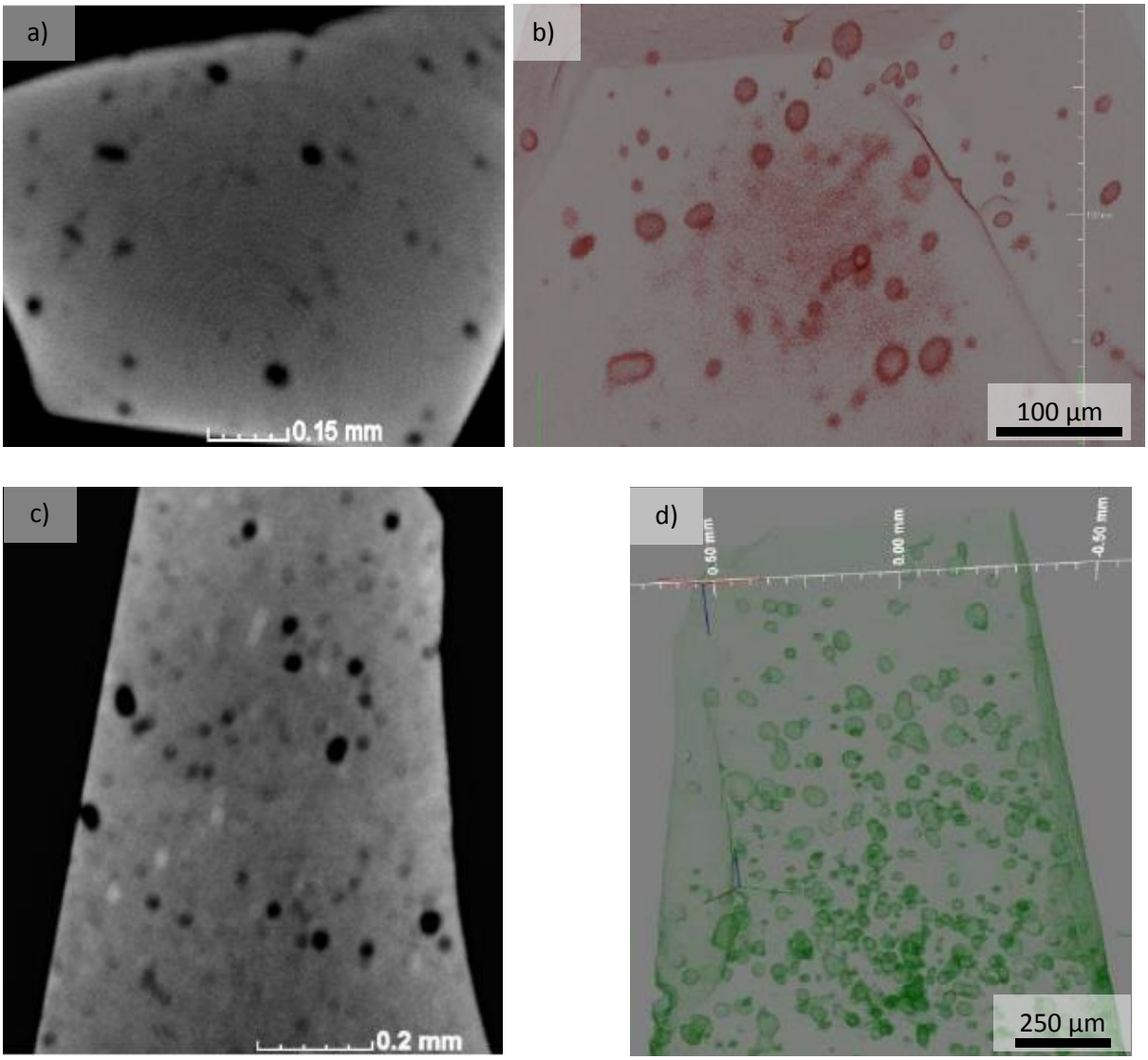



**Figure 5-9 : Clichés de tomographie X des composites $BaTiO_3$ - 4 % $Al_2O_3$ a) en 2D et b) en 3D) et $BaTiO_3$ - 20 % $Al_2O_3$ c) en 2D et d) en 3D).**

### 5.4.1.2.4 Caractérisation électrique

Les propriétés diélectriques des céramiques ont été étudiées à température ambiante à l'issu du traitement thermique post-frittage (15 min à 850 °C sous air). Les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques à 1 kHz et 300 K sont reportées dans le Tableau 5-4. Des permittivités dites colossales sont obtenues pour toutes les céramiques

contentant du titanate de baryum. On observe cependant une chute de moitié de la permittivité relative entre la céramique monophasée pure en titanate de baryum et le composite ayant le plus faible taux de charge (2 %). L'introduction progressive de particules d'alumine entraîne donc une forte diminution de la permittivité relative, tandis que les pertes n'évoluent pratiquement pas. Quand à la céramique pure en $Al_2O_3$, elle ne présente pas de permittivité colossale.

| Compositions | $\varepsilon'_r$ (1 kHz, 300 K) | tan δ (1 kHz, 300 K) |
|---|---|---|
| $BaTiO_3$ | $7{,}3.10^5$ | 0,05 |
| $BaTiO_3$ - 2 % $Al_2O_3$ | $3{,}4.10^5$ | 0,05 |
| $BaTiO_3$ - 4 % $Al_2O_3$ | $2{,}5.10^5$ | 0,05 |
| $BaTiO_3$ - 20 % $Al_2O_3$ | $2.10^4$ | 0,08 |
| $Al_2O_3$ | 11 | 0,002 |

**Tableau 5-4 : Valeurs de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour les composites $BaTiO_3$ + $Al_2O_3$ chargé à 0, 2, 4, 20 et 100 %.**

#### 5.4.1.3 Conclusion

Des céramiques composites tout oxyde à base de titanate de baryum et d'alumine ont été élaborées par SPS. L'analyse structurale a montré que les poudres de précurseurs réagissaient au cours du frittage malgré la température modérée (1150 °C) et le court temps de palier (3 minutes). D'un point de vue microstructural, cela se traduit par l'apparition d'agrégats riches en aluminium et dispersés aléatoirement au sein de la matrice. Des permittivités colossales sont observées quelle que soit la charge en alumine, et jusqu'à 20 % massique. Finalement, une étude des tensions de claquages ou des propriétés mécaniques de ces composites pourrait permettre de révéler de nombreux avantages et donc valider l'intérêt de ce système.

### 5.4.2 $BaTiO_3$ + Ni

#### 5.4.2.1 Etude bibliographique

La recherche de matériaux à permittivité toujours plus élevée est un des nombreux défis adressés à la communauté scientifique depuis plusieurs années. Dans cette optique, une stratégie consiste à disperser des particules métalliques dans une matrice oxyde, afin

d'accroître localement la conductivité de la céramique. Cette augmentation de la conductivité peut induire une augmentation de la quantité de charges d'espace, et ainsi améliorer l'aptitude du matériau à emmagasiner l'énergie. Cette stratégie a déjà été expérimentée et les principaux résultats sont reportés ci-dessous.

Dès 2001, Pecharroman *et. al.* [15] ont reporté des permittivités colossales ($\varepsilon'_r$ = $8.10^4$ et tan δ = 0,05) pour des composites céramique-métal : $BaTiO_3$-Ni. Frittées par SPS, ces céramiques montrent une augmentation exponentielle de la permittivité en fonction du taux de particules métalliques dispersées, et ce jusqu'au seuil de percolation (25 % vol.). Les pertes diélectriques associées diminuent légèrement (de 0,05 à 0,02) jusqu'à ce seuil, puis augmentent brutalement, signe de l'établissement d'un comportement conducteur.

En 2006, Yang *et. al.* [16] ont étudié la réactivité de multicouches $BaTiO_3$ / Ni mais frittées conventionnellement à 1300 °C sous atmosphère réductrice. Ils ont mis en évidence, au niveau des interfaces Ni / $BaTiO_3$, l'existence d'un alliage métallique, riche en nickel contenant du baryum et du titane. Le long de ces interfaces métal / oxyde, une zone de déplétion d'oxygène a également été mise en évidence.

Chen *et. al.* [17] ont aussi étudié l'influence de la quantité de nanoparticules de nickel (0-30 % vol.) sur les propriétés structurales, microstructurales et diélectriques des poudres et céramiques frittées conventionnellement à 1300 °C sous atmosphère réductrice. Aucune réaction entre le métal et l'oxyde n'a été observée par diffraction des rayons X. Cependant, les propriétés diélectriques des composites sont fortement affectées par la quantité de nickel dispersé. Ainsi, les composites contenant moins de 28 % volumique en nanoparticules de Ni présentent un comportement isolant, tandis qu'au-delà de cette concentration, les céramiques deviennent conductrices. Les résultats de cette étude sont similaires à ceux de Pecharroman. Cependant, les auteurs présentent ici des valeurs de permittivité dix fois plus faibles ($\varepsilon'_r$ = $6.10^3$), associées à des pertes identiques (tan δ = 0,02).

Saleem *et. al.* [18] ont synthétisé, par une méthode sol-gel, des composites de $BaTiO_3$-Ni contenant entre 0 et 23 % volumique en métal. Le frittage est effectué sous atmosphère réductrice ($N_2$ – 10 % $O_2$). Ils observent une augmentation exponentielle de la

permittivité jusqu'au seuil de percolation (20 % vol.), passant ainsi de $\varepsilon'_r = 2.10^3$ pour $BaTiO_3$ à $\varepsilon'_r = 1,1.10^4$ pour $BaTiO_3$ + 20 % Ni. Les pertes diélectriques pour ce système restent constantes sur tout le domaine en composition analysé (tan δ = 0,02). Ils ont également étudié l'impact de la forme du métal utilisé (nanopoudre ou pâte) sur les propriétés diélectriques du condensateur [19]. Avec l'utilisation de pâte, ils ont mis en évidence une zone pour laquelle, la permittivité et les pertes diélectriques, sont indépendantes de la concentration en particules métalliques. Ce domaine d'indépendance s'étend jusqu'au seuil de percolation (20 % vol.), puis une augmentation exponentielle de la permittivité et de la conductivité de la céramique est observée.

Yoon *et. al.* [20] ont étudié les mécanismes de conduction électronique pour ces composites $BaTiO_3$ + Ni frittés par SPS. Ils montrent que la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius et mettent en évidence un comportement différent en fonction de la quantité de nickel dispersé. En effet, l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction, est de l'ordre de 0,2 eV avant le seuil de percolation (20 % vol.), puis diminue à 0,08 eV. Ils attribuent l'énergie d'activation la plus élevée à un mécanisme de conduction entre des électrons piégés par les lacunes d'oxygène et la bande de conduction. L'énergie d'activation de 0,08 eV correspond à un mécanisme de conduction par sauts d'électrons entre ions du titane +III et +IV.

Dans le but d'augmenter les permittivités du titanate de baryum, nous avons élaboré des composites céramique-métal contenant différents taux de particules métalliques, ici le nickel, car très utilisé dans les condensateurs multicouches et moins coûteux qu'un métal noble comme l'argent, l'or ou le platine.

