



HAL
open science

Développement d'un substrat céramique fonctionnalisé pour une application en électronique de puissance.

Romain Raison

► **To cite this version:**

Romain Raison. Développement d'un substrat céramique fonctionnalisé pour une application en électronique de puissance.. Génie chimique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2023. Français. NNT : 2023PAUU3060 . tel-04868234

HAL Id: tel-04868234

<https://theses.hal.science/tel-04868234v1>

Submitted on 6 Jan 2025

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

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 24/11/2023

par **Romain RAISSON**

pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Spécialité : Chimie-Physique

Développement d'un substrat céramique fonctionnalisé pour application en électronique de puissance

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Christian COURTOIS Professeur / Université Polytechnique Hauts-de-France
- Jacques NOUDEM Professeur / Université de Caen Normandie

EXAMINATEURS

- Mounira BOUARROUDJ Maître de conférences HDR / Université Paris Est Créteil
- Veronika GAVRILENKO Maître de conférences / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- Sombel DIAHAM Maître de conférences HDR / Université Toulouse 3 Paul Sabatier

DIRECTEURS

- Paul-Etienne VIDAL Professeur / Ecole Nationale d'Ingénieur de Tarbes
- Sophie GUILLEMET-FRITSCH Directrice de recherche CNRS/ Université Toulouse 3 Paul Sabatier

CO-ENCADRANT

- Pascal DUFOUR Maître de conférences / Université Toulouse 3 Paul Sabatier

INVITÉS

- Donatien MARTINEAU Docteur / SAFRAN Tech
- Cyrille DUCHESNE Docteur/ DEEP Concept



Remerciements

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse, Paul-Étienne VIDAL, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieur de Tarbes, pour avoir conçu ce projet de thèse et pour avoir toujours su se rendre disponible et bienveillant en toutes circonstances, malgré les kilomètres qui nous ont séparés durant ces trois années. Le management dont il a fait preuve m'a permis de concevoir mes travaux de manière plus claire.

J'adresse mes profonds remerciements à ma co-directrice, Sophie GUILLEMET-FRITSCH, Directrice de recherche CNRS au CIRIMAT, pour m'avoir poussé vers une rigueur scientifique et un travail toujours plus approfondi tout en se rendant disponible au maximum. Quant à mon encadrant, Pascal DUFOUR, Maître de conférences au CIRIMAT, je voudrais le remercier pour sa bonne humeur et ses conseils précieux sur les choix que doit faire un doctorant pour arriver au bout de ses travaux.

Je remercie Christian COURTOIS, Professeur à l'Université Polytechnique Hauts-de-France, pour avoir été président de jury et rapporteur de ma thèse. Ses questionnements sur le sujet ont permis d'envisager des pistes d'améliorations. Je voudrais également remercier Jacques NOUDEM, Professeur à l'Université de Caen Normandie, pour avoir rapporté mes travaux et apporté ses connaissances en frittage SPS.

Je voudrais remercier Mounira BOUARROUDJ, Maître de conférences HDR à l'Université Paris Est Créteil, et Sombel DIAHAM, Maître de conférences HDR à l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, pour avoir examiné mes travaux et permis de faire le lien entre le monde des matériaux et celui de l'électronique de puissance.

Je tiens à remercier Veronika GAVRILENKO, Maître de conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour avoir examiné mes travaux et la remercier pour son aide précieuse sur les mesures de rigidité diélectrique qu'elle a réalisées pour la plupart. Ces conseils de « jeune » maître de conférences m'ont permis de m'aiguiller lors de la rédaction du manuscrit.

Je remercie Donatien MARTINEAU, Docteur à SAFRAN Tech, et Cyrille DUCHESNE, Docteur à DEEP Concept, tous les deux invités lors de ma soutenance de thèse, pour leur aide au cours des comités de pilotage de la chaire EFICIENCE. Leur point de vue beaucoup plus appliqué a permis de recentrer mes travaux de recherche vers l'obtention d'un prototype intégrable.

Je voudrais remercier tout le personnel du CIRIMAT pour avoir permis la réalisation de nombreuses manipulations dans de bonnes conditions. Particulièrement Jojo pour sa précieuse aide et ses conseils sur le frittage SPS avec toujours avec beaucoup d'humour. Également Marie-Claire, le couteau-suisse du CIRIMAT, sans qui rien n'est possible.

Je tiens également à remercier les personnes qui travaillent sur la plateforme Primes. José pour son accueil jovial et dynamique, Philippe pour son aide précieuse en salle blanche et son aiguillage sur la géométrie du prototype. Également Anusha, ma doctorante binôme de la chaire EFICIENCE, pour son soutien et sa bienveillance en toute circonstance. Nos discussions sur l'avenir ont toujours été passionnantes.

Je souhaite exprimer ma gratitude aux personnels de la plateforme Castaing, tout particulièrement Armel et Claudie, qui ont permis l'obtention de micrographies d'une importance capitale.

J'en viens maintenant au bureau 126, qui a été mon QG durant ces 3 années. Benjamin, Fabien, Sabah, mes colocataires préférés, sans qui je n'aurais jamais tenu. Sabah, la survoltée de notre bureau, qui nous a nourris dans les moments les plus difficiles et qui m'a toujours soutenu quoi qu'il arrive. Fabien, le cerveau rationnel du bureau, qui m'a aiguillé scientifiquement et avec qui j'ai grandi tout au long de ces 3 ans. Quant à Benjamin, mon binôme bavard et aventureux, je le remercie pour nos nombreuses discussions sur la vie, sur le boulot et sur n'importe quoi globalement. Nos soirées de discussion jusqu'à 03h00 du matin ne font que commencer. Je tiens également à remercier deux membres intermittents du bureau 126, Thomas et Sarah. La passion que nous avons tous les trois pour la montagne nous a

Remerciements

rapprochés. Thomas, je te remercie pour tes nombreux conseils scientifiques et ton soutien inébranlable malgré les difficultés que j'ai rencontrées. Je n'aurais jamais fini cette thèse sans toi. Quant à Sarah, ma grimpeuse préférée, ta bonne humeur et ta motivation sans faille ont rendu plus douces mes journées au laboratoire.

Je souhaite également remercier tous les autres doctorants que j'ai rencontrés et avec qui j'ai eu la chance de passer des moments enrichissants : Nicolas, Adam, Pablo, Anthony, Julien, Mélanie.

Spécial dédicace à la team JDR composée de Maarten (Livay), Damien (Aerin), Morgan (Valenduin), Fabien (Heimdal) et Benjamin (Roland RIP), qui s'est formée au laboratoire et qui a finalement constitué un pilier régulier lors de ces 3 années. Je ne compte pas le nombre de fous rires du mardi soir. Morgan, on s'est suivis pendant les études, mais on s'est enfin trouvés grâce au JDR et je ne pense pas que cela soit fini. Damien, mon binôme d'escalade de master, qui me fera toujours rire et passer des moments inoubliables, merci pour ta bonne humeur. Et enfin, mon binôme du CMI qui est toujours à mes côtés et me soutient à 100% quoi qu'il arrive : Maarten. Tu me renvoies toujours la meilleure vision de moi-même et tu te démènes toujours pour que je sois heureux. Ne change pas, mon ami.

Je voudrais maintenant remercier mes amis de longue date : la magnifique bande de Feh composée d'Anna, Nico, Antoine, Théophile, Pauline, Baptiste, Paul. Les moments que l'on passe tous ensemble sont toujours inoubliables et nécessaires à ma santé mentale. On se connaît tous si bien que l'on est maintenant une grande famille. Anna, je te connais depuis la 5e et tu es ma plus précieuse amie, toujours là quand j'ai besoin de toi. Théophile et Antoine, mes deux anciens coloc qui m'ont supporté en première année de thèse et qui ont su me divertir avec Divinity, coinche, escalade et débats jusqu'au bout de la nuit. Poupou, tu étais loin de moi pendant cette thèse, mais je sais que tu m'as toujours soutenu. Paul et Nico, tous les moments passés en montagne avec vous m'ont permis de tenir le coup.

Comment ne pas parler de mon « trouple » favori qui me supporte en toutes circonstances : François Lagrange (Franfou) et Salomé. J'ai su trouver refuge chez vous dès que le besoin se faisait sentir et je vous en remercie. François, tu es maintenant mon support en toutes circonstances et je peux toujours te motiver pour aller à l'autre bout du monde ou tout simplement partager un verre. Je te remercie pour tous les moments passés ensemble, que ce soient des montagnes et des lacs ou des recettes culinaires qualitatives. Salomé, je suis ravi d'avoir été ton coloc, et ça nous liera pour toujours. Tu es la reine du chill.

Merci à Margot et Sam pour le soutien et les bons moments.

Je ne peux bien sûr pas oublier de remercier ma famille qui m'a soutenu et supporté dans les moments les plus difficiles. J'ai beaucoup de chance de vous avoir. Pensée particulière pour ma mère qui a vraiment le cœur dans la main.

J'aimerais maintenant remercier les futurs lecteurs de ces travaux, j'espère que vous les trouverez enrichissants.

Table des matières

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| TABLE DES MATIERES..... | 7 |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 13 |
| CHAPITRE I.ETAT DE L'ART..... | 17 |
| I.1 INTRODUCTION..... | 19 |
| I.2 MODULE DE PUISSANCE POUR L'ELECTRONIQUE DE PUISSANCE | 19 |
| I.2.1 MODULE DE PUISSANCE | 19 |
| I.2.2 TECHNIQUES DE REPORT DES PUCES | 21 |
| I.2.2.1 Brasage | 21 |
| I.2.2.2 Frittage..... | 22 |
| I.2.3 SUBSTRATS CERAMIQUES | 22 |
| I.2.3.1 Procédés de métallisation des céramiques..... | 23 |
| I.2.4 CONDENSATEURS..... | 24 |
| I.2.4.1 Généralités..... | 24 |
| I.2.4.2 Les familles de condensateurs..... | 25 |
| I.2.4.3 Fonctions des condensateurs céramiques | 27 |
| I.2.4.4 Condensateurs céramiques | 28 |
| I.2.5 INTEGRATION DE COMPOSANTS PASSIFS DANS UN MODULE DE PUISSANCE..... | 30 |
| I.3 MISE EN FORME DES MATERIAUX PAR FRITTAGE SPS | 31 |
| I.3.1 MECANISMES DE FRITTAGE | 31 |
| I.3.2 SPARK PLASMA SINTERING (SPS) | 33 |
| I.3.2.1 Principe du frittage SPS..... | 33 |
| I.3.2.2 Avantages et inconvénients du frittage SPS | 36 |
| I.4 SELECTION DES MATERIAUX..... | 37 |
| I.4.1 CERAMIQUES..... | 38 |
| I.4.1.1 Titanate de baryum - $BaTiO_3$ | 38 |
| I.4.1.2 Alumine - Al_2O_3 | 45 |
| I.4.2 METAUX..... | 47 |
| I.4.2.1 Nickel | 48 |
| I.4.2.2 Frittage SPS du nickel..... | 49 |
| I.4.3 CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX UTILISES DANS CETTE ETUDE..... | 50 |
| I.5 COFRITTAGE DE MATERIAUX CERAMIQUE-METAL..... | 51 |
| I.5.1 DEFINITIONS..... | 51 |
| I.5.2 PROBLEMATIQUES DE COFRITTAGE | 54 |
| I.5.3 COMPOSITE CERAMIQUE-METAL (CERMET) | 55 |
| I.5.3.1 Frittage et propriétés des cermets Al_2O_3/Ni | 55 |
| I.5.3.2 Frittage et propriétés des cermets $BaTiO_3/Ni$ | 56 |
| I.5.4 MULTICOUCHES CERAMIQUE-METAL | 57 |
| I.5.4.1 Multicouches Al_2O_3/Ni | 57 |
| I.5.4.2 Multicouches $BaTiO_3/Ni$ | 58 |
| I.5.5 MATERIAUX A GRADIENT DE FONCTION (FGM) | 58 |
| I.5.5.1 Généralités..... | 58 |
| I.5.5.2 Frittage des FGM..... | 60 |
| I.6 CONCLUSION..... | 61 |
| CHAPITRE II..... METHODES DE SYNTHESE, DE MISE EN FORME ET DE | 63 |
| CARACTERISATIONS | 63 |
| II.1 INTRODUCTION..... | 65 |
| II.2 METHODES D'ELABORATION DES POUDRES | 65 |
| II.2.1 SYNTHESE DES POUDRES PAR COPRECIPITATION | 65 |
| II.2.2 MELANGES DE POUDRES..... | 66 |
| II.3 MISE EN FORME DES POUDRES PAR SPARK PLASMA SINTERING (SPS) | 66 |

Table des matières

| | | |
|------------|---|------------|
| V.3.2.1 | <i>Cofrittage d'un FGM symétrique</i> | 167 |
| V.3.2.2 | <i>Cofrittage d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni à base de poudres</i> | 171 |
| V.3.2.3 | <i>Sandwich Ni/Al₂O₃/Ni avec des feuilles de nickel</i> | 175 |
| V.3.2.4 | <i>Mesures diélectriques des multimatériaux Al₂O₃/Ni</i> | 182 |
| V.3.2.5 | <i>Conclusions et perspectives</i> | 183 |
| V.3.3 | ASSEMBLAGE SALLE BLANCHE DU CONDENSATEUR ET DU SUBSTRAT | 184 |
| V.3.3.1 | <i>Assemblage du condensateur substrat</i> | 185 |
| V.3.3.2 | <i>Essais mécaniques</i> | 187 |
| V.3.3.3 | <i>Conclusion et perspectives</i> | 189 |
| V.4 | CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 189 |
| | CONCLUSIONS & PERSPECTIVES | 191 |
| | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 197 |

Introduction générale

Introduction générale

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre de la Chaire d'excellence EFICIENCE financée par l'UPPA, la communauté d'agglomération de Tarbes, DEEP CONCEPT et SAFRAN. (PIA ANR-16-IDEX-0002). Ces travaux s'inscrivent dans le projet « Solution pour l'Energie et l'Environnement » (E2S) de l'UPPA qui cherche à accompagner la transition énergétique. La chaire a pour objectif principal d'améliorer l'efficacité des convertisseurs de puissance par le biais de plusieurs approches.

La nécessité de réduire les gaz à effet de serre incite tous les constructeurs à supprimer les systèmes thermiques polluants et se diriger vers des systèmes tout électriques. Dans des applications de transports le poids et la compacité des systèmes électroniques de puissance est donc un enjeu majeur. Le besoin de miniaturisation des dispositifs d'électronique de puissance pousse à se diriger de manière croissante vers une multifonctionnalité des composants. L'obtention de nouveaux matériaux disposant de propriétés électriques optimisées revêt donc un enjeu capital pour de nombreuses applications (ferroviaire, aéronautique, etc.). L'application visée dans le cadre de ce projet est la conversion d'énergie dans des systèmes embarqués, et plus particulièrement la mise en œuvre de modules de puissance. Un module de puissance est un dispositif électronique composé de liaisons électriques, d'interrupteurs à matériau semi-conducteurs, d'éléments isolants, et d'un substrat. Les interrupteurs sont agencés en série et en parallèle et sont protégées de l'environnement par un boîtier. Habituellement, ce boîtier est rempli avec du gel de silicone pour réduire au minimum les décharges électrostatiques. La maîtrise des commutations de ces dispositifs permet de gérer les échanges d'énergie, et plus particulièrement du flux du courant électrique. Les générations industrielles des composants à matériau semi-conducteur sont en permanente évolution pour permettre de réduire la taille des modules de puissance. De nos jours, si on cherche à introduire de nouvelles fonctionnalités il faut imaginer de nouvelles architectures innovantes pour obtenir cette multifonctionnalité sans augmenter la taille du système. Ces travaux sont centrés sur une approche matériaux visant à développer de nouvelles solutions. Le projet a pour objectif de modifier les matériaux constitutifs de ces systèmes pour aller jusqu'à un prototype intégrable dans un convertisseur de puissance.

Dans notre étude, on s'intéresse au substrat céramique métallisé, qui joue plusieurs rôles. En premier lieu il est le support mécanique des modules et permet le report des connectiques, des interrupteurs, voir des condensateurs lorsque ceux-ci sont ajoutés dans les modules. Le substrat est également un isolant électrique, et un dissipateur thermique. L'objectif est de développer un condensateur-substrat pouvant être à la fois le support avec ces fonctions « traditionnelles » pour les différents composants tout en ayant une zone capacitive.

L'étude se focalise sur la réalisation de cofrittage de matériau par frittage SPS avec pour objectif de réaliser un prototype qui pourra directement être utilisé comme support pour réaliser une commutation de puissance. Plus particulièrement, on s'intéresse au titanate de baryum BaTiO_3 qui a

Introduction générale

montré son intérêt pour l'obtention de permittivités colossales après frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) [1] Pour la fonction d'isolant électrique, le matériau de l'étude est l'alumine Al_2O_3 [2] qui possède de bonnes propriétés mécaniques et peut facilement être mise en forme par SPS [3].

Le premier chapitre est un état de l'art qui détaille les composants utilisés en électronique de puissance pour cibler le cahier des charges de notre condensateur-substrat. L'architecture envisagée au début de ces travaux est décrite. Les procédés de frittage sont détaillés et plus particulièrement le frittage SPS. Les différents matériaux de notre étude sont montrés en insistant sur leur mise en forme. L'utilisation d'un matériau métallique est envisagé et les différentes possibilités de cofrittage de matériaux métal-céramique par SPS sont décrites.

Le deuxième chapitre présente les procédés et méthodes expérimentales utilisés pour ces travaux, la synthèse de la poudre, la préparation de poudre composite et le procédé de frittage SPS. Nous décrivons ensuite la préparation des échantillons en vue de leurs caractérisations microstructurales, structurales, et diélectriques. Les méthodes d'assemblage et de report de connectiques en salle blanche et les caractérisations mécaniques réalisées sur les prototypes de puissance sont également présentées.

Le troisième chapitre décrit la préparation des poudres et le frittage des matériaux céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3). En premier lieu, la synthèse par coprécipitation du BaTiO_3 est optimisée pour obtenir une poudre de manière reproductible. Nous discuterons de l'optimisation des paramètres de frittage en vue de l'obtention reproductible d'échantillons de diamètre 20 mm. L'influence de la préparation du moule, de la température et de la contrainte appliquée est analysée. Les propriétés diélectriques après recuit sont également caractérisées. Les propriétés de céramiques denses issues des poudres de BaTiO_3 synthétisé sont comparées à des poudres commerciales frittées dans les mêmes conditions Enfin, le frittage et les propriétés de l'alumine sont présentés.

Le quatrième chapitre décrit les essais de cofrittage céramique-céramique permettant de choisir une géométrie optimale pour notre condensateur substrat. La possibilité de cofritter un matériau métallique avec les céramiques est démontrée. Le nickel est choisi comme matériau à cofritter avec BaTiO_3 et Al_2O_3 . Finalement, la géométrie ciblée pour l'assemblage du module de puissance est décrite.

Le chapitre cinq développe deux approches distinctes en parallèle. La première est la conception d'un multicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ permettant de comprendre les verrous à lever pour un cofrittage métal-céramique. La réalisation d'objets à gradient de composition est décrite. Parallèlement un condensateur BaTiO_3/Ni et un substrat $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sont développés et la microstructure des interfaces est particulièrement soulignée. Les propriétés diélectriques des deux systèmes sont caractérisées. Enfin, les essais mécaniques réalisés sur les dispositifs assemblés lors de ces travaux sont présentés.

Chapitre I. Etat de l'art

I.1 Introduction

Ce chapitre est un état de l'art des différents matériaux et procédés possibles pour concevoir et réaliser un substrat fonctionnalisé pour l'Electronique de Puissance. Dans un premier temps, nous allons décrire les éléments constitutifs d'un module de puissance et plus précisément les condensateurs et les substrats, en se focalisant particulièrement sur les condensateurs associés au sein de la structure de conversion, au plus près du module de puissance.

Dans un second temps nous décrivons la méthode de mise en forme choisie pour des matériaux céramiques et métalliques afin d'être utilisés soit en tant que condensateur soit en tant que substrat. Le Spark Plasma Sintering (SPS) est la méthode de frittage utilisée dans ces travaux, les avantages et les inconvénients y seront décrits.

Dans un troisième temps, nous décrivons les matériaux constitutifs de ces dispositifs. L'étude décrira plus particulièrement des matériaux céramiques, titanate de baryum et alumine, en justifiant leurs utilisations. Pour les matériaux métalliques, l'étude sera principalement orientée vers le nickel. Les propriétés remarquables de ces matériaux seront discutées et corrélées à leur procédé de fabrication.

Enfin, un focus sera fait sur le frittage de matériaux céramique-métal avec les problématiques associées. Les différentes formes et compositions de ces matériaux décrites dans la littérature seront présentées.

I.2 Module de puissance pour l'Electronique de Puissance

L'Electronique de Puissance est une discipline s'intéressant à la conversion, au contrôle et à la distribution de l'énergie électrique, et principalement à la conception et la réalisation de systèmes et de dispositifs pouvant contrôler des niveaux de puissance électrique élevés. La conversion de l'énergie électrique est essentielle dans de nombreuses applications (ferroviaire, aéronautique, etc..). Les convertisseurs ont pour fonction de convertir les formes des tensions et des courants. Nous nous intéressons aux onduleurs, qui convertissent une tension et un courant continu en une tension et un courant alternatif. Le composant majeur de ces convertisseurs est **le module de puissance**.

I.2.1 Module de puissance

Un module de puissance, schématisé sur la Figure I.2-1, est une brique élémentaire du convertisseur, comprenant une grande diversité de composants. On peut distinguer deux types de composants :

- Les composants internes qui vont déterminer son périmètre d'utilisation
- Les éléments externes qui vont servir à améliorer le fonctionnement du module.

Chapitre I : Etat de l'art

Parmi ces deux catégories, les principaux composants utilisés au sein du module de puissance sont :

❖ Les Composants internes

- Les puces (diode, MOSFET, IGBT) à matériau semi-conducteur, qui assurent le rôle de commutateurs électriques. Ce sont les composants actifs du module. Au sein d'un module de puissance, plusieurs interrupteurs sont associés en série et en parallèle déterminant ainsi le calibre en tension et en courant du module.
- Les substrats métallisés qui permettent d'isoler les systèmes électriquement tout en permettant une dissipation thermique sous les puces. Il s'agit principalement de céramiques métallisées, qui assurent également le support mécanique de l'assemblage.
- Les connexions comprenant les fils de bonding, les brasures et les terminaux (ou amenées de courant)

❖ Les Composants externes

- Le gel diélectrique (encapsulant) qui a pour rôle d'isoler électriquement la zone active de l'environnement extérieur, et de la protéger de l'humidité et des poussières.
- La semelle qui permet, dans le cas de forte puissance de dissiper la température avec le radiateur.
- Le boîtier ou « couvercle », qui permet l'isolation électrique, la protection contre les poussières et dans une moindre mesure l'humidité. Il agit comme un « contenant » mécanique.
- Les condensateurs sont nécessaires au bon fonctionnement des modules pour le stockage d'énergie, le filtrage ou encore le découplage. Ils sont localisés à proximité des interrupteurs, ou des modules, mais en dehors du boîtier.

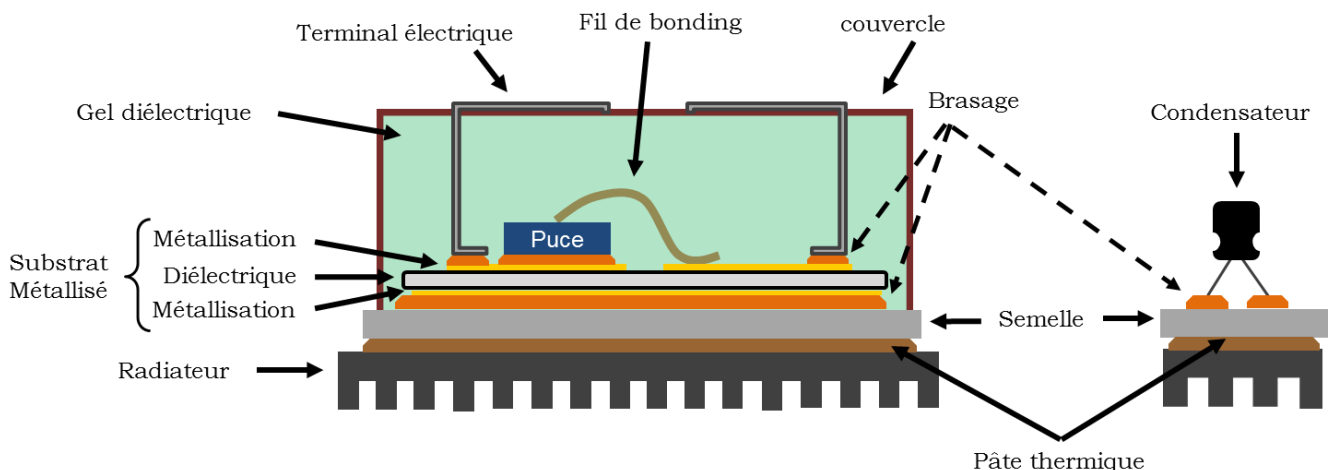


Figure I.2-1 Schéma de principe d'un module de puissance avec un condensateur hors du boîtier

Les différents constituants du module sont assemblés, recouverts par un boîtier et fixés sur un système de refroidissement. En reliant les conducteurs électriques aux autres composants, la mise en

service du système et la commutation des composants peuvent être envisagées. L'évolution technologique de tous ces composants permet une plage d'utilisation des modules à de plus fortes tensions et plus hautes températures (température de jonction $\approx 150^{\circ}\text{C}$). Ce renforcement des contraintes augmente les risques de défaillance dus au cyclage de ces modules [4] et nécessite l'optimisation des propriétés des composants.

En général, des condensateurs (Figure I.2-1) sont rajoutés à l'extérieur des boîtiers pour améliorer les propriétés de ces modules. L'impact de ces condensateurs sur les puces dépend de la localisation de la puce et leur éloignement. Des études montrent que l'intégration de condensateurs [5] à l'intérieur du boîtier améliore l'efficacité de celui-ci.

Avoir un condensateur au plus proche de la puce serait donc une solution innovante pour améliorer les propriétés du module. Pour bien comprendre les exigences des différents éléments existants et pour imaginer une nouvelle solution d'architecture, il convient de détailler les propriétés et les limites des différents éléments. Les techniques de report des puces, les substrats et les condensateurs vont être décrits dans la partie qui suit.

I.2.2 Techniques de report des puces

Les différents éléments d'un module de puissance (excepté le boîtier et le gel encapsulant) sont assemblés en utilisant des brasures maintenant en place les éléments mécaniquement. Les brasures assurent également la circulation du flux thermique tout en garantissant une bonne qualité de contact électrique, et permettent le passage du courant électrique. Il existe plusieurs techniques pour le report : le brasage et le frittage notamment [6].

I.2.2.1 Brasage

Dans le cas d'un brasage de deux éléments, trois étapes sont distinguées. L'alliage de brasure (pâte à braser ou préforme) est d'abord déposé entre les éléments à assembler. Ensuite, cet alliage est chauffé jusqu'à son point de fusion, puis refroidi rapidement à la température ambiante pour éviter la formation de composés intermétalliques. L'épaisseur des brasures est généralement comprise entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. Le brasage des puces sur le substrat céramique métallisé et le report de ce dernier sur la semelle sont souvent réalisés en deux étapes distinctes. Pour éviter la refusion de l'un lors de la fusion de l'autre (appelé brasage sélectif), il est nécessaire d'utiliser deux alliages de brasure avec des températures de fusion différentes d'au moins 40°C [7]. C'est la garantie pour que les alliages ne fondent pas simultanément.

Cette méthode nécessite alors une couche d'accroche métallique sur les deux objets à braser pour avoir une bonne adhésion et c'est le principal inconvénient. C'est pourquoi la majorité des substrats commercialisés sont des céramiques métallisées.

I.2.2.2 Frittage

Le frittage permet de réaliser des liaisons sans atteindre la température de fusion de l'alliage. En chauffant l'alliage et en appliquant une pression, on peut agglomérer la poudre et réaliser un joint dense. Le procédé de frittage est décrit plus en détail dans la partie I.3. Les principaux joints sont réalisés avec des microparticules ou nanoparticules d'argent [8]. Ces méthodes permettent de créer un joint d'argent à environ une température de 250°C sous des pressions de 30 à 40 MPa pour des microparticules, ou 4 à 8 MPa dans le cas des nanoparticules. Le temps de procédé est très rapide (10 secondes). Le principal inconvénient de cette méthode est que l'application de la pression sur la puce peut entraîner sa rupture. Des poudres nanométriques ou des additifs sont alors une bonne solution pour réduire les pressions appliquées.

I.2.3 Substrats céramiques

Le rôle du substrat est multiple. Il permet d'isoler électriquement le système, de supporter de fortes tensions, et de résister aux cyclages thermiques tout en dissipant la chaleur. Il est couramment composé d'un matériau céramique sur lequel sont déposées des pistes métallisées conductrices. Le substrat assure également la tenue mécanique du module.

Les céramiques les plus couramment utilisées en tant que substrat sont : l'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3), le nitrure de silicium (Si_3N_4), le nitrure d'aluminium (AlN) et parfois le nitrure de bore (BN)[2]. Le Tableau I.2-1 répertorie quelques propriétés physiques de ces céramiques.

Tableau I.2-1 Caractéristiques physiques à température ambiante des céramiques utilisées comme substrat [2]

| | Conductivité thermique (W/mK) | CTE ($10^{-6}/^{\circ}C$) | Résistance en flexion (MPa) | Rigidité diélectrique (kV/mm) |
|---------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Alumine | 26-35 | 6.8-9 | 300-400 | 10-20 |
| Nitrure de bore | 20-60 | 0.1-6 | 20-90 | 40-200 |
| Nitrure d'aluminium | 150-180 | 4.3-6.2 | 300-350 | 14-17 |
| Nitrure de silicium | 20-30 | 2.6-3.6 | 500-800 | 10-14 |

Le nitrure d'aluminium présente une conductivité thermique largement supérieure à celles des autres céramiques. Le nitrure de silicium, quant à lui, offre les meilleures propriétés mécaniques. L'alumine a le coefficient de dilatation thermique (Coefficient of Thermal Expansion - CTE) le plus élevé. Le nitrure de bore possède des propriétés mécaniques insuffisantes pour ce type d'applications.

Lors du cyclage thermique, le module subit de fortes variations de température, qui peut entraîner l'endommagement de la pièce. Une trop grande différence de CTE entre la céramique et le métal (généralement du cuivre), peut conduire à des délaminations ou à l'apparition de fissures de

l'assemblage céramique-métal. La Figure I.2-2 illustre le comportement type d'une interface métal/céramique avec la formation d'une fracture concave à l'interface [9]. Cette fracture apparaît lors d'un cyclage en température.

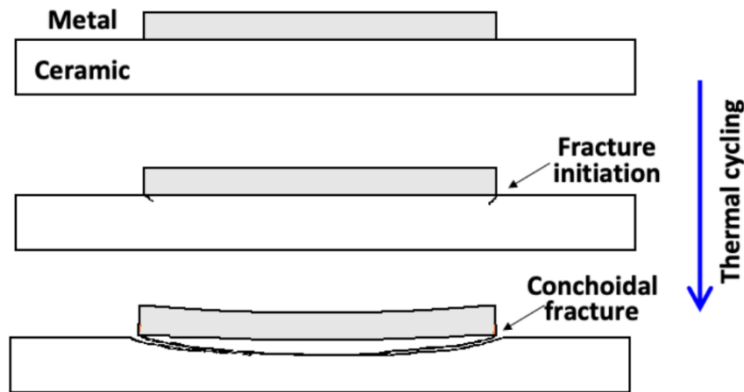


Figure I.2-2 Schéma de l'impact du cyclage thermique sur une interface métal/céramique [9]

Nous allons décrire ici les différents procédés de métallisations des substrats céramiques décrits plus haut.

I.2.3.1 Procédés de métallisation des céramiques

V.1.1.1.1 Direct Bond Copper DBC

Les substrats DBC (Direct Bond Copper) sont basés sur la création d'une réaction à l'interface pour fixer du cuivre sur l'alumine. Le procédé DBC utilise le phénomène physique selon lequel l'oxygène diminue la température de fusion du cuivre. La température eutectique Cu/O de 1065 °C est atteinte pour 1,4 % en mole d'oxygène. Par oxydation des feuilles de cuivre couplée au chauffage de l'alumine en contact étroit avec ces feuilles, le cuivre s'oxyde et fond à sa température eutectique ce qui

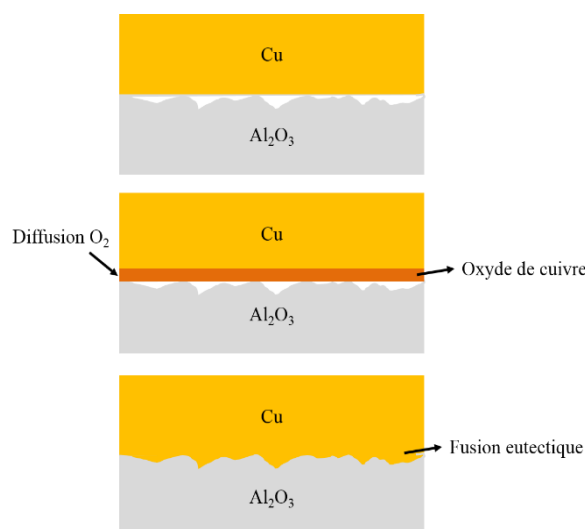


Figure I.2-3 Principe du procédé Direct Bond Copper DBC [10]

créé une couche qui mouille alors la céramique. Après refroidissement à température ambiante, un joint (liaison) est obtenu entre le cuivre et la céramique (voir Figure I.2-3) [10].

Pour permettre la diffusion de l'oxygène au sein de la céramique et former cette couche d'accroche, il faut que la céramique soit sous forme d'oxyde. Dans le cas de l'AlN, il faut préalablement former Al_2O_3 à sa surface [11]. L'avantage du DBC est qu'il peut être réalisé directement sur de l'AlN ou de l' Al_2O_3 . Cette méthode comporte cependant certains inconvénients puisqu'elle nécessite un substrat de nature oxyde pour réaliser une bonne surface d'accroche et que cette étape d'oxydation du substrat est coûteuse énergétiquement du fait des températures importantes pour atteindre l'eutectique.

V.1.1.1.2 Active Metal Brazing (AMB)

L'AMB (Active Metal Brazing) consiste à braser directement la métallisation sur la céramique en utilisant une brasure active. Les éléments présents dans la brasure réagissent avec la céramique et créent une accroche [12]. Il est par exemple possible de réaliser un brasage sur Al_2O_3 avec un alliage Ag-Cu-Ti à 800-900°C grâce à la formation d'intermétalliques (Ti_2Cu et Ti_2Ag) qui diminue la température de l'eutectique. La fixation de ce système peut être envisagée sur des substrats d'alumine comme le montrent Sin et al [13]. L'AMB est la méthode de métallisation usuelle pour les substrats en Si_3N_4 . Le principal défaut de l'AMB est l'utilisation d'un alliage de brasage à base d'argent (coûteux). C'est pour cela que des développements sont faits sur des alliages ne contenant pas d'argent [14].

V.1.1.1.3 Direct Aluminium Bonding (DAB)

Dans le cas de l'AlN, réaliser l'équivalent de l'AMB est possible mais avec une métallisation d'aluminium directement sur la surface [15]. L'avantage de cette méthode est que l'aluminium va se plastifier sans poser de problème de rupture de la céramique. Cette méthode est cependant peu utilisée car l'aluminium induit des problèmes pour le brasage ultérieur de la puce à sa surface.

Chaque céramique et les possibilités de métallisation associées présentent des avantages et des inconvénients. Dans nos travaux, la principale problématique est la réalisation d'une pièce composée de plusieurs matériaux mis en forme simultanément. Nous avons donc choisi de travailler sur l'alumine et ce choix sera expliqué dans la partie I.4.1.2.