Dans un premier temps, les caractéristiques structurales et microstructurales des poudres précurseurs et des mélanges de poudres seront présentées. Les céramiques et composites élaborés seront ensuite caractérisés par DRX, MEB-FEG et tomographie des rayons X, avant d'étudier l'évolution des propriétés électriques en fonction du taux de particules de nickel dispersé.

### 5.4.2.2 Présentation des résultats

Nous avons élaboré des composites céramique-métal contenant différents taux de particules de nickel (5 et 15 % vol.). Afin d'augmenter davantage la quantité de charges d'espaces présentes dans la céramique finale et donc sa polarisabilité, le rapport Ba / Ti choisi pour la matrice est de 0,95. Le précurseur en titane utilisé est $TiOCl_2$. En effet nous avons vu au cours du chapitre 4 qu'une diminution du rapport Ba / Ti et l'utilisation de $TiOCl_2$ entraînait une augmentation de la permittivité.

#### 5.4.2.2.1 Caractérisations structurales et microstructurale des poudres

La poudre d'oxyde utilisée au cours de cette étude a été présentée dans le chapitre 3. Le précurseur métallique est une poudre commerciale (Sigma-Aldrich) de nickel de taille micrométrique. La Figure 5-10 présente le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde, de la poudre métallique (indexée) et des poudres composites (normalisées par rapport à $BaTiO_3$). Pour la poudre d'oxyde, on observe les pics relatifs à la structure cubique de la pérovskite $BaTiO_3$, ainsi qu'une phase secondaire $BaTi_2O_5$ monoclinique induite par l'excès de titane. Toute la poudre de nickel se trouve sous sa forme métallique.

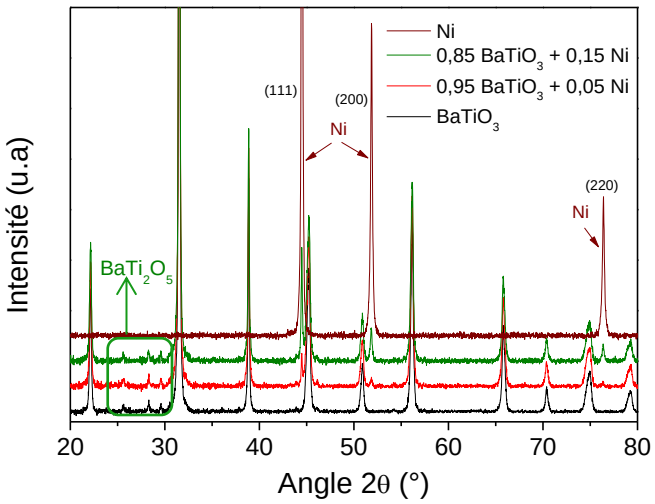



Figure 5-10 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres $BaTiO_3$, Ni et des composites à 5 et 15 %.

La microstructure de ces poudres est présentée sur la Figure 5-11. La poudre de titanate de baryum est constituée de grains sphériques de 85 nm de diamètre. La poudre de nickel est quant à elle constituée d'agglomérats de plusieurs dizaines de microns de diamètre, eux même constitués d'agrégats sphériques d'environ 5 µm. On remarque également sur l'encadré de plus fort grandissement que ces agrégats sont formés par des grains soudés de taille sub-micronique. Les composites présentent logiquement un mélange de ces poudres.

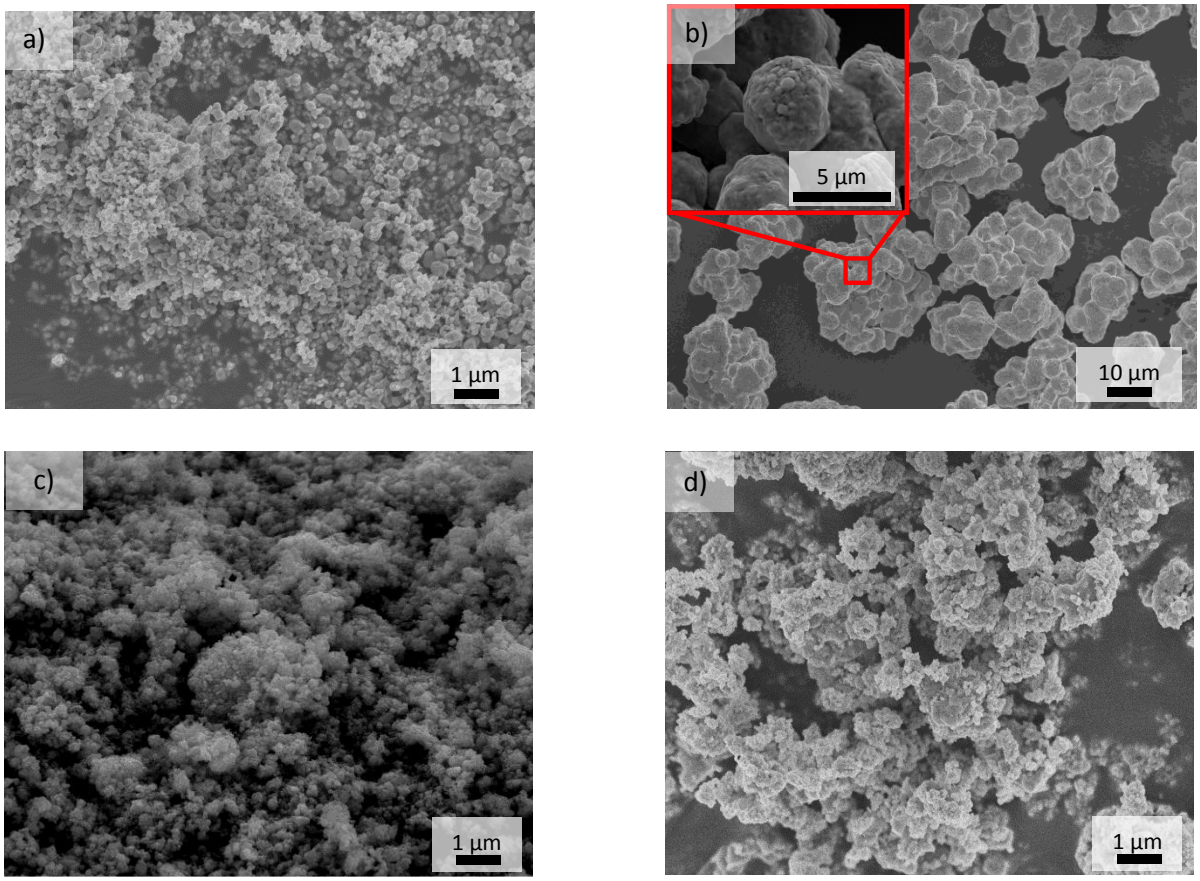



**Figure 5-11 : Clichés de microscopie électronique à balayage des poudres d'oxydes de a) $BaTiO_3$ (Ba / Ti = 0,95), b) Ni, c) $BaTiO_3$ + 5 % Ni, d) $BaTiO_3$ + 15 % Ni.**

### 5.4.2.2.2 Caractérisations structurales des céramiques massives

Les céramiques massives ont été caractérisées après frittage SPS par diffraction des rayons X (Figure 5-12). On constate que les poudres n'ont pas réagi au cours du frittage.

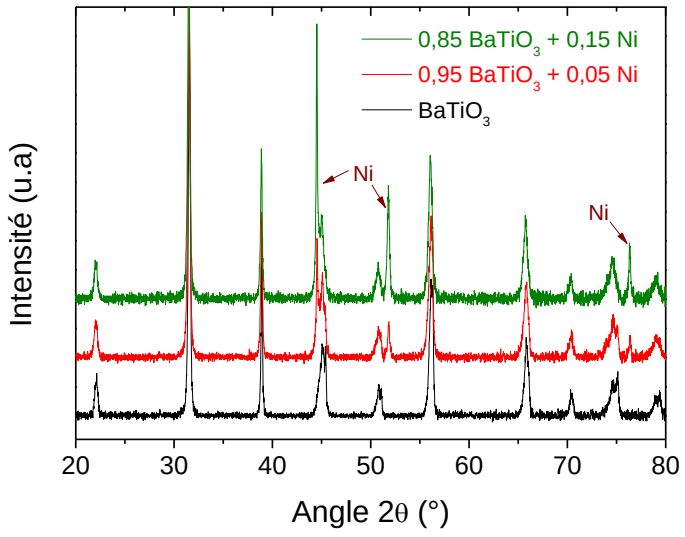



Figure 5-12 : Diagrammes de diffraction des rayons X de $BaTiO_3$ et des céramiques $BaTiO_3$ + Ni à 5 et 15 %.

Pour accéder à un comportement capacitif, les céramiques doivent subir un recuit. A l'issue de ce recuit, nous constatons l'oxydation d'une partie du nickel, mise en évidence par diffraction des rayons X (Figure 5-13). La présence de cet oxyde ne permettant pas d'améliorer les caractéristiques essentielles des diélectriques, nous adapterons le procédé pour éviter l'oxydation du nickel.

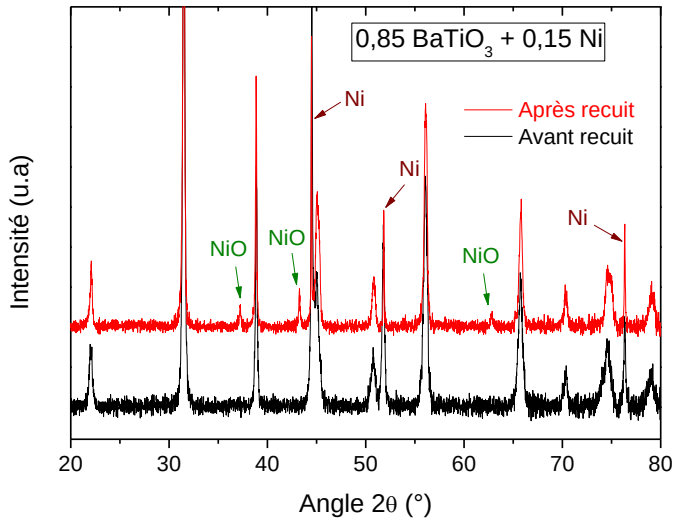
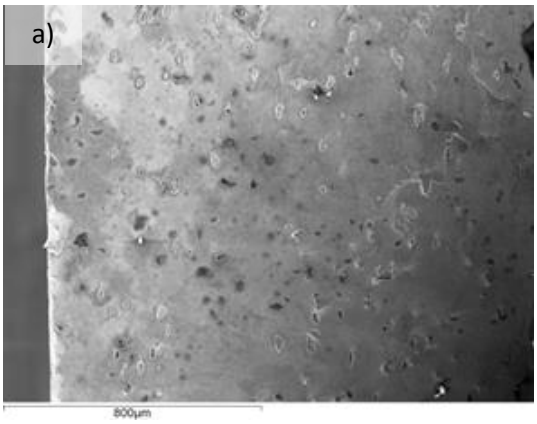
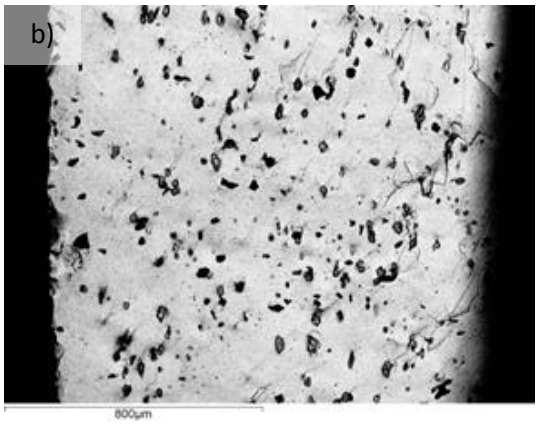



Figure 5-13 : Diagramme de diffraction des rayons X de la céramique contenant 15 % vol. de nickel avant et après recuit.

#### 5.4.2.2.3 Caractérisations microstructurales des céramiques massives

L'étude microstructurale des céramiques combine microscopie électronique à balayage et tomographie X. Les clichés MEB présentés sur la Figure 5-14 montrent la coexistence de trois phases au sein des céramiques. On observe une matrice dans laquelle sont dispersés aléatoirement des agglomérats d'une vingtaine de microns et de forme mal définie ainsi que des bâtonnets relativement réguliers d'une dizaine de microns de longueur et d'un à deux microns de largeur. L'observation de ces bâtonnets, faite sur les céramiques de rapport Ba / Ti inférieur à 1, a été attribuée à la phase $Ba_4Ti_{12}O_{27}$. La présence de nickel à l'état métallique dispersé dans la matrice de titanate de baryum est démontrée par l'observation de la céramique en électrons rétrodiffusés, Figure 5-14 b), c) et d). Ce mode d'enregistrement met en évidence les contrastes chimiques entre des phases de composition suffisamment différentes, les particules de nickel apparaissant plus sombre que la matrice en produisant moins d'électrons rétrodiffusés. Les enregistrements par spectroscopie EDX confirment l'attribution des gros agglomérats au nickel (Figure 5-14 e)). En accord avec les spectres EDX, on note également qu'il y a très peu de diffusion du nickel dans la matrice (Figure 5-14 f)).



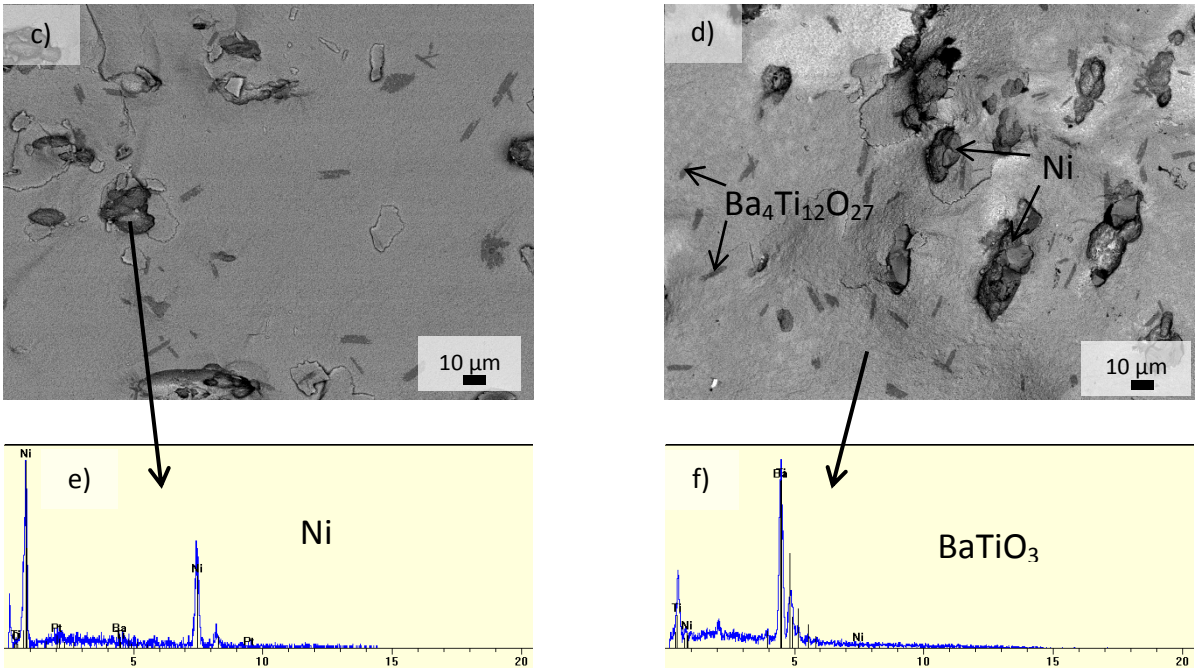



Figure 5-14 : Clichés de microscopie électronique à balayage a) en électrons secondaires et b) par rétrodiffusion arrière pour le composite à 5 % en nickel. Clichés détaillés des composites à c) 5 % et d) 15 % en nickel et analyse EDX e) des agglomérats métalliques et f) de la matrice.

Une étude de la microstructure du composite à 5 % en masse de nickel a été réalisée par tomographie des rayons X. On observe sur la Figure 5-15 la répartition aléatoire des agglomérats métalliques de tailles variables dans la matrice oxyde. On remarque également des zones chargées en nickel pouvant se former et s'étendre sur une centaine de micromètres.

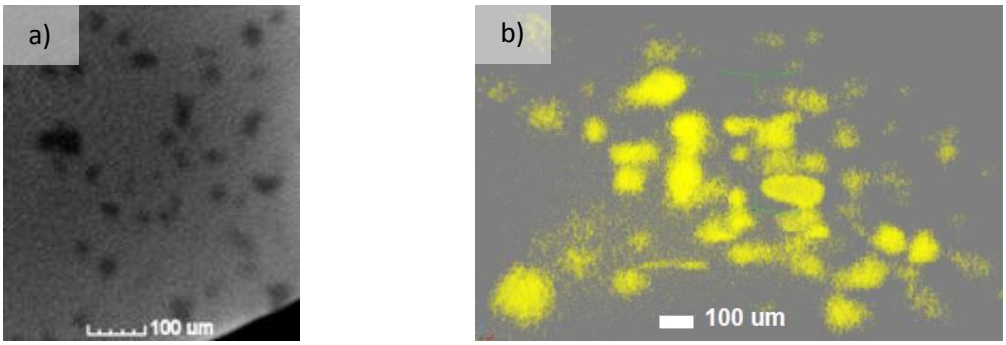



Figure 5-15 : Tomographie des rayons X du composite $BaTiO_{3-\delta}$ + 5 % Ni vu en a) 2D et b) 3D.

#### 5.4.2.2.4 Caractérisation électrique

Les valeurs de permittivité et pertes diélectriques obtenues après 15 minutes de recuit à 850 °C sous air, sont regroupées dans le Tableau 5-5. L'insertion de particules de nickel se traduit par une augmentation des pertes diélectriques et une permittivité plus faible que pour $BaTiO_{3-\delta}$ seul. La formation de l'oxyde de nickel peut expliquer la dégradation de ces propriétés.

| Composition | $\varepsilon'_r$ (1 kHz, 300 K) | tan δ (1 kHz, 300 K) |
|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | $7{,}3.10^5$ | 0,05 |
| $BaTiO_{3-\delta}$ + 5 % Ni | $3{,}3.10^5$ | 0,36 |
| $BaTiO_{3-\delta}$ + 15 % Ni | $5{,}6.10^5$ | 0,95 |

Tableau 5-5 : Valeurs de permittivité et pertes diélectriques en fonction du taux de particule métallique dispersé.

### 5.4.2.3 Conclusion

Des composites céramique-métal ont été élaborés par mélange manuel et frittage SPS. Les caractérisations microstructurales ont montré une dispersion aléatoire des microparticules de nickel au sein de la matrice de titanate de baryum. Cependant, les propriétés diélectriques des composites sont détériorées par rapport à la céramique de référence $BaTiO_{3-\delta}$. L'oxydation d'une partie du nickel et l'approche du seuil de percolation pourraient permettre d'expliquer les variations de pouvoir capacitif observées.

## 5.5 Superposition de couches

Afin d'éviter l'oxydation du nickel, nous avons recouvert les surfaces de la céramique par des couches de titanate de baryum (Figure 5-16), de telle sorte que le cœur, constitué par le mélange composite $BaTiO_3$ + Ni, soit protégé de l'oxydation au cours du recuit. Les paramètres de frittage (3 min à 1150 °C, 75 MPa) ont été conservés.

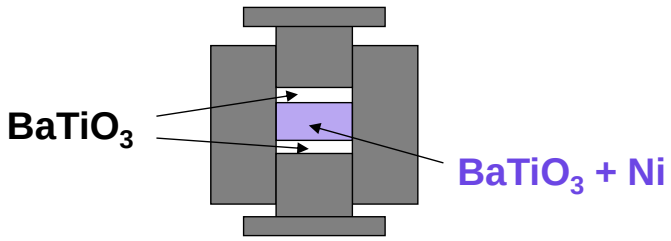



Figure 5-16 : Schématisation de l'architecture permettant d'éviter l'oxydation du nickel.

### 5.5.1 $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + Ni / $BaTiO_3$

La Figure 5-17 présente une vue en coupe ainsi qu'une vue 3D générées par tomographie des rayons X. On remarque les agglomérats métalliques de quelques dizaines de microns dispersés dans le cœur de la céramique et une couche de 100 µm d'épaisseur dépourvue de ces particules métalliques. Aucune diffusion des particules de nickel dans la couche protectrice n'est observée.

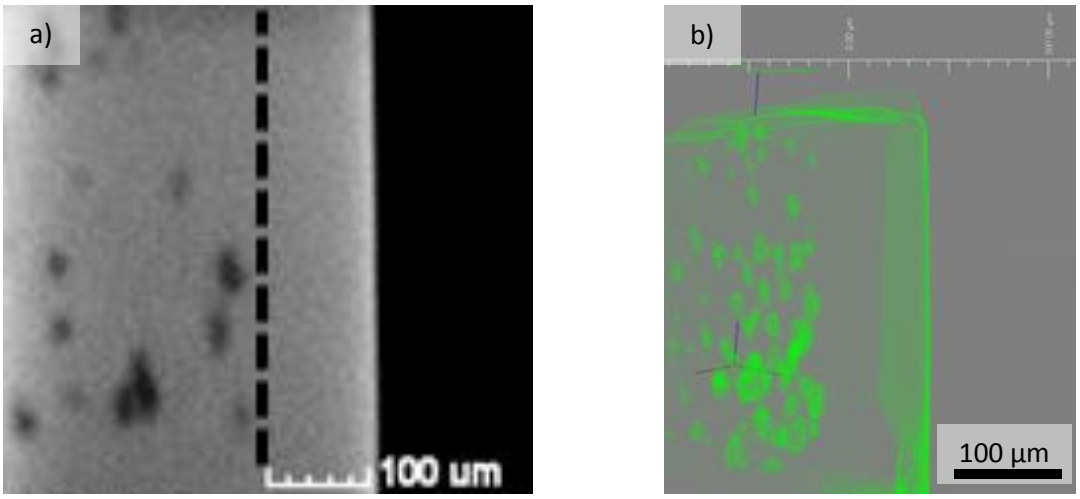



Figure 5-17 : Images de tomographie des rayons X en a) 2D et b) 3D.