I.2.4 Condensateurs

I.2.4.1 Généralités

En général, un condensateur peut être assimilé à un "réservoir d'énergie". Il est composé de deux conducteurs (armatures) séparés par un matériau isolant. Son rôle principal est le stockage des charges électriques puis la libération de celles-ci à la demande. On le caractérise par sa capacité (C), grandeur définissant la quantité de charges stockée. Cette quantité de charges est proportionnelle à la tension aux bornes du condensateur :

$$Q = C \times U \quad (\text{éq } 1.2-1)$$

Où :

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

Dans le cas d'un condensateur avec un matériau isolant isotrope, on peut définir la capacité en fonction de la géométrie et de la permittivité du matériau.

$$C = \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \frac{S}{e} \quad (\text{éq } 1.2-2)$$

Où :

- C est la capacité du condensateur (F)
- ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,84.10^{-12}$ F.m⁻¹)
- ϵ_r est la permittivité relative du matériau diélectrique (sans unité)
- S est la surface des armatures en regard (m²)
- e est la distance entre les armatures (m)

La permittivité relative d'un matériau est un paramètre intrinsèque. Un matériau diélectrique aura une permittivité relative indépendante de sa géométrie ou de son épaisseur. Pour augmenter la capacité des condensateurs, on cherche à obtenir des matériaux diélectriques avec des valeurs de permittivité relative importantes ainsi qu'une faible épaisseur associée à une grande surface.

En plus de ces caractéristiques, d'autres grandeurs doivent être prises en considération pour le choix du matériau :

- Le facteur de perte ($\tan \delta$), grandeur mesurant les charges perdues dans le composant, incluant les pertes, par conduction et dues aux mouvements atomiques ou moléculaires sous un champ électrique alternatif. Il est essentiel de minimiser au maximum ce facteur.
- La tension de claquage, exprimée en V.mm⁻¹ dépend de la nature et de l'épaisseur du matériau diélectrique, qui détermine la tension limite d'utilisation.
- l'ESR ou résistance en série équivalente qui est une résistance parasite du système en fonctionnement, qui doit être la plus basse possible.

I.2.4.2 Les familles de condensateurs

Il existe trois grandes familles de condensateurs, différents de par leurs propriétés et leurs conditions d'utilisation : les condensateurs en film polymère, les condensateurs électrochimiques et les condensateurs céramiques [16].

V.1.1.1.4 Condensateurs à film polymère

Ces condensateurs sont les plus répandus et sont généralement constitués d'un matériau diélectrique de nature polymère séparé par une feuille métallique. Les diélectriques les plus répandus sont le polyester, le polypropylène ou le polycarbonate. Ces condensateurs sont généralement réalisés sous forme de bobine. Cette disposition a tendance à intensifier les comportements inductifs parasites et limite l'utilisation à haute fréquence. Les capacités sont comprises entre 1nF et 1mF. Certains de ces systèmes ont des propriétés d'auto-cicatrisation, qui leur confèrent des grandes durées de vie. Par contre on ne peut pas envisager une utilisation en température de ces systèmes car les polymères sont généralement utilisés à des températures inférieures à 150 °C.

V.1.1.1.5 Condensateurs électrochimiques

Les condensateurs électrochimiques sont composés de collecteurs de courant interposés par un électrolyte. Les deux principales familles sont à base d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) ou de tantale (Ta_2O_5). Pour les condensateurs comportant une électrode d'aluminium, lors de la première utilisation du système, une réaction électrochimique se produit et une couche d'alumine se forme à l'interface électrolyte/aluminium. Cette couche très fine (quelques μm) va jouer le rôle de diélectrique pour ces types de condensateurs. L'avantage majeur de ces systèmes est dans la surface élevée du diélectrique associée à sa faible épaisseur. Les capacités de ces systèmes peuvent être élevées ($\geq 1\text{F}$), ce qui peut les rendre intéressants pour de nombreuses applications. La principale faiblesse de ces systèmes est leur faible tenue en tension, liée à la faible épaisseur de la couche d'oxyde et à la polarisation de ces systèmes rendant une utilisation réversible impossible. Ces condensateurs se présentent sous forme de bobine.

V.1.1.1.6 Condensateurs céramiques

Cette dernière famille de condensateurs nous intéresse particulièrement car elle inclut des matériaux de forte permittivité. Ce type de condensateur sera décrit plus précisément dans la partie suivante (I.2.4.4).

La Figure I.2-4 [17] permet de comparer ces différents types de systèmes en termes de plage d'utilisation et de caractéristiques.

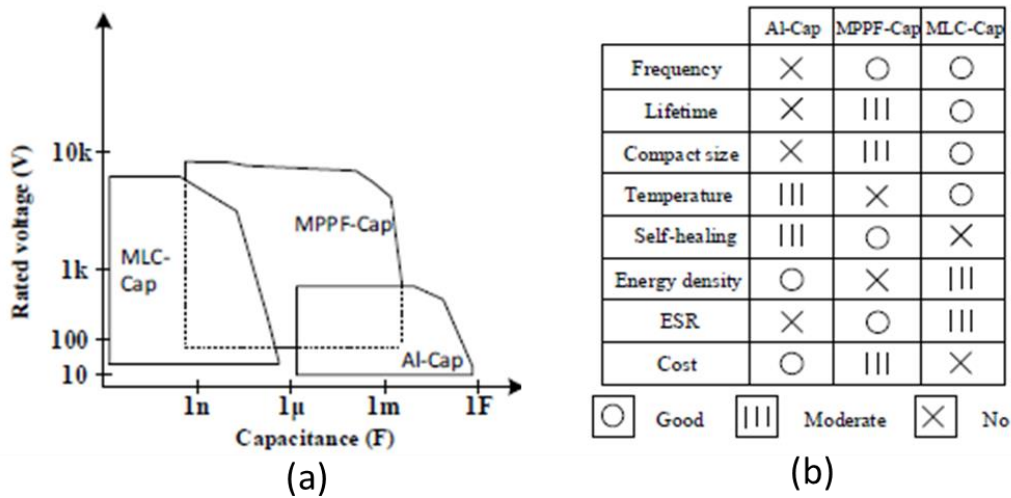


Figure I.2-4 (a) Différents types de condensateurs en fonction de la tension d'utilisation et de la capacité (b) Point forts et point faibles de ces différents condensateurs [17]

Les condensateurs qui possèdent le plus de versatilité sont ceux à films polymères (MPPF-Cap) en terme de plage de capacité et de tension d'utilisation. Les condensateurs céramiques multicouches (MLC-Cap) ont des tensions d'utilisations intéressantes mais les valeurs de capacités sont restreintes. Les condensateurs électrochimiques aluminium (Al-Cap) ont des capacités remarquables mais sont limités à des applications à fortes tensions. Les avantages et les inconvénients de ces différents systèmes sont présentés dans la Figure I.2-4 (b).

Pour choisir son type de condensateur, il faut au préalable un cahier des charges. Notre objectif est la création d'un condensateur intégré dans un dispositif de puissance. La température, la compacité, et la tenue en tension seront donc les facteurs limitants, c'est pourquoi les condensateurs céramiques sont choisis dans cette étude.

I.2.4.3 Fonctions des condensateurs céramiques

En électronique de puissance, les condensateurs ont plusieurs fonctions [18,19]. Il est difficile de les combiner toutes au sein d'un seul. Ces différentes fonctions sont séparées en fonction du type de tensions d'utilisation. Il y a les condensateurs avec une tension de charge continue (filtrage, découplage, stockage d'énergie) et ceux avec une tension de charge alternative (commutation, accord, filtrage harmonique et protection de semi-conducteur). Pour notre application, on va s'intéresser aux condensateurs à tension continue. Les fonctions majeures sont décrites ci-dessous :

- Condensateur de filtrage : il assure la compatibilité entre les systèmes et filtre les ondulations basses fréquences. On parle de filtre passe-bas.

- Condensateur de découplage : il garantit la stabilité de la source de tension et est placé au plus près du module de puissance. Il doit supporter la tension d'entrée et avoir des performances dynamiques. Les capacités de ces systèmes doivent être importantes (μF).
- Condensateur de stockage : ces condensateurs doivent accumuler une grande quantité d'énergie dans un volume minimal, et la restituer rapidement. Ils sont utilisés dans des gammes de tension proches des limites de rigidité diélectrique, ce qui limite leur durée de vie.

Parmi ces différentes fonctions de condensateur, nos travaux s'orientent sur l'ajout de condensateur de découplage au sein du module de puissance avec pour objectif l'amélioration des surtensions générées par le système.

Yang *et al.* [5] ont montré que l'intégration d'un condensateur de découplage de 250 nF au sein du module permet d'améliorer les formes d'onde de la tension. La Figure I.2-5 montre la variation de la tension en fonction du temps après la mise en tension du système. Les tensions avec et sans condensateur de découplage sont comparés. L'ajout du condensateur (courbe rouge) permet de limiter les surtensions du dispositif et l'amplitude de l'ondulation.

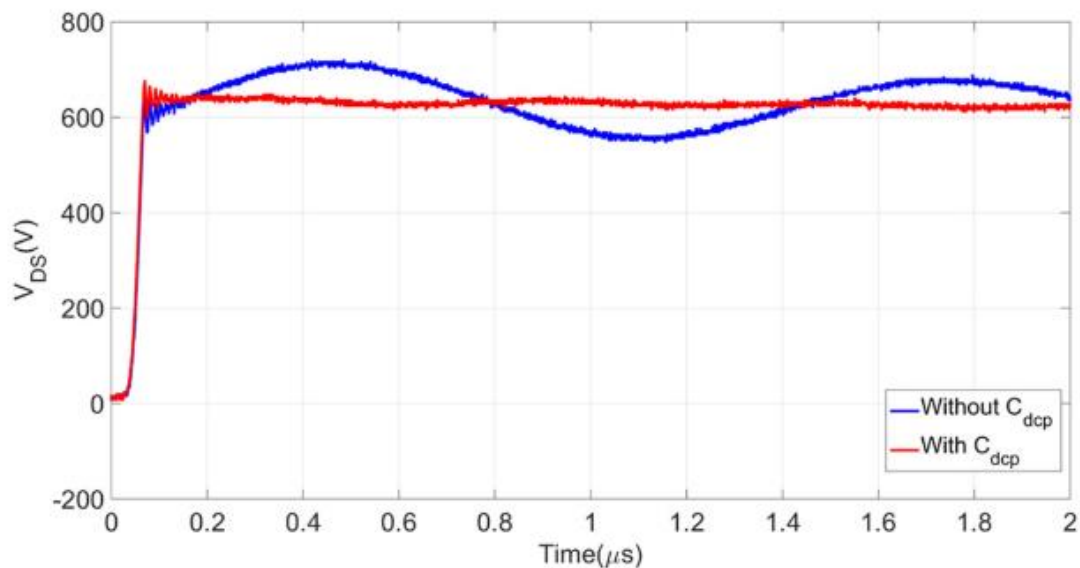


Figure I.2-5 Impact de l'ajout d'un condensateur de découplage sur les inductances parasites du système en fonction du temps. [5]

I.2.4.4 Condensateurs céramiques

Les condensateurs céramiques, de capacités comprises entre 0,5 pF et 20 μF , sont actuellement les plus répandus sur le marché. Leur principal avantage réside en leur tenue en température. Actuellement la principale limitation de ces systèmes est la tension d'utilisation et la faible résistance mécanique.

On peut distinguer trois types de céramiques diélectrique utilisées dans ces systèmes [20] :

Chapitre I : Etat de l'art

- Les diélectriques de type 1 présentent des permittivités relatives faibles (5 à 100) associées à de très faibles pertes ($<0,01$). La variation de la permittivité en température est linéaire. Ces matériaux sont à base de silicates, porcelaine, TiO_2 ou encore certaines pérovskites à base de titanate comme $CaTiO_3$ ou $(Zr,Ti)O_3$.
- Les diélectriques de type 2 avec des permittivités importantes (1000 à 20000) associées à des pertes comprises entre 0,01 et 0,03, sont constitués de matériaux ferroélectriques. Les constantes diélectriques de ces systèmes sont fortement dépendantes de la température (transition structurale du matériau). Les principaux matériaux utilisés ici sont le $BaTiO_3$ et le $SrTiO_3$ ou des solutions solides de ces deux matériaux ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$).
- Les diélectriques de type 3 sont basés sur un comportement de couche barrière (IBLC, SBLC). Grâce à un processus de réduction-oxydation partiel, chaque grain du diélectrique se compose d'un noyau conducteur et d'une fine coque isolante, ou directement d'une couche barrière en surface. Lorsqu'une tension est appliquée, le champ électrique se concentre dans la fine couche barrière, ce qui conduit à une permittivité extrêmement élevée mais peut limiter les valeurs des tensions de fonctionnement.

Les condensateurs céramiques commercialisés sont généralement fabriqués sous forme de multicouches [21] (Multi Layers Capacitor MLC) (Figure I.2-6). En effet pour atteindre de fortes valeurs de capacité, il faut augmenter la surface et diminuer l'épaisseur. C'est pourquoi les multicouches à base de $BaTiO_3$ ont des épaisseurs de quelques μm . C'est la géométrie du condensateur céramique la plus représentée. Si le matériau présente une permittivité colossale [1], on peut envisager de réaliser un condensateur monocouche avec des capacités suffisantes. Dans notre étude nous allons nous intéresser à ce type de condensateur car les géométries actuelles des condensateurs ne permettent pas d'envisager une intégration au sein d'un module de puissance. L'idée de réaliser un condensateur-substrat est détaillée dans la partie qui suit.

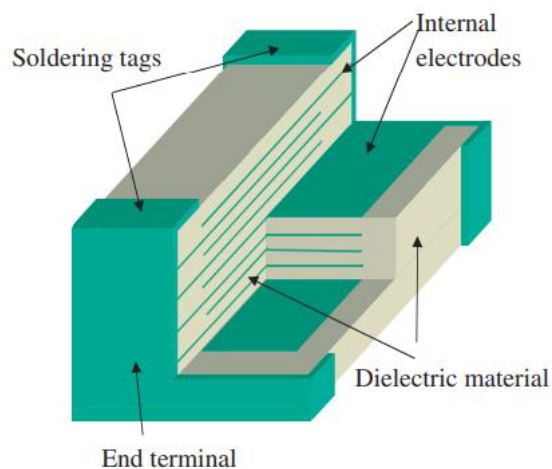


Figure I.2-6 Vue en en coupe d'un condensateur multicouche [21]

I.2.5 Intégration de composants passifs dans un module de puissance

L'intégration de composants passifs dans un module de puissance et notamment des condensateurs de découplage doit permettre de gagner en fonctionnalité sans prise de place supplémentaire au sein du module. Yang *et al.* [5] montrent bien l'intérêt de rapprocher, dans le module, le condensateur des puces SiC en l'intégrant au plus près de celles-ci. Les condensateurs ont été rajoutés mais ils ne font pas partie intégrante du système à sa conception.

Pour maximiser son efficacité, l'idéal serait que le condensateur fasse partie intégrante du substrat sur lequel repose la puce. Nous proposons un schéma (Figure I.2-7) qui montre un module modifié par rapport à la Figure I.2-1, avec un condensateur intégré dans le substrat. La localisation du condensateur au sein du substrat permet de réduire l'encombrement et ainsi de gagner une fonction supplémentaire pour le module sans modifier le volume.

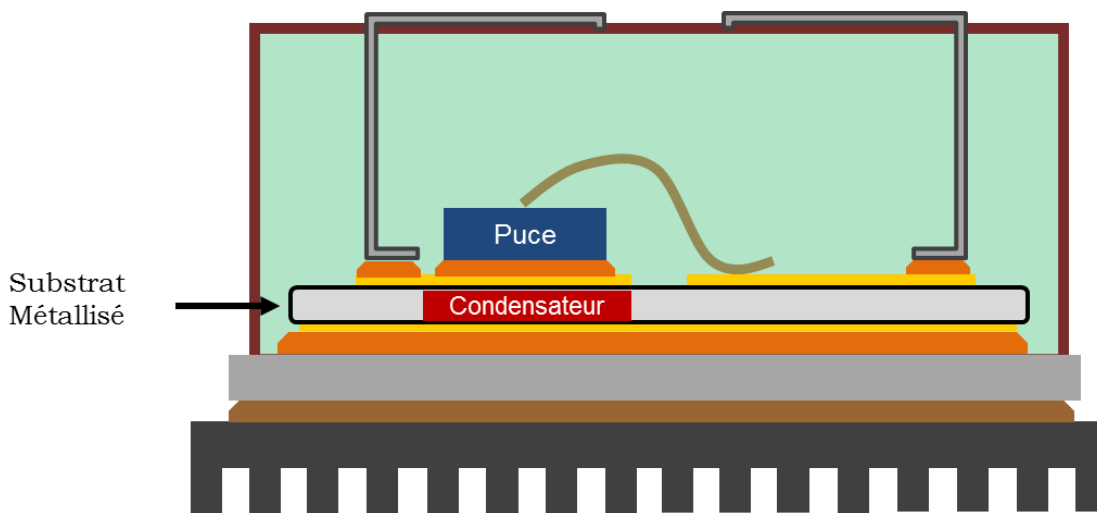


Figure I.2-7 Condensateur intégré dans le substrat du module de puissance

L'idéal serait donc de concevoir un condensateur-substrat avec un cahier des charges associé suivant :

- T° de fonctionnement ≥ 200 °C
- Tension d'utilisation ≥ 1 kV
- Capacité ≥ 100 nF
- Pertes diélectriques ($\text{Tan}\delta$) $\leq 5\%$
- Faible $\Delta C/C$ (T°)
- Conductivité thermique élevée
- Possibilité de connexions (brasage, bonding)

Pour envisager la fabrication de ce dispositif, il faut imaginer une architecture initiale pour le dispositif. Le prototype envisagé au début des travaux est schématisé Figure I.2-8. L'objectif est de réaliser un système cylindrique avec une zone à fonction capacitive, entourée d'une zone isolante

électriquement (substrat). Sur un tel système, il sera nécessaire de faire du bonding et brasage pour assurer les différentes connexions. Cette géométrie nécessite donc la présence d'une métallisation

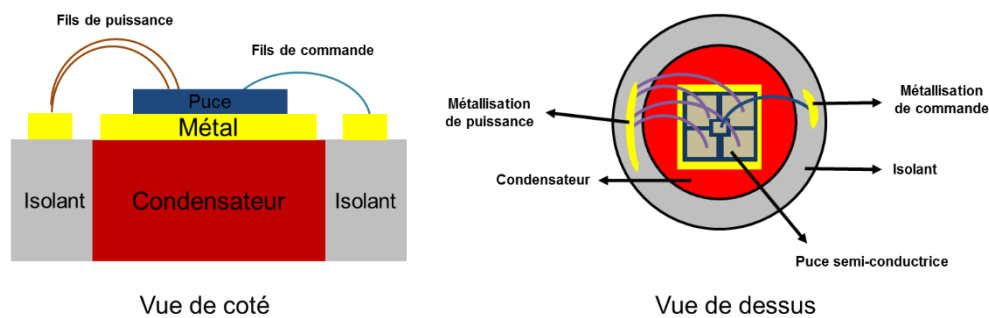


Figure 1.2-8 Architecture initiale pour le condensateur-substrat

Pour réaliser la conception de ce condensateur-substrat, il faut mettre en forme plusieurs matériaux simultanément. Ce dispositif métal-céramique a été envisagé via un cofrittage des matériaux par Spark Plasma Sintering (SPS), méthode permettant la réalisation de condensateurs monocouches avec des permittivités colossales [1,22,23]. Dans ce qui suit, le procédé de frittage sera décrit puis les matériaux adaptés à ce procédé seront détaillés.

I.3 Mise en forme des matériaux par frittage SPS

Une architecture intégrée avec une multifonctionnalité de notre condensateur-substrat, nécessite de réaliser un cofrittage simultané de plusieurs matériaux.

I.3.1 Mécanismes de frittage

Le frittage peut être défini comme une opération de consolidation d'un matériau à l'état de poudre ou poreux, s'accompagnant d'une diminution de la porosité interne. Le frittage est généralement réalisé avec une augmentation de température et en appliquant ou non une pression sur l'échantillon. Les mécanismes de frittage sont complexes et multiples, tels que le réarrangement des grains, la diffusion atomique aux joints de grains ou dans le volume, l'écoulement visqueux ou encore le transport gazeux. La force motrice du frittage est la réduction de l'énergie de surface engendrée par la courbure des grains en contact qui progressivement diminue avec la coalescence des grains. De manière schématique, l'exemple de deux gouttes d'eau mises en contact permet de comprendre le mécanisme. Les deux gouttes ont une énergie de surface bien supérieure à la goutte finale et vont donc chercher à fusionner. Dans le cas d'un liquide, la coalescence est extrêmement rapide. Pour un solide il faut activer thermiquement ce transfert de matière.

Chapitre I : Etat de l'art

Selon Bernache-Assollant et Bonnet [24], la densification d'un matériau se fait en trois étapes (Figure I.3-1). Tout d'abord, l'activation de la cinétique de frittage se fait au contact intergranulaire et permet la formation de ponts entre les grains, ce qui réduit la porosité du matériau ($d \sim 65\%$) et diminue

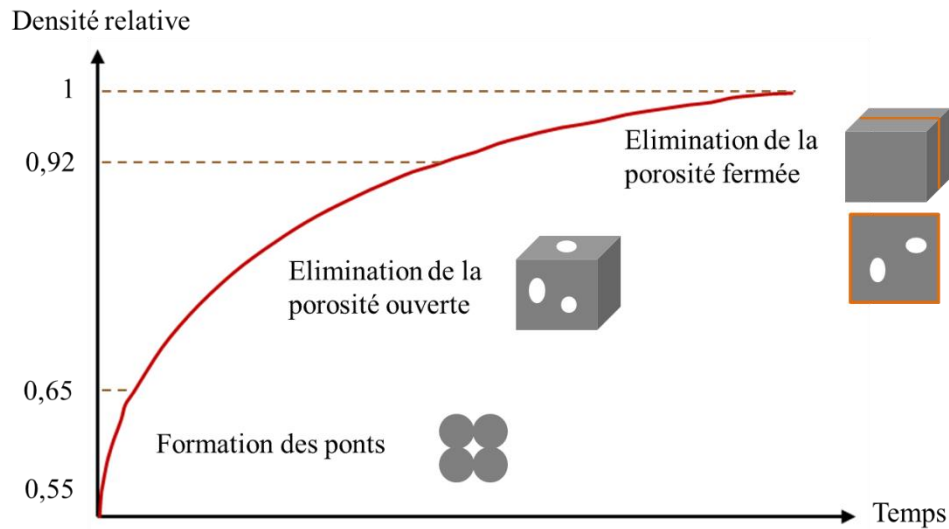


Figure I.3-1 Élimination des différentes porosités au cours du temps de frittage [24]

la différence de courbure entre les grains. Cette première étape peut suffire pour obtenir des céramiques poreuses, utilisées dans de nombreuses applications, comme la production de tuiles ou de briques. Dans une deuxième étape, la porosité ouverte du matériau est réduite, grâce à une interconnexion des pores ($d \sim 92\%$). Finalement, dans une troisième étape, la porosité fermée est quasi entièrement éliminée.

Le frittage conventionnel consiste à l'aide d'une presse à comprimer la poudre puis de chauffer le cru dans un four à une température inférieure à la température de fusion de cette poudre. Cette méthode peut durer plusieurs jours et souvent induit une forte croissance granulaire.

Une déformation mécanique de la poudre peut être une aide au frittage, l'application d'une charge lors du frittage permet alors de réduire les temps de frittage. De nombreuses méthodes de frittage sous charge existent. La pression peut être appliquée soit de manière uniaxiale (Hot pressing, HP [25,26]), soit de manière isostatique par un gaz (Hot Isostatic Pressing, HIP [27]). Ces méthodes permettent, de réduire de façon significative la durée de frittage et, d'augmenter la densité des matériaux frittés. Ce frittage se faisant au sein d'une enceinte, il n'est pas possible d'avoir une augmentation localisée de la température. Pour remédier à cela, des nouvelles méthodes ont vu le jour comme le frittage micro-ondes (Microwave Sintering, MWS [28,29]) ou le frittage assisté par courant comme le frittage flash (Flash Sintering, FS [30,31]).

Nous nous intéresserons ici à une méthode de frittage non conventionnelle sous charge assisté par un courant électrique : le Spark Plasma Sintering (SPS).

I.3.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Le SPS, aussi connu sous le nom de « Pulsed Electric Current Sintering (PECS) [32] » ou encore « Field Assisted Sintering Technique (FAST) [33] », a commencé à être utilisé à la fin du 20^{ème} siècle au Japon. Cette méthode combine l'application de la température grâce à un courant pulsé et d'une charge comme le frittage HP. De nombreux matériaux, céramiques, métalliques, polymères, composites, peuvent être mis en forme avec cette méthode comme illustré sur la Figure I.3-2 [34]

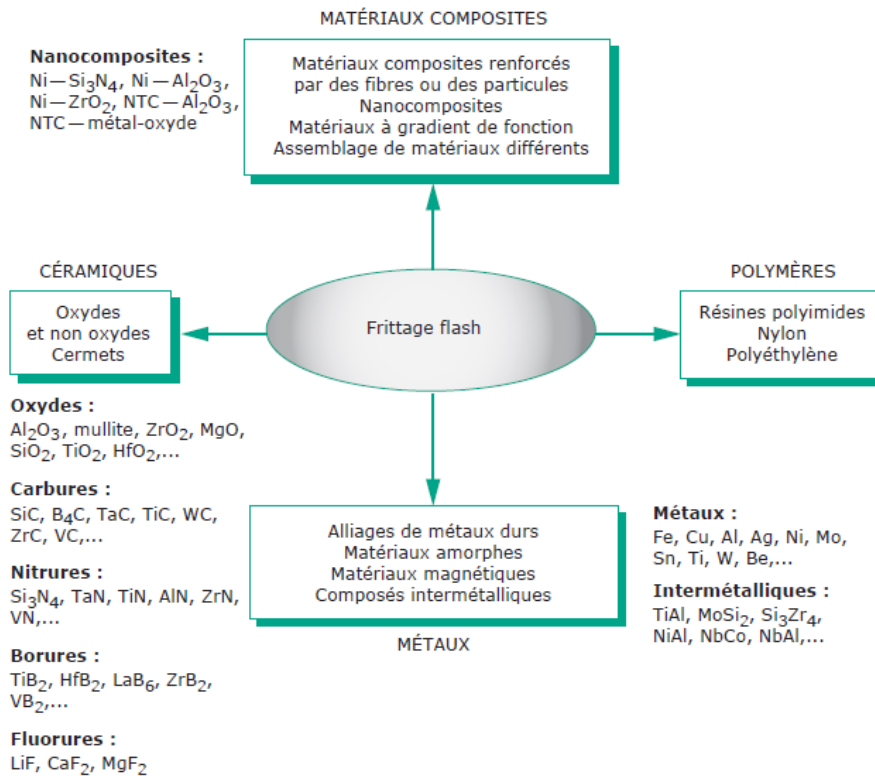


Figure I.3-2 Matériaux frittés par la technologie SPS [32]

I.3.2.1 Principe du frittage SPS

Les échantillons sont placés dans un moule cylindrique (généralement en graphite) avec un piston supérieur et inférieur. Une pression peut être appliquée sur l'échantillon tout en faisant passer un courant dans le moule graphite induisant la montée en température de l'échantillon. Les pressions appliquées peuvent aller jusqu'à 140 MPa (le GPa est possible en utilisant des moules en carbure de tungstène WC) et les températures de frittage peuvent atteindre 2000°C. Chauffer le moule avec un courant électrique pulsé permet de localiser l'application de la chaleur et des montées en température très rapides (1000°C/min). La Figure I.3-3 schématise le dispositif de frittage SPS. L'atmosphère de la chambre peut être modifiée. Majoritairement, les échantillons sont frittés sous vide secondaire (~20Pa) mais aussi sous atmosphère neutre comme le diazote ou l'argon. Dans le cas de moules autres que graphite, par exemple en WC, il est possible de fritter sous air.

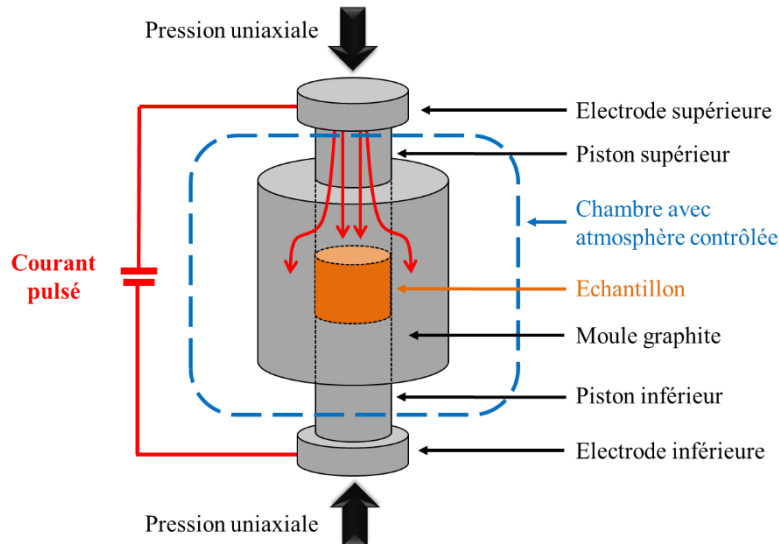


Figure I.3-3 Description schématique du procédé de frittage SPS

Pour faciliter la conduction du courant dans le dispositif, une feuille de graphite dénommée « Papyex » est insérée sur les bords internes du moule et des pistons. Cette feuille de graphite a démontré son intérêt pour faciliter le frittage. Son comportement est très étudié dans la littérature [35–38]. En effet sa conductivité électrique est très hétérogène en fonction de la direction du matériau et des potentielles étapes de laminage qu'elle a subi.

La poudre est disposée au centre du moule et le contrôle de la température se fait de deux manières :

- soit à l'aide d'un thermocouple placé dans un orifice présent au milieu du moule pour des températures inférieures à 1000°C,
- soit à l'aide d'un pyromètre, qui réalise une mesure optique sur cette même fente pour des températures supérieures, utilisable que dans une gamme de température fixe (ex : 600-2000°C).

La régulation de la température dans le moule est faite grâce à des mesures in situ. Cependant, il a été montré [36] qu'il existe un gradient de température au niveau du moule. Par conséquent les températures mesurées ne sont pas identiques à la valeur réelle de la température de l'échantillon. La Figure I.3-5 [36] montre une image réalisée à l'aide d'une caméra thermique, d'un moule de frittage découpé dans lequel on fait passer un courant et on peut y voir les points chauds au niveau de l'échantillon central. La répartition du courant et de la température varient considérablement en fonction de la conductivité électrique de l'échantillon. En effet, pour un isolant électrique, la chaleur provient principalement des éléments extérieurs en contact, alors qu'un matériau conducteur est chauffé à la fois de l'intérieur et de l'extérieur.

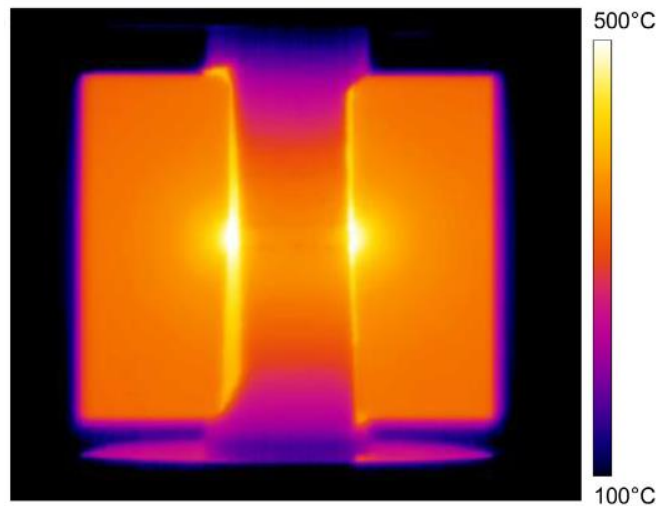


Figure I.3-5 Image thermique d'un moule SPS pendant le frittage [36]

Des études [37,39,40] ont été menées sur l'influence de la nature du matériau sur son comportement au frittage. En effet les conducteurs électriques sont chauffés par effet Joule ce qui n'est pas le cas des isolants. L. Minier *et al.* [37] ont réalisé une étude pour déterminer l'impact de la nature du moule et des feuilles de graphite. Lors de cette étude, du nickel a été fritté avec les mêmes paramètres de frittage mais en modifiant la nature et la disposition du moule (Figure I.3-4). Lors du frittage d'un matériau conducteur, le courant circule à travers les pistons, la matrice (si elle est en graphite) et l'échantillon. La distribution du courant dépend de la différence de résistance électrique entre la matrice et l'échantillon. Donc le courant circule principalement à travers l'échantillon de nickel. L'effet Joule est

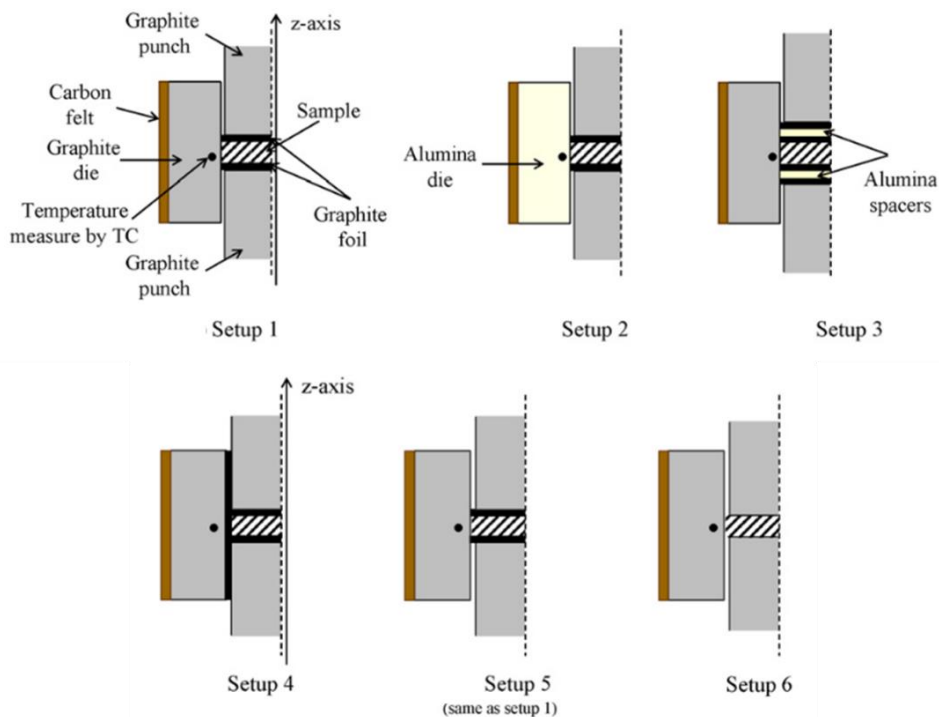


Figure I.3-4 Différentes configurations possibles pour le frittage conditions de frittage SPS pour fritter un échantillon de nickel [37]

Chapitre I : Etat de l'art

concentré au sein de l'échantillon plutôt que dans la matrice. Ceci a été confirmé par des mesures de température effectuées par Tomino *et al.* [40] lors du frittage d'une poudre de cuivre. Ils montrent que la température d'échantillon est plus élevée que celle de la matrice. L'utilisation de séparateurs isolants (alumine) tend à diminuer l'énergie à apporter au système. En effet le nickel n'est plus chauffé par effet Joule mais uniquement par contact avec l'alumine et le moule. Par contre, l'échantillon est moins dense avec cette configuration [41].

Un autre paramètre clé est la résistance de contact entre les différents éléments (moule, piston, Papyex et échantillons). Manière *et al.* [42] montrent que cette résistance de contact diminue avec l'augmentation de la pression et de la température, et devient négligeable à partir de 800°C et 50 MPa. Cette résistance est maximale entre le piston et le moule, zone où la pression est la plus faible.

I.3.2.2 Avantages et inconvénients du frittage SPS

Comme indiqué dans la Tableau I.3-1 l'état de l'art s'accorde sur les avantages et les inconvénients du frittage par SPS.

Tableau I.3-1 Avantages et inconvénients du frittage SPS

| Avantages | Inconvénients |
|---|---|
| Durée de frittage rapide Température de frittage basse Versatilité des matériaux Faible croissance granulaire Pas d'ajout de frittage Vitesse de rampe en température Pas de perte de matière | Forme complexe Coût Industrialisation |

Dans notre étude, la réalisation de forme peut être envisagée pour adapter au mieux la géométrie de condensateur-substrat aux exigences du module. La réalisation de formes complexes au SPS pose problème, et peut-être assimilée à un inconvénient majeur de cette technique. Depuis une dizaine d'années, des études ont été réalisées pour y pallier.

La densification de formes complexes en frittage SPS est un challenge important. Il est effectivement difficile de densifier de façon homogène des formes complexes avec des zones d'épaisseurs variables. De récents travaux ont montré que cette densification devenait possible, grâce à la simulation, à l'aide de contre forme 3D ou encore de pistons optimisés [43–46]. La Figure I.3-6 illustre des exemples de formes complexes obtenues au laboratoire via le SPS.



Figure I.3-6 formes Exemples de formes complexes obtenues par SPS [46]

Manière *et al.* [46] ont montré qu'il était techniquement possible d'obtenir une centaine d'échantillons en réalisant au préalable une simulation thermique du système. La production multiple d'échantillons permettrait une réduction du coût global ce qui permettrait d'envisager une industrialisation.

En conclusion, cette méthode de mise en forme permet de fritter aussi bien des céramiques que des métaux, avec des propriétés contrôlées, soit avec une forme cylindrique ou soit une forme plus complexe. Parallèlement, BaTiO_3 , céramique diélectrique prépondérante dans les condensateurs, a montré de très bonnes propriétés après frittage SPS [1,22,23]. Dans la suite de ce chapitre, nous décrivons les matériaux choisis pour cette étude et leurs propriétés après frittage SPS.

I.4 Sélection des matériaux

Le choix des matériaux constituant le dispositif est un facteur clé pour le procédé et les propriétés finales. Nous souhaitons créer un dispositif associant un condensateur avec un substrat. Il nous fallait alors choisir des céramiques diélectriques à forte (condensateur) et faible permittivité (substrat), ainsi qu'un conducteur métallique. Comme écrit précédemment, le frittage SPS a prouvé son intérêt pour les propriétés du BaTiO_3 en vue d'application comme condensateur. Le traitement thermique sous air après frittage (décrit dans la partie I.4.1.1) du BaTiO_3 nous a imposé de travailler sur un autre matériau céramique de type oxyde pour envisager des traitements thermiques communs. Parmi les matériaux utilisés comme substrat, l' Al_2O_3 est le choix idéal. Le matériau métallique a été déterminé par rapport à sa possibilité de le cofritter avec les céramiques. Le nickel a été choisi pour cette étude.

I.4.1 Céramiques

I.4.1.1 Titanate de baryum - BaTiO₃

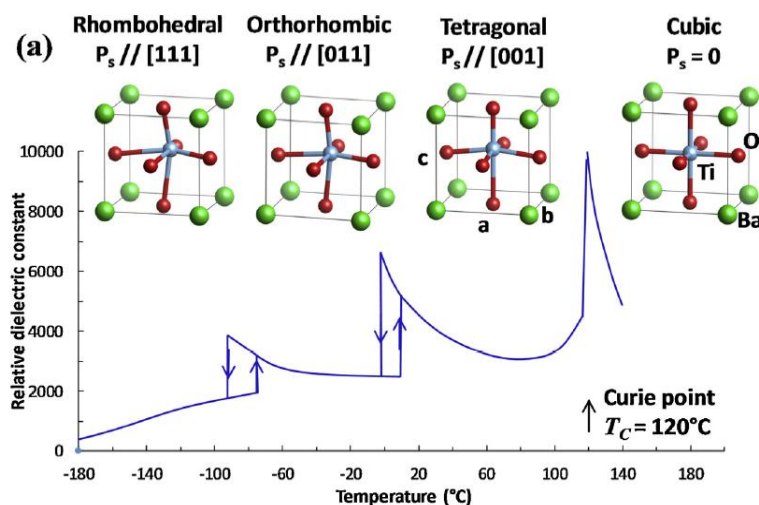
Parmi les matériaux diélectriques céramiques, les titanates sont connus pour leurs propriétés intéressantes, et plus particulièrement le titanate, de baryum (BaTiO₃), de strontium (SrTiO₃) et leur solution solide (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃). Dans cette partie nous nous focaliserons sur l'étude de BaTiO₃

Les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite ont fait l'objet de nombreuses études dues fait de leur large gamme d'utilisation. Le titanate de baryum (BaTiO₃) est le premier matériau ferroélectrique et piézoélectrique à avoir été commercialisé et de nos jours, il est toujours très utilisé. Dans les condensateurs multicouches (MLCCs), il est présent en raison de sa forte constante diélectrique (permittivité relative). On peut également le trouver dans des applications biomédicales [47] ou encore dans divers types de capteurs [48]. Nous détaillerons ici les différentes synthèses des poudres et de mises en forme possibles. Nous ferons un focus sur les relations structure/microstructure et propriétés.

V.1.1.1.7 Structure de BaTiO₃

Le titanate de baryum cristallise dans la structure pérovskite de type ABO₃. La symétrie idéale de ce système est cubique dont les sommets appelés site A sont occupés par les cations Ba²⁺. Les anions O²⁻ occupent le centre des faces. Le cation Ti⁴⁺ est positionné au centre du cube, appelé site B.

BaTiO₃ est paraélectrique sous sa forme cubique (a=b=c). La maille est centrosymétrique. Comme le montre la Figure I.4-1[49] la structure cubique évolue vers un système de symétrie plus basse avec la diminution de la température [50]. La température de transition cubique/quadratique, appelée température de Curie, est de 120-128°C. C'est à cette température que la permittivité du matériau est maximale. Avec cette modification de structure, BaTiO₃ devient ferroélectrique c'est-à-dire qu'il y a une polarisation induite dans le matériau due à la distorsion de la maille (a=b≠c). Le barycentre des charges positives et négatives n'étant plus confondu, cela induit une polarisation, appelé P_s, due à



l'apparition de ces dipôles microscopiques. Lorsque la température continue à diminuer, la symétrie devient orthorhombique (6-12°C) puis rhomboédrique (-77 - -92°C). Les propriétés diélectriques du BaTiO₃ dépendent ainsi de sa structure. Le coefficient de dilatation thermique de BaTiO₃ est de 6.10⁻⁶K⁻¹ entre 0 et 50°C et de 10.10⁻⁶K⁻¹ entre 150 et 200°C [51].

De nombreux auteurs [52–54] signalent l'influence de la taille des grains de BaTiO₃ sur la microstructure du matériau fritté. La synthèse de la poudre est donc une étape déterminante pour le contrôle et l'optimisation des propriétés de la céramique.

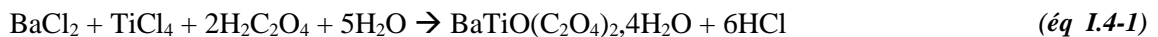
V.1.1.1.8 Synthèse des poudres de BaTiO₃

La synthèse de BaTiO₃ a fait l'objet de nombreux travaux au cours ces deux dernières décennies.

La voie solide-solide est la voie classique de synthèse des poudres céramiques, car facile à mettre en œuvre. En effet, il suffit de mélanger par broyage les réactifs et de réaliser un traitement thermique. Cependant, cette méthode conduit majoritairement à la formation de particules microniques, due à la croissance granulaire engendrée par la température.

Ici nous nous focalisons sur les méthodes de chimie douce. Ces voies permettent d'obtenir des précurseurs à basse température conduisant à des particules de plus faible granulométrie. Les méthodes les plus utilisées sont la synthèse hydrothermale, la voie sol-gel, la voie alcoxyde-hydroxyde et la coprécipitation [52,55–57].

Dans ce travail, nous avons choisi la synthèse par coprécipitation car cette méthode a permis d'obtenir des particules nanométriques (100-200 nm) homogènes, et qui après frittage conduisent à des céramiques à permittivité colossale [22]. La synthèse par coprécipitation est basée sur l'obtention de précurseurs oxalates en milieu eau-éthanol. L'oxyde est alors obtenu par calcination sous air de cet oxalate. Les premiers travaux ont été réalisés par Clabaugh *et al.* [58] qui ont proposé une coprécipitation de BaCl₂ et TiCl₄ avec une solution d'acide oxalique (H₂C₂O₄). Le précurseur, le titanyl oxalate de baryum, est obtenu selon la réaction :



TiCl₄, réactif à l'air ambiant, a été remplacé par le TiOCl₂ par Jung *et al.* [59].

La réaction est décrite par l'équation :



Leur étude [59] a aussi montré l'impact de la présence d'impuretés tels que H⁺/Cl⁻ au cours de la synthèse sur la taille des grains des poudres. L'absence de lavage du précurseur stabilise la phase de symétrie cubique et, empêche le grossissement des grains, conduisant alors à une taille inférieure à 100nm. Valdez-Nava *et al.* [22] ont mis au point une méthode de synthèse à partir de BaCl₂ et TiCl₃. La

Chapitre I : Etat de l'art

précipitation se fait dans une solution éthanolique d'acide oxalique en ayant préalablement fait un bullage à l'air de la solution de $TiCl_3$ pour oxyder les ions Ti^{3+} en Ti^{4+} . Après plusieurs heures d'agitation, l'oxalate mixte est séparé par centrifugation puis séché et calciné à $850^\circ C$ pendant 4h. Les particules de $BaTiO_3$ ont une taille inférieure à 100 nm et sont de symétrie cubique. Une nouvelle méthode de synthèse a été développée par Zhang *et al.* [60] en utilisant une solution d'acide tartrique comme agent précipitant. Cette méthode permet d'obtenir des particules de 140 nm en stabilisant la phase quadratique à température ambiante.

Le Tableau I.4-1 récapitule les différentes méthodes de synthèse de poudres répertoriées et leurs propriétés associées. Remarquons que généralement, la structure cristallographique de la poudre obtenue est cubique. Par ailleurs, le principal avantage de la voie coprécipitation est l'obtention de poudre de stœchiométrie contrôlée et de faible coût, car réalisée à température ambiante.

Tableau I.4-1 Différentes méthodes de synthèses par chimie douce de poudres de $BaTiO_3$

| Méthodes de synthèse | Taille des grains (nm) | Structure | Réf |
|--|------------------------|-----------------|------|
| Sol-gel | 13 | C | [55] |
| Hydrothermale | 100 | C | [52] |
| Alcoxyde-hydroxyde | 600 | Q | [57] |
| Mécano synthèse | 240 | C | [61] |
| Coprécipitation | 100 | C | [22] |
| | 150 | C | [1] |
| | 80 | C + $BaTi_2O_5$ | [23] |
| | 100 | C + Ba_2TiO_4 | [62] |
| | 140 | Q | [60] |
| C : structure pérovskite cubique - Q : structure pérovskite quadratique | | | |

La synthèse de poudres nanométriques permet l'obtention, après frittage, de céramiques avec des grains de taille nanométrique. La partie suivante décrit le frittage SPS de $BaTiO_3$.

V.1.1.1.9 Frittage Spark Plasma Sintering (SPS) de $BaTiO_3$

Le frittage est une étape déterminante pour l'obtention de pièces massives, en matériaux denses. Le procédé de frittage SPS a été détaillé dans la partie I.3.2

Takeuchi *et al.* [52] ont fritté $BaTiO_3$ par SPS à des températures comprises entre 900 et $1100^\circ C$. Ils ont obtenu des céramiques densifiées à plus de 95% et avec une taille de grains inférieure au micron. Après frittage, il y a une coexistence entre phase cubique et quadratique. L'augmentation de la température de frittage conduit logiquement à une augmentation de la taille des grains de la céramique. Li *et al.* [63] ont mis en avant l'influence de la vitesse de la montée en température sur la croissance des grains de $BaTiO_3$. Ainsi l'augmentation de la vitesse $250^\circ C/min$ à $400^\circ C/min$ permet une diminution de 50 nm de la taille des grains. Les paramètres optimisés pour le frittage de $BaTiO_3$ seraient une vitesse de chauffage supérieure à $250^\circ C/min$, un temps de palier de 2 min pour une température de frittage de

Chapitre I : Etat de l'art

920°C. La taille des grains des céramiques obtenues est de 100nm. Ces mêmes auteurs [64] ont identifié, lors du frittage de BaTiO₃, une fenêtre cinétique entre 850°C et 925°C où la croissance granulaire est faible et la densification est constante et élevée. Comme le montre la Figure I.4-2, une céramique densifiée à 98% a été obtenue dans cette gamme de température. La pression appliquée lors du frittage est de 100 MPa sur le palier en température. Les céramiques de BaTiO₃ dans cette étude sont de symétrie quadratique, avec une taille des grains comprise entre 1 et 7 µm.

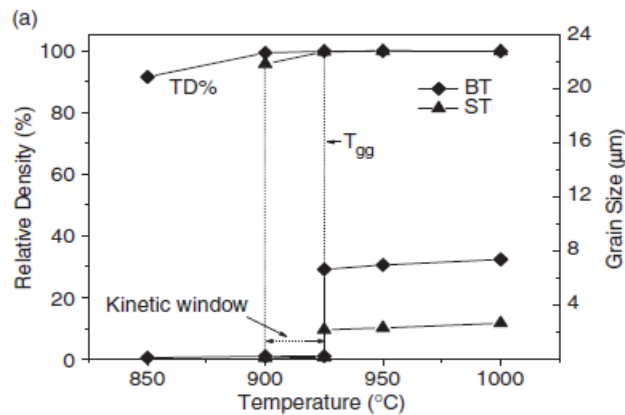


Figure I.4-2 Comparaison de la densification et de la taille des grains de BaTiO₃ et SrTiO₃ en fonction de la température [64]

Buscaglia *et al.* [56] ont fritté par SPS BaTiO₃ à 800°C et obtenu une céramique dense à 97%, valeur élevée pour une si faible température de frittage. La pression appliquée de 100 MPa est plus élevée que celle couramment utilisée pour BaTiO₃ (Tableau I.4-2). On ne trouve pas d'autres résultats similaires dans la littérature.

Le Tableau I.4-2 ci-dessous récapitule, par température de frittage décroissante, les paramètres de frittage utilisés par différents auteurs. En optimisant la pression, le temps de palier et la vitesse de montée en température, il est possible de densifier BaTiO₃ à plus de 95% entre 800°C et 1300°C. Cela donne une fenêtre de frittage pour nos travaux. On observe, dans la majorité des cas, une transition totale ou partielle, de la phase cubique vers une structure quadratique.

Chapitre I : Etat de l'art

Tableau I.4-2 Paramètres de frittage SPS de BaTiO₃, structure, microstructure et densification reportés dans la littérature

| T° de frittage (°C) | Temps de palier (min) | Pression (MPa) | Vitesse de montée (°C/min) | Taille des grains (nm) | Structure | Densification (%) | Réf |
|---------------------|-----------------------|----------------|----------------------------|------------------------|--|-------------------|------|
| 1300 | 3 | 63 | 100 | 850 | Q | 97 | [65] |
| 1150 | 3 | 50 | 25 | 150 | C + Q + Ba ₄ Ti ₁₂ O ₁₇ | 98 | [23] |
| 1112 | 3 | 50 | 25 | 300 | Q | 97 | [61] |
| 1100 | 3 | 39 | 200 | 600 | | 97 | [57] |
| 1100 | 5 | 39 | 200 | 1000 | C + Q | 97 | [52] |
| 1050 | 3 | 50 | 50 | 250 | C + Q | 96 | [1] |
| 1000 | 3 | 39 | 200 | 500 | | 98 | [53] |
| 1000 | 5 | 75 | 100 | 350 | C + Q | 98 | [66] |
| 950 | 2 | 50 | 100 | 2000 | Q | 98 | [64] |
| 900 | 3 | 50 | 200 | 200 | C + Q | 99 | [63] |
| 900 | 3 | 50 | 200 | 200 | C + Q | 99 | [55] |
| 800 | 2 | 100 | 200 | 50 | C | 97 | [56] |

V.1.1.1.10 Propriétés diélectriques de BaTiO₃ fritté par Spark Plasma Sintering

L'optimisation des paramètres de synthèse et de frittage de BaTiO₃ permet d'obtenir des céramiques denses avec de faibles tailles de grains. Ces caractéristiques ont une influence sur les propriétés diélectriques (permittivité relative et pertes diélectriques) de la céramique. Dans la suite de ce travail, les permittivités relatives sont toujours données à une fréquence de 1kHz et à température ambiante (si ce n'est pas précisé).

La taille des grains a une grande influence sur les propriétés électriques. Des études [52,53,57] montrent que des céramiques de BaTiO₃ frittées par SPS avec une taille de grains inférieure à 1 µm présentent des permittivités relatives de 10000 à la température de Curie (T_c). Li *et al.* [67] (Figure I.4-3) ont étudié l'impact de la taille des grains (100 nm - 1 µm) sur des céramiques de BaTiO₃ frittées

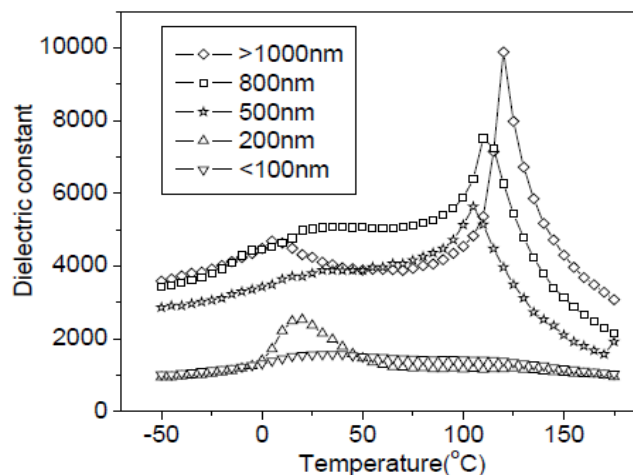


Figure I.4-3 Evolution de la permittivité de BaTiO₃ avec la taille des grains [67]

Chapitre I : Etat de l'art

à 900°C, sur la permittivité et T_c . Les auteurs montrent que, lorsque la taille des grains diminue, la permittivité et la température de Curie diminuent. Pour des grains de taille inférieure à 100 nm, la transition ferroélectrique/paraélectrique disparaît. Certains auteurs [54,55] expliquent ce phénomène par la corrélation entre la diminution de la quantité de phase quadratique avec une diminution de la taille des grains.

Également, la teneur en oxygène dans les céramiques va modifier ses propriétés. Le frittage SPS, sous vide avec des moules en graphite, crée une atmosphère réductrice. De ce fait, les ions Ti^{4+} sont réduits en Ti^{3+} et provoquent ainsi la formation de lacunes d'oxygène au sein du matériau. Pour réoxyder le matériau, les échantillons sont alors recuits sous air après frittage. Les propriétés diélectriques obtenues ainsi sont bien supérieures à celles de céramiques de $BaTiO_3$ frittées conventionnellement [22,57,67]. Takeuchi *et al.* [53] ont expliqué le comportement diélectrique de $BaTiO_3$ par frittage SPS après recuit. La Figure I.4-4 montre différents mécanismes pour expliquer les permittivités colossales :

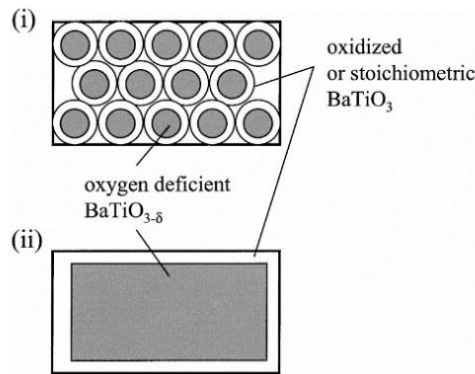


Figure I.4-4 Représentation schématique de deux modèles plausibles pour les pastilles de $BaTiO_3$ SPS. La zone blanche représente le $BaTiO_3$ réoxydé, et la zone grise représente le $BaTiO_3$ déficient en oxygène [53]

1^{er} cas : au cours du recuit, l'oxygène de l'air diffuse dans le matériau et préférentiellement par les joints de grains. Cela crée une réoxydation de la surface des grains mais la diffusion est limitée à cette surface : c'est le modèle IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor)

2^{ème} cas : La diffusion de l'oxygène est uniforme dans les grains donc la surface du matériau est recuite préférentiellement. Le cœur du matériau reste réduit : c'est le modèle SBLC (Surface Barrier Layer Capacitor)

Ces mêmes auteurs ont effectué des analyses d'impédance complexes des pastilles avec ou sans polissage. La Figure I.4-5 est la représentation de Z'' (partie imaginaire de l'impédance complexe Z^*) et M'' (partie imaginaire du module complexe M^*) en fonction de la fréquence pour ces pastilles. Ils signalent que la résistance (Z''_{\max}) chute de $\sim 60\text{M}\Omega$ à $\sim 150\text{ k}\Omega$ après polissage de l'échantillon. Cette observation démontre le passage d'un caractère capacitif à résistif de la pastille après polissage. Il valide le modèle (ii) de la Figure I.4-4. Il y a donc une couche réoxydée en surface qui confère aux céramiques leurs propriétés diélectriques. Lorsque cette couche est enlevée, on retrouve alors un matériau quasi conducteur.

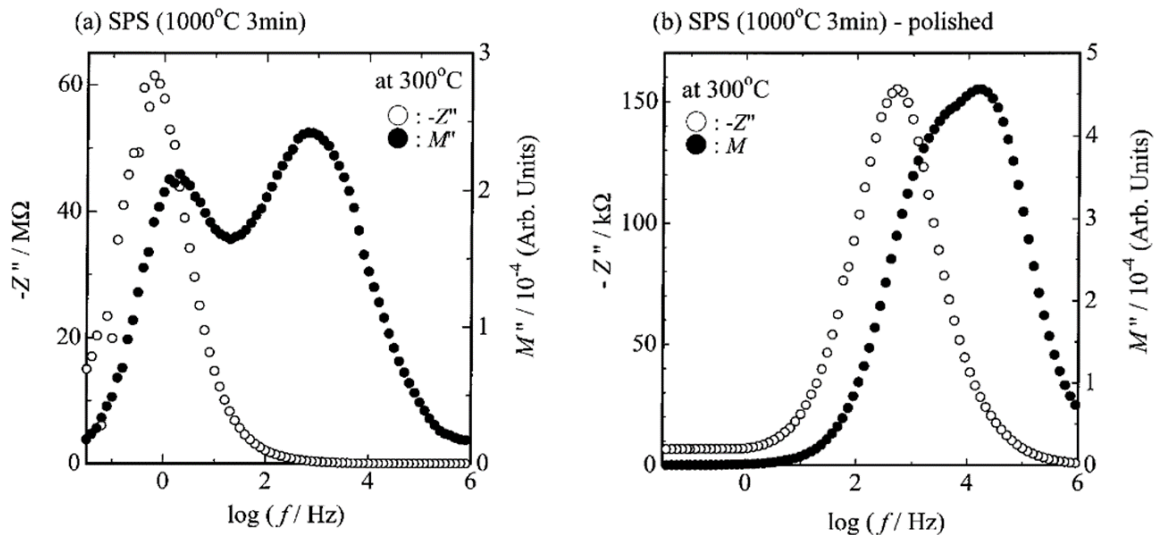


Figure I.4-5 Représentation de Z'' (partie imaginaire de l'impédance complexe Z^*) et M'' (partie imaginaire du module complexe M^*) en fonction de la fréquence pour une pastille de BaTiO_3 après recuit avec ou sans polissage [53]

Guillemet-Fritsch *et al.* [1] ont mis en évidence des permittivités colossales de 300000 ($f=1\text{kHz}$, $T^\circ \text{ amb}$) pour des céramiques obtenues par frittage SPS à 1050°C avec des tailles de grains d'environ 250 -300 nm. Aucune transition de Curie n'est observée (Figure I.4-6). Ces permittivités colossales sont expliquées par l'apparition de joints de grains isolants avec le cœur des grains semi-conducteurs, dus à l'effet IBLC (Internal Barrier Layer Capacitor) ou à des polarisations interfaciales de type Maxwell-Wagner [68–70].

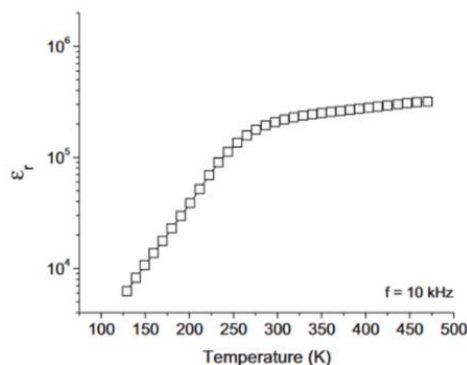


Figure I.4-6 Permittivité relative de BaTiO_3 fritté par SPS en fonction de la température [1]

Chapitre I : Etat de l'art

La réoxydation des céramiques obtenues par frittage SPS est un paramètre important à contrôler. C. Voisin [23,71] a montré qu'un recuit de 15 min à 850°C était optimal pour obtenir un rapport permittivité élevée/faibles pertes. Des permittivités de $\sim 5 \cdot 10^5$ ont été obtenues associées à de faibles pertes diélectriques de 5%.

Pour différentes conditions de recuit, le Tableau I.4-3 rassemble les caractéristiques telles que la densification, la taille des grains et les caractéristiques diélectriques relevées dans la littérature.

Tableau I.4-3 Influence du temps de recuit sur les propriétés de BaTiO₃ fritté par SPS

| Température de recuit (°C) | Temps de recuit (heures) | Densification (%) | Taille des grains (nm) | Permittivité à 1KHz | Permittivité max | Pertes diélectriques (%) | Réf |
|----------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|------------------|--------------------------|------|
| 1200 | 2 | 97 | 600 | 3500 | 6000 | < 3% | [57] |
| 1000 | 2 | 97 | 1000 | 7000 | 12000 | < 3% | [52] |
| 900 | 2 | 98 | 500 | 10000 | 15000 | > 18% | [53] |
| 900 | 5 | 97,39 | 850 | 900 | 900 | 19% | [65] |
| 850 | 24 | 98 | 800 | 5000 | 1500 | / | [67] |
| 850 | 0,25 | 98 | 150 | 458842 | 487419 | 5% | [23] |
| 750 | 0,25 | 97 | 300 | 250000 | >300000 | 7% | [61] |
| 700-800 | 1-10 | / | 300 | 2500 | 3200 | / | [54] |

Ces résultats démontrent la dépendance des propriétés diélectriques de BaTiO₃ aux paramètres de frittage et au recuit. Il faut noter que les pertes diélectriques les plus faibles sont obtenues pour des températures et des temps de recuit les plus élevés mais tout cela au détriment de la permittivité. Une température de recuit comprise entre 750°C et 850°C semble conduire au meilleur couple permittivité élevée, perte faible.

L'utilisation du SPS pour densifier le titanate de baryum permet de conserver de faibles tailles de grains et de modifier la teneur en oxygène des échantillons, qui conduit à des propriétés diélectriques remarquables. Le condensateur-substrat devra ensuite subir un traitement thermique pour réoxyder le BaTiO₃. Il nous faut donc un matériau de substrat de nature oxyde pour éviter une oxydation non voulue du substrat. L'alumine est donc le matériau le plus adapté pour cette application.

I.4.1.2 Alumine – Al₂O₃

L'alumine (Al₂O₃) est une des céramiques techniques les plus utilisées. Elle existe sous plusieurs formes cristallines. La plus courante et la plus stable à température ambiante est l'alumine α appelée corindon. En plus d'être peu coûteuse, elle présente des caractéristiques et propriétés intéressantes et variées, telles que sa résistance mécanique élevée (par rapport à son coût) et sa dureté (l'un des matériaux les plus durs après le diamant). L'alumine peut être utilisée sous forme de poudre, de céramiques denses ou à porosité contrôlée. Elle est utilisée dans des applications courantes telles que les billes de broyage,

ou pour des fours haute température. Dans notre cas, seules les applications en Electroniques de Puissance sont visées. Dans les années 80, ce matériau a suscité un regain d'intérêt car, de nouvelles poudres d'alumine de très haute pureté et à grains de taille nanométrique, ont été disponibles. Cela a conduit à la création de microstructures à taille de grains nanométriques ainsi qu'à l'obtention de nouvelles propriétés, comme par exemple l'amélioration des propriétés d'usinage [72].

Le Tableau I.4-4 liste les propriétés physiques de l'alumine.

Tableau I.4-4 Propriétés de l'alumine

| | Al ₂ O ₃ |
|--|--------------------------------|
| Température de fusion (°C) | 2050 [73] |
| Densité (g.cm ⁻³) | 3,984 [74] |
| Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .C ⁻¹) (gamme 0-600°C) | 40-9,2 [75] |
| Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ C ⁻¹) (gamme 20-1500°C) | 4,6- 8,6 [74] |
| Dureté HV (GPa) | 21 [76] |
| Résistance maximum traction (MPa) | 500 [73] |
| Résistance compression (MPa) | 3500 [73] |
| Module Young (GPa) | 400 [73] |

V.1.1.1.11 Frittage SPS de l'alumine

Le frittage SPS de l'alumine est très étudié dans le but d'optimiser ses performances, telles qu'optiques et mécaniques. Le SPS offre un contrôle précis de la microstructure grâce à des températures et des temps de frittage plus faibles que les autres techniques, ce qui permet de limiter la croissance des grains tout en obtenant une densification élevée.

Les études du frittage SPS de l'alumine sont résumées sur le Tableau I.4-5. Pour ces différentes études [3,76-78], on note que l'utilisation de températures de frittage supérieures à 1300°C permet d'obtenir de l'alumine dense à 99% mais avec une croissance granulaire importante (grains micrométriques)[3,77]. Pour obtenir de l'alumine dense à plus basse température (1100 -1200°C), les pressions appliquées doivent être supérieures à 100MPa. En partant d'alumine nanocristalline, il est possible d'obtenir à 1100°C, 100MPa et un palier de 15min, une alumine dense (99,1%) [77]. Il a également été montré que l'utilisation d'une forte pression (100MPa) permettait de limiter la croissance des cristallites [3]. Une faible taille de grains permet d'améliorer, de façon significative, les propriétés mécaniques de l'alumine. La charge maximale supportée croît de 180 MPa à 650 MPa pour des tailles

Chapitre I : Etat de l'art

de grains de 2,5 μm à 60 μm respectivement [79]. La résistance à la rupture (ténacité) varie de 3,29 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ à 4,77 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ lorsque les tailles de grains passent respectivement de 70 μm à 2 μm [80].

Le frittage SPS à de faibles températures (1100°C) de poudres nanométriques d'alumine semble être bien adapté pour l'obtention de céramiques denses possédant des propriétés mécaniques optimisées.

Tableau I.4-5 Obtention d'alumine dense à 99% avec différents paramètres de frittage

| T° de frittage (°C) | Temps de palier (min) | Pression (MPa) | Vitesse de montée (°C/min) | Taille des grains (nm) | Densification (%) | Réf |
|---------------------|-----------------------|----------------|----------------------------|------------------------|-------------------|------|
| 1500 | 3 | 10 | 100 | 4300 | 99.1 | [77] |
| 1500 | 3 | 100 | 100 | 7600 | 99,1 | [77] |
| 1300 | 10 | 30 | - | ~2000 | 99 | [3] |
| 1250 | 5 | - | - | ≥ 1000 | 99 | [78] |
| 1150 | 10 | 100 | - | ~300 | 99,2 | [3] |
| 1150 | 3 | 200 | 137,5 | 600 | 99,2 | [76] |
| 1100 | 15 | 100 | 100 | 300 | 99 | [77] |

I.4.2 Métaux

Pour notre étude, le matériau métallique sera choisi selon différents critères : il doit pouvoir être cofritté avec Al_2O_3 et BaTiO_3 , assurer les connexions électriques et supporter des températures de travail supérieures à 250°C. Du fait de ses faibles températures d'utilisations ($T_f = 660^\circ\text{C}$), l'aluminium peut être écarté. A cause de leur coût élevé, l'argent et le platine sont à éviter. Les trois principaux candidats sont donc le cuivre, le nickel et le titane.

Le Tableau I.4-6 reporte la température de fusion, l'allongement à la rupture et la résistance maximale à la traction du cuivre, du titane et du nickel.

Tableau I.4-6 Température de fusion et propriétés mécaniques du cuivre du nickel et du titane

| | Cuivre | Nickel | Titane |
|--|----------------|--------------|----------------|
| Température de fusion (°C) | 1084 [73] | 1455 [73] | 1670 [73] |
| Allongement à la rupture (%) - ductilité | 15 – 65 [81] | 30- 49 [82] | 19-44 [83] |
| Résistance maximale en traction (MPa) | 200 – 480 [81] | 300-450 [82] | 260- 1050 [83] |

Chapitre I : Etat de l'art

En vue du frittage des matériaux, le paramètre clé est sa température de fusion. Parmi ces trois métaux, le cuivre possède une température de fusion inférieure à 1100°C, ce qui limite les possibilités de la gamme de frittage envisagé. L'allongement à la rupture et la résistance en traction permettent d'avoir une idée du comportement mécanique de ces matériaux. Ces valeurs sont très variables car elles dépendent de nombreux paramètres (mise en forme, taille des grains, température, dopants, etc...). L'allongement à la rupture préfigure de la ductilité du matériau puisque c'est sa capacité de déformation avant de rompre. La résistance maximale en traction donne une idée de la difficulté à déformer le matériau. Le plus ductile est le cuivre alors que le titane est le moins. Le nickel, ayant le comportement intermédiaire le plus intéressant, nous avons donc décidé de travailler avec ce métal.

I.4.2.1 Nickel

Le nickel existe sous deux variétés allotropiques : le Ni_{α} hexagonal instable et le Ni_{β} de structure cubique face centrées, (Figure I.4-7) la phase la plus stable.

Lorsqu'il se brise, le nickel présente une texture fibreuse. Il peut être facilement travaillé. Sa densité est de 8,92 [73] . Après un écrouissage, sa densité peut diminuer jusqu'à 8,3. Sa conductivité électrique équivaut à 1/4 de celle du cuivre pur. Sa température de fusion est de 1455°C et sa température d'ébullition est de 2 730 °C

Le nickel est ferromagnétique à température ambiante. Toutefois, sa température de Curie est de 355°C, ce qui signifie que le nickel est non magnétique à l'état solide au-dessus de cette température. En pratique, le champ magnétique diminue à partir de 250°C. Les principales propriétés du nickel sont décrites dans le Tableau I.4-7

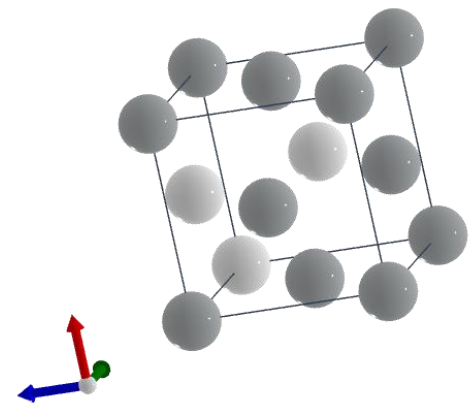


Figure I.4-7 Structure cubique face centrée du Nickel β

Tableau I.4-7 Propriétés du nickel

| | Nickel |
|---|---|
| Température de fusion (°C) | 1455 [73] |
| Densité (g.cm ⁻³) | 8,92 [73] |
| Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) | 90,7 [84] |
| Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ C ⁻¹) | @20°C : 13,4 [73] @50-1000°C : 13,7- 18,6 [85] |
| Dureté HV (GPa) | 0,64 [86] |
| Résistance à la traction (MPa) | 300-450 [82] |
| Allongement à la rupture (%) | 30-49 [82] |
| Résistance compression (MPa) | 458-463 [82] |
| Module Young (GPa) | 170 [87] |

I.4.2.2 Frittage SPS du nickel

Comme décrit dans la partie I.3.2.1 les métaux n'ont pas le même comportement au frittage que des matériaux isolants tels que les céramiques. Les températures de frittage des métaux peuvent être beaucoup plus faibles expérimentalement car en réalité, lors du frittage, l'effet Joule (comportement résistif) crée une surchauffe de l'échantillon par rapport à la température de commande [88].

Miner *et al.* [37] ont réalisé une étude sur le comportement du nickel au frittage. Les échantillons sont frittés à 750°C avec des pressions de 15 MPa. Le Tableau I.4-8 montre, en fonction de la nature du moule, la densification et la taille de grains obtenue lors du frittage. Dans le cas d'un moule en alumine, la densification de l'échantillon augmente dû à un effet Joule prépondérant (configuration 2). Avec un système par des séparateurs en alumine, la densité diminue car le système n'est chauffé que par contact thermique avec le moule. La température de frittage réelle de l'échantillon est donc différente pour les trois systèmes. Il en découle une taille des grains différente.

Tableau I.4-8 Influence des conditions de frittage SPS sur la densité et la taille des grains du nickel [37]

| Configuration (voir Figure I.3-4) | 750°C - 50°C/min – 15MPa | |
|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| | Densification (%) | Taille de grains (µm) |
| 1 (moule graphite) | 90,4 | 11 |
| 2 (moule alumine) | 94,5 | 12 |
| 3 (séparateur alumine) | 88,7 | 8,2 |

L. Minier et al [39] ont obtenu le nickel densifié à 98% pour les conditions de frittage suivantes : 750°C et 70MPa. L'application d'une pression plus élevée a permis une plus haute densification du matériau. Cette étude révèle aussi que la taille du moule a une grande importance sur la microstructure de l'échantillon. Borkar *et al.* [89] ont obtenu du nickel dense à 99% à 850°C et une pression appliquée de 80 MPa pour un diamètre de 20 mm.