Les propriétés électriques de cet édifice sont améliorées par rapport à celles du composite dépourvu de ces barrières de diffusion de l'oxygène. En effet, la permittivité à 1 kHz et 300 K dépasse $9.10^5$ et les pertes associées ne dépassent pas les 8 %. Par polissage des couches protectrices de surface, nous avons pu constater par DRX que l'oxydation du nickel avait pu être évitée. Le caractère métallique de la phase dispersée a donc été conservé, d'où l'augmentation de la permittivité.

### 5.5.2 $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + Ni + $SrTiO_3$ / $BaTiO_3$

Un édifice similaire, mais contenant en plus du titanate de strontium en son cœur, a été réalisé afin de diminuer les pertes diélectriques de l'édifice élaboré. En effet, l'ajout de Sr permet généralement de diminuer les pertes diélectriques ainsi que la température de Curie [21].

Ce composite, à l'architecture originale, présente des valeurs de permittivités extrêmement élevées ($2{,}4.10^6$) et des pertes modérées (12 %).

L'observation de sa microstructure en tomographie des rayons X (Figure 5-18) révèle des agglomérats métalliques bien plus allongés que précédemment. La forme anisotrope de ces agglomérats pourrait permettre d'expliquer le fort pouvoir capacitif observé sur cette céramique, grâce notamment à l'effet de pointe. Cette microstructure pourrait s'expliquer par l'application d'une pression plus élevée lors de la préparation de la poudre. Les pressions appliquées aux crus n'ayant pas été contrôlées et le cycle de frittage étant le même, il semblerait que la forme allongée soit due à l'application de pressions élevées préliminaires au frittage SPS. Cette hypothèse mérite d'être confirmée, car les propriétés obtenues pourraient permettre l'élaboration de matériaux à permittivité colossale.

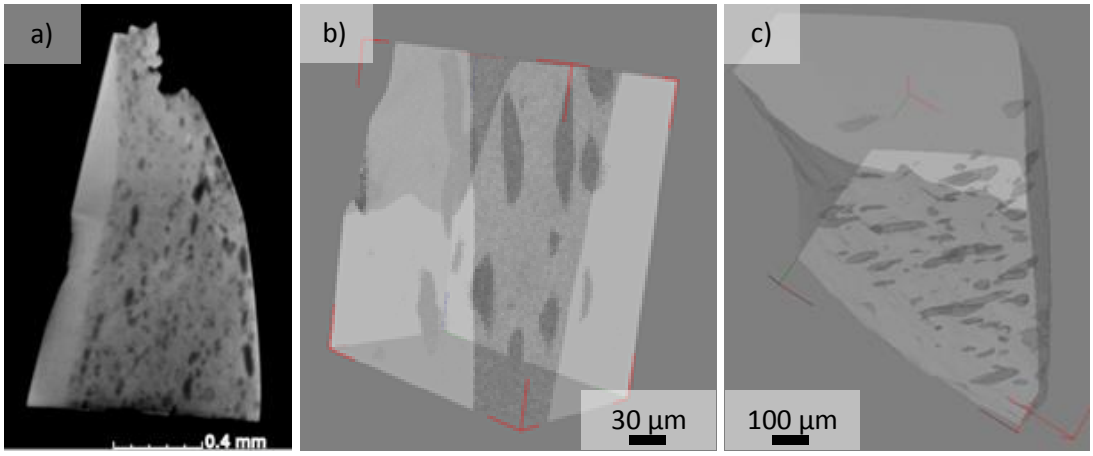



**Figure 5-18 : Clichés de tomographie des rayons X d'une céramique $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + 5 % Ni + $SrTiO_3$ / $BaTiO_3$ a) en 2D, b) et c) reconstructions 3D.**

### 5.5.3 Conclusion

Une architecture originale, constituée d'un cœur composite (céramique-métal) et de couches de titanate de baryum dépourvues de particules métalliques a été réalisée. Cet édifice permet d'éviter l'oxydation du nickel lors du traitement thermique post-frittage. Les propriétés électriques des céramiques sont améliorées puisque la permittivité a augmenté et les pertes diélectriques ont diminuées.

L'ajout de strontium dans le cœur composite, conduit à l'apparition de formes plus allongées, se traduisant par une forte augmentation de la permittivité et une augmentation plus modérée des pertes.

Ces observations pourraient permettre d'envisager de nouvelles architectures pour l'élaboration de matériaux à permittivité colossale.

## 5.6 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, différents matériaux ont été élaborés afin de diversifier les systèmes accessibles au laboratoire et présentant des permittivités colossales.

La synthèse du titanate de calcium, $CaTiO_3$, a été optimisée afin d'obtenir le composé de stœchiométrie contrôlée. Cette synthèse a permis la préparation de nanoparticules de 100 nm et de structure orthorhombique, qui frittées par SPS, conduisent à des céramiques denses présentant des permittivités colossales. Le recuit post-frittage n'a cependant pas pu être optimisé pour l'obtention de céramiques à couple permittivité colossale / pertes diélectriques faibles.

Dans $BaTiO_3$, la substitution partielle du titane par du magnésium, a été réalisé. Les nanopoudres obtenues, de stœchiométrie $Ba(Ti_{0,98}Mg_{0,02})O_{3-\delta}$, cristallisent dans la structure cubique de la pérovskite. La taille moyenne des grains d'oxydes est de l'ordre de 80 nm. A l'issue du frittage SPS, une forte croissance granulaire est observée et des permittivités colossales, associées à des pertes diélectriques modérément élevées, sont reportées. Il est important de noter que ces pertes en sortie SPS, sont considérablement réduites en comparaison avec $BaTiO_3$. L'étape de recuit n'a malheureusement pas pu être optimisée. Cependant, il existe une fenêtre en température, pour laquelle les pertes diélectriques diminuent et les permittivités colossales sont conservées.

La dispersion de nanoparticules d'alumine au sein d'une matrice de titanate de baryum a été étudiée. Elle a permis d'élaborer des systèmes composites plus ou moins chargés en alumine et présentant d'excellentes propriétés électriques (permittivités colossales et faibles pertes diélectriques). L'augmentation de la quantité d'alumine se traduit par une diminution couplée de la permittivité et des pertes. L'analyse de la structure et de la microstructure des céramiques a permis d'observer la formation d'agrégats de $BaAl_2O_4$ pour les faible taux de charge, ainsi que la formation de $Ba_4Al_2Ti_{10}O_{27}$ pour le composite le plus riche en aluminium.

La dispersion de microparticules de Ni dans une matrice $BaTiO_3$ (Ba / Ti = 0,95) a été réalisée. Nos prévisions en termes d'augmentation de permittivité avec l'augmentation de la quantité de particules métalliques n'ont pas pu être confirmées. L'oxydation d'une partie

du nickel métallique en NiO pourrait expliquer les propriétés diélectriques médiocres de ces céramiques composites.

Pour pallier à ce problème, une architecture originale a été envisagée et mise en forme par SPS. Le cœur composite ($BaTiO_3$ + Ni) étant protégé par des couches d'oxydes de $BaTiO_3$ (Ba / Ti = 0,95) sur les faces supérieures et inférieures de la pastille. Il en résulte un composite du type $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + Ni / $BaTiO_3$ dont les pertes diélectriques sont fortement réduites et les permittivités colossales améliorées.

Cette même architecture a permis de concevoir un condensateur dont la permittivité, à température ambiante et 1 kHz, atteint la valeur exceptionnelle de $2{,}4.10^6$ avec des pertes de 12 %. Ces propriétés sont dues à l'élaboration d'un composite $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + Ni + $SrTiO_3$ / $BaTiO_3$ pour lequel les agrégats métalliques sont de forme allongée. L'origine de l'anisotropie des régions métalliques n'a pas pu être déterminée avec certitudes, cependant, celle-ci pourrait permettre d'envisager de nouvelles pistes dans la réalisation de condensateurs à permittivité colossale.

Références :

[1] : A. J. Moulson, J. M. Herbert, “Electroceramics”, Wiley, 2nd edn, (2003).

[2] : M. Dong, H. Miao, G. Tan, Y. Pu, “Effects of Mg-doping on the microstructure and properties of $BaTiO_3$ ceramics prepared by hydrothermal method”, J. Electroceram. 21, 573-576, (2008).

[3] : W. Cai, C. L. Fu, J. C. Gao, C. X. Zhao, “Dielectric properties and microstructure of Mg doped barium titanate ceramics”, Adv. Appl. Ceram. 110, 3, 181-185, (2011).

[4] : M. Prades, N. Maso, H. Beltran, E. Cordoncillo, A. R. West, “Field enhanced bulk conductivity of $BaTiO_3$ : Mg ceramics”, J. Mater. Chem. 20, 5335-5344, (2010).

[5] : S. H. Yoon, C. A. Randall, K. H. Hur, “Effect of acceptor concentration on the bulk electrical conduction in acceptor (Mg)-doped $BaTiO_3$”, J. Appl. Phys. 107, 103721, (2010).

[6] : S. H. Yoon, C. A. Randall, K. H. Hur, “Influence of grain size on impedance spectra and resistance degradation behavior in acceptor (Mg)-doped BaTiO3 ceramics”, J. Am. Ceram. Soc. 92, 12, 2944-2959, (2009).

[7] : H. F. Kay, P. C. Bailey, “Structure and properties of $CaTiO_3$”, Acta Cryst. 10, 219-226, (1957).

[8] : S. A. T. Redfern, “High-temperature structural phase transitions in perovskite ($CaTiO_3$)”, J. Phys. Cond. Mater. 8, 8267-8275, (1996).

[9] : V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht, R. Kunze, “Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric”, Solid State Comm. 110, 611-614, (1999).

[10] : K. A. Müller, H. Burkard, “$SrTiO_3$ : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K”, Phys. Rev. B, 19, 3593-3602, (1979).

[11] : G. A. Samara, B. Morosin, “Anharmonic effects in $KTaO_3$ : Ferroelectric mode thermal expansion and compressibility”, Phys. Rev. B, 8, 1256-1264, (1973).

[12] : G. D. Zhan, J. Kuntz, J. Wan, J. Garay, A. K. Mukkherje, “Spark-plasma-sintered $BaTiO_3$ / $Al_2O_3$ nanocomposites”, Mater. Sc. Eng. A356, 443-446, (2003).

[13] : S. Rattanachan, Y. Miyashita, Y. Mutoh, “Microstructure and fracture toughness of spark plasma sintered $Al_2O_3$-based composite with $BaTiO_3$ particulates”, J. Eur. Cer. Soc. 23, 1269-1276, (2003).

[14] : J. G. Fisher, B. K. Lee, S. Y. Choi, S. M. Wang, S. J. L. Kang, “Inhibition of abnormal grain growth in $BaTiO_3$ by addition of $Al_2O_3$”, J. Eur. Cer. Soc. 26, 1619-1628, (2006).

[15] : C. Pecharroman, F. Esteban-Betegón, J. F. Bartolomé, S. López-Esteban, J. S. Moya, “New percolative $BaTiO_3$-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\varepsilon'_r$ = 80 000)”, Adv. Mater. 13, 20, 1541-1544, (2001).