L'utilisation d'une poudre multimodale permet d'abaisser les températures de frittage et d'obtenir des échantillons denses (95,5%) dès 550°C [90]. Jouer sur la dispersion granulaire de la poudre de départ permet aussi de contrôler les propriétés mécaniques du nickel comme le montre Y. Zhao [82].

Les températures de frittage du nickel reportées dans la littérature sont inférieures à 1000°C. Borkar *et al.* [89] montre que la croissance granulaire est importante à 1000°C (~50 µm) en utilisant une poudre micronique (1-5 µm). Le cofrittage du nickel avec des céramiques à des températures supérieures à 1000°C peut donc entraîner une croissance granulaire très importante.

I.4.3 Caractéristiques des matériaux utilisés dans cette étude

Les propriétés caractéristiques des trois matériaux choisis sont récapitulées dans le Tableau I.4-9

Tableau I.4-9 Propriétés des matériaux étudiés dans cette thèse

| | Al ₂ O ₃ | Nickel | BaTiO ₃ |
|---|--------------------------------|---|----------------------|
| Température de fusion (°C) | 2050 [73] | 1455 [73] | 1625 |
| Température de frittage SPS (°C) | 1000 - 1300 | 550 - 1000 | 800 - 1300 |
| Densité (g.cm ⁻³) | 3,984 [74] | 8,92 [73] | 6,02 |
| Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ C ⁻¹) | @20-1500°C: 4,6- 8,6 [74] | @20°C : 13,4 [73] @50-1000°C : 13,7- 18,6 [85] | @20°C : 11,5 [91] |
| Dureté HV (GPa) | 21 [58] | 0,64 [86] | 1,34 [91] |
| Résistance maximum traction (MPa) | 500 [73] | 300-450 [82] | - |
| Module Young (GPa) | 400 [73] | 170 [87] | 70 [91] |

I.5 Cofrittage de matériaux céramique-métal

Dans notre étude, nous nous intéressons à un assemblage de plusieurs matériaux. Nous décrivons dans ce qui suit la nomenclature de ces matériaux et leur cofrittage.

I.5.1 Définitions

Un assemblage de plusieurs matériaux peut avoir plusieurs noms. Nous allons distinguer ici plusieurs catégories. Dans la littérature, il existe différentes nomenclatures pour désigner ces systèmes complexes. Par exemple, les termes matériaux hybrides, multi-matériaux, matériaux à gradient de fonction et composites sont des termes utilisés.

Nous allons mettre en place un vocabulaire adapté issu des travaux de Girth [92]. Les matériaux hybrides et multi-matériaux sont décrits comme des systèmes où il existe une variation de la composition chimique dans une direction spécifique de manière macroscopique. La Figure I.5-1 [92] illustre les différents noms de ces systèmes. Un matériau seul est appelé mono-matériau 0D. L'introduction d'un autre matériau, sous forme d'une couche homogène, conduit à un matériau hybride 1D. L'ajout d'une couche supplémentaire d'une autre composition, mais orientée dans le même plan que la précédente, est

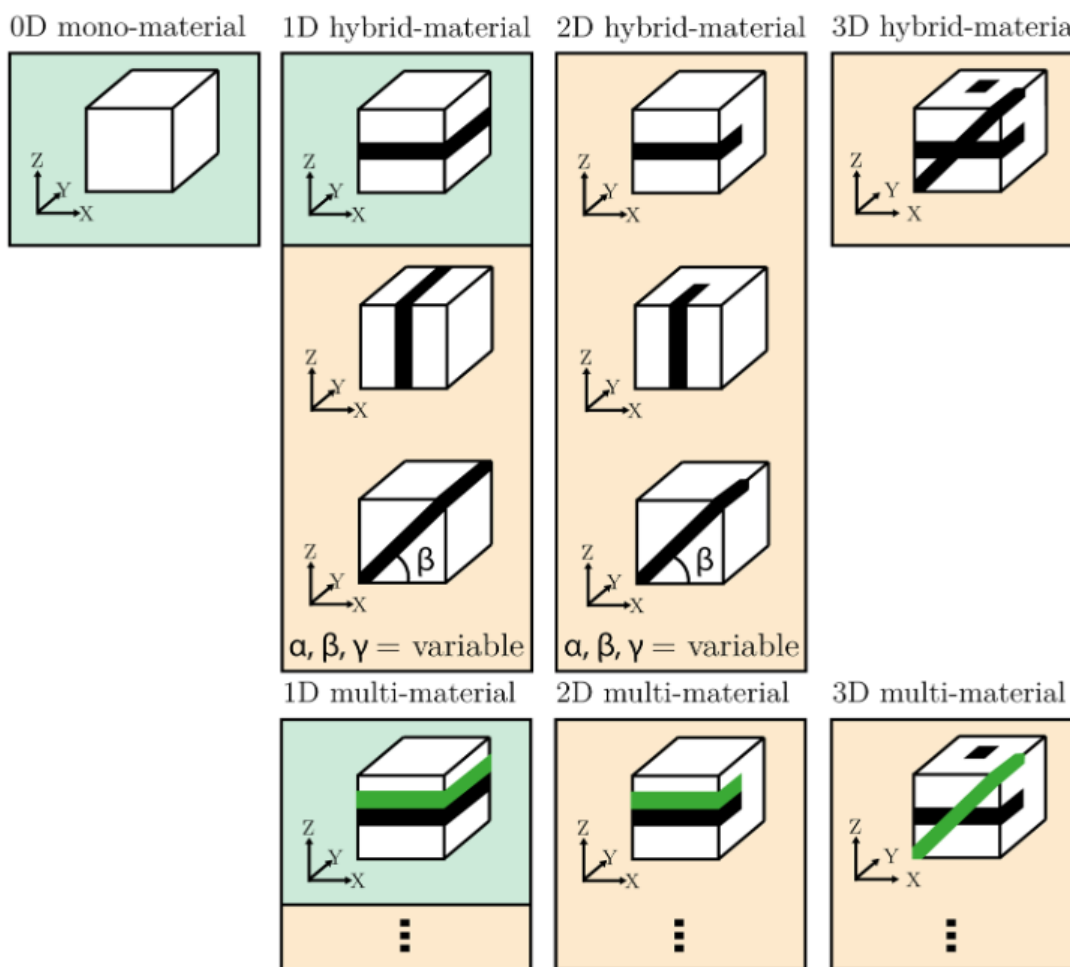


Figure I.5-1 Nomenclature des matériaux hybrides et multi-matériaux [92]

Chapitre I : Etat de l'art

appelée multi-matériaux 1D. Si les couches introduites ne font pas toute l'épaisseur totale de la pièce, on parle alors de multi-matériaux 2D. Si les couches ne sont pas orientées dans le même sens, on parle de multimatériaux 3D. Cette nomenclature a été adoptée notamment par la communauté utilisant les technologies de fabrication additive.

Comme précisé sur la Figure I.2-8 Architecture initiale pour le condensateur-substrat), nous souhaitons élaborer un système multi-matériaux 1D ou 2D. Pour différencier ces deux sous-systèmes, une nouvelle notion est introduite : on parlera alors de matériaux à gradient de fonction ou FGM (Functionally Graded Material). C'est un cas particulier des multi-matériaux 2D. En effet, la variation de composition se fait dans une direction spécifique en allant du matériau A au matériau B en passant par des compositions intermédiaires [93] (détaillé dans la partie I.5.5).

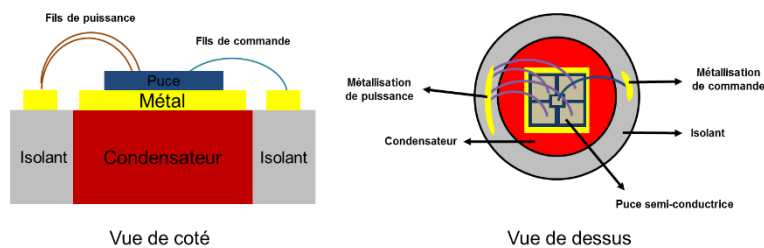


Figure I.5-2 Architecture initiale pour le condensateur-substrat

Les composites sont aussi formés de plusieurs matériaux comme les multi-matériaux et les matériaux hybrides. A la différence des autres systèmes, un composite présente des propriétés homogènes dans certaines directions. En effet, la variation de composition au sein du composite est microscopique et il sera alors considéré comme un mono matériau. La Figure I.5-3 illustre un exemple de composite avec deux matériaux constitutifs avec une répartition homogène. Généralement, on retrouvera un matériau majoritaire sous forme de matrice et un second matériau sous forme de particules ou de fibres.

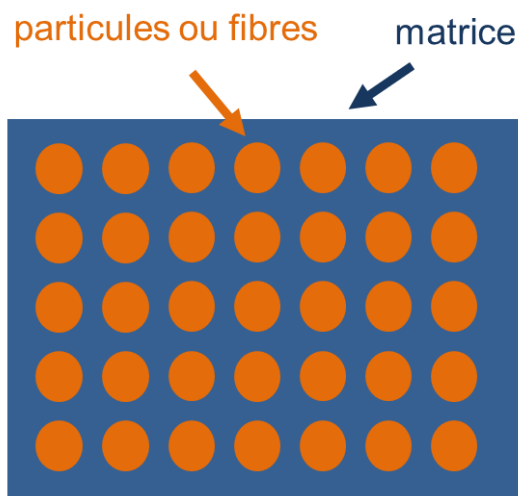


Figure I.5-3 Schéma d'un matériau composite

Chapitre I : Etat de l'art

Le comportement de ces systèmes multi-matériaux est schématisé sur la Figure I.5-4, illustrant la variation du comportement de ces systèmes multi-matériaux [94]. Seuls les composites ont des propriétés homogènes isotropes. Pour les FGM et les matériaux hybrides 1D, il y a des propriétés différentes, en fonction de la localisation dans le matériau. Le FGM présente une variation linéaire de ses propriétés tout au long du matériau alors que le matériau hybride 1D a un changement brutal de propriétés lors du changement de phase.

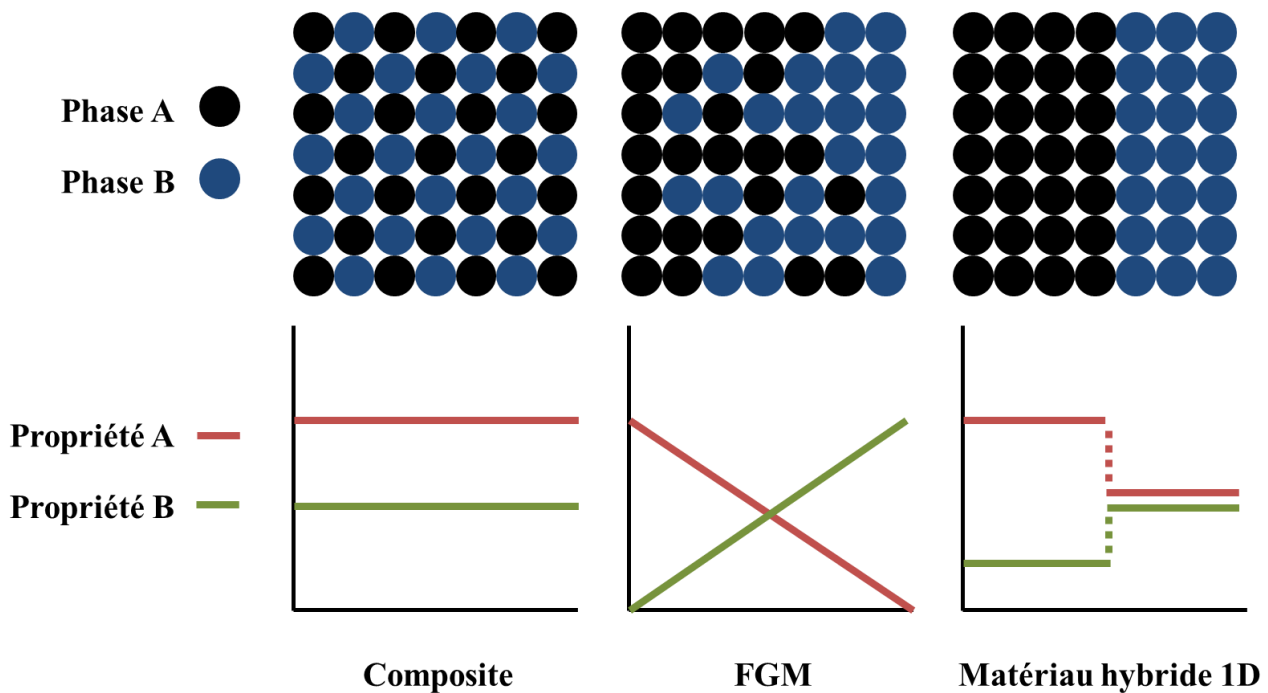


Figure I.5-4 Variations des propriétés des multi-matériaux en fonction de l'endroit où l'on se trouve dans le matériau

Pour résumer, dans ces travaux, nous parlerons de 3 types de matériaux (Figure I.5-5):

- Multicouche = Multi-matériaux 1D → Matériaux A et B
- FGM = Multi-matériaux-matériaux 2D → Matériaux A, B et A_xB_{1-x}
- Cermet = Composite céramique-métal → Matériaux A_xB_{1-x}

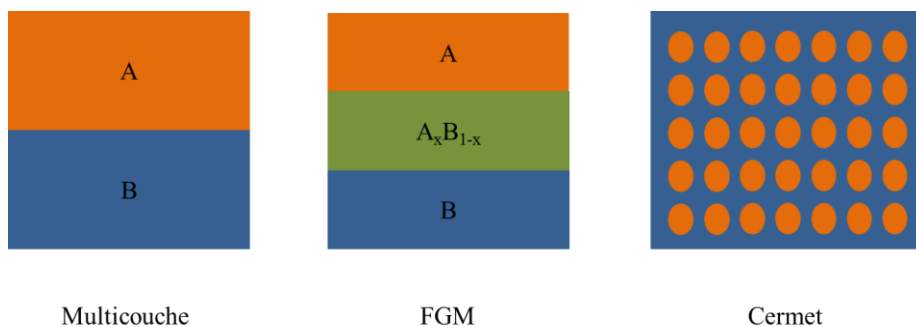


Figure I.5-5 Nomenclature des systèmes composés de plusieurs matériaux, utilisés dans cette étude

I.5.2 Problématiques de cofrittage

Le cofrittage de plusieurs matériaux nécessite au préalable la connaissance du comportement de chaque matériau. Nous nous focalisons ici sur les problématiques liées au frittage de multi-matériaux métal-céramique, sous forme de multicouches [95]. Dans ce cas, les différents paramètres à prendre en compte pour optimiser les conditions de frittage et obtenir une pièce intègre sont :

- Thermique : température de frittage, différence de conductivité thermique, coefficient de dilatation thermique [96,97]
- Mécanique : différence de vitesse de retrait, module de Young, ductilité, différence de densification, adhérence à l'interface [98–100].
- Physico-chimique : création d'interphases, modification structurales [101].

Tous ces paramètres influencent le comportement des matériaux et génèrent des contraintes entre ces matériaux. Par ailleurs l'équation de σ_c [102] exprime les contraintes résiduelles en fonction des coefficients de dilatation.:

$$\sigma_c = \frac{E_m E_c}{E_m + E_c} (\alpha_c - \alpha_m) \Delta T = -\sigma_m \quad (\text{éq 1.5-1})$$

- σ_m et σ_c : les contraintes résiduelles du métal et de la céramique (MPa)
- E_m et E_c : les modules d'Young de la céramique et du métal (MPa)
- α_m et α_c : les coefficients de dilatation thermique de la céramique et du métal (10^{-6}°C^{-1})
- ΔT : la variation de température au cours du refroidissement ($^{\circ}\text{C}$)

Le niveau de contraintes résiduelles est donc proportionnel à la différence des coefficients de dilatation et à la température de frittage. Pour limiter l'apparition de ces contraintes, il faut choisir une température de frittage la plus basse possible, et utiliser des matériaux ayant des coefficients de dilatation proches. De plus, il est nécessaire de réduire les contraintes résiduelles pour éviter l'apparition de phénomènes de défaillance. Les différents phénomènes pouvant apparaître lors d'un cofrittage de 2 couches sont représentés sur la Figure I.5-6 [103].

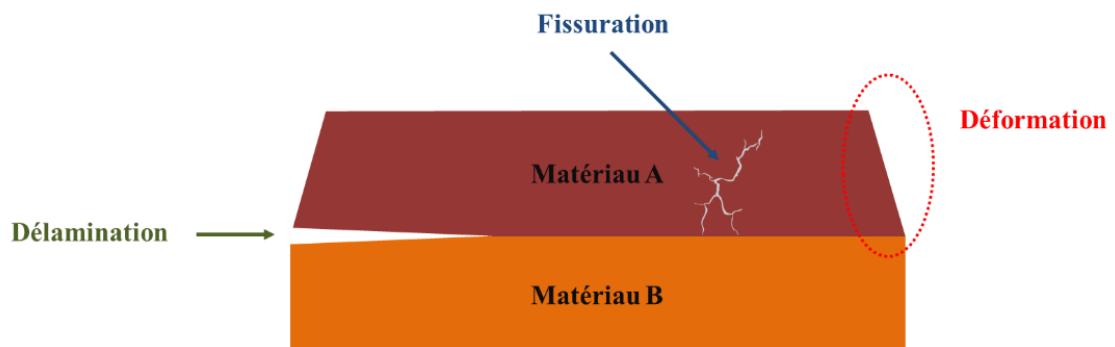


Figure I.5-6 Mécanismes de défaillance d'un multicouche [103]

Plusieurs phénomènes peuvent apparaître, tels qu'une délamination entre les matériaux, une distorsion du matériau ou encore une fissuration

La délamination apparaît souvent au début du frittage due à une différence de retrait trop importante entre les deux matériaux. Si un matériau se dilate alors que l'autre commence à fritter, une fissuration pourra apparaître à l'interface donnant une délamination. Cette fissuration peut être caractérisée en fonction de la taille de l'ouverture [104] :

- Les fissures d'ouvertures supérieures à 30 μm seraient causées par les trop grandes différences de retrait. Leurs quantités augmentent au cours du frittage
- Les fissures inférieures à 2 μm se produiraient pendant le refroidissement à cause de la différence de dilatation thermique

La différence de dilatation des échantillons crée une distorsion des matériaux. Cela engendre une concentration de contraintes entraînant une délamination ou une fissuration entre les matériaux. L'introduction d'un gradient de composition entre les matériaux peut permettre de réduire cette contrainte entre les matériaux [105]. C'est la raison pour laquelle les FGM peuvent être une alternative au multicouches.

Dans la suite de ce chapitre nous allons décrire l'état de l'art pour les différents systèmes (cermet, Multicouches et FGM) appliqué à nos matériaux. Pour les multicouches et les FGM nous cherchons des systèmes avec des métallisations épaisses supérieur à 100 μm .

I.5.3 Composite céramique-métal (cermet)

Les composites céramique-métal (cermet) ont suscité de nombreux développements lors des 20 dernières années car ils permettent d'obtenir des propriétés intermédiaires entre métaux et céramiques. Généralement, le métal augmente la conductivité (électrique et thermique), la ductilité, etc... La céramique elle, améliore la dureté, la résistance en température (matériau réfractaire). Ils permettent aussi de mettre en forme des matériaux à gradient de fonction décrit plus loin (I.5.5).

Dans les parties qui suivent nous allons nous intéresser aux propriétés et aux paramètres de frittage des cermets $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ et BaTiO_3/Ni

I.5.3.1 Frittage et propriétés des cermets $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

Il existe de nombreux articles sur des composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$. La première voie consiste à réaliser un frittage SPS d' Al_2O_3 avec une poudre de Ni métal. Madec [106] a fritté par SPS des cermets $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ en mélangeant des poudres contenant entre 10% à 90% de nickel. Ces composites sont densifiés à 99,9% à 1250°C sous 70MPa pendant 10min.

La seconde méthode consiste à utiliser une l'atmosphère réductrice du SPS en partant de précurseurs céramiques et en utilisant la réduction de l'oxyde de nickel en Ni. Des études partent de NiO et Al₂O₃ [107] mais il est possible de partir de NiAl₂O₄ [108]. Le principal avantage de cette méthode est que les poudres céramiques sont plus faciles à mélanger et manipuler que des poudres métalliques.

Des études [109] révèlent que la taille des particules et la porosité avant frittage vont impacter les propriétés finales du composite. Selon Voicu *et al.* [110], 25% massique de nickel serait optimal pour obtenir la meilleure résistance à la rupture. L'augmentation de la quantité de nickel permet d'obtenir un coefficient de dilatation intermédiaire entre Al₂O₃ et Ni. Cela peut permettre d'obtenir un matériau avec un coefficient intermédiaire et donc d'améliorer sa capacité de cofrittage avec un métal sans fissuration. Plus récemment, Huang *et al.* [111] ont obtenu, au sein du composite, une dispersion lamellaire entre les différents matériaux. En couplant frittage SPS et freeze casting d'un mélange Al₂O₃ (82% vol) et nickel (18% vol), ils obtiennent une augmentation significative de la résistance en flexion sans modifier la dureté par rapport à la céramique pure.

Ces différentes études nous permettent de voir que l'utilisation du cermet Al₂O₃/Ni permet de limiter les risques de fissures (gains de ductilité) avec la possibilité de réaliser le frittage par SPS en obtenant des composites denses.

1.5.3.2 Frittage et propriétés des cermets BaTiO₃/Ni

Dans la littérature, des auteurs relèvent une augmentation de la constante diélectrique si du nickel est ajouté à BaTiO₃ avec un rapport volumique du nickel inférieur à 31% [112–116]. Au seuil de percolation, une augmentation de la permittivité est observée. Au-delà de cette valeur, le matériau a un comportement conducteur. Dans la plupart de ces articles [112–116], le frittage n'est pas réalisé par SPS et les particules de nickel et de BaTiO₃ ont une taille nanométrique. Le processus de frittage est alors réalisé sous atmosphère d'argon ou d'azote dans un four conventionnel.

Emoto *et al.* [117] ont étudié la variation des propriétés diélectriques du cermet avec un frittage sous argon à 1300°C. Ils concluent que l'utilisation de grains fins (200 nm) de BaTiO₃ associés à des particules microniques de nickel permet de préparer un mélange homogène. Ils montrent aussi que l'atmosphère inerte est essentielle pour obtenir des propriétés diélectriques adaptées à un condensateur. En effet, la présence de NiO après le frittage augmente les pertes diélectriques. Par ailleurs, ils ont montré que l'ajout de NiO avant le frittage pouvait permettre de diminuer la réduction de BaTiO₃ et donc de limiter l'augmentation des pertes. Le NiO va se réduire préférentiellement en Ni au cours du frittage et combler une partie des lacunes d'oxygène de BaTiO₃.

Il existe peu d'articles sur le frittage par SPS de ces cermets. Yoon et al [118] utilisent une matrice en graphite et le frittage SPS est réalisé sous vide. Comme dans le cas où BaTiO₃ est fritté seul, il y a une réduction du BaTiO₃ au cours du frittage. Les cermets étudiés ne sont pas recuits et ils analysent leurs propriétés après frittage Cette étude met en avant l'augmentation de la conduction électrique dans

les composites BaTiO₃-Ni frittés par SPS. En effet La conductivité du cermet BaTiO₃-Ni augmente ainsi avec la teneur en Ni, et elle est nettement supérieure à celle d'un BaTiO₃ fritté conventionnellement.

I.5.4 Multicouches céramique-métal

La réalisation de multicouches céramiques-métal peut être très intéressante pour obtenir deux comportements différents au sein de l'assemblage. En effet le métal va permettre l'accroche et les connexions dans le module (bonding et brasage) Quant à la céramique, elle aura le rôle d'isolant électrique (alumine) ou le rôle de condensateur (BaTiO₃). La différence de propriétés (mécanique et thermiques) des céramiques et des métaux peut entraîner une rupture des pièces. Généralement, Le rapport épaisseur métal/épaisseur céramique est un facteur prépondérant pour ces contraintes à l'interface. Des multicouches métal/céramique avec de faibles épaisseurs métalliques [119,120] sont reportés. Il est très rare de voir des cofrittages métal/céramique de même épaisseur.

I.5.4.1 Multicouches Al₂O₃/Ni

Zuo *et al.*[119] ont fritté par HP un multicouches en partant de bandes obtenues par coulage en bande, en utilisant des ratios d'épaisseur de nickel et de BaTiO₃ variables. Le ratio le plus faible étant 2 fois plus d'épaisseur de céramique que de métal et le plus fort étant 30 fois plus. Ces auteurs montrent que la résistance mécanique de la pièce est alors proportionnelle au rapport de l'épaisseur céramique/métal. Plus l'épaisseur de céramique est importante et moins il y a de contraintes dans la pièce.

Par couplage du gel casting et de HP, Zhang *et al.* [121] ont élaboré un composé à structure stratifiée. Au préalable, la feuille de nickel a été oxydée en surface de façon à favoriser la diffusion entre les deux matériaux et donc augmenter la qualité de l'interface. La pression partielle en oxygène a un rôle majeur pour la mouillabilité et la réaction d'interface. La Figure I.5-7 montre l'évolution de l'interface lorsque la température de frittage augmente. A partir de 1150°C, une interface contenant à la

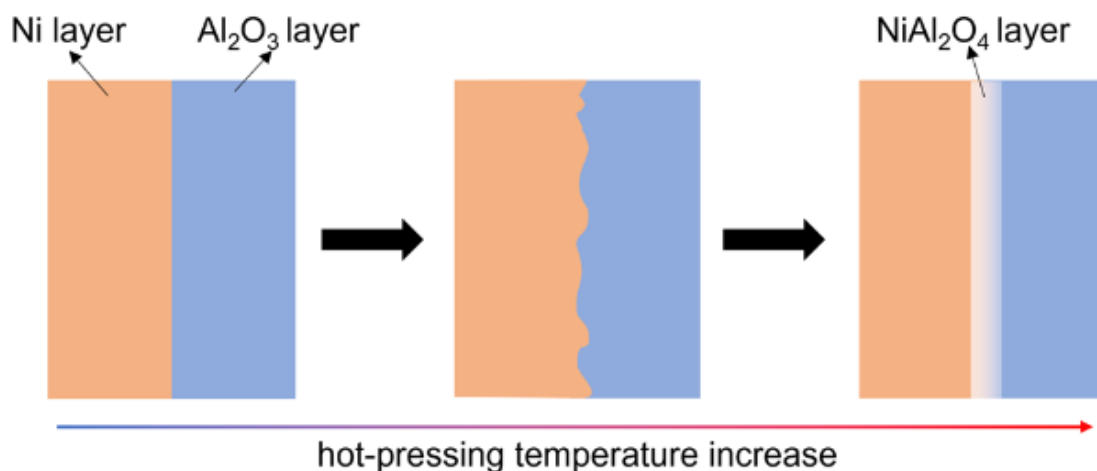


Figure I.5-7 évolution microstructurale de l'interface Nickel Alumine fritté sous air (HP) [121] avec l'augmentation de la température de frittage

fois du nickel et de l'alumine est observée. Ce n'est qu'à 1250°C que se forme la phase NiAl_2O_4 . L'apparition de cette phase semble augmenter les contraintes de l'assemblage alors que l'interface intermédiaire (1150°C) renforce le matériau.

L'assemblage nickel/l'alumine est généralement reporté dans la littérature, via une voie FGM (partie V.1.1.1.12).

I.5.4.2 Multicouches BaTiO_3/Ni

Les multicouches BaTiO_3/Ni reportées dans la littérature sont élaborés par coulage en bande [21,120,122,123] puis sont cofrittées. Les épaisseurs de nickel sont très faibles (quelques μm) et sont séparées de couches de BaTiO_3 bien plus épaisses ($\geq 50 \mu\text{m}$). Le principal problème de ces systèmes, est que la résistance mécanique du BaTiO_3 étant faible, il faut limiter au maximum l'épaisseur de Ni. Le rôle du nickel est d'accommoder les contraintes par déformation plastique pour éviter la fissuration de BaTiO_3 .

Hormis les FGM décrit dans la partie V.1.1.1.13 peu de systèmes avec des couches épaisses (100 μm) de métal ont été décrits.

I.5.5 Matériaux à gradient de fonction (FGM)

I.5.5.1 Généralités

Les matériaux à gradient de fonction (FGM) suscitent beaucoup d'intérêt en raison des nouvelles propriétés qu'ils permettent. Ils comportent un gradient de densité, un gradient microstructural ou bien encore un gradient de composition. La Figure I.5-8 [124] illustre les différents types de FGM. On distingue les FGM, continus (b) et les discontinus (a). La variation de propriétés des FGM discontinus se fera par palier successif alors qu'elle sera linéaire pour les FGM continus. On peut voir également les différentes variations de fonction de ces FGM : la variation de la fraction volumique (e, h), de l'orientation des grains (d, g) et de la composition (c, f) de manière continue ou discontinu.

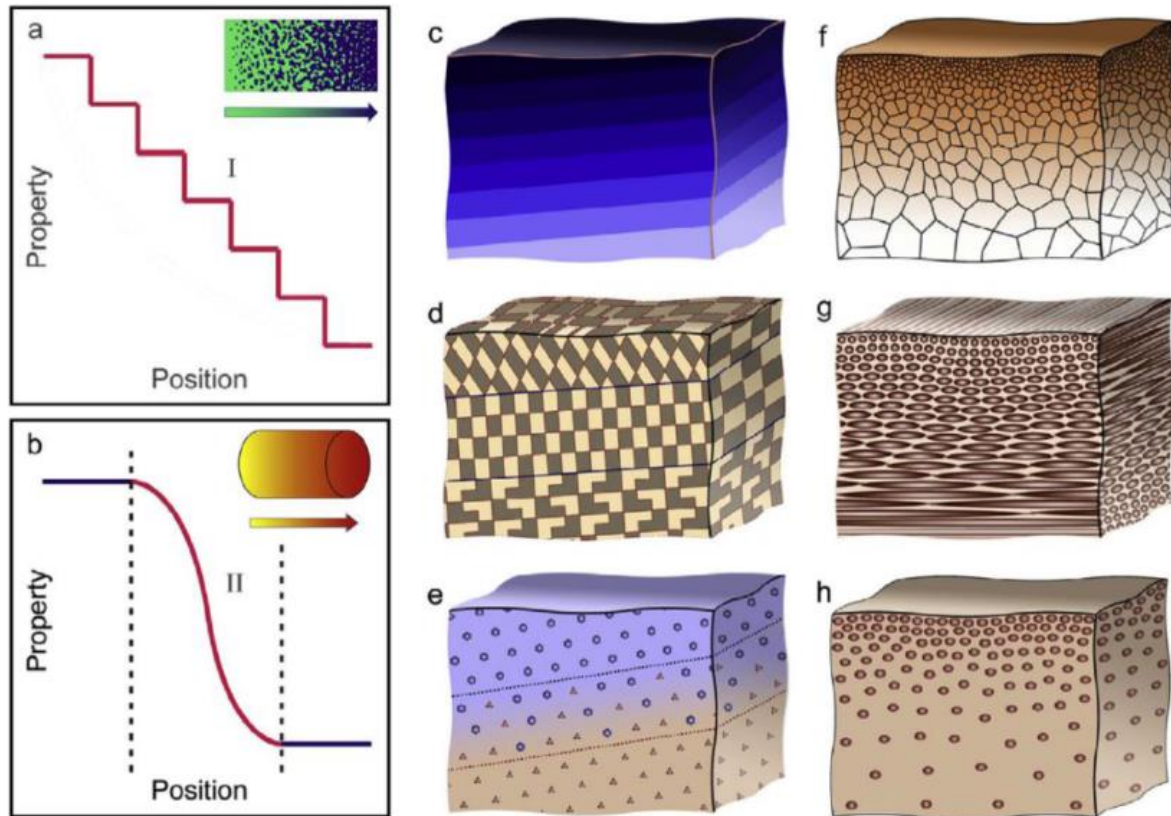


Figure 1.5-8 Diagrammes schématiques des FGM (a) discontinu et (b) continu. (c), (d) et (e) montrent des FGM discontinu constitués d'une interface avec des changements graduels dans la composition chimique, l'orientation des grains et la fraction volumique. (f), (g) et (h) montrent des FGM continu avec un changement de la taille des grains, l'orientation des fibres et la fraction volumique des particules [125]

Dans cette étude, nous avons choisi les FGM à gradient de composition car on veut créer un assemblage multimatériaux. Le gradient de composition peut être introduit dans une grande variété de systèmes tels que céramique/céramique [125,126], [127], métal/métal [124], [128] ou céramique/métal [129], [130].

Les domaines d'application des FGM sont vastes : biomédicales [125,131], mécaniques [132,133] ou thermiques [134,135]. Dans ce travail, les FGM à gradient de composition sont ciblés pour obtenir un composant céramique-métal. La qualité de l'adhérence entre les différentes couches est le point clé de la réussite de l'intégrité de l'assemblage final.

Un gradient de composition continu peut être obtenu par dépôt électro phorétique [136] ou force centrifuge [137]. Les FGM les plus présents dans la littérature, sont les FGM discontinus, plus simple à réaliser. Pour obtenir le gradient de composition d'un FGM discontinu, l'obtention de cermets est nécessaire [93,130,138,139]. En effet si on prépare des cermets avec des compositions variables entre un matériau A et B, on peut ensuite créer un gradient couche par couche. L'ensemble est ensuite fritté

I.5.5.2 Frittage des FGM

Dans cette partie, le frittage de FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ et BaTiO_3/Ni sera détaillé. Le frittage SPS de tels systèmes est peu décrit dans la littérature. Différentes méthodes de frittage sont montrées pour comparer les géométries et les propriétés des systèmes proches de notre application.

V.1.1.1.12 FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

De nombreuses publications décrivent la synthèse de FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$. On trouve quelques publications sur des FGM continu préparés à l'aide la force centrifuge [136,139]. La majorité de la littérature montre des FGM discontinu frittés par micro-ondes (MWS) [140], frittage conventionnel [141–143] ou encore frittage SPS.

Un gradient peut être introduit à l'aide d'un seul cermet entre les couches d'un multicouches métal/céramique. Zuo *et al.* ont réalisé une structure multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ [119] en introduisant cette fois une couche mixte de cermet alumine nickel entre les couches de matériaux purs [144]. Ce rajout du cermet Al/Ni permet ainsi une augmentation de la ténacité du système par rapport à l'alumine.

La majorité de la littérature fait référence à des FGM asymétriques discontinus. Latiff *et al.* [141] on fritté un FGM avec 4 couches de cermets intermédiaire par frittage conventionnel sous argon à 1200°C . La Figure I.5-9 montre la disposition et la composition des différentes couches ainsi qu'une

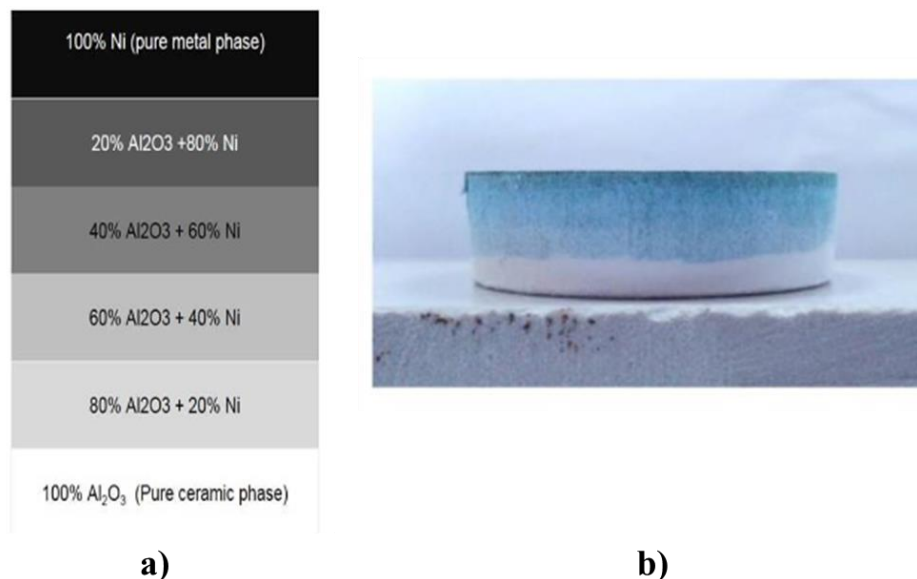


Figure I.5-9 FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ de 6 couches a) structure du FGM b) image du FGM [141]

image du dispositif. Aucune fissure n'est visible et on peut remarquer une différence de diamètre entre le haut et le bas de l'échantillon, car aucun moule ne contraint les dimensions de l'échantillon au cours du frittage. Les auteurs le justifient par des coefficients de dilatation thermique différents.

On trouve peu de FGM symétrique mais en 2000, Kikuchi *et al.* [145] ont obtenu un FGM symétrique $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ composé de 13 couches différentes, par frittage SPS à 30MPa et 1250°C .

V.1.1.1.13 FGM BaTiO₃/Ni

Seul 1 FGM BaTiO₃/Ni a été reporté dans la littérature. Saidani *et al.* [146] ont décrit un FGM BaTiO₃/Ni à 5 couches, obtenu par frittage SPS à 900°C qui présentent une bonne adhérence entre les. Par contre, aucune propriété diélectrique n'est reportée à notre connaissance, c'est la seule référence bibliographique répertoriée pour un tel système au sein de la littérature.

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les tenants et aboutissants de l'intégration d'un condensateur de découplage au sein de module de puissance ont été décrits. L'intégration du condensateur peut être envisagée par la fabrication d'un dispositif qui aura un rôle de condensateur-substrat. Ce dispositif doit présenter des propriétés à la fois de substrat et de condensateur. Par ailleurs des métallisations épaisses devront être déposées à sa surface pour envisager son incorporation. Le cofrittage de plusieurs matériaux par SPS semble être le moyen d'obtenir un dispositif métal-céramique avec des propriétés adaptées. L'étude des matériaux a orienté notre recherche vers BaTiO₃ comme matériau de condensateur, l'Al₂O₃ pour le matériau de substrat et le nickel pour la métallisation épaisse. Le cofrittage de matériaux céramique/métal nécessite de lever un certain nombre de verrous. La littérature a révélé que la préparation de cermet et de matériaux à gradient de fonction pouvait permettre d'améliorer la capacité à produire des pièces intactes.

Dans le chapitre suivant nous allons décrire les procédés et appareillages nécessaire à la fabrication de notre condensateur-substrat.

Chapitre II. Méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisations

II.1 Introduction

Dans cette partie, les différents procédés de synthèse et mise en forme des poudres, jusqu'à l'obtention de céramiques multifonctionnelles, sont décrits. Les protocoles de préparation d'échantillons pour les observations en microscopie ainsi que les différentes caractérisations réalisées sont aussi détaillées. Enfin, les protocoles d'assemblages des dispositifs, ainsi que les essais mécaniques sont décrits. Tous ces procédés permettent de réaliser la conception des prototypes avec leurs caractérisations associées et de réaliser des optimisations successives comme le montre la Figure II.1-1.

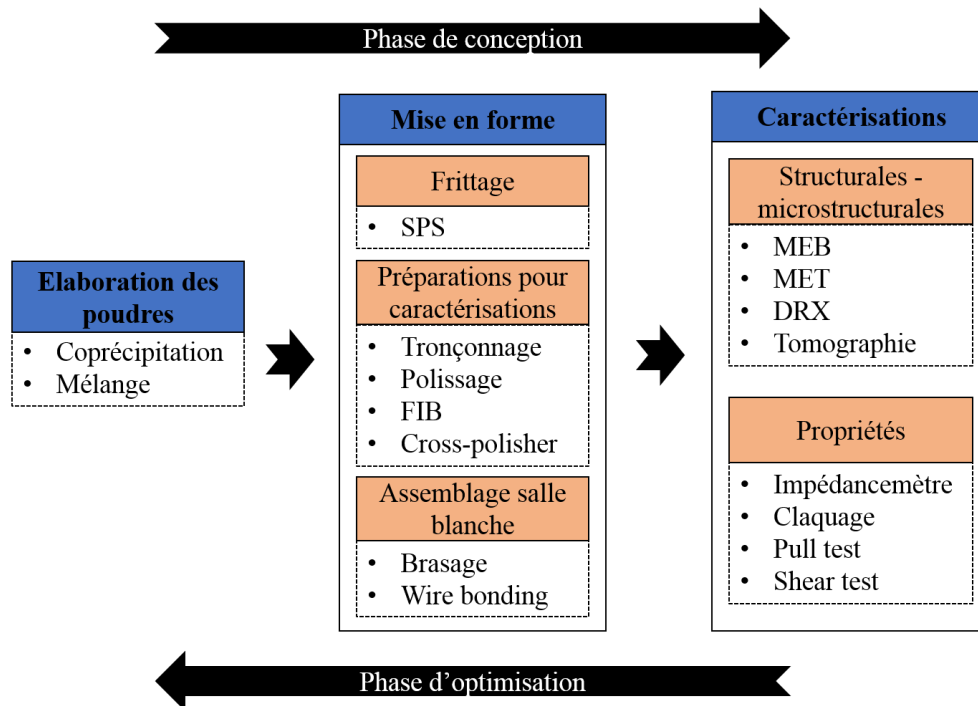


Figure II.1-1 Processus de conception et d'optimisation lors de ces travaux de thèse

II.2 Méthodes d'élaboration des poudres

II.2.1 Synthèse des poudres par coprécipitation

Des poudres de BaTiO_3 sont préparées par coprécipitation de cations métalliques en milieu éthanoïque en présence d'un agent complexant, l'acide oxalique. Une solution de TiOCl_2 à 15 % en masse de Ti et le $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, pureté de 99 %) ont été utilisés comme précurseurs. En premier lieu, les chlorures métalliques sont dissous dans l'eau puis précipités dans une solution d'acide oxalique (Prolabo, pureté 99%). La solution est agitée durant 5 heures et 30 minutes à température ambiante. Il s'agit d'une étape dite de murissement. L'oxalate mixte ($\text{BaTi}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) est séparé par centrifugation à 4200 tours/min. Après 12h à 80°C , l'oxalate est broyé, tamisé puis calciné sous air à 850°C pendant 5h30 pour obtenir la phase BaTiO_3 .

II.2.2 Mélanges de poudres

Dans le but d'obtenir des composites céramique-métal (cermet), les poudres doivent être préalablement mélangées de façon homogène. Les poudres sont introduites dans un pilulier contenant des billes en zircone avant d'être mélangées à l'aide d'un mélangeur Turbula. Le mouvement tridimensionnel va permettre de mélanger entre elles les différentes poudres, et limiter la taille des agglomérats de poudre. Le mélange de poudre est enfin récupéré et les billes sont brossées à l'aide d'un pinceau.

II.3 Mise en forme des poudres par Spark Plasma Sintering (SPS)

II.3.1 Préparation des moules de frittage

Dans ces travaux, les matériaux massifs sont mis en forme par SPS. Les moules cylindriques utilisés sont en graphite avec des diamètres variables (8 mm à 20 mm). Une feuille de graphite appelée « Papyex », d'épaisseur 0,2 mm est placée sur la paroi intérieure du moule et des pistons comme illustré à la Figure II.3-1. Le graphite aide à la conduction thermique et facilite le démoulage après frittage. Le moule en graphite permet de mettre en forme des matériaux seuls comme BaTiO_3 ou le nickel, mais également des composites et des multimatériaux. Dans le cadre des travaux détaillés dans ce manuscrit des assemblages multicouches ont été réalisées à partir de poudres qui sont compactées les unes après les autres, ou bien en utilisant des inserts à base de feuilles, comme dans le cas du nickel.

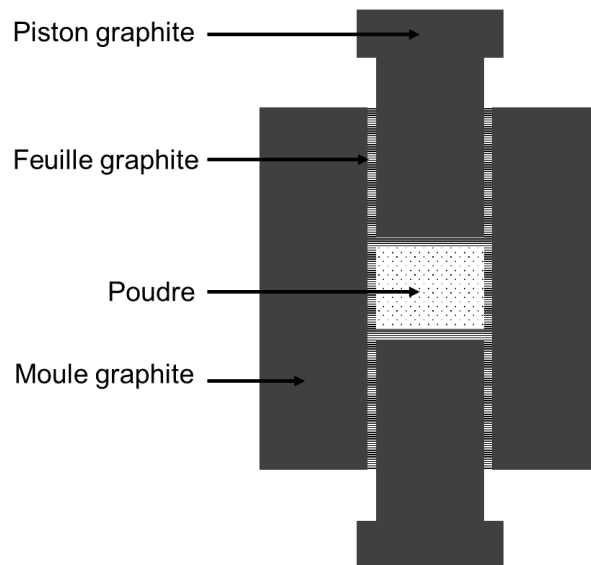


Figure II.3-1 Schéma d'un moule SPS avant frittage

II.3.2 Frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

Le frittage SPS est réalisé à la plateforme nationale de frittage flash (PNF2) avec une machine Dr. Sinter 632Lx de Fuji Electronic Industrial CO au Japon (Figure II.3-2). Le moule est introduit dans la chambre qui est sous vide secondaire (<20Pa). Un pyromètre est utilisé pour réaliser les mesures en température. Le pyromètre sera utilisé dès que la température atteint 575 °C. Le pyromètre vise un orifice présent au centre du moule qui aura la température la plus représentative de la température réelle de

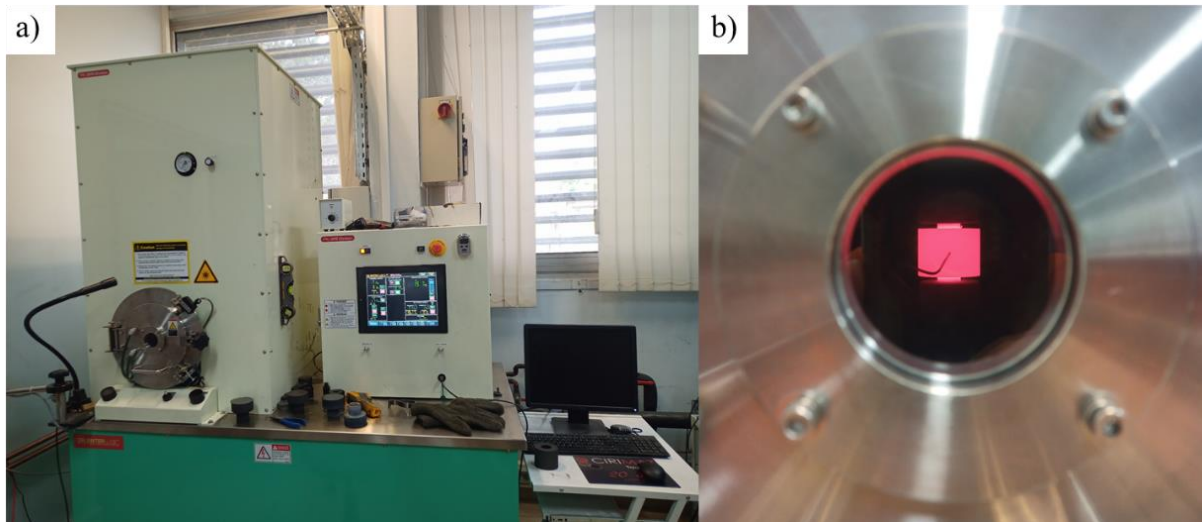


Figure II.3-2 Equipement SPS a) avec l'enceinte de frittage de frittage à gauche, le moniteur au centre et l'ordinateur de suivi à droite. b) échantillon en cours de frittage dans l'enceinte sous vide.

l'échantillon. Au niveau du pilotage de la machine, une interface homme-machine permet de paramétrer un programme informatique afin de mesurer en temps réel les différents paramètres de frittage :

- Température (°C)
- Force appliquée (kN)
- Tension (V)
- Intensité (A)
- Retrait (mm)
- Vitesse de retrait (dz/dt)
- Pression dans la chambre (Pa)

Les valeurs des paramètres de frittages sont détaillées dans les chapitres suivants car ils sont à optimiser en fonction du matériau et des propriétés recherchées.

II.3.3 Traitement thermique de recuit des matériaux massifs

Dans le cas des céramiques à base de BaTiO₃ ou les multimatériaux en contenant, il existe une sous stœchiométrie en oxygène après frittage SPS. Des lacunes en oxygène sont présentes dans le matériau. Les travaux précédents de C. Voisin [71] ont mis en évidence la nécessité de réoxyder les échantillons pour optimiser les propriétés diélectriques en particulier afin de diminuer les pertes

diélectriques. Les recuits sont réalisés sous air dans un Four Nabertherm P330 à une température de 850°C. Les différentes durées qui ont été utilisées seront détaillées dans les chapitres suivants.

II.4 Préparation des échantillons pour les observations en microscopie électronique

II.4.1 Polissage

Après frittage, les céramiques sont polies afin d'enlever toute pollution due au carbone (Papyex) mais également afin de garantir le parallélisme entre les faces en vue de mesures électriques. Le polissage se fait sur une polisseuse automatique P50 Mecatech (Figure II.4-1 a). Un Accustop 30 de chez Struers est utilisé (Figure II.4-1 b) pour obtenir un parallélisme optimal et réduire l'épaisseur de façon contrôlée. Des disques SiC de granulométries décroissantes (80 → 1200) sont utilisés pour polir les échantillons. Dans le cas de l'alumine, un disque diamant (MD - piano 500 Struers) est utilisé pour



Figure II.4-1 a) Échantillons fixés avec de la cire sur des plots en inox et en laiton b) Accustop avec son anneau en alumine

polir l'échantillon (incompatible avec l'Accustop). Pour réaliser des observations microscopiques, les échantillons poli-miroir sont obtenus grâce à l'utilisation de disques feutrés contenant une suspension diamantée. Pour les multimatériaux métal-céramiques, les paramètres de polissage sont adaptés au matériau le plus dur au détriment de la qualité du polissage du matériau mou.

II.4.2 Tronçonnage

Pour observer les échantillons à cœur, il faut procéder au tronçonnage à l'aide d'une micro-tronçonneuse Mecatome T210. Cette dernière est utilisée avec un disque diamant LM+ de chez Presi. Cet appareillage permet de faire des découpes d'épaisseur et de profondeurs contrôlées (~1mm). Pour limiter les fissures, une vitesse de rotation de 3200 tr/min est utilisée avec une avancée de 0.01 mm/s. Ce paramétrage est adapté à la tenue mécanique des céramiques.

II.4.3 Découpe ionique

II.4.3.1 Cross section polisher

Pour avoir une surface parfaitement plane sur les multimatériaux et les cermets, on utilise un Cross section polisher (cross-polisher) JEOL modèle IB-19510CP disponible au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing. Cette méthode consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau ionique d'argon, ce qui permet d'obtenir une cuvette parfaitement polie sur la tranche d'un échantillon. La cuvette peut faire 1 mm de largeur et 500 μ m de profondeur. Ces dimensions sont dépendantes du temps de découpe et de la nature des matériaux. En effet, certains des matériaux que nous allons manipuler sont très durs à découper (alumine) et il faudra beaucoup de temps pour homogénéiser les surfaces de la découpe. Comme le montre la Figure II.4-2, cette découpe permet d'observer la microstructure de l'échantillon (joint de grains, porosité), comme avec un polissage miroir.

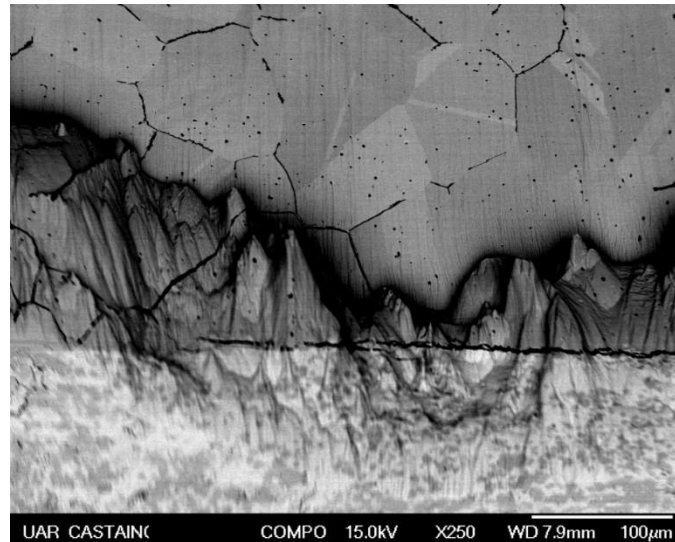


Figure II.4-2 Image MEB_FEG du bas de la cuvette de découpe avec la zone polie par cross section polisher en haut

II.4.3.2 Découpe FIB (Focus Ion Beam)

Le FIB, quant à lui, permet de faire des coupes avec un faisceau focalisé d'ions gallium. La zone est ainsi découpée de manière précise. Une section transverse localisée (30 μ m de largeur) et une

lame mince pour le MET peut être obtenue (Figure II.4-3 (b)). Ces découpes sont réalisées dans l'enceinte d'un MEB-FEG et il est possible de suivre l'avancé de la découpe en temps réel.

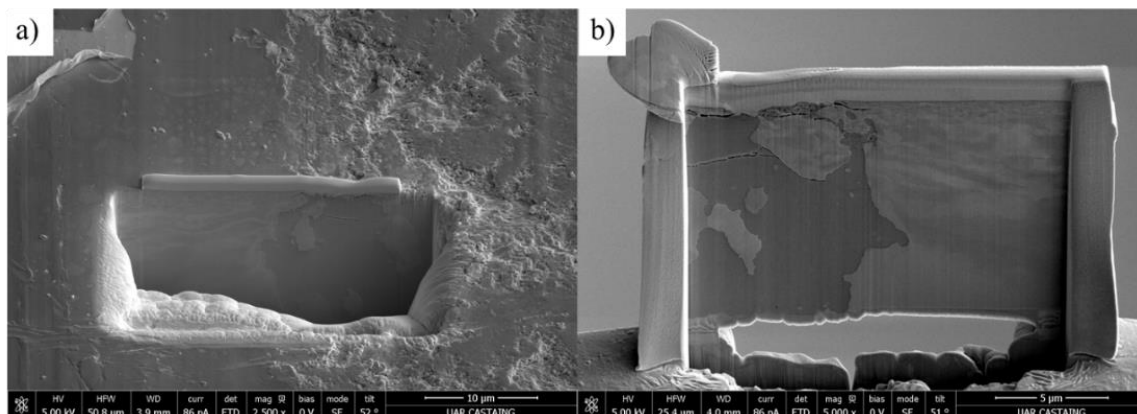


Figure II.4-3 images MEB FEG d'une a) sections transverses découpées au FIB et d'une b) lame découpée au FIB

II.5 Caractérisations structurales et microstructurales

II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse structurale des céramiques et des poudres est réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X, RX D8 Endeavor (Bruker) avec un passeur automatique. Les diagrammes de diffraction sont réalisés avec une plage angulaire 2θ allant de 10° à 100° , avec un pas de $0,013^\circ$ et un temps de comptage de 22 secondes par pas. Pour augmenter la résolution des diagrammes de diffraction, des mesures ont aussi été réalisées entre 20° et 60° avec des pas de $0,06^\circ$ et un temps de comptage similaire. Le logiciel EVA est ensuite utilisé pour la reconnaissance structurale et l'identification des phases.

II.5.2 Microscope Electronique à Balayage à Effet de Champ (MEB-FEG)

Pour réaliser des caractérisations microstructurales des échantillons, un Microscope Electronique à Balayage à Effet de Champ est utilisé. Le bombardement électronique est réalisé à des tensions d'accélération comprises entre 0,5kV et 30kV. Les faibles tensions permettent de révéler la microstructure et les fortes tensions permettent d'obtenir des informations sur la nature chimique des éléments présents. Cet appareillage de caractérisation est utilisé pour les poudres initiales. L'analyse des tailles de grains est effectuée grâce au logiciel Image J [147]. Le MEB-FEG est également utilisé pour analyser la microstructure des matériaux massifs après mise en forme, généralement par SPS. Trois MEB différents ont été utilisés :

- MEB FEG JEOL JSM 6700F (analyse de poudre)
- MEB FEG JEOL JSM 7800F prime (observation des échantillons après cross polisher)
- MEB/FIB FEI HELIOS 600i (découpe FIB)

II.5.3 Microscope électronique en transmission (MET)

Un microscope électronique en transmission de type JEOL JEM 2100F a été utilisé pour l'obtention de clichés haute résolution. Cet appareillage permet d'observer des particules nanométriques et de faire des analyses microstructurales par diffraction du rayonnement incident. A cette fin, les échantillons, sous forme de lames, sont préparés par découpe FIB, comme décrit à la partie II.5.2. Les analyses chimiques (EDS) sont facilitées par la disparition de la poire d'interaction avec la faible épaisseur des échantillons observés (quelques nm). Ces analyses permettent de mieux comprendre les mécanismes de diffusion aux interfaces.

II.5.4 Détermination de la densité après frittage

La densité des matériaux frittés a été déterminée par pesée hydrostatique basée sur le principe de la poussée d'Archimède. Une balance électronique MSE224S-000-DU (Sartorius) a été utilisée pour réaliser ces mesures. On pèse l'échantillon dans l'air (m_{air}) puis on pèse le volume d'eau déplacée par l'échantillon (m_{eau}) grâce à une nacelle immergée dans un béccher d'eau. La densité apparente (g.cm^{-3}) peut être calculée grâce à la formule qui suit : $d = m_{\text{air}} / (m_{\text{air}} - m_{\text{eau}})$.

II.5.5 Tomographie des rayons X

Un Tomographe Easytom de RX Solutions présent sur la plateforme Primes Innovation a été utilisé pour réaliser des radiographies et des représentations 3D d'échantillons sans préparation préalable. Cet appareil permet des reconstructions 3D des échantillons avec une résolution maximale de l'ordre du micron. Il permet de mettre en avant les éventuels défauts des échantillons et ce de manière non-destructive, puisque les échantillons sont introduits sans préparation préalable. La Figure II.5-1

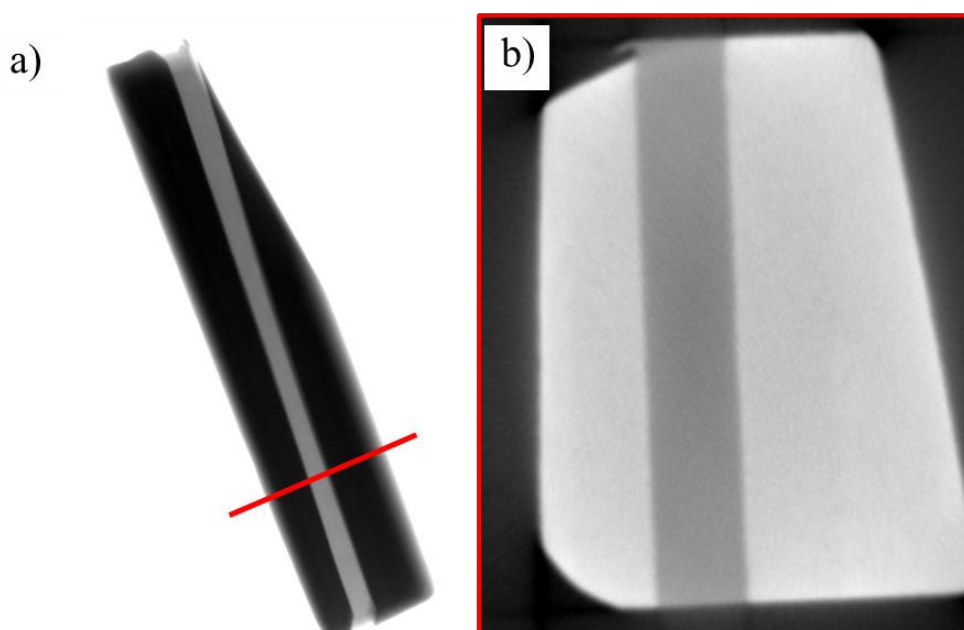


Figure II.5-1 a) radiographie d'un échantillon introduit dans le tomographe b) section de l'échantillon après reconstruction du volume. Les modifications de contraste sont liées à des changements de matériaux.

montre la radiographie d'un échantillon introduit dans le tomographe et une vue en coupe de l'échantillon après reconstruction volumique.

Les contrastes de couleurs sur ces deux types de clichés sont influencés par la densité des matériaux et leur nature. La tomographie est particulièrement adaptée pour observer des échantillons peu denses car le vide va apparaître avec un fort contraste par rapport à la matière. La difficulté de ces analyses réside dans le fait qu'il faut suffisamment de signal pour traverser entièrement les échantillons particulièrement quand ils sont très denses, ce qui est le cas des céramiques frittées par SPS. Dans nos travaux, la disposition des échantillons a été optimisée pour réaliser des scans très longs, avec donc une résolution maximale. Les échantillons ont été empilés dans un cylindre et séparés par du polystyrène (invisible au rayon X) pour pouvoir rapprocher au maximum les échantillons de la zone d'émission. L'observation de pastilles de diamètre 20mm et d'épaisseur 2mm a été rendue possible avec cette méthode.

II.6 Caractérisations diélectriques

II.6.1 Tension de claquage

Des essais de « claquage » sont réalisés sur certains échantillons pour déterminer la tenue au champ électrique associée. Les mesures ont été réalisées au laboratoire SIAME à Pau. Pour cela, les échantillons sont placés entre deux électrodes de diamètre 10 mm et plongés dans un liquide à fort champ de rupture. Des tensions croissantes sont appliquées sur l'échantillon jusqu'à son claquage. Le claquage est atteint lorsque le courant qui traverse l'échantillon dépasse une valeur critique. Des mesures statistiques sur un même type d'échantillon permettent de déterminer sa tension de claquage en kV/mm. Le dispositif est montré sur la Figure II.6-1. Ces mesures sont destructives. Il est donc nécessaire de disposer d'un nombre suffisant d'échantillons identiques pour avoir une mesure statistique satisfaisante.



Figure II.6-1 Montage du banc de claquage diélectrique

II.6.2 Mesures de la permittivité diélectrique

II.6.2.1 Métallisation

Le dépôt des électrodes est réalisé à l'aide d'un métalliseur à pulvérisation cathodique sous vide secondaire. L'appareil est un Cressington 208 auto et permet de faire des métallisations d'or. L'épaisseur des dépôts est d'environ 100nm. Préalablement au dépôt, les bords de l'échantillon sont protégés par un autocollant pour empêcher tout court-circuit.

II.6.2.2 Analyseur d'impédance

Les mesures de capacité et de pertes diélectriques sont réalisées par spectrométrie d'impédance avec un appareil de type Agilent 4294A (Figure II.6-2) entre 40 Hz et 1 MHz avec une tension alternative de 1 V. La permittivité des matériaux est calculée en fréquence grâce à la capacité et aux dimensions des échantillons.

$$\epsilon_r = \frac{C \times e}{\epsilon_0 \times S}$$

Avec ϵ_r la permittivité relative, C la capacité (F), e l'épaisseur (m), S la surface (m²) et ϵ_0 la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m). Les valeurs sont comparées à la littérature avec une fréquence de 1KHz.

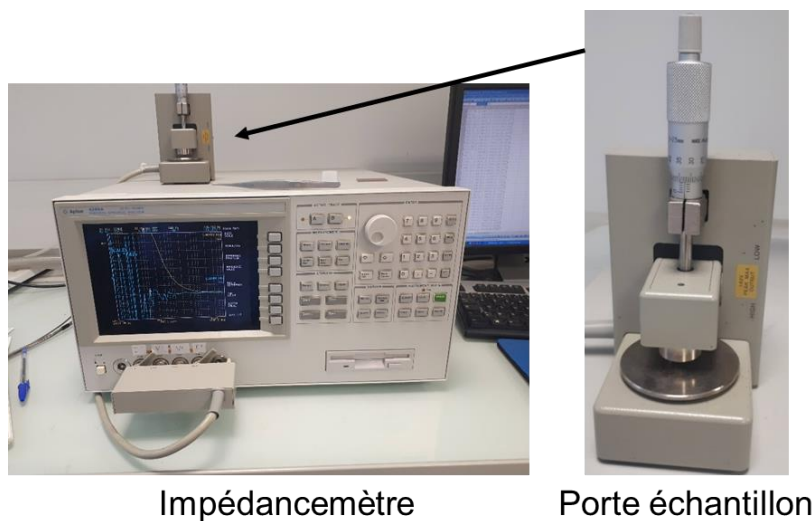


Figure II.6-2 Impédancemètre Agilent 4294A avec son porte échantillon

II.6.3 Résumé des caractérisations

Les différentes méthodes de caractérisations utilisées sont regroupées dans la Figure II.6-3.

| Caractérisations | |
|------------------|---|
| MEB-FEG | Analyse des tailles de grains, microstructure |
| DRX | Identification des phases |
| MEB - EDX | Morphologie, microstructure, composition |
| MET - EDX | Analyse des mécanismes de diffusion, structure, composition |
| Tomographie | Fissuration, morphologie |
| Impédancemètre | Capacité, permittivité, pertes |
| Claquage | Tension maximale d'utilisation |

Figure II.6-3 Principales utilisations de chaque méthode de caractérisations

II.7 Assemblage salle blanche

II.7.1 Brasage

En électronique de puissance, constituer un assemblage est l'étape qui permet de connecter différents éléments au sein d'un packaging. Le tout devant assurer une fonction de conversion de l'énergie électrique. Les différents éléments constituant l'assemblage assurent différentes fonctions, parmi lesquelles : liaison électrique, liaison thermique, isolant électrique et liaison mécanique. Pour les éléments du packaging qui concernent les travaux exposés dans ce mémoire, détaillés au chapitre I.2.1 l'étape de brasage est nécessaire. Ce procédé permet de relier deux composants pour lesquels des liaisons mécaniques, électriques et thermiques sont à assurer. Il faut deux surfaces métalliques en vis-à-vis. On vient ensuite déposer une pâte à braser entre les surfaces et on chauffe l'ensemble. Grâce à sa faible température de fusion, la pâte à braser va atteindre progressivement sa température liquidus. Cette montée progressive en température permet de mouiller les surfaces. En refroidissant, l'alliage se solidifie pour assurer ainsi le scellement de l'ensemble. La pâte à braser est composée de particules métalliques qui sont maintenues entre elles par le flux (solvant) qui a aussi un rôle de réducteur sur les matériaux métalliques. Le brasage permet la circulation du courant électrique dans l'ensemble de l'échantillon.

Chapitre II : Méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisations

Une pâte à braser SAC305 ($\text{Sn}_{96.5}\text{Ag}_{3.0}\text{Cu}_{0.5}$) de Chip Quik Inc a été utilisée pour fixer les composants, sa température de fusion est voisine de 220°C . La Figure II.7-1 montre le four de brasage Falcon 5 (Sikama). Il possède une zone de préchauffe à 158°C , puis la zone où la fusion se produit à 226°C , et une troisième zone à température ambiante pour le refroidissement. Les objets sont entraînés par des réglettes métalliques mobiles à vitesse horizontale réglable, autorisant ainsi le déplacement de l'assemblage sur toutes les zones du tapis. L'assemblage subit toutes les températures nécessaires à un brasage correct. Parallèlement, une aspiration est mise en place pour évacuer les gaz qui se dégagent au cours du brasage. Les pièces assemblées sont ensuite lavées pour supprimer les résidus de flux dans un bain à ultrasons.



Figure II.7-1 Four de brasage Falco 5

II.7.2 Fil de bonding

Pour faire circuler ou acheminer le courant électrique d'un composant à un autre, on réalise souvent des liaisons par fils de bonding (wire bonding). Les fils de bonding sont fixés par vibration par frottement de la tête de fil sur une surface métallique. Une machine HB30 de chez TPT a été utilisée pour réaliser ces fils de bonding. Les épaisseurs des fils sont comprises entre $100\ \mu\text{m}$ et $300\ \mu\text{m}$. On peut voir un échantillon avec de multiples fils de bonding sur la Figure II.7-2.

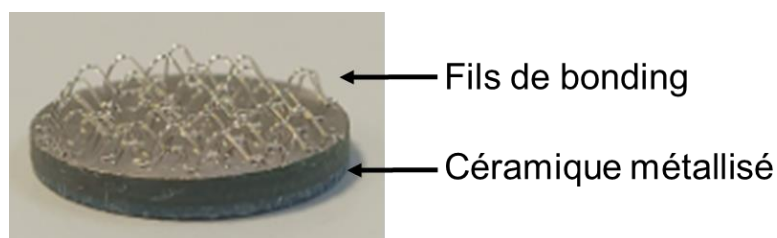


Figure II.7-2 Fils de bonding sur une céramique métallisée

II.8 Essais mécaniques en traction et en cisaillement

Pour vérifier la bonne tenue des différentes liaisons des assemblages (brasures, fils de bonding), des essais mécaniques ont été réalisés sur les assemblages.

Chapitre II : Méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisations

Les essais de traction (pull test) vont venir tirer sur les fils de bonding au niveau du haut de la boucle. Le procédé est schématisé sur la Figure II.8-1 avec les différents résultats possibles. Si le fil casse au niveau de la boucle (1), cela veut dire que la liaison du fil avec la métallisation est bonne. Cette situation est souhaitable et l'on va mesurer la force appliquée pour rompre le fil. Cet essai est réalisé de manière statistique. Si une partie de la métallisation s'arrache avec le fil (2), cela veut dire que la couche de métallisation supérieure n'est pas assez robuste.

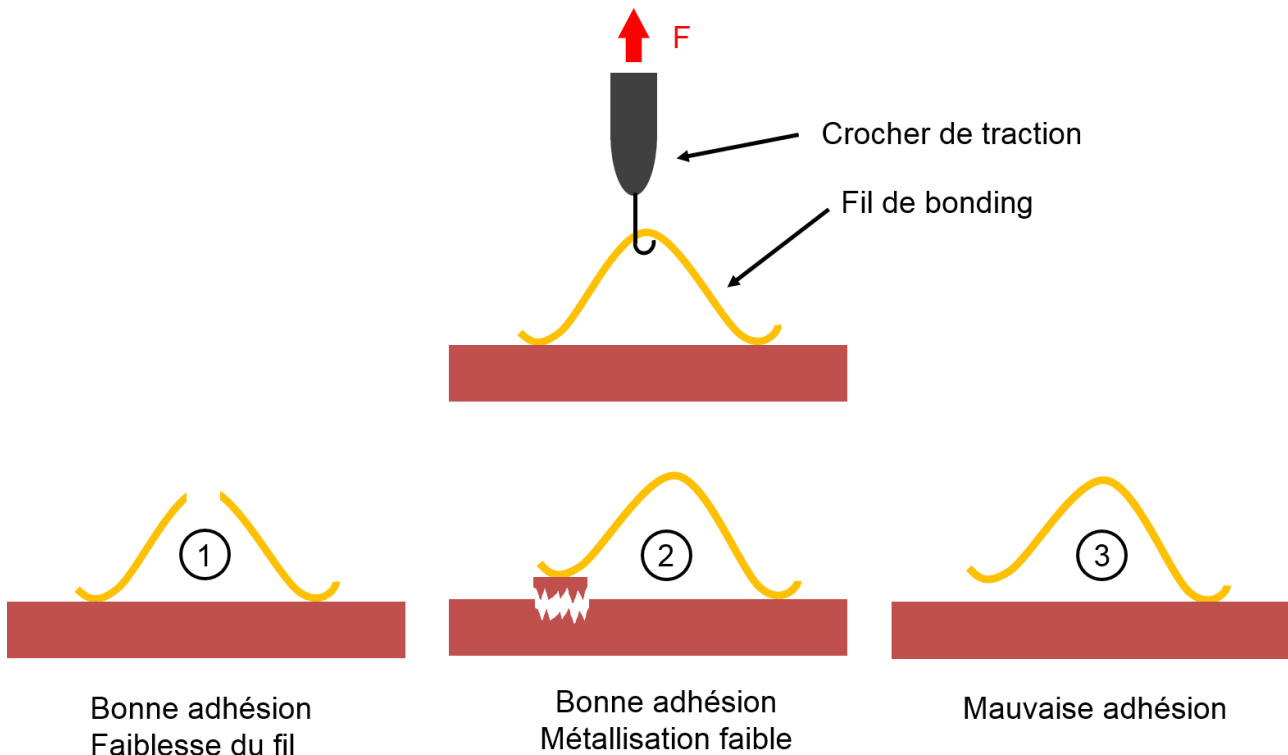


Figure II.8-1 Schéma d'un essai de traction sur un fil de bonding avec les résultats possibles

Le pire des scénarios, c'est que le fil se décroche de la métallisation, ce qui veut dire que la liaison n'est pas assez résistante. En revanche cela permet de quantifier l'énergie de liaison. On peut par exemple augmenter l'épaisseur des fils de bonding pour venir mettre en défaut la liaison avec la métallisation et déterminer cette valeur.