[16] : G. Y. Yang, S. I. Lee, Z. J. Liu, C. J. Anthony, E. C. Dickey, Z. K. Liu, C. A. Randall, “Effect of local oxygen activity on Ni-$BaTiO_3$ interfacial reactions”, Acta Mater. 54, 3513-3523, (2006).

[17] : R. Chen, X. Wang, H. Wen, L. Lin Z. Gui, “Enhancement of dielectric properties by addition of Ni nano-particles to X7R-type barium titanate ceramic matrix”, Ceram. Int. 30, 1271-1274, (2004).

[18] : M. Saleem, I. S. Kim, J. S. Song, S. J. Jeong, M. S. Kim, S. Yoon, “Synthesis, sintering and dielectric properties of $BaTiO_3$-Ni composite”, Ceram. Int. 40, 7329-7335, (2014).

[19] : M. Saleem, J. S. Song, S. J. Jeong, M. S. Kim, I. S. Kim, “Dielectric response on microwave sintered $BaTIO_3$ with Ni nanopowders and paste”, Mat. Res. Bull. 64, 380-385, (2015).

[20] : S. Yoon, C. Pithan, R. Waser, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Grüner, Z. Shen, S. Iwaya, “Electronic conduction mechanisms in $BaTiO_3$-Ni composites with ultrafine microstructure obtained by spark plasma sintering”, J. Am. Cer. Soc. 93, 12, 4075-4080, (2010).

[21] : S. Dupuis, S. Sulekar, J. H. Kim, H. Han, P. Dufour, C. Tenailleau, J. C. Nino, S. Guillemet-Fritsch, “Colossal permittivity and low losses in $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ reduced nanoceramics”, J. Eur. Ceram. Soc., doi : 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.017, (2015).

# CONCLUSIONS GENERALES

Ces travaux de recherche avaient donc pour objectifs l'élaboration et la caractérisation de matériaux céramiques à permittivité colossale.

Les nanopoudres de la solution solide $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été synthétisées à température ambiante, par coprécipitation d'un oxalate, suivi d'un traitement thermique de calcination (850 °C, 4h). Les oxydes obtenus sont de structure pérovskite et les tailles moyennes de grains sont comprises entre 80 et 200 nm selon la composition. La taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur en strontium. L'influence du précurseur en titane ($TiOCl_2$ ou $TiCl_3$) sur la microstructure a également été étudiée. Dans l'ensemble, des tailles de grains légèrement plus faibles ont été reportées lors de l'utilisation de $TiOCl_2$.

La mise en forme des céramiques massives a été réalisée par Spark Plasma Sintering (SPS) afin de limiter la croissance granulaire tout en accédant à des densités supérieures à 98 % de la densité théorique des composés. L'atmosphère réductrice au cours du frittage, conduit à l'apparition de lacunes d'oxygène, compensées par la réduction d'une partie du $Ti^{4+}$ en $Ti^{3+}$. Cette affirmation a pu être mise en évidence par XPS avec l'observation des signaux correspondants à ces deux cations.

Les céramiques ont ensuite subi un recuit (15 min à 850 °C sous air) suivi d'une trempe à l'air afin de conserver des permittivités colossales, comprises entre $7.10^5$ et $2.10^4$ (excepté pour $SrTiO_3$), et surtout de diminuer les pertes diélectriques jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et 5 %. D'une manière générale, les permittivités relatives des céramiques issues de $TiOCl_2$ sont supérieures à celles issues de $TiCl_3$.

Des mesures diélectriques en fonction de la température et de la fréquence ont alors été réalisées. Elles font apparaître une relaxation dipolaire, repérée par une diminution de la permittivité aux environs de 100 K. Différents modèles physiques (Debye, UDR, THP et IBLC) ont pu être utilisés afin de retranscrire le plus finement possible le phénomène observé.

Ces modèles ont permis d'attribuer l'origine des permittivités colossales à deux principaux mécanismes de polarisation : la polarisation par sauts d'électrons et la polarisation interfaciale. D'après notre étude, la diminution de la permittivité avec l'augmentation de la teneur en strontium est causée par la dégradation de la couche barrière située à l'interface grains / joints de grains et à la diminution de la contribution par sauts d'électrons. Cette évolution des propriétés électriques a été attribuée à la réoxydation plus rapide des céramiques riches en strontium en comparaison à celles riches en baryum. En

comparaison avec $TiCl_3$, l'utilisation de $TiOCl_2$ comme source de titane se traduit par une augmentation de la polarisation interfaciale.

L'étude de la conductivité des céramiques a finalement permis de montrer que la distance des sauts d'électrons était fixe (modèle NNH) pour les céramiques riches en strontium ($Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$) et variable (modèle VRH) pour les fortes teneurs en baryum ($BaTiO_{3-\delta}$, $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$).

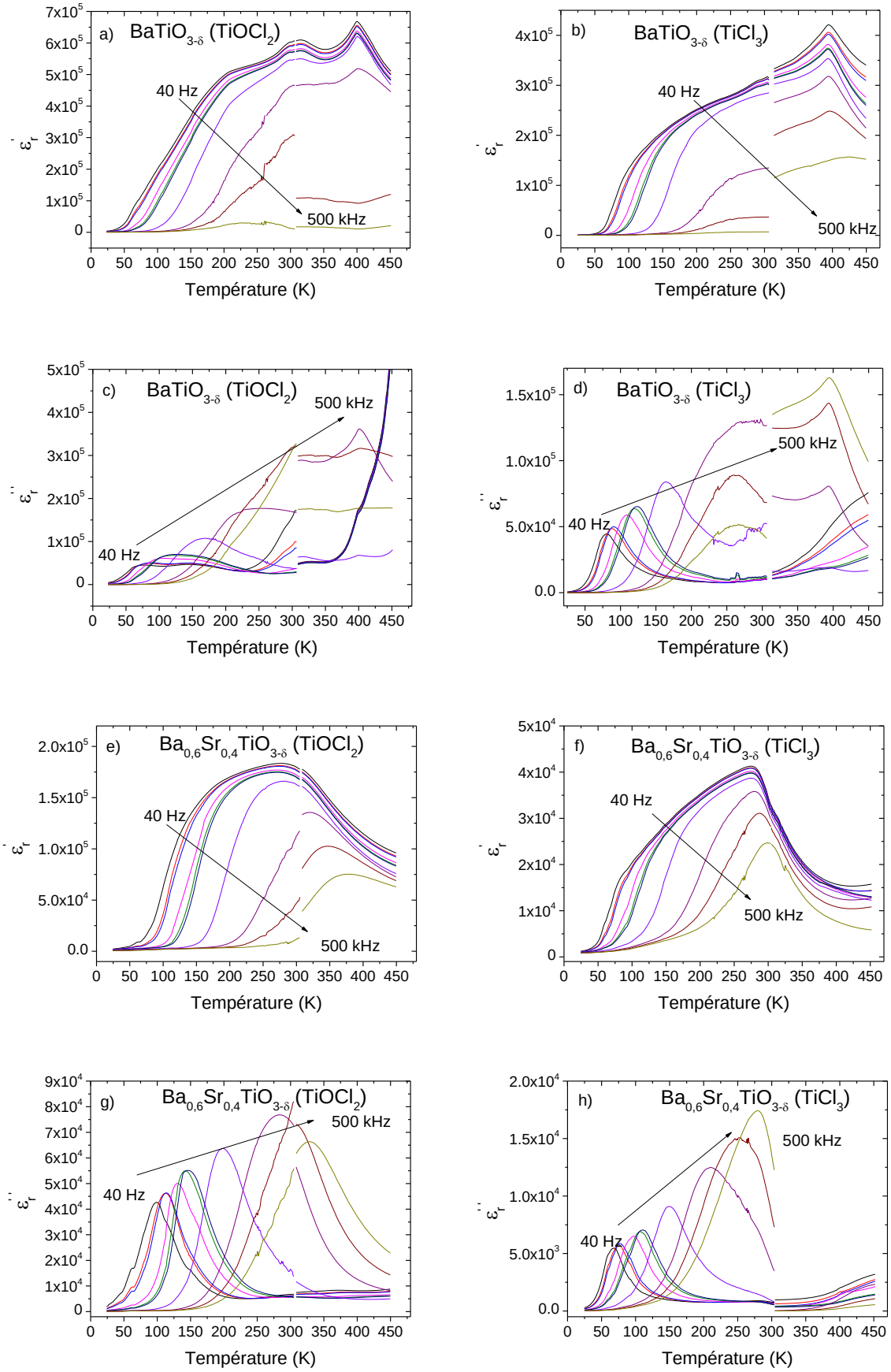
En parallèle, les propriétés structurales, microstructurales et électriques de systèmes plus originaux ont été reportées. Il s'agit d'une démarche prospective cherchant à étendre les valeurs élevées de permittivité à de nouveaux édifices. Certains paramètres expérimentaux (température de frittage, durée et température de recuit) restent néanmoins à optimiser.

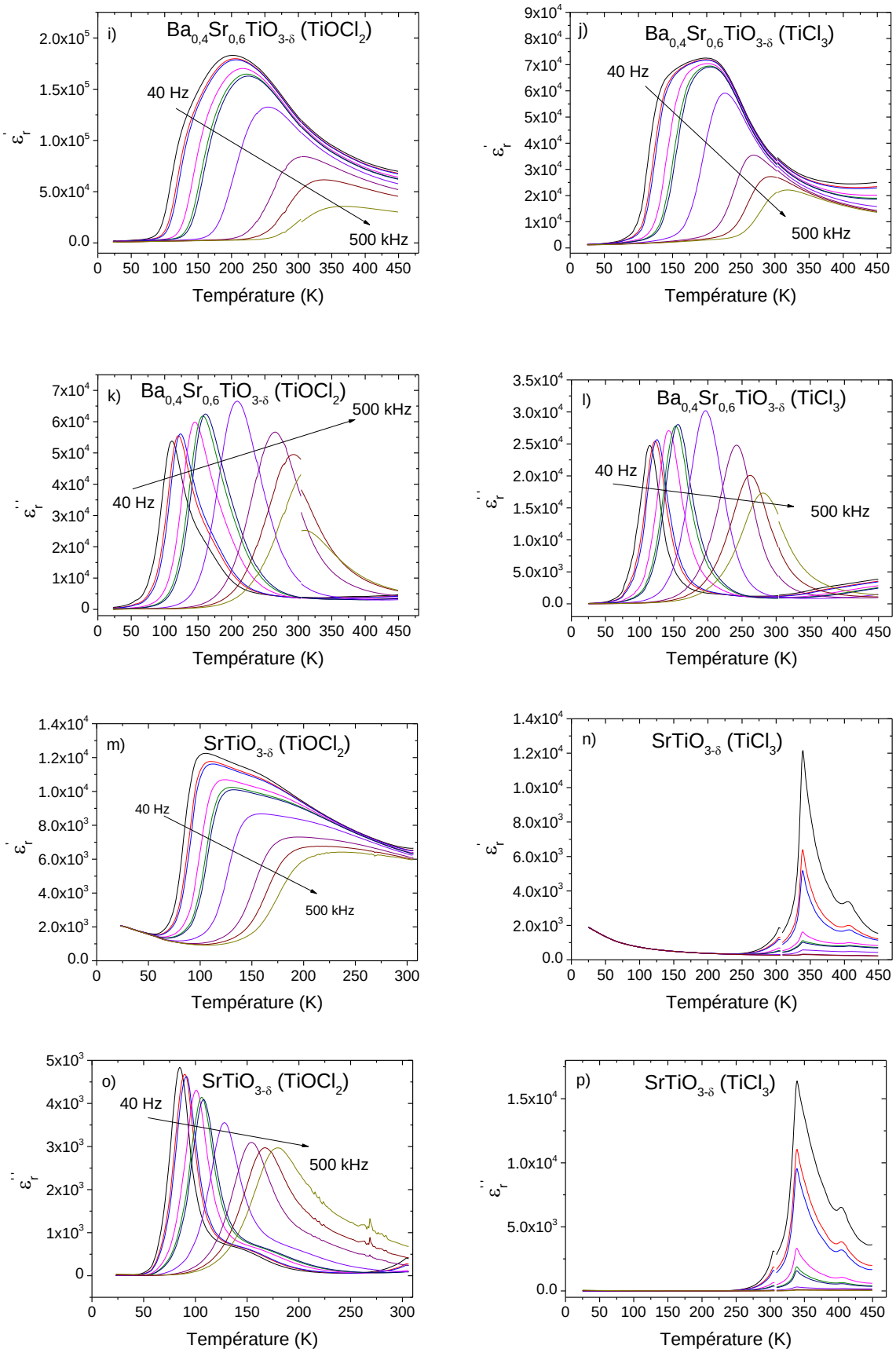
Plusieurs perspectives peuvent être proposées ici pour donner suite à ces travaux. Il serait intéressant de déterminer la tenue en tension des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ et des composites ($BaTiO_3$ + $Al_2O_3$ ou $BaTiO_3$ / $BaTiO_3$ + Ni / $BaTiO_3$).

Les propriétés magnétiques des céramiques pourraient être étudiées. En effet, la présence de $Ti^{3+}$ (ou de Ni) devrait conférer un comportement magnétique aux céramiques. Ces matériaux pourraient s'avérer être des multiferroïques (magnétoélectriques), propriété qui suscite un réel engouement depuis quelques années, avec comme objectif l'élaboration de matériaux multifonctionnels.

# ANNEXES

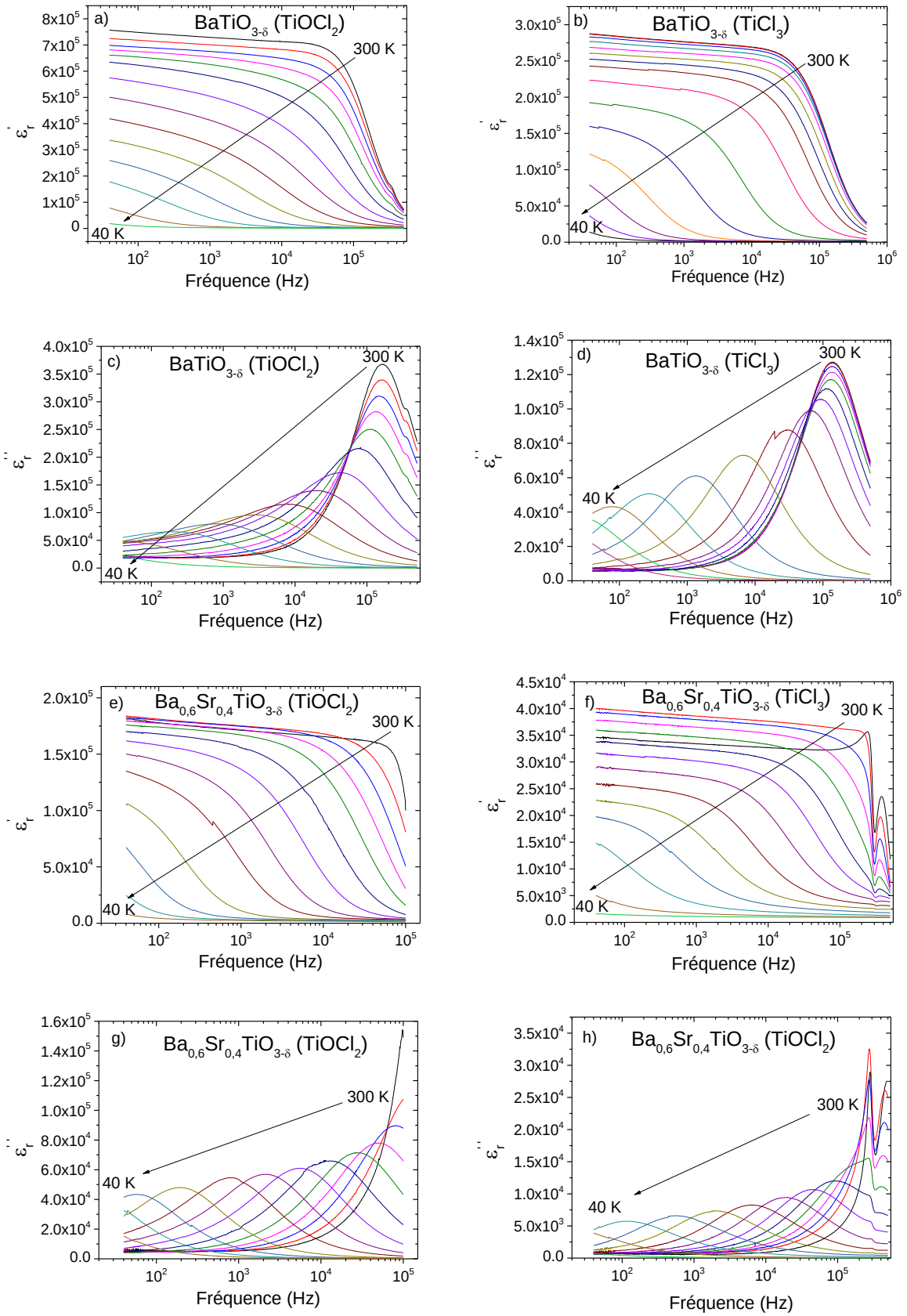
# Annexe 1

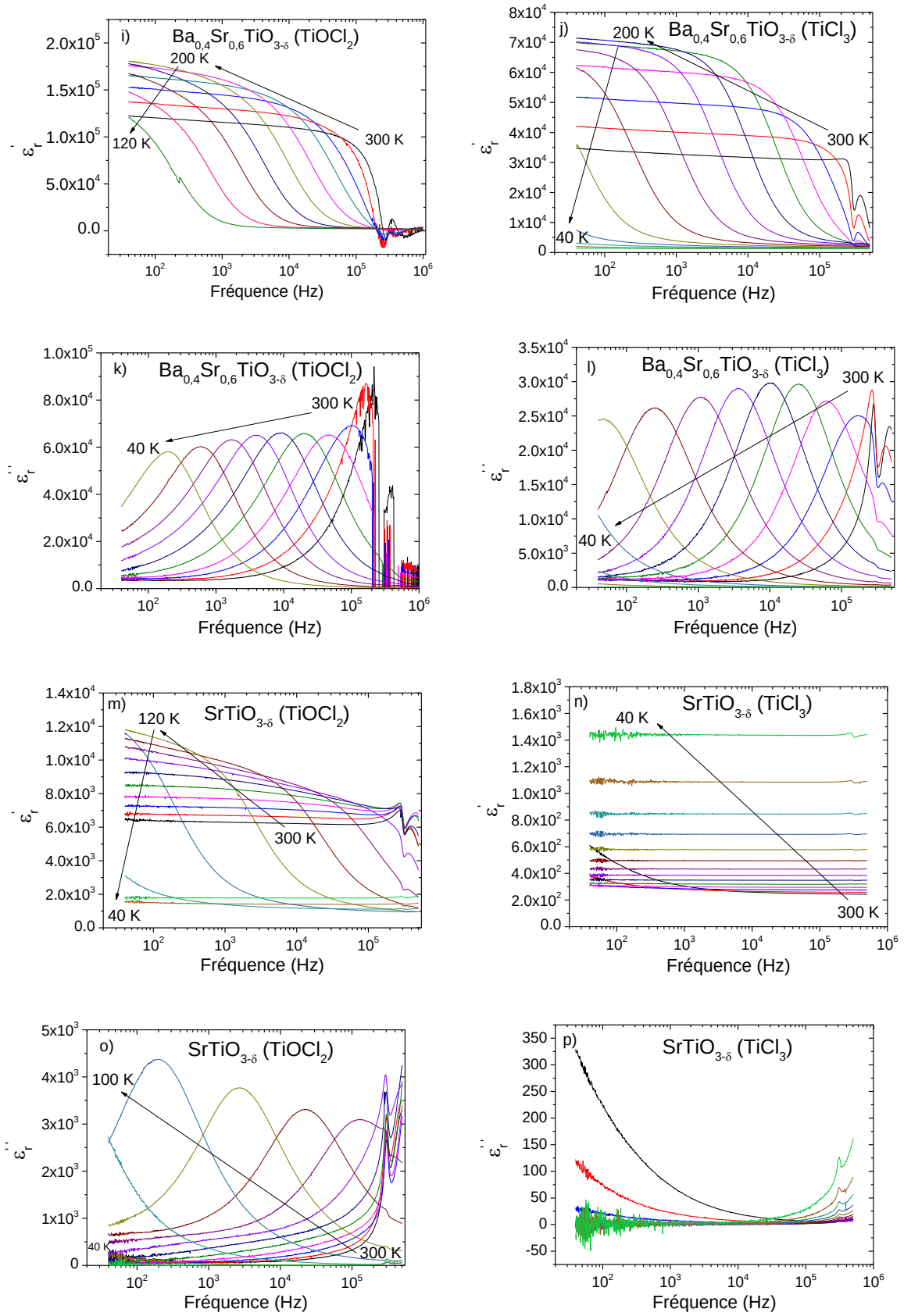

a) BaTiO3-δ (TiOCl2)
40 Hz
500 kHz
b) BaTiO3-δ (TiCl3)
40 Hz
500 kHz
c) BaTiO3-δ (TiOCl2)
500 kHz
40 Hz
d) BaTiO3-δ (TiCl3)
500 kHz
40 Hz
e) Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
40 Hz
500 kHz
f) Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiCl3)
40 Hz
500 kHz
g) Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
500 kHz
40 Hz
h) Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiCl3)
500 kHz
40 Hz
ε'r
ε''r
Température (K)




**Dépendance en température, et pour différentes fréquences, des parties réelles et imaginaires de la permittivité pour les nanocéramiques de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ (x = 0 ; 0,4 ; 0,6 et 1) issues de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