Chapitre II : Méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisations

Les essais en cisaillement (shear test) quant à eux vont permettre de solliciter mécaniquement un composant brasé. On mesure la force maximale appliquée avant arrachement du composant. La Figure II.8-2 montre une schématisation du dispositif et les différents résultats obtenus. Si la puce s'arrache avec la brasure (1) c'est que cette brasure n'a pas suffisamment adhéré avec la métallisation et que les composants risquent de se décrocher. Si une partie de la métallisation s'arrache avec la puce (2), cela veut dire que la brasure est adaptée puisqu'elle n'est pas mise en défaut. Si la puce se décroche de la brasure (3) cela veut dire que la brasure n'est pas adaptée. Il faut, comme pour les essais de traction, réaliser des mesures statistiques pour déterminer la contrainte maximale d'adhésion.

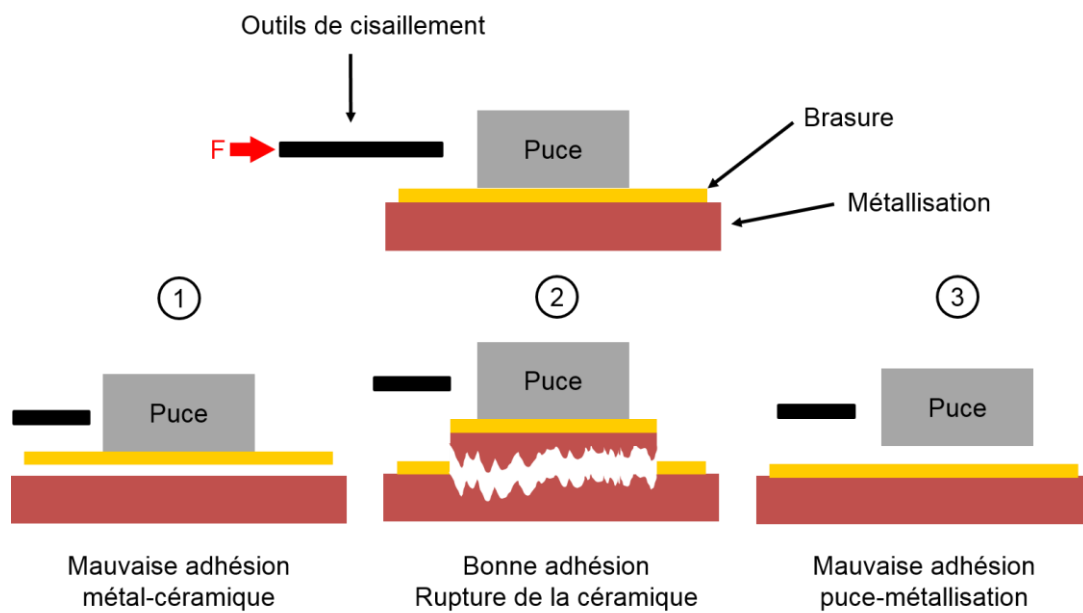


Figure II.8-2 Schéma d'un essai de cisaillement sur une puce brasée avec les résultats possibles

Pour ces deux types d'essais une machine Royce 650 de Royce Instrument a été utilisée sur le site de Safran Tech à Paris.

Chapitre III. Etude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO₃ et Al₂O₃)

III.1 Introduction

Pour envisager la fabrication d'une architecture innovante du condensateur substrat, il faut choisir les matériaux adaptés puis maîtriser leurs mises en forme. Dans cette partie, nous décrivons les méthodes et les procédés de d'élaboration et les caractérisations structurales, microstructurales et diélectriques des matériaux céramiques utilisés. La première partie se concentrera sur le titanate de baryum synthétisé et sa mise en forme par frittage SPS. Les paramètres de frittage seront optimisés pour obtenir des pièces aux propriétés diélectriques contrôlées. Enfin, les propriétés de céramiques issues de BaTiO_3 synthétisé seront comparées à celles d'une céramique issue d'une poudre de BaTiO_3 commerciale. Enfin, la mise en forme par frittage SPS et les propriétés de l'alumine seront mises en avant.

III.2 Elaboration du matériau BaTiO_3

La méthode de synthèse utilisée pour préparer la poudre va influencer les propriétés de celles-ci, qui elles même auront une influence sur les propriétés finales des céramiques denses. Comme décrit dans le deuxième chapitre, la poudre de BaTiO_3 est préparée par coprécipitation de TiOCl_2 , BaCl_2 dans une solution d'acide oxalique. Le rapport Ba/Ti est choisi égal à 0,95 afin de permettre la formation d'une phase supplémentaire : BaTi_2O_5 [23]. Cette phase évolue vers la forme $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ au cours du frittage, et permettre une amélioration des propriétés diélectriques [23,68]. La composition chimique choisie et l'utilisation du SPS ont permis l'obtention de céramique dense de BaTiO_3 ayant une valeur de permittivité mesurée à 1 kHz de l'ordre de 10^6 . Ainsi, nous faisons le choix de développer un matériau à permittivité colossale. Nous faisons ainsi le pari que l'optimisation des paramètres de mise en forme et des propriétés permettra l'obtention d'un condensateur miniaturisé, compatible avec les procédés d'assemblage des modules de puissance.

Après la synthèse, la poudre est caractérisée par diffraction des rayons X (DRX). La Figure III.2-1 montre le diffractogramme de BaTiO_3 obtenu. Une phase BaTiO_3 cubique majoritaire (ICSD 067518) est observée, en présence d'une phase secondaire entre 25° et 30° , correspondant à BaTi_2O_5 monoclinique (ICSD 002356). Un zoom est fait sur les pics les plus intenses de cette phase ($25,732^\circ$ - $28,285^\circ$ - $29,598^\circ$). La teneur de cette phase est d'environ 7,5% massique et a été prise en compte dans le calcul de la densité de BaTiO_3 synthétisé. Elle est estimée à $5,95 \text{ g.cm}^{-3}$.

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

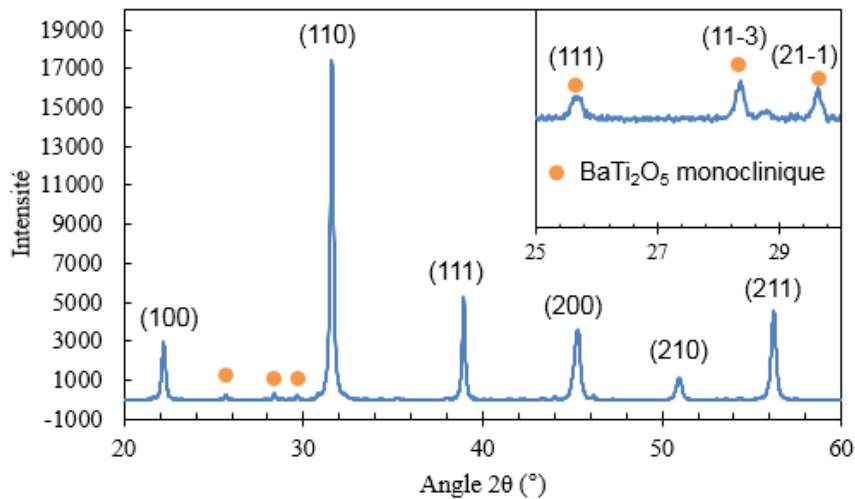


Figure III.2-1 Diffractogramme des rayons X (DRX) de la poudre de BaTiO_3 synthétisée avec un rapport $\text{Ba}/\text{Ti}=0.95$

La Figure III.2-2 montre des clichés MEB pour différents grossissements de la poudre de BaTiO_3 synthétisée. La poudre est constituée de grains de taille nanométrique au sein d'agglomérats. Les grains sont de forme arrondie et de taille inférieure à 300nm (a). On observe des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns (Figure III.2-2(c)). La poudre est homogène en morphologie lorsque l'on analyse différentes zones. Certaines particules présentent une morphologie très particulière

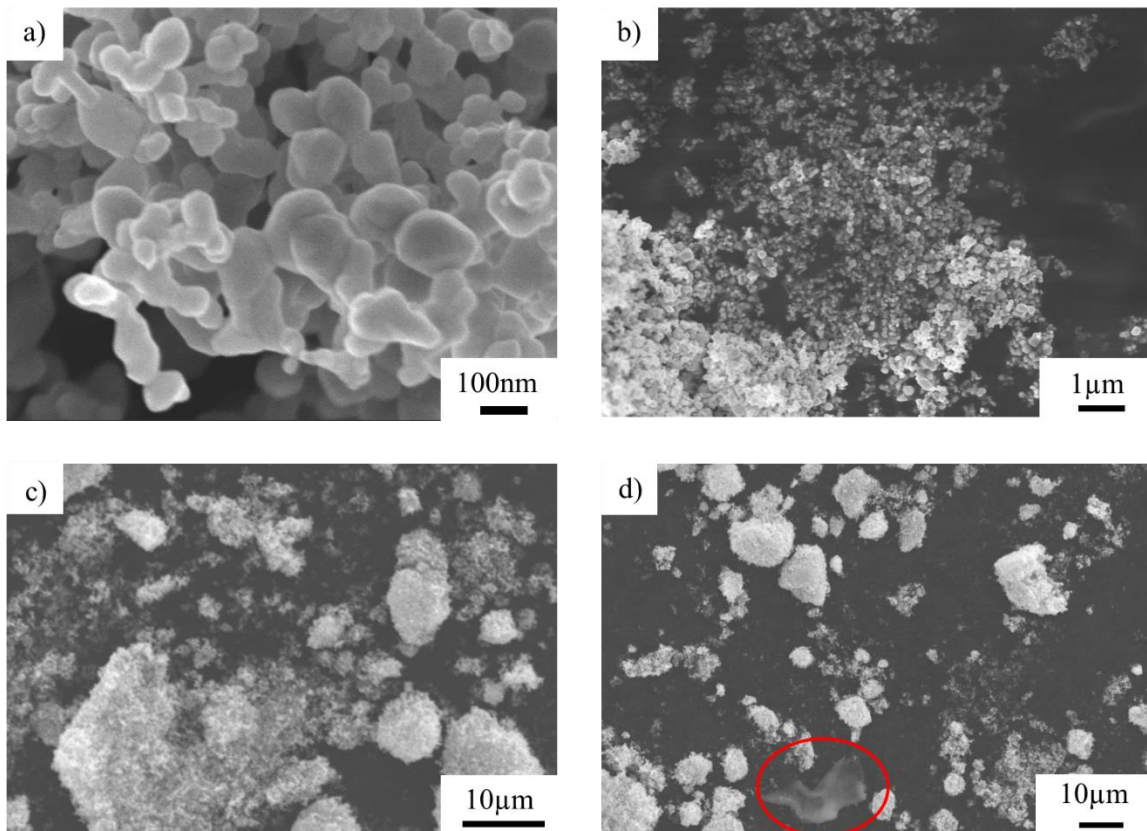


Figure III.2-2 Analyse MEB de la poudre BaTiO_3 synthétisé avec un rapport $\text{Ba}/\text{Ti}=0.95$

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO₃ et Al₂O₃)

(zone rouge) (d). L'analyse EDX (Figure III.2-3) réalisée sur cette zone révèle un fort taux de chlore comparé aux zones 3 et 4. La synthèse étant réalisée avec des réactifs commerciaux chlorés, cette particule semble être une impureté résiduelle issue de la synthèse. Notons qu'il est difficile d'analyser le ratio Ba/Ti avec l'EDX à cause de la proximité des raies d'énergie k_{α} (4,5089 keV) du titane avec la raie L_{β} (4,4663 keV) du baryum, (cf Figure III.2-3).

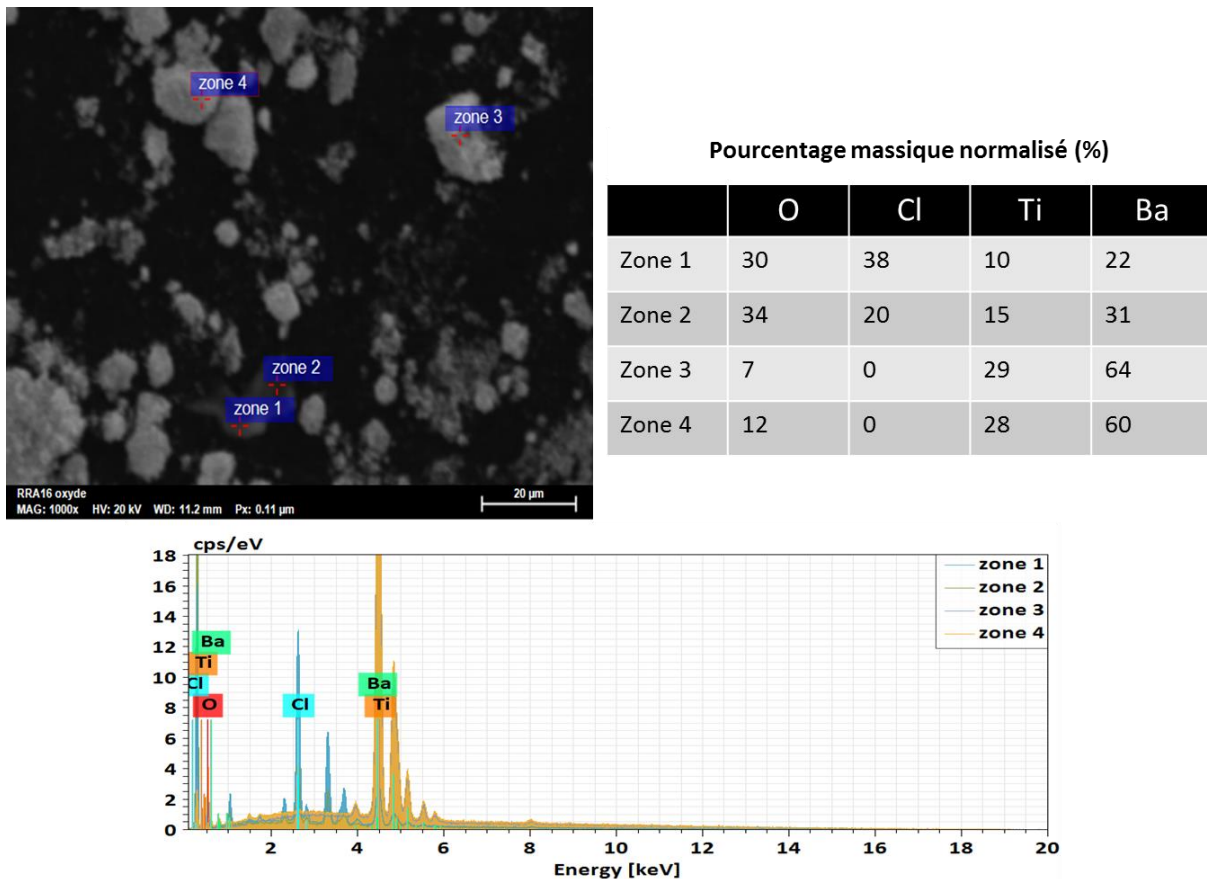


Figure III.2-3 Analyse EDX de la poudre BaTiO₃ avec présence d'impuretés chlorées.

Ces impuretés n'étant pas souhaitées, une étape supplémentaire de lavage a été ajoutée pour limiter leur présence. Nawin Thiry, stagiaire M1, a participé à la réalisation de cette étude.

III.2.1 Lavage des poudres

Pour ce lavage, deux solvants ont été testés: l'eau distillée et de l'éthanol à 98% de pureté. Ces deux solvants de polarité différente auront un comportement différent pour le lavage de la poudre. La synthèse étant réalisée en milieu éthanoïque, il fallait déterminer l'impact d'un lavage à l'eau sur la poudre de BaTiO₃.

L'oxalate obtenu après l'étape de murissement, a été lavé avec le solvant 30 min, sous agitation magnétique, puis récupéré par centrifugation. Cette étape a été répétée plusieurs fois. Ensuite, les oxalates sont calcinés à 850°C afin d'obtenir l'oxyde BaTiO₃. Une étude systématique à partir de 4 synthèses a été réalisée : une sans lavage et 3 autres avec respectivement 1, 2 et 3 lavages, avec les deux

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

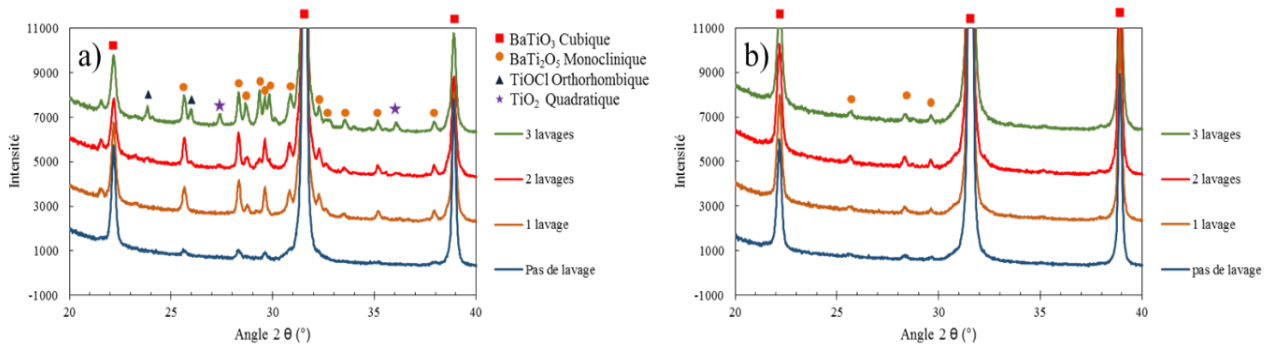


Figure III.2-4 DRX des lavages successifs réalisés après calcination à 850°C avec a) de l'eau distillé et b) de l'éthanol

solvants. La Figure III.2-4 montre l'évolution structurale de la poudre, obtenue après les lavages successifs puis calcinée en centrant l'analyse entre 20° et 40°. Toutes les courbes ont été normalisées en intensité sur le pic (001) de BaTiO_3 . Le lavage à l'eau a un impact sur les phases en présence. En effet après le premier lavage (a), l'intensité de la phase BaTi_2O_5 augmente. En les poursuivant, cette phase continue de croître mais au dernier lavage, deux nouvelles phases : TiO_2 (ICSD 088627) et TiOCl (ICSD 25657) apparaissent. Les lavages successifs altèrent la stœchiométrie Ba/Ti et une partie du baryum part dans la phase aqueuse de lavage car les phases supplémentaires sont majoritaires en titane. Avec l'éthanol (b), la quantité de la phase BaTi_2O_5 n'est pas modifiée par les lavages successifs, l'éthanol étant un solvant moins polaire.

L'étude a été poursuivie pour déterminer un rapport eau/éthanol à utiliser en vue d'optimiser le lavage. La Figure III.2-5 montre la DRX de la poudre avec des lavages réalisés avec des mélanges eau/éthanol de ratio volumique variable. Pour ces essais, chaque poudre n'est lavée qu'une seule fois. A partir de 50% d'éthanol, la phase BaTi_2O_5 augmente et cette augmentation est proportionnelle au pourcentage d'eau. En revanche le mélange 25% eau 75% éthanol ne modifie pas la structure de la poudre(a). Pour cette configuration et afin de vérifier que plusieurs lavages n'altèrent pas la stœchiométrie, des lavages successifs avec ce mélange ont été réalisés. La Figure III.2-5 (b) prouve la stabilité des phases en présence, même après 3 lavages.

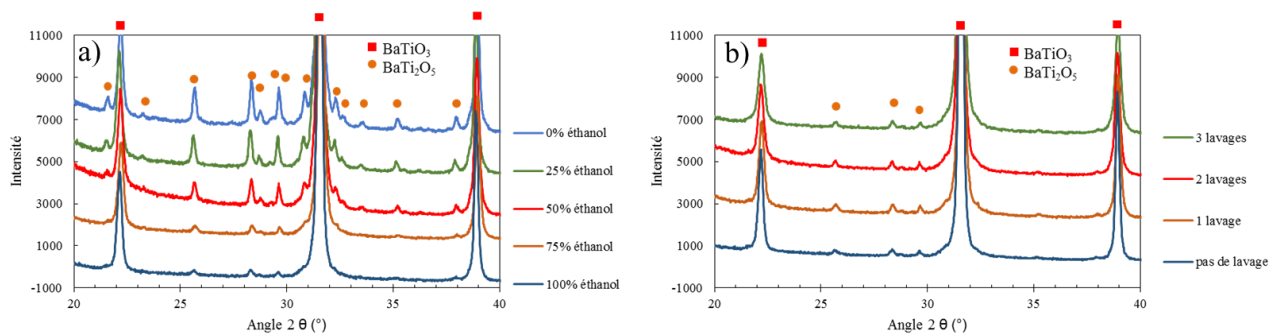


Figure III.2-5 DRX des lavages réalisés après calcination à 850°C avec a) des mélange volumique eau/éthanol variables et b) avec des lavages successifs d'un ménage eau (25%) /éthanol (75%)

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

Nous avons donc fait l'hypothèse qu'avec ce mélange et 3 lavages successifs nous limitons la présence d'impuretés dans la poudre sans altérer la stœchiométrie finale.

III.2.2 Reproductibilité de la synthèse

Dans la suite de ces travaux les poudres d'oxalates sont lavées avec un mélange eau/éthanol (75/25) après chaque synthèse et à trois reprises. Les synthèses sont réalisées avec les paramètres suivants pour le reste de ces travaux :

Masse des réactifs :

- 39,14g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 4 litres d'éthanol
- 35,28g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 46,39g d'une solution de TiOCl_2 dans HCl (15% massique Ti)
- Lavage avec 2 litres d'un mélange éthanol/eau (75/25)
- Calcination 5h30 à 850°C

Les diffractogrammes des 5 poudres issues de différentes synthèses et calcinées sont représentés sur la Figure III.2-6. Ils indiquent la présence de la phase BaTiO_3 cubique et de la phase BaTi_2O_5 , de manière reproductible. La morphologie de la poudre a été analysée au MEB-FEG (Figure III.2-7). Les

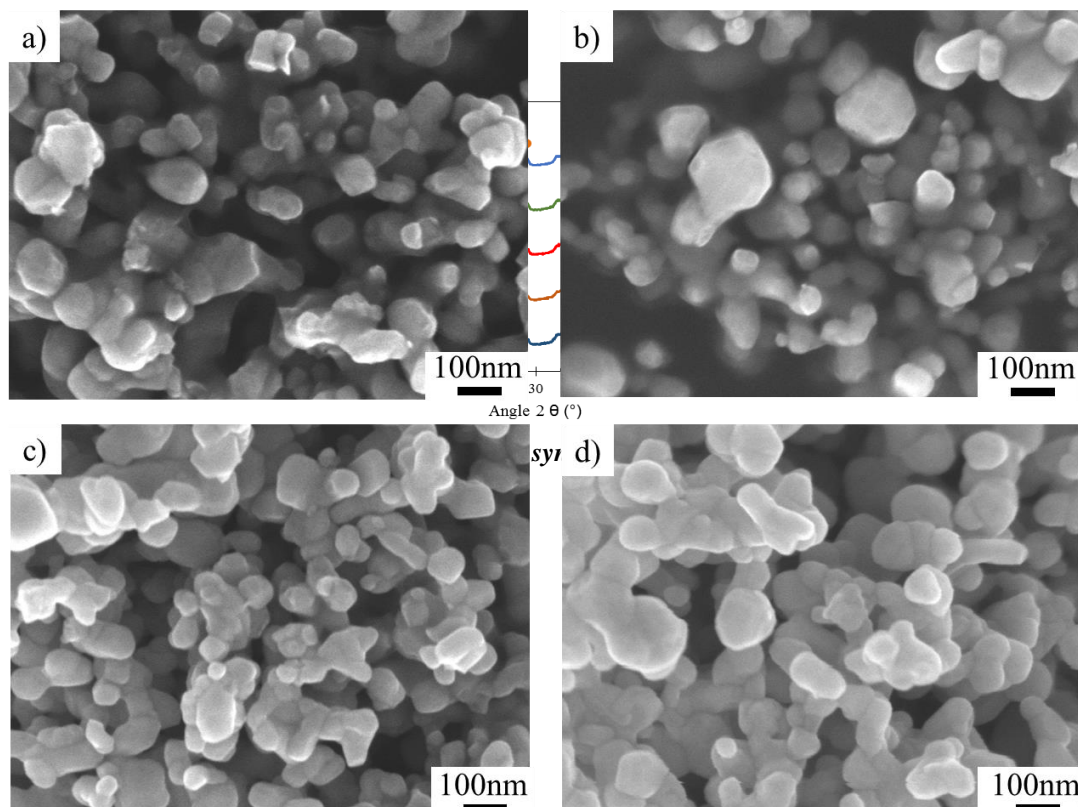


Figure III.2-7 Image MEB-FEG de la poudre de BaTiO_3 synthétisée par coprécipitation dans quatre batchs de synthèse : a) batch 1, b) batch 2, c) batch 3, d) batch 4

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

poudres issues des différents batchs de synthèse présentent des morphologies similaires. Les particules sont pseudo-sphériques avec des tailles de grains inférieures à 300 nm.

La reproductibilité de la synthèse a été mise en avant dans cette partie et l'optimisation du frittage sera décrite dans la partie qui suit.

III.3 Etude du frittage SPS de la poudre BaTiO_3 synthétisée

Dans cette étude, les dispositifs recherchés doivent supporter une puce de taille supérieure à 8 mm \times 8 mm. Pour satisfaire cette condition, nous allons commencer par réaliser le frittage de pastilles de diamètre 8 mm et augmenter le diamètre jusqu'à 20 mm. Cette partie va donc décrire l'optimisation du frittage de BaTiO_3 synthétisé pour obtenir des céramiques de manière reproductibles dans cette gamme de diamètre.

III.3.1 Paramètres de frittages initiaux

Les travaux précédents au laboratoire [148,149] ont été réalisés sur des pastilles de diamètre 8 mm avec le cycle décrit sur la Figure III.3-1 (cycle 1). La température est portée à 600°C pour permettre sa détection par le pyromètre. Pour des diamètres compris entre 8 et 20 mm, un temps de trois minutes est nécessaire pour stabiliser la température. Une fois stabilisée, une première rampe en température est appliquée (22°C/min) jusqu'à 730°C, puis une deuxième à 42°C/min jusqu'à 980°C. Enfin une rampe plus lente à 19°C/min est appliquée pour atteindre les 1150°C. La contrainte de 50 MPa est appliquée en 1 min à 1055°C. Le palier à 1150°C est maintenu pendant 3 min et la température diminue ensuite avec une rampe très rapide (288°C/min). La contrainte est supprimée au milieu de la redescente en température. Ce cycle sera dénommé dans la suite Cycle 1.

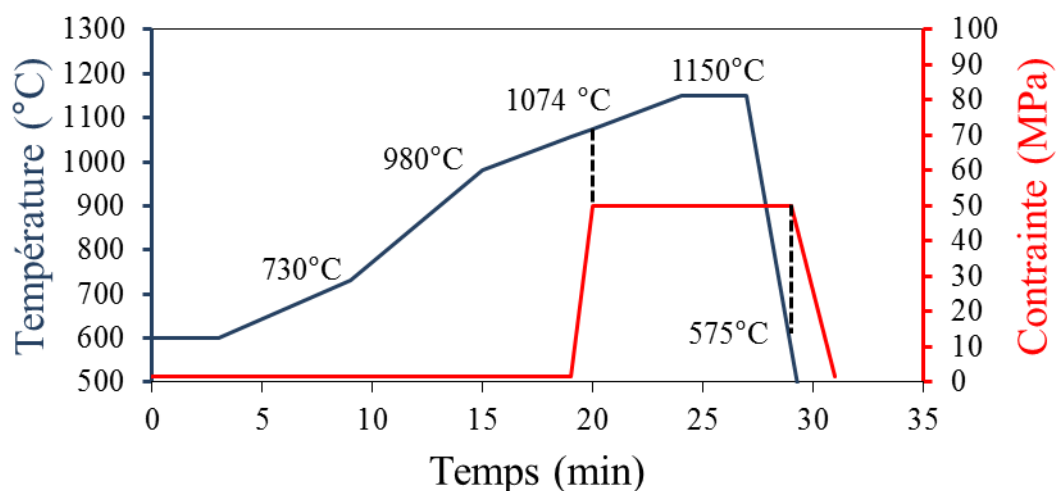


Figure III.3-1 Cycle de frittage utilisé dans les travaux précédents [1], [2] (Cycle 1)

Ces mêmes paramètres de frittage ont été utilisés pour fritter les échantillons de diamètre 8 mm, 15 mm et 20 mm. Un certain nombre d'échantillons se fissurent dans ces conditions de frittage. Le

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO₃ et Al₂O₃)

Tableau III.3-1 décrit le pourcentage de tenue mécanique des pastilles (d'épaisseur de 2 mm) de BaTiO₃ issues de la poudre de synthèse avec diamètre variable. Plus le diamètre augmente, moins la tenue au frittage est bonne. Ce résultat n'est qu'indicatif car le nombre d'échantillons frittés n'est pas identique en fonction du diamètre.

| Diamètre (mm) | 8 | 15 | 20 |
|-----------------------------|----------|------------|----------|
| Pourcentage de réussite (%) | 86 (6/7) | 48 (11/23) | 40 (2/5) |

Tableau III.3-1 Tenue au frittage de BTs en fonction du diamètre

Ces résultats ne sont pas surprenants car il est bien connu que le rapport surface/épaisseur est un facteur très important pour la bonne tenue de la pastille après frittage. Nous cherchons à obtenir l'épaisseur la plus faible (≤ 2 mm) avec le diamètre le plus élevé (20 mm). Dans ces travaux un cofrittage des matériaux (BaTiO₃, Al₂O₃ et Ni) est réalisé par la suite. Il faut donc modifier le cycle initial (Cycle 1) pour augmenter permettre l'obtention de pastilles intègres de BaTiO₃ seul dans un premier temps.

III.3.2 Impact des paramètres de frittage sur la reproductibilité des échantillons et sur les propriétés diélectriques

Dans cette partie nous allons observer l'impact de la température, de la contrainte et de la préparation du moule de frittage sur la reproductibilité du frittage pour pouvoir ensuite déterminer les propriétés diélectriques des échantillons.

III.3.2.1 Impact de la température et de la contrainte

La température et la contrainte sont deux paramètres clés du frittage SPS. En effet, de nombreux exemples de céramiques de BaTiO₃ nanométrique, hautement densifiées avec des températures de frittage inférieures à 1000°C sont reportés dans la littérature [55,56,63]. Ici nous nous intéressons au BaTiO₃ fritté avec le cycle 1. La Figure III.3-2 présente l'évolution de la vitesse de retrait avec la

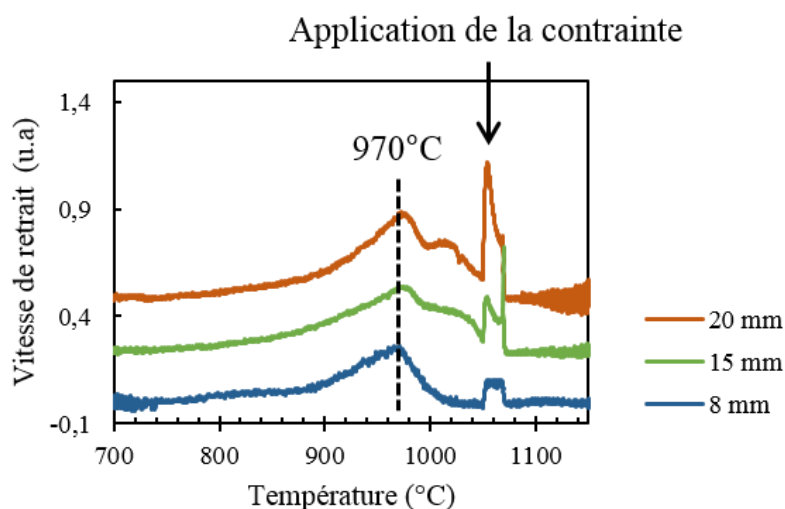


Figure III.3-2 Vitesse de retrait de BaTiO₃ (cycle 1) en fonction de la température

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

température, de 3 échantillons de diamètres différents de BaTiO_3 fritté avec le cycle 1. Quelque soit le diamètre, la température où le retrait est maximal se situe à 970°C avant même l'application de la contrainte. On observe un deuxième maximum de retrait au moment de l'application de cette contrainte. La vitesse de retrait maximale correspond au moment où le matériau fritte le mieux naturellement (frittage naturel). Un arrêt de frittage a été réalisé à 1010°C , sans charge appliquée, et un second à 1075°C , juste après que la charge soit appliquée, pour observer la microstructure de la céramique. Le cycle de frittage est interrompu et la température redescend par convection naturelle.

La Figure III.3-3 montre la microstructure obtenue pour ces deux conditions de frittage pour une pastille de diamètre 15 mm et d'épaisseur 2 mm. Avec l'arrêt à 1010°C (a), on relève la présence d'une porosité importante au sein du matériau et les grains sont difficiles à discerner, du à un début de diffusion entre eux. La densité de cet échantillon est de 82%. Par contre, la microstructure de la céramique dont le cycle a été arrêté à 1075°C présente une microstructure homogène avec des grains de diamètre inférieur à 500 nm. Peu de porosité est visible sur l'image MEG de la fracture ($d=92,1\%$). La fissure

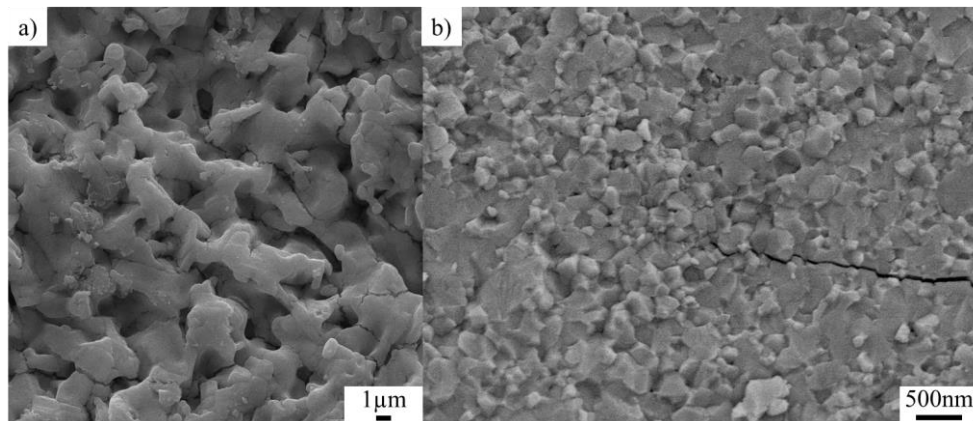


Figure III.3-3 Microstructure de BaTiO_3 avec un arrêt de frittage à 1010°C (a) et 1075°C (b)

présente sur l'échantillon est expliquée par un refroidissement rapide endommageant la céramique. Nous pouvons conclure que, même sans atteindre les 1150°C , et, sans palier en température, on obtient une microstructure avec des grains nanométriques et une faible porosité.