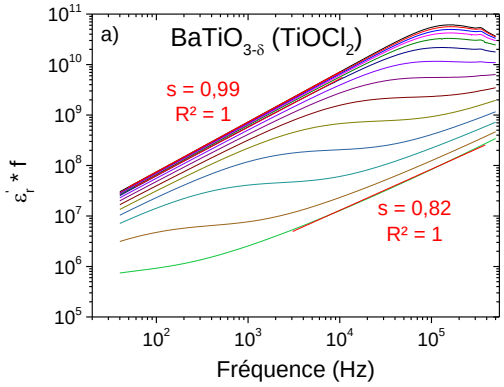
# Annexe 2

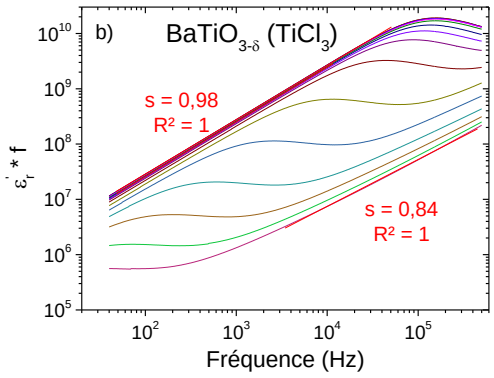

a)
BaTiO3-δ (TiOCl2)
300 K
40 K
ε'r
Fréquence (Hz)
b)
BaTiO3-δ (TiCl3)
300 K
40 K
ε'r
Fréquence (Hz)
c)
BaTiO3-δ (TiOCl2)
300 K
40 K
ε''r
Fréquence (Hz)
d)
BaTiO3-δ (TiCl3)
300 K
40 K
ε''r
Fréquence (Hz)
e)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
300 K
40 K
ε'r
Fréquence (Hz)
f)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiCl3)
300 K
40 K
ε'r
Fréquence (Hz)
g)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
300 K
40 K
ε''r
Fréquence (Hz)
h)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
300 K
40 K
ε''r
Fréquence (Hz)

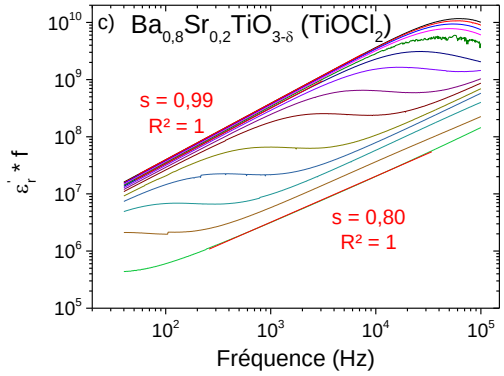


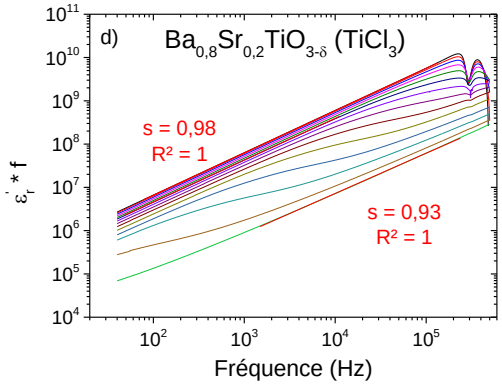

**Dépendance en fréquence de la partie réelle et imaginaire de la permittivité du système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issu de $TiOCl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite) et pour différentes températures.**

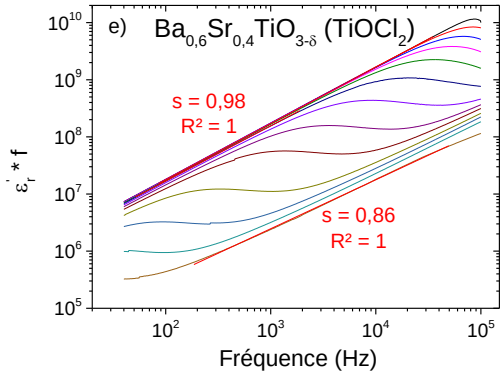
# Annexe 3

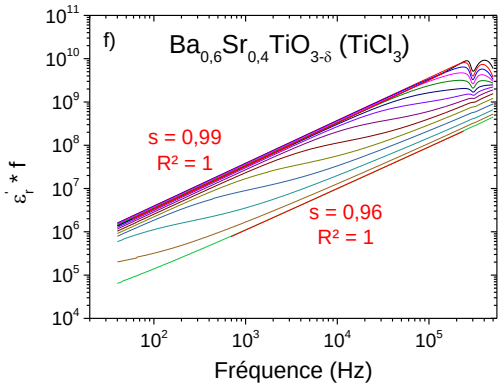

a)
BaTiO3-δ (TiOCl2)
s = 0,99
R² = 1
s = 0,82
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)

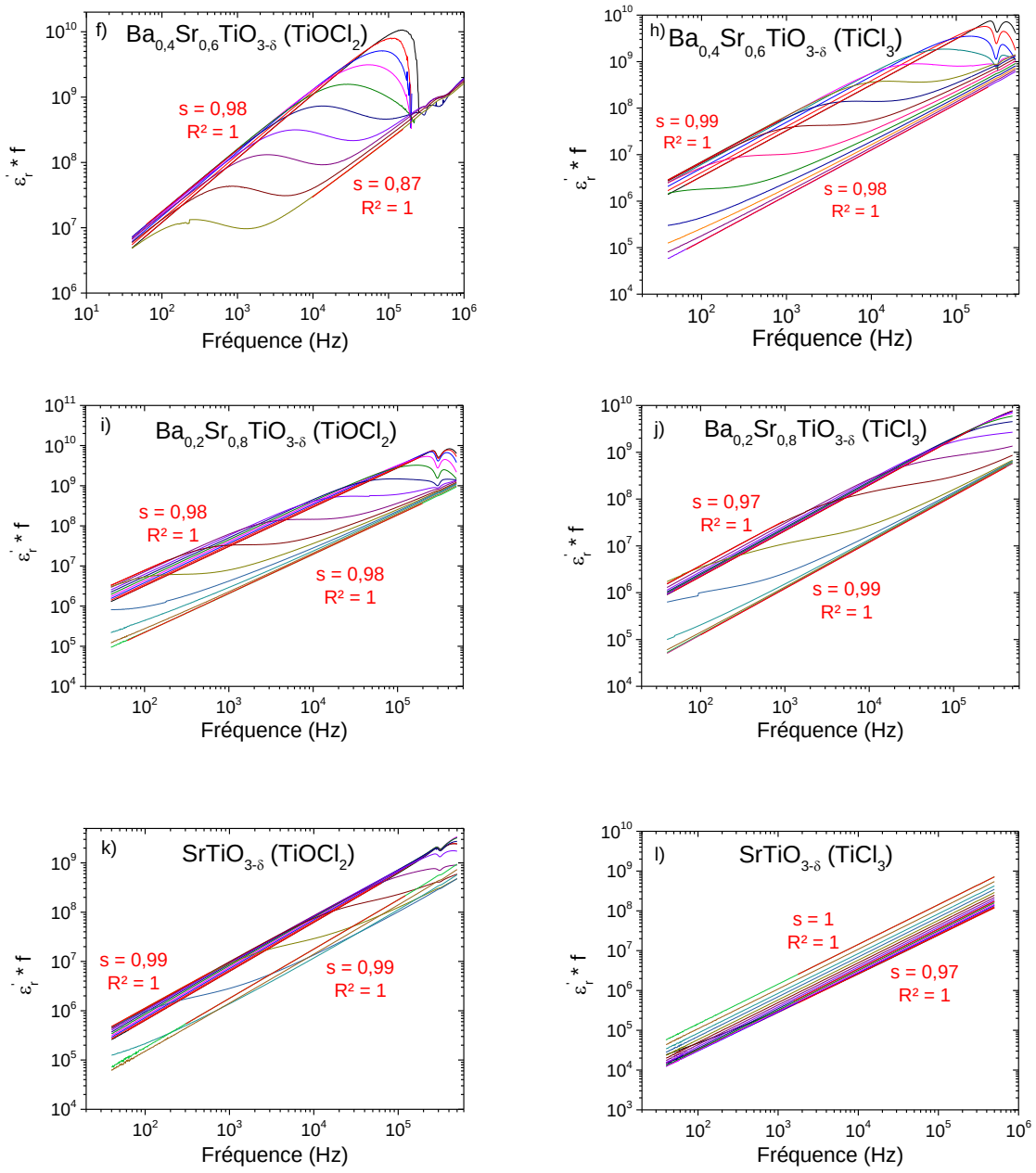

b)
BaTiO3-δ (TiCl3)
s = 0,98
R² = 1
s = 0,84
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)


c)
Ba0,8Sr0,2TiO3-δ (TiOCl2)
s = 0,99
R² = 1
s = 0,80
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)


d)
Ba0,8Sr0,2TiO3-δ (TiCl3)
s = 0,98
R² = 1
s = 0,93
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)

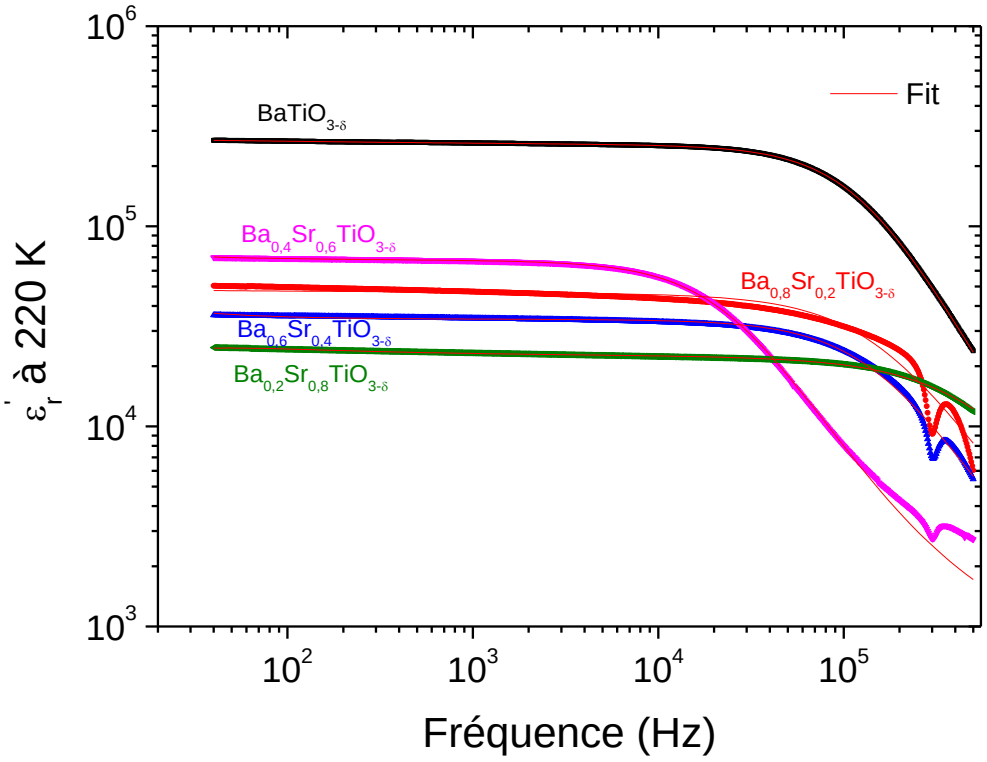

e)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiOCl2)
s = 0,98
R² = 1
s = 0,86
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)


f)
Ba0,6Sr0,4TiO3-δ (TiCl3)
s = 0,99
R² = 1
s = 0,96
R² = 1
ε'r * f
Fréquence (Hz)