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

Pour étudier l'impact d'un palier plus long sur la vitesse de frittage naturelle maximale (970°C), un cycle a été réalisé avec un temps de palier de 10 min à cette température en conservant les autres paramètres du cycle 1. Deux essais sont réalisés en diamètre 15 mm, un en appliquant une contrainte de 50MPa durant le palier et un autre uniquement avec une pression de contact (0,3 kN - 1,7 MPa)). La Figure III.3-4 montre le retrait de BaTiO_3 au cours du frittage en fonction de la durée du cycle. En premier lieu, on observe une seule zone avec une forte augmentation du retrait pour les deux échantillons. La densification obtenue pour l'échantillon fritté avec une contrainte de 50MPa est de 92% alors que celle sans contrainte est de 77%. L'application d'une contrainte au cours du frittage permet d'augmenter la valeur de la densification de 25%, à la température de vitesse maximale. Cela permet de conclure qu'il faut travailler au-delà de 970°C en utilisant une contrainte lors du frittage pour obtenir une densification supérieure à 95%

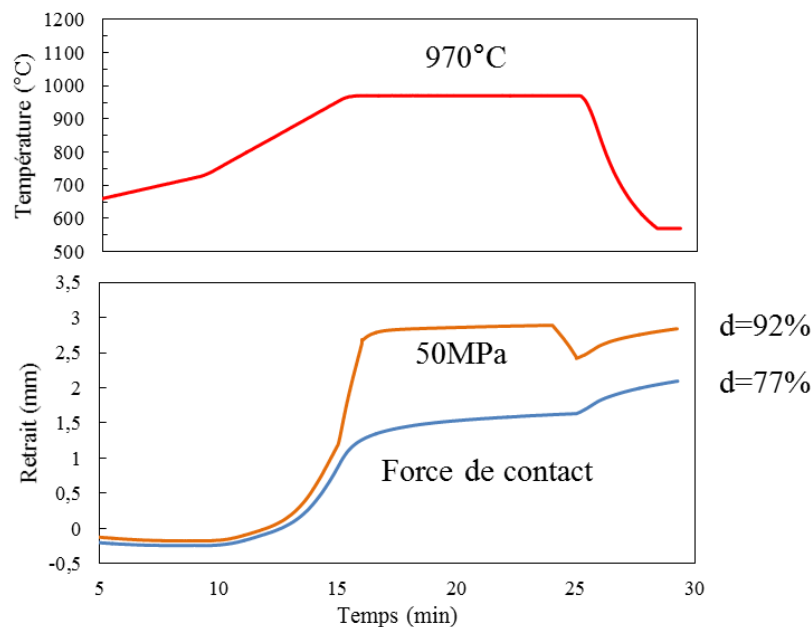


Figure III.3-4 Retrait de BaTiO_3 à 970°C avec et sans contrainte appliquée

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

III.3.2.2 Impact de la préparation de la poudre sur le retrait au cours du frittage

Pour introduire la poudre de BaTiO_3 dans le moule de frittage, il est nécessaire d'appliquer une vibration sur le moule pour tasser la poudre. Les poudres nanométriques sont particulièrement pulvérulentes et possèdent des interactions électrostatiques limitant la compacité de la poudre. Il a été remarqué que la poudre synthétisée de BaTiO_3 avait une densité apparente très faible car le remplissage du moule de poudre doit se faire en plusieurs étapes. Une poudre de BaTiO_3 a été mélangée dans un mélangeur Turbula pendant 4h avec 15 billes de zircone et comparé à une poudre qui n'a pas été mélangée. Les courbes de retrait de deux échantillons préparés et frittés dans les mêmes conditions sont représentées sur la Figure III.3-5. La pastille issue du mélangeur a une densification de 92,8 % et l'autre 93,7%. Pour ces deux poudres, on remarque une différence de trajectoire de retrait au cours du frittage, celle qui a été mélangée, a un retrait global plus faible et commence à densifier plus tôt. Ceci indique l'influence de la densité à cru de la poudre sur la densité finale. Cette expérimentation permet de montrer que pour être répétable au niveau du frittage, il faut que la poudre de BaTiO_3 ait une densité à cru soit toujours la même. Pour pallier cela et pouvoir imaginer un cofrittage avec d'autres matériaux, un compactage dans SPS est réalisé sur la poudre avant le frittage.

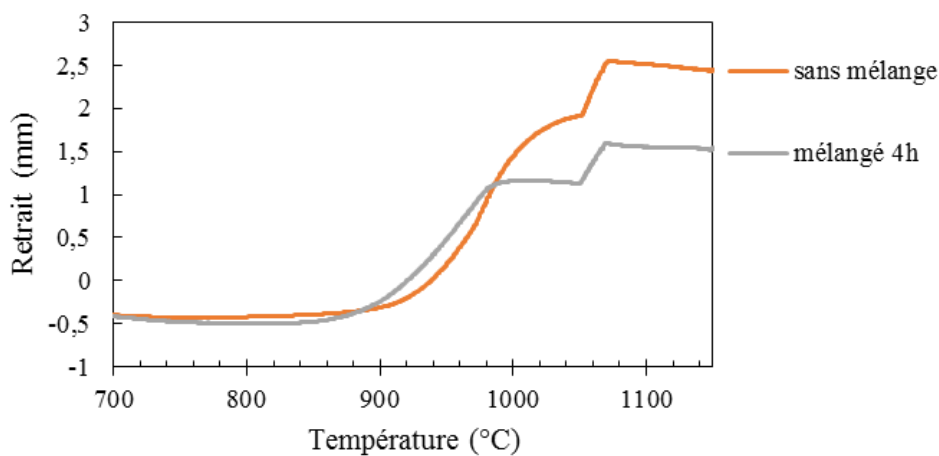


Figure III.3-5 Impact de la préparation de la poudre sur le frittage sur le comportement au frittage

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

V.1.1.1.14 Elaboration d'un nouveau cycle de frittage

Le nouveau cycle de frittage est proposé sur la Figure III.3-6 (cycle 2). Un précompactage à 50 MPa à température ambiante est réalisé pendant 1 min pour s'affranchir de potentielles différences de préparation de la poudre. La température de frittage est fixée à 1150°C pour limiter la modification des propriétés diélectriques des céramiques frittées. En effet Yoon *et al.* [66] ont montré que la température de frittage avait un rôle prépondérant sur les propriétés de BaTiO_3 (avec un ratio

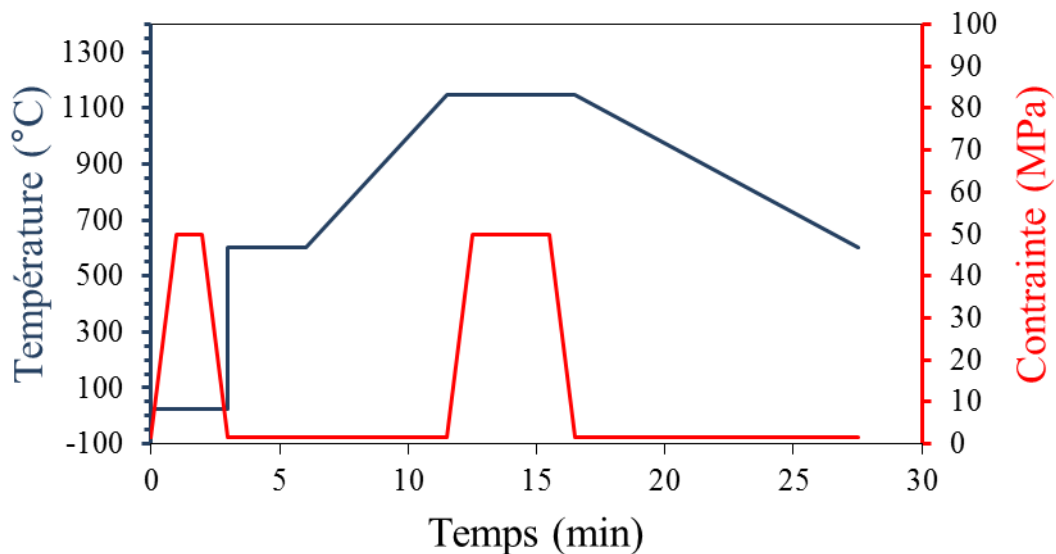


Figure III.3-6 Cycle de frittage à 1150°C avec pré-compactage à froid (cycle 2)

$\text{Ba}/\text{Ti} = 0,94$) fritté par SPS. Dans leur étude, une seule rampe en température est utilisée, $100^\circ\text{C}/\text{min}$ par minute de 600°C à 1150°C . La contrainte (50 MPa) n'est appliquée qu'au début du palier en température (5min), afin de garder des grains plus fins [66]. La pression est relâchée sur le palier en température pour éviter de contraindre l'échantillon lors du refroidissement et libérer les contraintes résiduelles potentielles. La rampe de descente en température est plus lente pour les mêmes problématiques ($50^\circ\text{C}/\text{min}$). 2 feuilles de Papyex ont été rajoutées de part et d'autre de l'échantillon pour faciliter le démoulage et permettre une meilleure homogénéité en température.

Afin de retirer l'effet de dilatation du moule et du Papyex, un blanc a été réalisé avec les mêmes conditions de frittage seulement avec le moule et le Papyex. La Figure III.3-7 montre la courbe de retrait du moule ($\varnothing 20\text{mm}$) en fonction de la température. Le moule a un retrait négatif constant avec l'augmentation de la température prouvant une dilatation de celui-ci tout au long du frittage. Dans ce cycle, la charge est appliquée au niveau du palier à 1150°C . On observe que le retrait positif du moule et du Papyex commence à 1120°C . Cela montre qu'il existe un retard entre la température réelle et la température programmée. Ce paramètre est à prendre en compte pour adapter les paramètres de frittages.

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

Cette courbe de retrait est donc soustraite aux courbes de frittage de BaTiO_3 afin d'analyser plus finement le comportement du matériau.

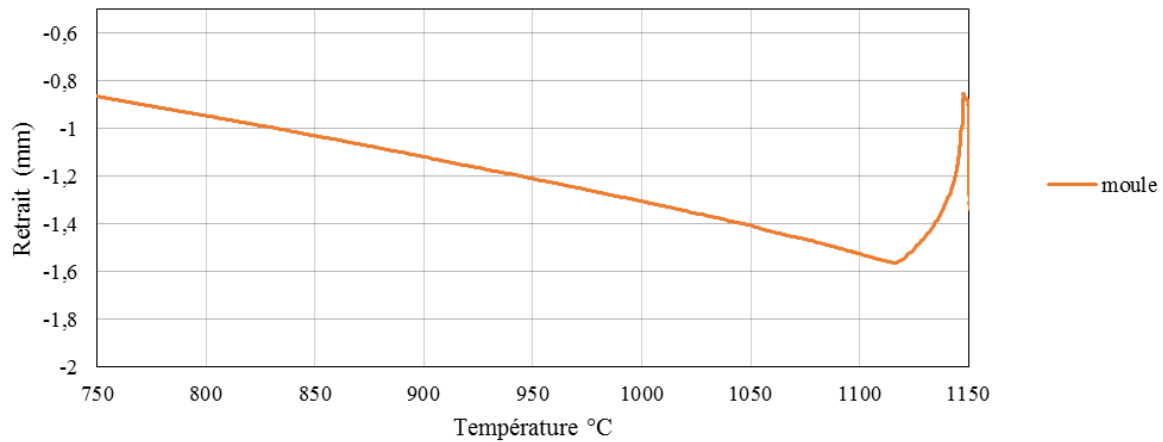


Figure III.3-7 Courbe de retrait du moule de frittage

Plusieurs échantillons de diamètre 20mm et 2mm d'épaisseurs ont été frittés, dans ces conditions (cycle 2). Les densifications sont supérieures à 95%. La Figure III.3-8 montre le retrait corrigé et la vitesse de retrait en fonction de la température pour quatre échantillons préparés dans les mêmes conditions. Le comportement et le retrait global des échantillons est similaire. Le retrait démarre à 950°C. Le retrait global après frittage est compris entre 2,1 et 2,4mm prouvant que la densité à crue avant frittage (après précompactage) était proche de 50% car les échantillons frittés ont une épaisseur de 2 mm. La vitesse de retrait maximum est comprise entre 1050°C et 1060°C. On observe une augmentation de la température de frittage naturel (avant application de la charge) par rapport au cycle 1

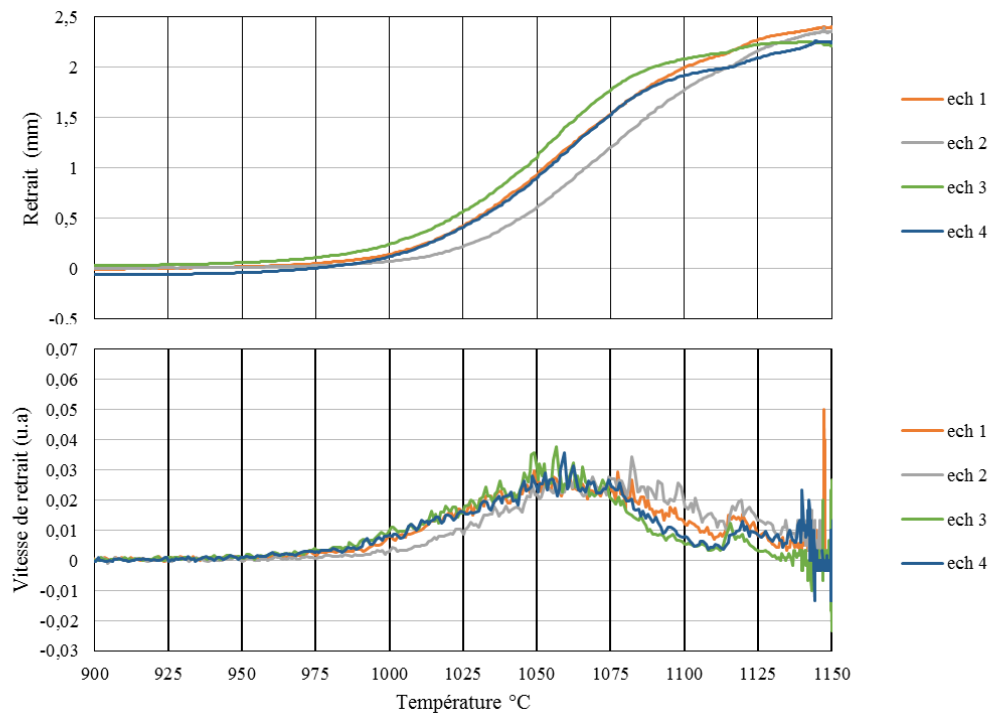


Figure III.3-8 Courbe de retrait corrigé et vitesse de retrait calculé pour 4 échantillons de BaTiO_3

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO₃ et Al₂O₃)

(970°C). Une vitesse de montée en température plus rapide semble entraîner un retard de démarrage de frittage naturel. Ces résultats montrent une répétabilité de la température de frittage pour tous les échantillons. Des échantillons ont donc été frittés en diamètre 20 mm avec des épaisseurs variables pour vérifier la reproductibilité du cycle sur la tenue au frittage.

V.1.1.1.15 Reproductibilité du frittage en diamètre 20mm

Le Tableau III.3-2 regroupe les statistiques de frittage obtenues sur le BaTiO₃ avec ce cycle amélioré en comparant 2 épaisseurs de frittage. Le pourcentage d'échantillons intacts en \varnothing 20 mm diminue avec la diminution de l'épaisseur. Ce résultat est à nuancer car peu d'échantillons de 3 mm d'épaisseur ont été frittés mais il semble que la densification diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Avec ce cycle, nous avons amélioré de 20% la tenue au frittage pour 2 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre par rapport au cycle 1 (Figure III.3-1).

| Épaisseur visée (mm) | 3 | 2 |
|-----------------------------|----------|-------------|
| Pourcentage de réussite (%) | 75 (3/4) | 61,5 (8/13) |
| Densification moyenne (%) | 93,0±0,8 | 95,3±1,3 |

Tableau III.3-2 Pourcentage de réussite et de densification moyenne de BaTiO₃ (\varnothing 20mm) en fonction de l'épaisseur

V.1.1.1.16 Recuit des céramiques

Le recuit après frittage est indispensable pour obtenir des propriétés diélectriques optimisées. Lors des précédents travaux au laboratoire [148,149], les recuits étaient réalisés sur des échantillons de diamètre 8 mm en introduisant directement les échantillons dans le four préchauffé à 850°C. Ce même traitement appliqué sur des céramiques de diamètre 20mm a fait exploser certains échantillons, dû au choc thermique. Pour limiter ce phénomène, dans la suite de ces travaux, un cycle de recuit plus « doux » a été utilisé.

Les paramètres du cycle sont les suivants : 4h de montée en température pour atteindre un palier à 850°C de 4h et un refroidissement à l'ambiante en 4h. Dans ce cas, les échantillons sont introduits dans le four à température ambiante (25°C) et sont tous intacts après le traitement thermique

V.1.1.1.17 Caractérisations structurales des céramiques

Les céramiques sont caractérisées sur leurs deux faces par DRX, avant et après recuit (Figure III.3-9). En plus de la phase BaTiO₃, On note la présence d'une phase minoritaire, qui est différente sur les deux faces. On détecte une phase Ba₄Ti₁₂O₂₇ (ICSD 280159) sur une des faces et la phase BaTi₂O₅ sur l'autre. La phase Ba₄Ti₁₂O₂₇ provient de la réduction partielle de BaTi₂O₅ (Ba₄Ti³⁺₂Ti⁴⁺₁₀O₂₇) [150]. Cette phase, présente uniquement sur l'une des deux faces, indiquant une réduction plus importante de l'échantillon sur l'une des faces par rapport à l'autre, peut être expliquée par l'existence d'un gradient

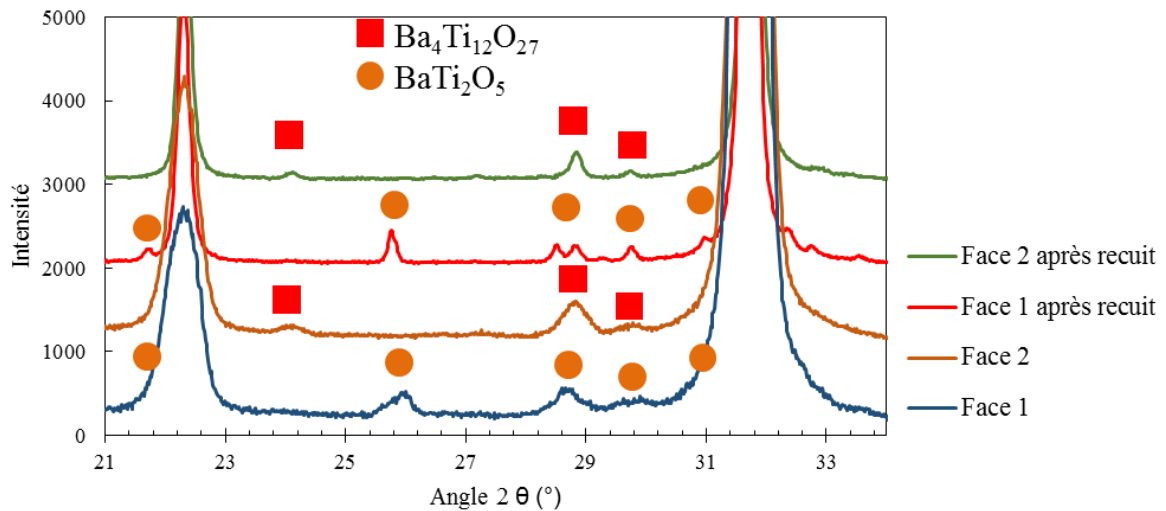


Figure III.3-9 DRX des faces d'une pastille de BaTiO_3 (\varnothing 20mm) avant et après recuit

de température dans le moule [36]. Ces phases minoritaires sont toujours présentes après le recuit. On note des pics plus fins mettant en avant une croissance des cristallites lors du recuit.

V.1.1.1.18 Caractérisations microstructurales des fractures de BaTiO_3

Après frittage les céramiques sont fracturées et observées au MEB. La Figure III.3-10 montre la microstructure de la céramique de \varnothing 20 mm et 2 mm d'épaisseur fritté avec le cycle 2. La densification est supérieure à 95%. On observe des aiguilles sur la tranche de l'échantillon (a) mais elles sont absentes de la face supérieure de l'échantillon. On peut voir que leur distribution n'est pas homogène dans l'échantillon. Ces aiguilles sont microniques (b et c) dans une matrice de grains nanométriques (d). On

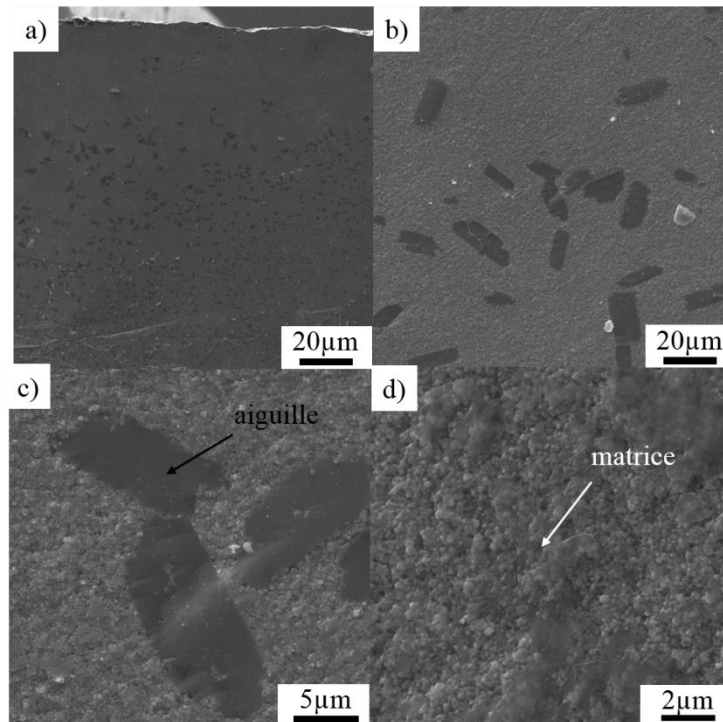


Figure III.3-10 Image MEB d'une céramique de BaTiO_3 (\varnothing 20mm, $e=2\text{mm}$) à différents grossissements

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

attribue ces aiguilles à la phase $\text{Ba}_4\text{Ti}_{12}\text{O}_{27}$ mais on ne peut pas le vérifier en EDX, comme expliqué dans la partie. Aucune porosité n'est visible avec ces grossissements.

En comparaison, la microstructure d'une céramique de même composition mais avec une épaisseur visée de 3mm est représentée sur la Figure III.3-11. La céramique est dense à 93%. On observe effectivement la présence de porosité de taille hétérogène (b). Ces analyses montrent des grains de taille nanométrique (b). L'analyse proche du bord de la céramique (c) révèle une porosité plus faible qu'au centre. Ces observations révèlent une hétérogénéité en densité entre le centre et les bords de l'échantillon. On ne voit pas d'aiguilles sur l'échantillon ce qui mettrait en avant qu'elles se forment quand le matériau est plus dense. En conclusion on peut supposer qu'il faudrait augmenter le palier en température pour densifier homogènement les échantillons de 3 mm d'épaisseur.

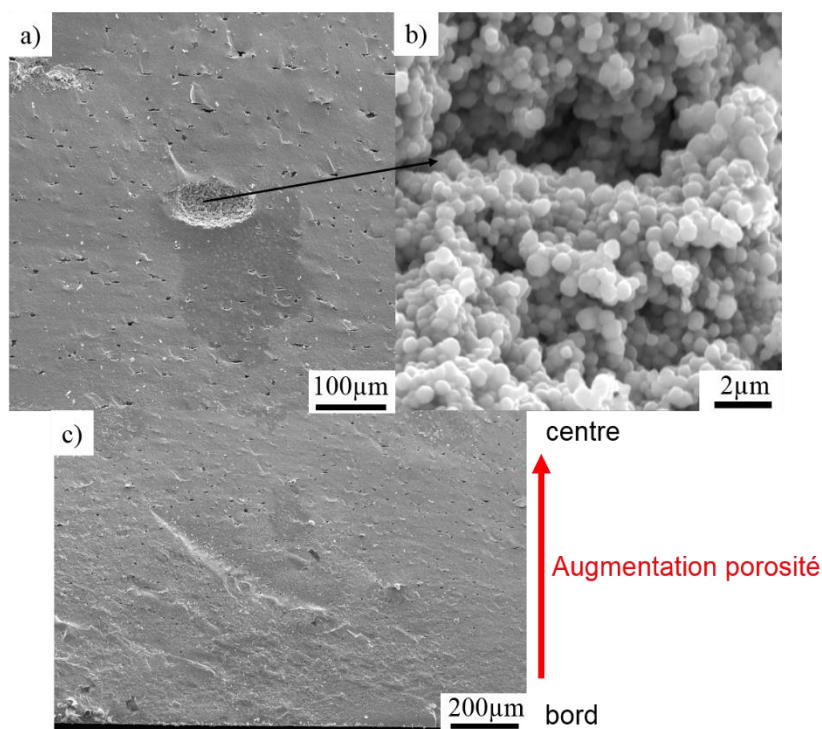


Figure III.3-11 Image MEB d'une céramique de BaTiO_3 (\varnothing 20mm, $e=3\text{mm}$) à différents grossissements

V.1.1.1.19 Caractérisations diélectriques

Les céramiques sont polies avant d'être recuites, métallisées par PVD (100 nm d'Or) puis caractérisées électriquement grâce à un impédancemètre. 3 échantillons de diamètre 20 mm et 2 mm d'épaisseur ont été frittés dans les mêmes conditions puis recuites sous air. Les céramiques ont des densifications supérieures à 95%. Les variations de permittivité relative ainsi que les pertes diélectriques en fonction de la fréquence sont représentées sur la Figure III.3-12. On observe un comportement très proche pour tous les échantillons, prouvant la reproductibilité des caractéristiques des échantillons après frittage. Tous ces échantillons ont des permittivités colossales (10^5) à basse fréquence (<1 kHz) associées à des pertes inférieures à 10% (0,1). Pour tous ces échantillons, une relaxation diélectrique est

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

observée à partir de 1 kHz. Elle est liée à une diminution de la permittivité et une augmentation des pertes.

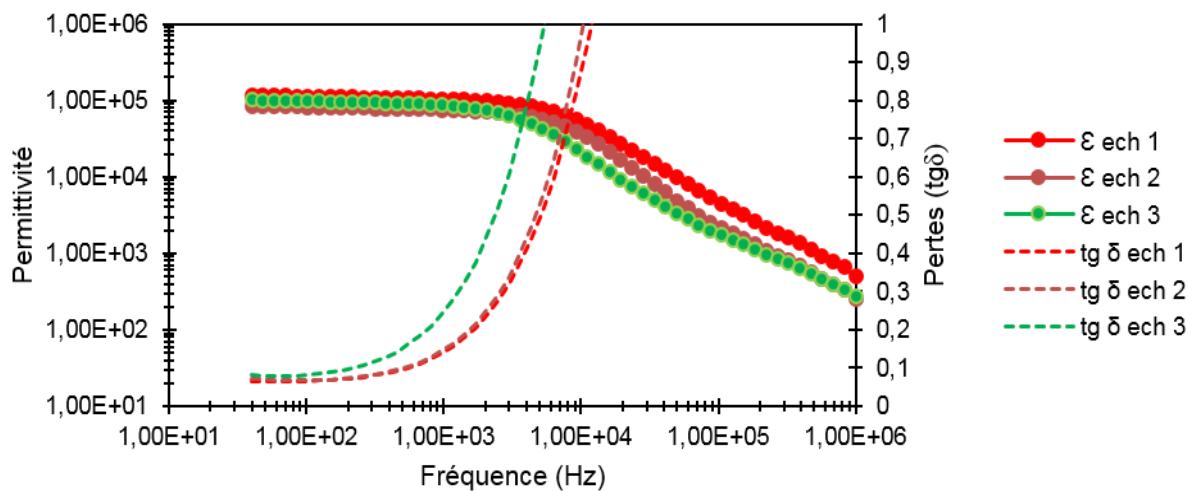


Figure III.3-12 Permittivité et pertes diélectriques des céramiques de BaTiO_3 (\varnothing 20mm, $e=2\text{mm}$) en fonction de la fréquence

Dans des précédents travaux, C. Voisin [148] avait réussi à obtenir des pertes inférieures à 10% et des permittivités colossales à 1 kHz sur des échantillons de 8 mm de diamètre. On peut voir que l'on a réussi en modifiant le cycle de frittage et le recuit à conserver ces propriétés mais en augmentant le diamètre jusqu'à 20 mm.

En conclusion, le cycle 2 a permis une nette amélioration de la tenue mécanique au frittage pour une température de frittage de 1150°C . La température de retrait maximale se situe entre 1000°C et 1050°C avec une rampe de montée de $100^\circ\text{C}/\text{min}$ et l'utilisation d'un précompactage. Une amélioration de la reproductibilité peut être obtenue en optimisant le cycle de frittage.

III.3.2.3 Cycle optimisé (cycle 3)

Les précédents essais ont permis de mettre au point un cycle de frittage optimisé (cycle 3), présenté sur la Figure III.3-14. Une précompactation de 50 MPa est faite à froid (25°C) pendant 1 min. La température est ensuite augmentée jusqu'à 600°C pendant 3 min, suivi d'une montée à $100^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à un palier à 1100°C . L'application de la pression est faite lors du frittage naturel de l'échantillon (1000°C). La pression a été choisie à 25 MPa pour limiter la fracture des échantillons. Cette température est maintenue durant 5 min suivi d'une redescente à $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

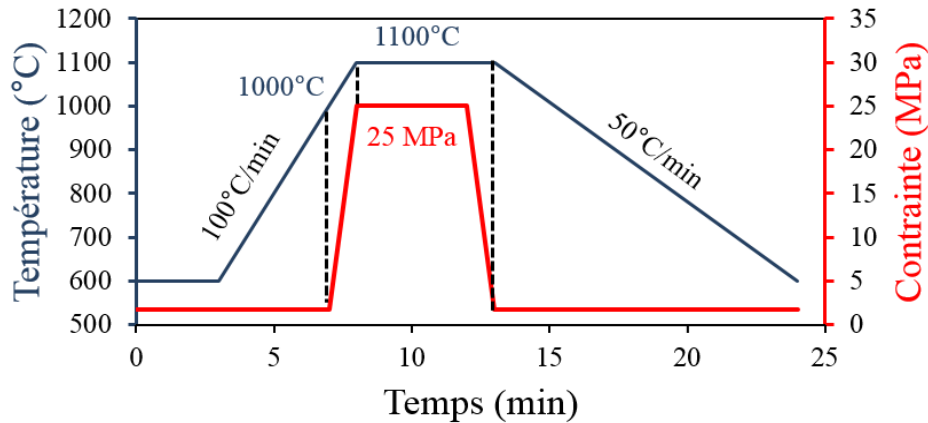


Figure III.3-14 Cycle de frittage optimisé de BaTiO_3 (cycle 3)

On peut observer sur la Figure III.3-13 le retrait et la vitesse de retrait d'un échantillon de BaTiO_3 fritté en diamètre 15 mm. Cette analyse montre une seule zone de retrait combinant le frittage naturel et le frittage sous contrainte. On peut remarquer qu'aucun retrait supplémentaire n'est perceptible à partir de 1050°C. Les échantillons frittés ainsi ont une densité moyenne de $97,5 \pm 0,1\%$. Ce cycle est utilisé pour tous les échantillons de BaTiO_3 présenté dans la suite de ce chapitre.

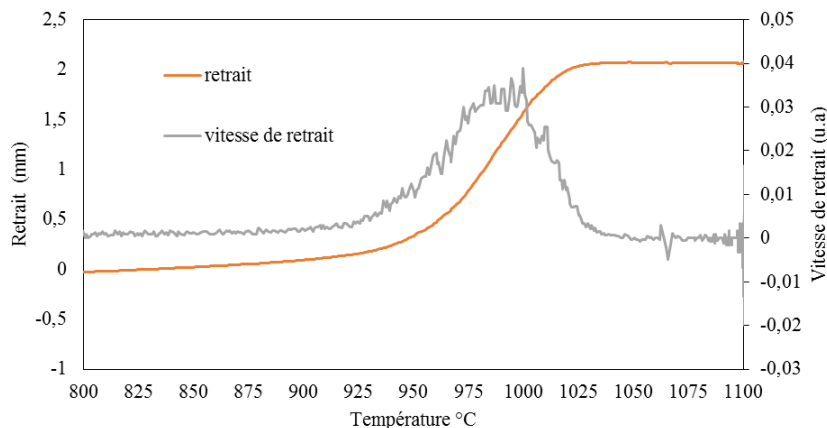


Figure III.3-13 Retrait corrigé et vitesse associée de frittage en fonction de la température pour BaTiO_3

En conclusion, l'augmentation du diamètre des échantillons s'accompagne d'une réduction de la reproductibilité au frittage et que l'optimisation des paramètres de frittage est essentielle pour l'améliorer. Un précompactage à froid associé à une application de pression lors de la vitesse maximale de frittage naturelle permet l'obtention de céramiques denses avec des propriétés contrôlées. La structure, la microstructure et les propriétés diélectriques seront décrites dans la partie qui suit en les comparant avec une poudre de BaTiO_3 commerciale frittée dans les mêmes conditions.

III.4 Comparaisons des propriétés de céramiques BaTiO_3 issues de poudres synthétisée et commerciale

Une première poudre de BaTiO_3 est synthétisée par coprécipitation au sein même du laboratoire. Dans notre étude, il a été choisi de travailler avec une autre poudre de BaTiO_3 afin d'avoir un point de comparaison et éviter d'être limité en quantité de matière. La poudre commerciale utilisée est BaTiO_3 de Marion Technologies. Dans ces travaux ces deux matériaux sont comparés en nommant la poudre de BaTiO_3 synthétisée BTs et la poudre de BaTiO_3 Marion Technologies BTm.

III.4.1 Caractérisations des poudres

La fiche de renseignement du fabricant pour la poudre BT_m précise qu'elle est réalisée par coprécipitation. Le ratio Ba/Ti est de 1 contrairement à BTs de ratio 0,95

III.4.1.1 Analyses microstructurales des poudres

Les poudres BTs et BT_m ont été observées au MEB-FEG. La Figure III.4-1 montre deux grandissements différents pour ces deux poudres respectives. La taille moyenne des grains élémentaires de BTs et BT_m est déterminée par analyse d'image (imageJ). Pour BTs (a et b) la taille de grain est de 108 ± 42 nm. Cette poudre se trouve sous la forme d'agglomérats microniques. La taille des grains est homogène sur tout l'échantillon. Pour BT_m (c et d) la taille de grain moyenne est de 185 ± 120 nm. Cette forte dispersion de taille est liée à la présence, en quantité limitée, de particules de taille microniques présentes dans la poudre de départ.

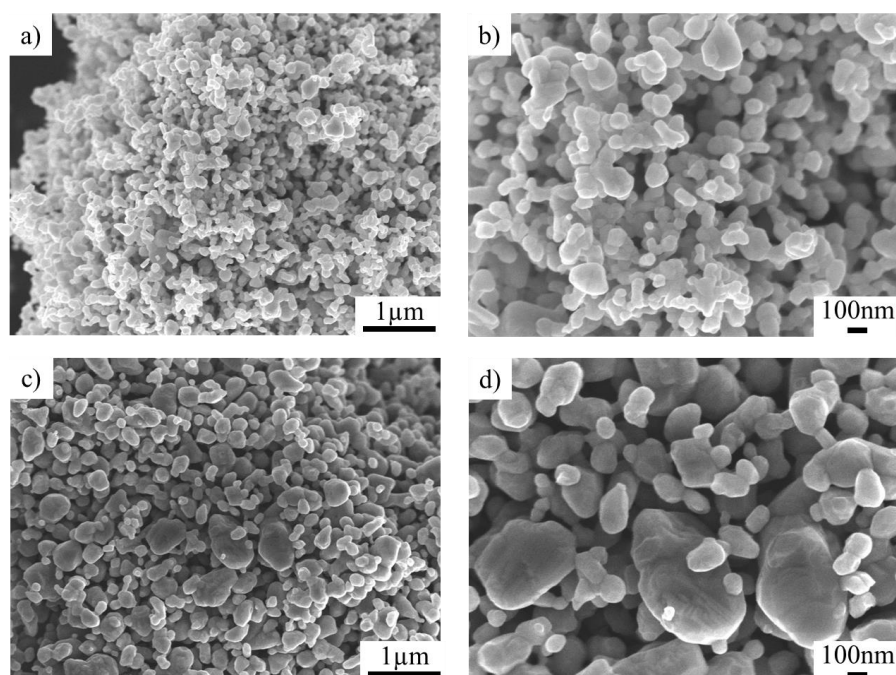


Figure III.4-1 Micrographies des deux poudres de BaTiO_3

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

III.4.1.2 Analyses structurales

La Figure III.4-2 montre la DRX des deux poudres de BaTiO_3 . Pour ces deux matériaux, on trouve la phase BaTiO_3 cubique mais l'asymétrie (épaulement) du pic à 45° de BT_m suggère la présence d'une phase supplémentaire quadratique pour cette poudre. Ce pic correspond au plan (002) de BaTiO_3 quadratique. Cela est en accord avec l'analyse des grains de la poudre qui laissait supposer que les grains microniques étaient associés à une phase quadratique. En effet la structure cubique n'est stable que pour des grains nanométriques [54]. La phase secondaire BaTi_2O_5 est présente dans la poudre BTs.

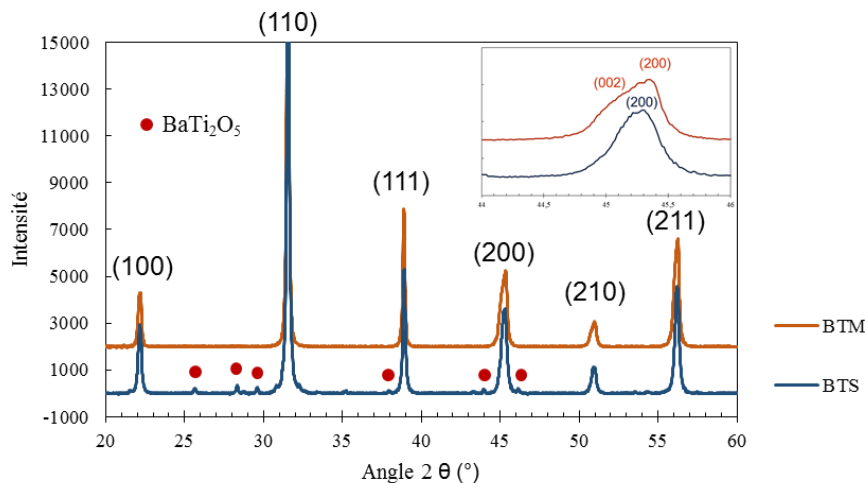


Figure III.4-2 DRX des deux poudres de BaTiO_3

III.4.2 Caractérisations des céramiques

Les céramiques de diamètre 15 mm et d'épaisseur visée 2mm, obtenues avec le cycle 3 (Figure III.3-14) ont une densification moyenne de $96,2 \pm 0,1\%$ pour BT_m et $97,5 \pm 0,1\%$ pour BTs. Ces valeurs sont une moyenne de trois échantillons frittés dans les mêmes conditions pour chaque matériau.