**Evolution de $\varepsilon'_r$ * f en fonction de f (en échelle log-log) et à différentes températures pour le système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issu de $TiCOl_2$ (à gauche) et $TiCl_3$ (à droite).**

# Annexe 4




**Dépendance en fréquence de la partie réelle de la permittivité à 220 K et modélisation des propriétés des grains et des joints de grains pour les échantillons à permittivité colossale issus de $TiCl_3$.**

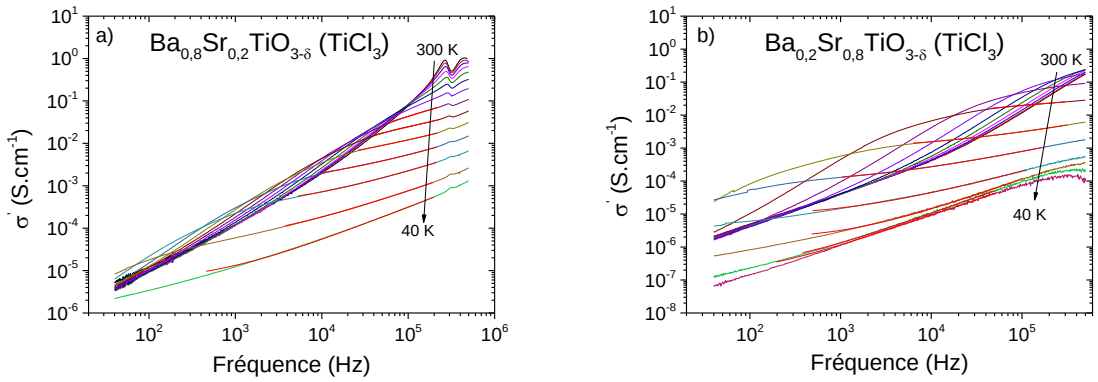
| $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ ($TiCl_3$) | $P_g$ | $P_{gb}$ | $\sigma_{g,dc}$ (S/cm) | $\sigma_{gb,dc}$ (S/cm) | $C_g$ | $C_{gb}$ | $\eta$ (=$t_{gb}/t_g$) | $\varepsilon_\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 0,96 | 0,01 | 0,09 | 0,01 | 1,12 | $2,1.10^{-8}$ | 0,01002 | 496 |
| $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_{3-\delta}$ | 0,91 | 0,07 | 0,01 | 0,001 | 0,57 | $6,5.10^{-9}$ | 0,01595 | 552 |
| $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_{3-\delta}$ | 0,88 | 0,02 | 0,14 | $4,1.10^{-16}$ | 0,04 | $6,1.10^{-9}$ | 0,01221 | 458 |
| $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_{3-\delta}$ | 0,67 | 0,02 | 0,08 | $3,0.10^{-16}$ | $2,4.10^{-4}$ | $4,6.10^{-9}$ | 0,01109 | 450 |
| $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3-\delta}$ | 0,40 | 0,05 | 0,06 | $2,6.10^{-16}$ | $1,8.10^{-5}$ | $1,8.10^{-9}$ | 0,01052 | 238 |

**Paramètres de modélisation du modèle IBLC pour le système $Ba_{1-x}Sr_xTiO_{3-\delta}$ issu du précurseur $TiCl_3$.**

# Annexe 5

| Compositions | T (K) | $\sigma_{g,dc}$ (S.cm$^{-1}$) | $\sigma_0$ | s |
|---|---|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 40 | $1,06.10^{-4}$ | $6,27.10^{-7}$ | 0,66 |
| | 60 | $6,05.10^{-4}$ | $3,28.10^{-6}$ | 0,59 |
| | 80 | $4,02.10^{-3}$ | $1,57.10^{-5}$ | 0,53 |
| | 100 | $1,47.10^{-2}$ | $1,21.10^{-4}$ | 0,44 |
| | 120 | $1,96.10^{-1}$ | $3,31.10^{-3}$ | 0,28 |
| | | | | |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 40 | $3,66.10^{-5}$ | $5,90.10^{-7}$ | 0,69 |
| | 60 | $1,92.10^{-4}$ | $4,50.10^{-7}$ | 0,79 |
| | 80 | $7,49.10^{-4}$ | $9,29.10^{-8}$ | 0,97 |
| | 100 | $2,27.10^{-3}$ | $3,30.10^{-7}$ | 0,87 |
| | 120 | $6,36.10^{-3}$ | $1,42.10^{-6}$ | 0,76 |
| | 140 | $1,80.10^{-2}$ | $2,12.10^{-4}$ | 0,39 |
| | | | | |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 60 | $3,79.10^{-5}$ | $1,07.10^{-7}$ | 0,81 |
| | 80 | $1,66.10^{-4}$ | $4,68.10^{-8}$ | 0,91 |
| | 100 | $5,18.10^{-4}$ | $4,29.10^{-7}$ | 0,72 |
| | 120 | $1,17.10^{-3}$ | $1,74.10^{-6}$ | 0,64 |
| | 140 | $3,80.10^{-3}$ | $1,35.10^{-4}$ | 0,33 |
| | | | | |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 120 | $1,38.10^{-3}$ | $3,83.10^{-7}$ | 0,75 |
| | 140 | $4,60.10^{-3}$ | $2,27.10^{-7}$ | 0,83 |
| | 160 | $1,35.10^{-2}$ | $2,63.10^{-7}$ | 0,65 |
| | 180 | $2,98.10^{-2}$ | $4,56.10^{-5}$ | 0,47 |
| | 200 | $5,94.10^{-2}$ | $7,88.10^{-4}$ | 0,31 |
| | | | | |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 60 | $8,96.10^{-6}$ | $4,38.10^{-9}$ | 0,99 |
| | 80 | $2,15.10^{-5}$ | $1,28.10^{-7}$ | 0,74 |
| | 100 | $7,50.10^{-5}$ | $1,13.10^{-6}$ | 0,62 |
| | 120 | $4,98.10^{-4}$ | $2,80.10^{-6}$ | 0,60 |
| | 140 | $2,62.10^{-3}$ | $5,08.10^{-6}$ | 0,61 |
| | 160 | $9,59.10^{-3}$ | $3,04.10^{-5}$ | 0,51 |

**Paramètres de modélisation de la conductivité (selon Jonscher) des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xtiO_{3-\delta}$ issues du précurseur $TiOCl_2$, à différentes températures.**

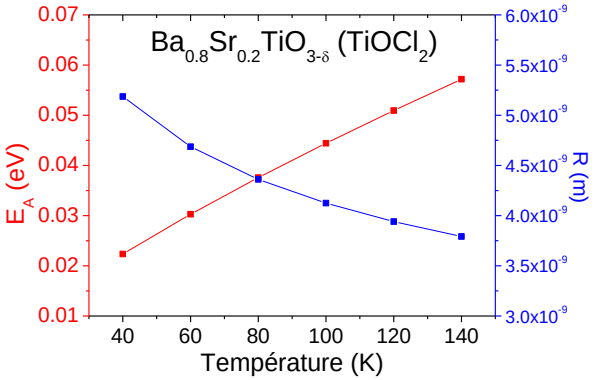



**Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour les céramiques a) $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ et b) $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ issues du précurseur $TiCl_3$.**

| Compositions | T (K) | $\sigma_{g,dc}$ (S.cm$^{-1}$) | $\sigma_0$ | s |
|---|---|---|---|---|
| $BaTiO_{3-\delta}$ | 40 | $2,52.10^{-5}$ | $3,90.10^{-7}$ | 0,64 |
| | 60 | $1,83.10^{-4}$ | $6,41.10^{-7}$ | 0,63 |
| | 80 | $6,06.10^{-4}$ | $1,11.10^{-6}$ | 0,63 |
| | 100 | $2,20.10^{-3}$ | $3,13.10^{-6}$ | 0,60 |
| | 120 | $7,51.10^{-3}$ | $2,81.10^{-4}$ | 0,32 |
| | 140 | $2,00.10^{-2}$ | $8,63.10^{-3}$ | 0,17 |
| | | | | |
| $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ | 40 | $5,34.10^{-6}$ | $3,29.10^{-9}$ | 0,79 |
| | 60 | $4,54.10^{-5}$ | $1,91.10^{-7}$ | 0,71 |
| | 80 | $2,94.10^{-4}$ | $9,22.10^{-7}$ | 0,67 |
| | 100 | $1,02.10^{-3}$ | $2,92.10^{-6}$ | 0,64 |
| | 120 | $2,03.10^{-3}$ | $1,83.10^{-5}$ | 0,55 |
| | | | | |
| $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_{3-\delta}$ | 40 | $5,13.10^{-6}$ | $1,02.10^{-8}$ | 0,87 |
| | 60 | $1,78.10^{-5}$ | $1,27.10^{-7}$ | 0,72 |
| | 80 | $1,15.10^{-4}$ | $3,85.10^{-7}$ | 0,71 |
| | 100 | $5,58.10^{-4}$ | $5,88.10^{-7}$ | 0,74 |
| | 120 | $1,36.10^{-3}$ | $3,26.10^{-6}$ | 0,64 |
| | 140 | $2,28.10^{-3}$ | $3,60.10^{-5}$ | 0,50 |
| | | | | |
| $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_{3-\delta}$ | 60 | $2,47.10^{-9}$ | $5,90.10^{-9}$ | 0,93 |
| | 80 | $7,45.10^{-7}$ | $1,07.10^{-8}$ | 0,92 |
| | 100 | $2,07.10^{-5}$ | $4,15.10^{-8}$ | 0,84 |
| | 120 | $2,62.10^{-4}$ | $1,95.10^{-7}$ | 0,76 |
| | 140 | $9,57.10^{-4}$ | $9,42.10^{-7}$ | 0,68 |
| | 160 | $3,70.10^{-3}$ | $2,30.10^{-6}$ | 0,65 |
| | 180 | $1,12.10^{-2}$ | $9,08.10^{-6}$ | 0,59 |
| | 200 | $2,58.10^{-2}$ | $7,85.10^{-5}$ | 0,47 |
| | | | | |
| $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_{3-\delta}$ | 60 | $1,66.10^{-10}$ | $1,26.10^{-9}$ | 0,98 |
| | 80 | $1,32.10^{-7}$ | $2,06.10^{-9}$ | 0,95 |
| | 100 | $8,48.10^{-6}$ | $4,65.10^{-8}$ | 0,72 |
| | 120 | $8,20.10^{-5}$ | $9,49.10^{-7}$ | 0,58 |
| | 140 | $8,81.10^{-4}$ | $5,48.10^{-6}$ | 0,52 |

**Paramètres de modélisation de la conductivité (selon Jonscher) des céramiques $Ba_{1-x}Sr_xtiO_{3-\delta}$ issues du précurseur $TiCl_3$, à différentes températures.**

# Annexe 6




**Dépendance en température des énergies d'activation et des distances de sauts d'électrons selon le modèle VRH pour la céramique $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_{3-\delta}$ issue de $TiOCl_2$.**