III.4.2.1 Analyses structurales

Les diffractogrammes des poudres BTs et BT_m et des céramiques sont représentées sur la Figure III.4-3. On note, pour BT_m , toujours la présence de la phase cubique majoritaire avec une phase quadratique dont le pourcentage augmente après frittage (intensité pic 002). Pour BTs, après frittage, on observe aussi l'apparition du pic (002) de BaTiO_3 associé à la formation de la phase quadratique. La

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

présence de cette phase quadratique dans BTs est moins marquée que pour BT_m et on observe la phase secondaire BaTi_2O_5 , initialement présente, qui n'a pas été réduite après frittage.

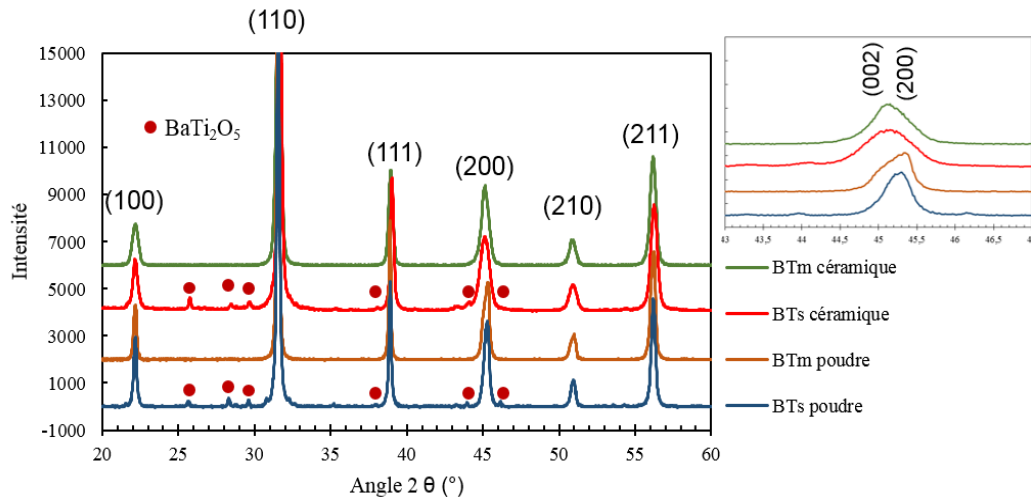


Figure III.4-3 DRX de BT_m et BTs sous forme de poudre et de céramiques après frittage

III.4.2.2 Analyses microstructurales

Des micrographies de fractures BTs et BT_m après frittage sont regroupées sur la Figure III.4-4. Au niveau de la fracture de BT_m on observe des grains intacts et des grains clivés (fracture intra et extra granulaire) pour les différents grossissements (a et b). La taille moyenne des grains de BT_m (b) est de 417 ± 144 nm. A faible grossissement on remarque la présence de grains de plusieurs dizaines de microns, indiquant l'hétérogénéité de la céramique, observation identique faite sur la poudre initiale. Pour BTs, on observe une microstructure beaucoup plus homogène et une taille de grains de 150 ± 46 nm. Peu de porosité est présente au sein des deux pastilles et aucune aiguille n'est observée.

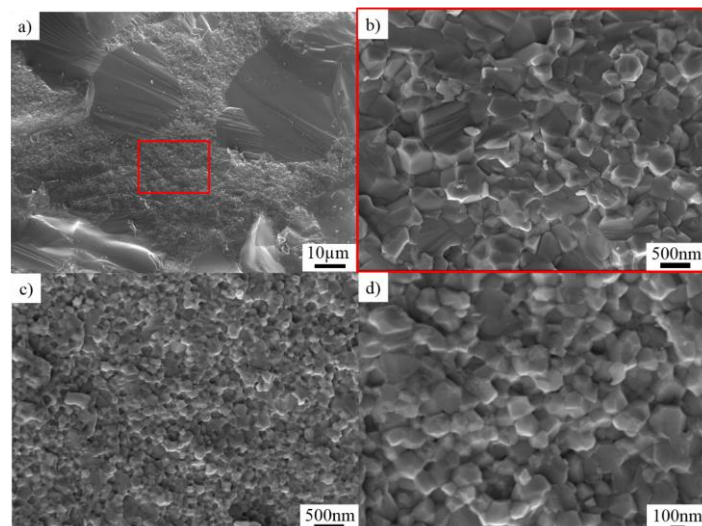


Figure III.4-4 Micrographie des fractures de BT_m (a, b) et BTs (c, d) après frittage

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO₃ et Al₂O₃)

III.4.2.3 Caractérisations diélectriques des céramiques

V.1.1.1.20 Permittivité et pertes

Après un recuit de 4h à 850°C, les valeurs de permittivité (ϵ) et de pertes ($Tg\delta$) sont déterminées à partir des mesures de l'impédance en fonction de la fréquence (Figure III.4-5). Pour les deux céramiques, la variation de la permittivité est similaire. Par contre pour les pertes, dans le cas de BT_m, elles sont largement supérieures à 1. Un traitement de recuit plus long (40h) a été effectué, pour réduire ces pertes, qui restent toutefois supérieure à 10%. Pour BT_s, ces pertes sont inférieures à 10% pour une large gamme de fréquence. A 1 kHz, la permittivité ϵ est égale à 80000 et les pertes $tg\delta$ à 3,5 %.

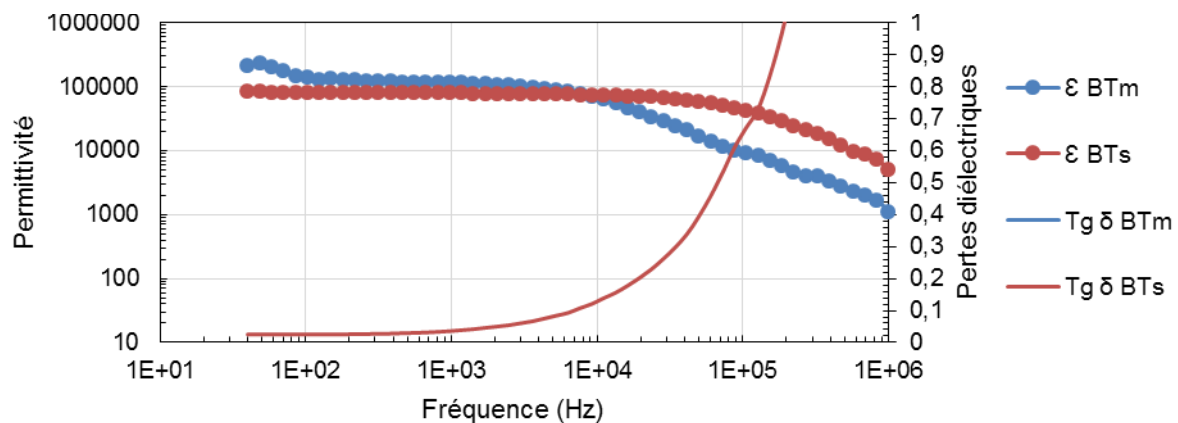


Figure III.4-5 Propriétés diélectriques en fréquence de BTs et BT_m après recuit 4h à 850°C

III.4.2.4 Tension de claquage

Une étude préliminaire sur la tenue en tension de nos céramiques a été réalisée en collaboration avec le laboratoire SIAME (Figure II.6-1). Cette méthode destructrice nécessite de nombreux échantillons pour obtenir des valeurs fiables et l'on doit comparer les mêmes épaisseurs pour obtenir des tensions de claquage en fonction de l'épaisseur (kV/mm). Malheureusement, ce n'était pas le cas dans notre étude préliminaire et les valeurs décrites dans le Tableau III.4-1 sont données à titre indicatif. Dans le cas des pastilles issues de BT_s de 2 mm à 3 mm d'épaisseur, la tension de claquage est proportionnelle au temps de recuit. On obtient le claquage au minimum à 0,37 kV/mm et on monte au maximum à 1,75 kV/mm. La tension de claquage la plus faible est obtenue à 1 kV pour un échantillon

| | Recuit 4h | Recuit 24h | Recuit 40h |
|-------------|------------|------------|-----------------|
| BTs (kV/mm) | 0,37 -0,49 | 1,05-1,75 | / |
| BTm (kV/mm) | Résistif | Résistif | Résistif – 2,45 |

Tableau III.4-1 Tension de claquage en kV pour BTs et BT_m avec différents temps de recuits (850°C) ; $\phi=15mm$; $e=2mm$

d'épaisseur 2,6 mm après 4h de recuit. Par contre, pour BT_m et des épaisseurs similaires on observe un comportement résistif. Le courant traverse l'échantillon et une intensité est mesurée de l'autre côté de l'électrode sans observer de claquage, ce qui n'est pas attendu pour un matériau diélectrique. On observe

Chapitre III : étude du frittage et des propriétés structurales, microstructurales et diélectriques de céramiques (BaTiO_3 et Al_2O_3)

ce phénomène pour des recuits inférieurs à 40h et une tension de claquage maximale de l'ordre 2,45 kV/mm à partir de 40h de recuit.

Pour conclure, on peut dire que les céramiques issues des BTs ont des propriétés diélectriques plus adaptés à une application de condensateur que les céramiques issues de BT_m du fait des faibles pertes et d'une tenue en tension supérieure au kV dès 4h de recuit.

III.5 Caractérisations de l'alumine

Pour notre système, nous avons choisi comme isolant l'alumine Cette partie décrit les propriétés de ce matériau avant et après frittage. Les céramiques denses sont obtenues par frittage SPS (\varnothing 15mm, $e \sim 2\text{mm}$) d'une poudre Baikowski (BMA15). Le cycle de frittage a été optimisé en partant des données de la littérature [3,76–78].

III.5.1 Cycle de frittage (cycle 4)

L'utilisation du cycle 3 pour l'alumine conduit à des densifications de 96% et permet d'envisager un cofrittage entre BaTiO_3 et ce matériau. En revanche pour caractériser l'alumine seul, un cycle de frittage a été optimisé basé sur l'état de l'art et les connaissances acquises jusque-là. Le cycle de frittage (cycle 4) utilisé est schématisé sur la Figure III.5-1. Il est similaire au cycle de frittage utilisé pour BaTiO_3 (cycle 3) avec les modifications suivantes : la température de frittage est de 1150 °C (6 min de palier) au lieu de 1100 °C, La contrainte de 50MPa est appliquée dès 1000°C et est relâchée avant la redescente en température. Les densifications moyennes (3 échantillons) obtenues sont de $99,6 \pm 0,1$ %. Ce cycle est utilisé dans la suite de ce chapitre.

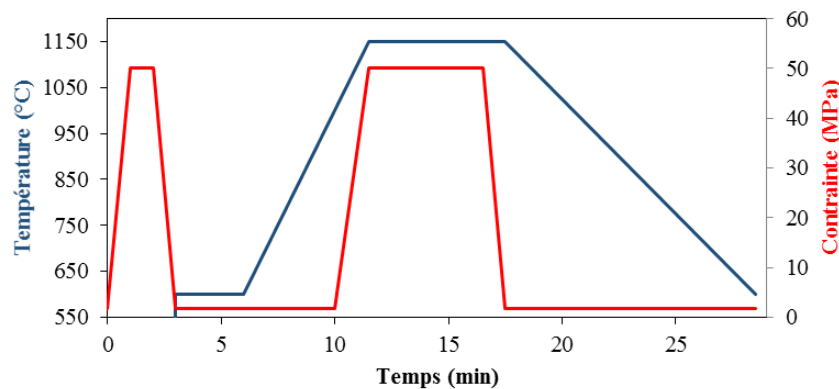


Figure III.5-1 Cycle de frittage pour l'alumine (cycle 4)

III.5.2 Analyses structurales

Les diffractogrammes DRX de la poudre initiale d'alumine ainsi que de la céramique frittée sont représentés sur la Figure III.5-2. Une seule phase de symétrie rhomboédrique (fiche n°00-046-1212) est présente et on remarque un affinement des pics pour la céramique massive, preuve de la croissance granulaire.

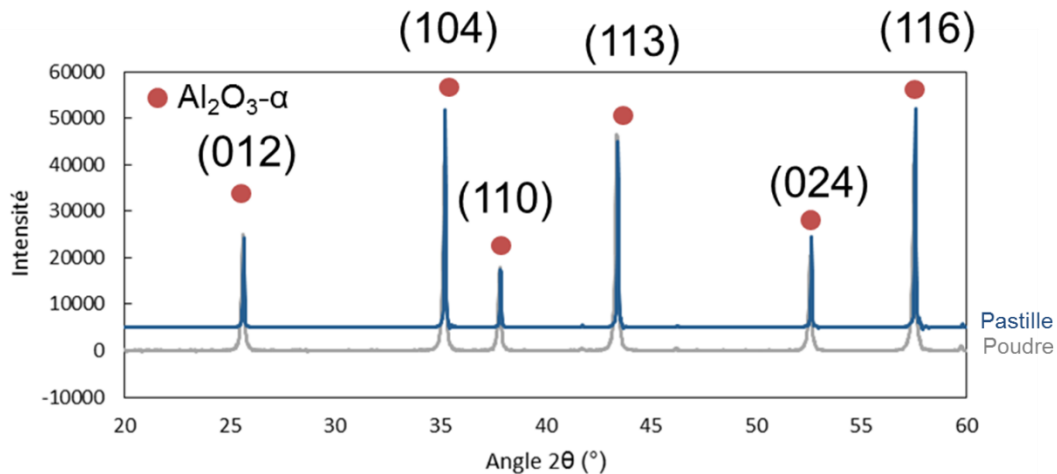


Figure III.5-2 DRX de l'alumine avant et après frittage

III.5.3 Analyses microstructurales

Les observations MEB de la poudre d'alumine et d'une fracture de la céramique après frittage sont regroupées Figure III.5-3. Les particules d'alumine sont pseudo-sphériques avec une taille moyenne de grains de 127 ± 65 nm. La céramique présente des grains de 934 ± 377 nm avec une légère porosité intergranulaire. Il y a donc une importante croissance granulaire au cours du frittage. Pour éviter cette croissance granulaire qui diminue les propriétés mécaniques, il aurait fallu appliquer une contrainte de 100 MPa [77], valeur peu concevable dans notre problématique de cofrittage (chapitre 4). Malgré cette contrainte appliquée de 50 MPa seulement, l'alumine obtenue est homogène et dense à plus de 99%.

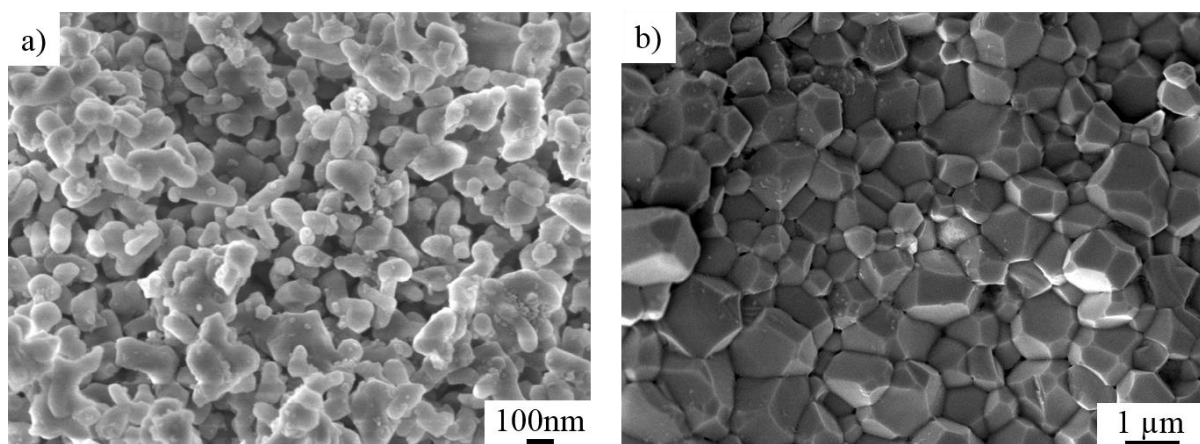


Figure III.5-3 Micrographies de l'alumine avant et après frittage

III.5.4 Propriétés diélectriques de l'alumine frittée

III.5.4.1 Permittivité et pertes

La permittivité relative et les pertes en fonctions de la fréquence sont représentées sur la Figure III.5-4. Les pertes sont au maximum de l'ordre de 2% et tendent à diminuer à hautes fréquences. La permittivité est comprise entre 10 et 10,1, valeur standard [151] pour l'alumine.

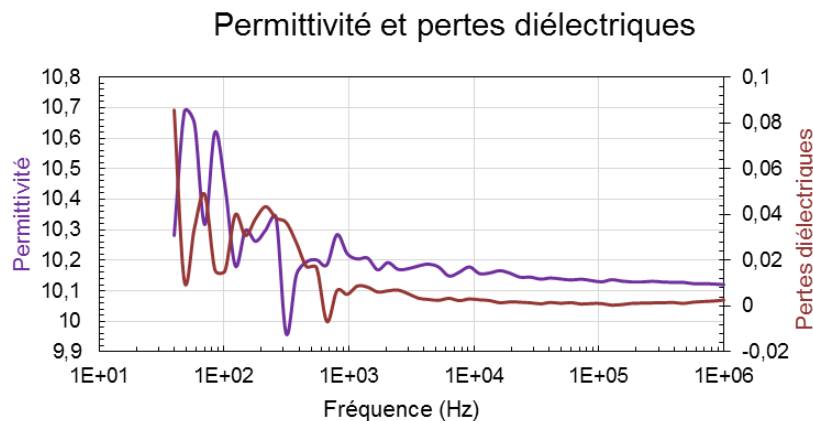


Figure III.5-4 Mesures diélectriques en fréquence de l'alumine

III.5.4.2 Tension de claquage

Ces essais ont été réalisés avec des échantillons frittés avec le cycle 3 mais sous une contrainte de 50MPa. Les densités sont comprises entre 90 et 98%. La Figure III.5-5 montre les valeurs de tension en fonction de la densification de la céramique non recuite et d'épaisseurs variables. On obtient deux ensembles de valeurs. Pour les céramiques les moins denses (<92%), les tensions de claquages sont

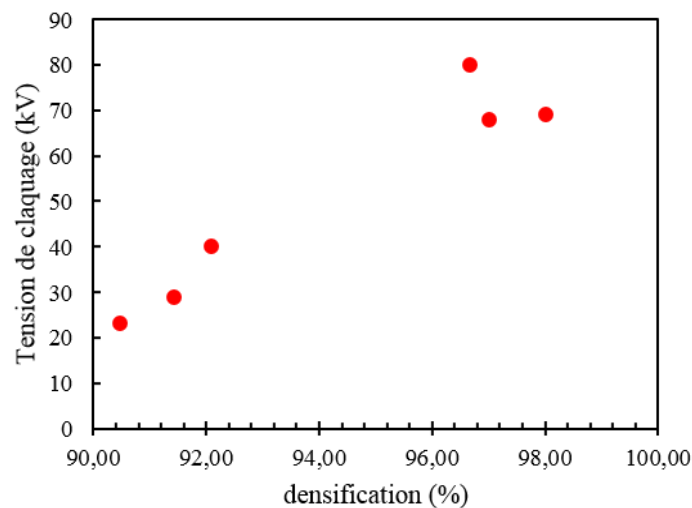


Figure III.5-5 Tension de claquage de l'alumine pour différentes densifications

comprises entre 20 et 40 kV. Pour les céramiques les plus denses (>96%), les valeurs augmentent significativement, pour atteindre 70 à 80 kV. Cette étude devra être poursuivie avec des céramiques frittées avec le cycle 4 qui ont des valeurs de densités plus élevées.

III.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré l'importance des paramètres de frittage SPS pour l'obtention de céramiques de BaTiO₃ de grand diamètre et intactes, de manière reproductible et avec des propriétés contrôlées. L'usage de précompactage à froid associé à une application de contrainte au moment du frittage naturel permettent d'augmenter la reproductibilité du frittage et d'obtenir des échantillons de plus grand diamètre (20mm), avec des propriétés similaire à des précédents travaux sur diamètre plus faible (8mm) [23]. Les céramiques issues de la poudre synthétisée au laboratoire, BTs, montrent des propriétés plus adaptées que celles des céramiques issues de la poudre commerciale BT_m pour réaliser un condensateur pour l'électronique de puissance (permittivité colossale associé à de faibles pertes). Par contre, le paramètre limitant de ces matériaux pourrait être la tenue en tension car les valeurs obtenues sont actuellement proches du kV. L'alumine frittée par SPS, quant à elle, a des propriétés contrôlées et les tensions de claquages adaptées à utilisation sous haute tension. Il a pu être montré que l'alumine peut être frittée dans des gammes de température et de pression proche de BaTiO₃. Le cofrittage de ce couple de matériaux est décrit dans le chapitre qui suit

Chapitre IV. Géométrie et composition du condensateur - substrat

IV.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, nous avons montré la possibilité d'obtenir des céramiques aux propriétés contrôlées en optimisant les paramètres de frittage SPS. L'objectif de cette étude étant de réaliser un assemblage de plusieurs matériaux, la géométrie du système final est un paramètre déterminant à prendre en compte dans la réflexion. Notre intention étant d'optimiser les propriétés des matériaux, nous avons également décidé de réaliser cet assemblage par cofrittage.

Dans ces travaux, nous cherchons à réaliser un condensateur substrat qui sera introduit dans un bras d'onduleur ou de hacheur, ce qui permettra des capacités de découplage (condensateur) proche de la boucle de commutation. La Figure IV.1-1 montre un schéma électrique d'un bras de hacheur qui possède les deux capacités de découplage reliées à un point milieu, connectés en parallèle avec un MOSFET et une diode connectée à la phase. Il faut donc déterminer la géométrie possible du condensateur-substrat pour respecter ce schéma électrique.

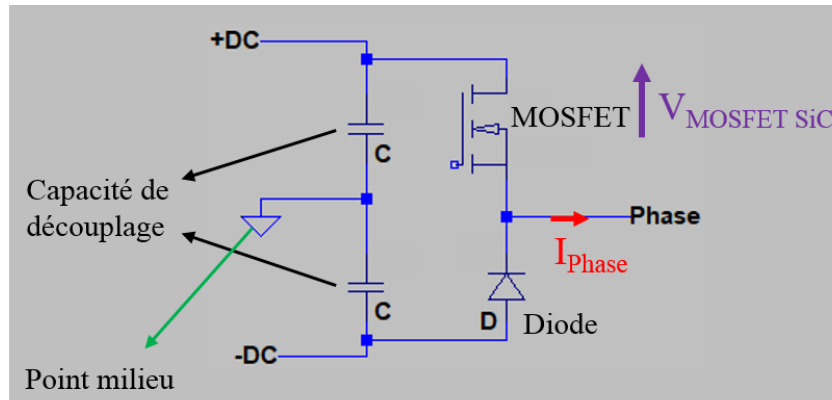


Figure IV.1-1 Bras de hacheur avec deux capacités de découplage

Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord les différentes géométries envisagées, appuyées par des essais expérimentaux de cofrittage céramique/céramique. Dans un second temps nous nous intéresserons aux problématiques de liaison métal/céramique. Pour finir nous décrivons la géométrie et la composition idéale du condensateur substrat.

IV.2 Possibilités de géométrie pour l'application

L'objectif de ces travaux est l'intégration d'une fonction de condensateur dans un substrat de module de puissance. Le substrat brasé sur une semelle représente une grande zone de matière céramique avec pour unique fonction d'isoler électriquement les différents points de potentiels les uns des autres.

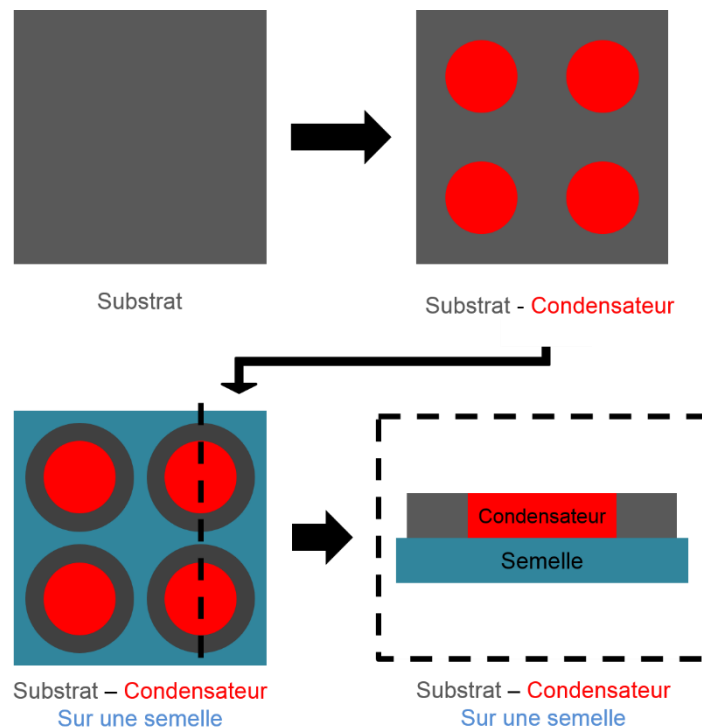


Figure IV.2-1 Introduction d'un substrat-condensateur

Si on imagine, sans modification de volume de La fonctionnalisation de certaines zones du substrat en condensateurs permettrait un important gain de volume pour le système. La Figure IV.2-1 montre l'ajout de zones avec une fonction de condensateur dans un substrat céramique. Des travaux réalisés en collaboration entre le laboratoire Cirimat et le Laplace [152] ont montré que l'on pouvait fonctionnaliser

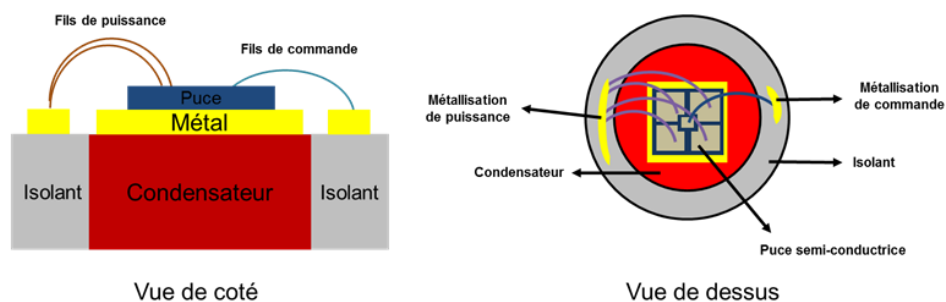


Figure IV.2-2 Architecture de principe initiale du condensateur substrat

une zone du substrat avec un composite aux propriétés différentes dans la zone haute du substrat. L'objectif ici serait de cibler des propriétés capacitives pour cette zone, tout en s'assurant qu'elle est traversante sur tout le substrat. Ce chemin de pensée a poussé les travaux vers un assemblage, comportant une zone en matériau céramique isolante électrique (dite substrat) et une zone en matériau

Chapitre IV : Géométrie et composition du condensateur - substrat

céramique capacitive (dite condensateur). La Figure IV.2-2 montre l'architecture envisagée au début de ces travaux. Cette architecture comporte une zone capacitive enveloppée du matériau isolant. Idéalement, les deux matériaux sont dans le même plan, et une métallisation est apposée sur les zones souhaitées, tant en face supérieure qu'en face inférieure, pour pouvoir envisager le brasage et le bonding directement à la surface de l'assemblage. La forme est cylindrique, sans que ce choix soit rédhibitoire pour une possible industrialisation ultérieure, il s'agit pour notre étude d'un choix effectué pour faciliter nos développements. Il est connu que la mise en forme de matériaux avec des angles augmente la concentration de contraintes lors du frittage.

Cette géométrie comporte un certain nombre de verrous :

- Les 2 matériaux céramiques doivent être cofrittés dans le même plan horizontal (XY) avec des propriétés thermomécaniques a priori différentes ;
- La métallisation des céramiques doit présenter une bonne surface d'accroche, et posséder une liaison mécanique avec le matériau céramique qui permette une comparaison aux solutions usuelles type DBC et AMB. Ces propriétés peuvent être déterminées par des essais mécaniques en traction et en cisaillement (shear test et pull test)
- Les matériaux doivent avoir des propriétés contrôlées : électriques de manières évidentes, mais aussi thermomécaniques.

Pour maximiser le succès de la fabrication de cet assemblage, plusieurs géométries ont été envisagées. La Figure IV.2-3 décrit quatre géométries envisagées pour cofritter les deux céramiques. Précisons que les matériaux métalliques ne sont pas représentés. Les géométries sont séparées en deux groupes. Le premier groupe dans lequel les matériaux sont cofrittés dans un plan (XY) perpendiculaire à la contrainte appliquée au cours du frittage. Le second groupe de géométrie est cofritté dans le sens de la contrainte (axe Z). La première géométrie (a) est une géométrie cœur-coquille où le matériau isolant entoure le matériau capacitif, les deux céramiques sont dans le même plan (XY). La 2^{ème} géométrie (b) est une géométrie en demi-disque avec également les céramiques dans le même plan (XY). Les deux géométries qui suivent, une géométrie simplifiée en multicouches (c) et une géométrie en forme de T (d), comportent les 2 céramiques selon l'axe Z. Les 2 premières géométries sont idéales car elles permettent le meilleur compromis entre : volume de matière, surface nécessaire, encombrement et épaisseur. Dans ces deux cas, la métallisation ne pourrait être appliquée qu'à la surface de l'assemblage. Le multicouches quant à lui n'est pas une architecture facile pour imaginer les interconnexions entre les différents matériaux. La forme en T, elle, est un compromis qui permet d'envisager les interconnexions sur tous les matériaux cofrittés. Pour ces deux dernières géométries, il faudra envisager une interface

métallique entre les deux couches de matériaux céramiques, en plus des métallisations supérieures et inférieures.

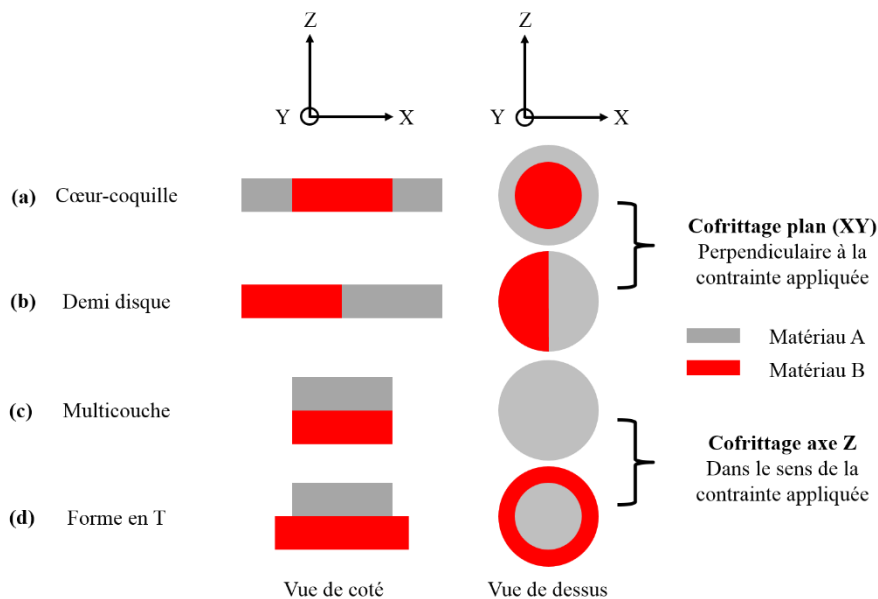


Figure IV.2-3 Géométries envisagées pour le cofrittage : cœur-coquille (a), demi-disque (b), multicouches (c) et forme en T (d)

Toutes ces différentes géométries ont été testées. Afin de déterminer les possibilités et les limites de chacune, une préparation par frittage SPS a été réalisée. Dans les parties qui suivent, les matériaux utilisés ne sont pas forcément les matériaux retenus dans notre étude mais ce sont des matériaux qui ont eu un rôle dans la compréhension des limitations en termes de procédé et de mise en forme pour les géométries possibles. Ces essais ont conduit à de nombreuses conclusions qui seront reprises ultérieurement dans la démarche finale de fabrication.

IV.3 Cofrittage céramique/céramique dans le plan (XY)

Dans cette partie, nous décrivons les géométries de cofrittage qui ont lieu dans le plan (XY) . C'est-à-dire dans un plan qui est perpendiculaire à la pression appliquée au cours du frittage (axe Z). Les deux géométries qui ont été essayées sont la géométrie cœur-coquille (Figure IV.2-3 (a)) et la géométrie en demi-disque (Figure IV.2-3 (b)).

IV.3.1 Placement de la poudre dans le moule de frittage

Des méthodes de placements de poudre ont été mises au point pour disposer la poudre dans le moule et obtenir les géométries associées. Pour la géométrie en demi-disque, une feuille est introduite de manière à séparer le moule en deux compartiments identiques (Figure IV.3-1). La poudre peut ensuite être versée de part et d'autre de la feuille. On retire ensuite la feuille et on compacte l'ensemble. On peut voir sur l'image que le principal inconvénient de cette méthode réside dans la différence de densité apparente des poudres. En effet, le niveau des poudres n'est pas du tout équivalent. Des pistons en demi-disque doivent être utilisés pour tasser les deux compartiments de manière séparée.



Figure IV.3-1 Préparation du moule avec une géométrie demi-disque

Pour la géométrie cœur-coquille, on a dans un premier temps introduit une feuille enroulée sous forme de tube en venant disposer une poudre dans le tube et une autre à l'extérieur. Le procédé a été optimisé avec un système de piston en inox comme le montre la Figure IV.3-2 (a). Avec ce procédé les deux poudres peuvent être tassées séparément dans le moule et la poudre au « cœur » se retrouve parfaitement centrée dans le moule. On peut voir les deux poudres compactées avant frittage sur la Figure IV.3-2 (b).

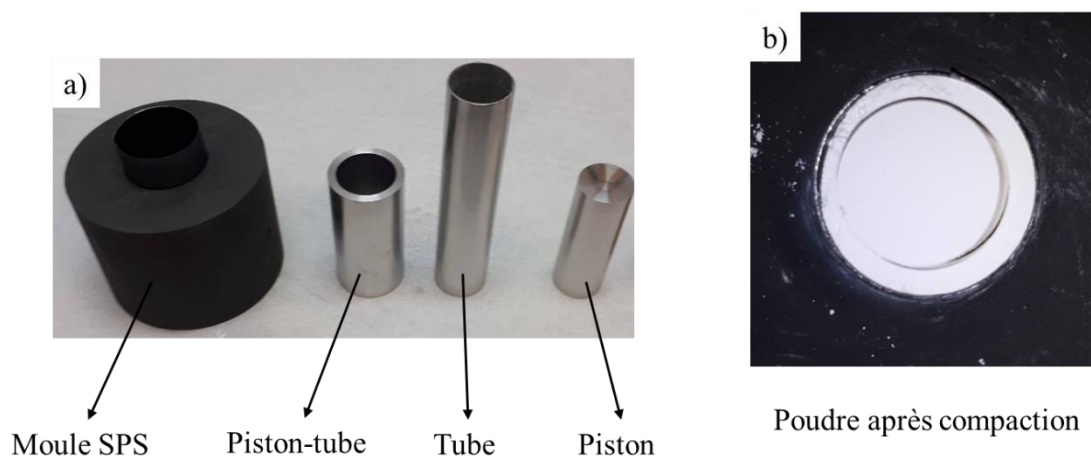


Figure IV.3-2 Procédé optimisé pour la préparation de géométrie cœur-coquille (a) et image de la poudre après compaction

IV.3.2 Prototypes obtenus

Des prototypes ont été développés avec différents lots de matériaux, d'une part des matériaux proches en composition et d'autres part le couple $\text{BaTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. La synthèse des résultats est présentée dans le Tableau IV.3-1. Ces travaux montrent qu'il est possible d'obtenir un cofrittage dans le plan (XY) pour la géométrie demi-disque et cœur-coquille avec des matériaux différents mais proche en composition. L'illustration de fabrication d'une géométrie cœur coquille a été obtenue avec au centre, un composé de BaTiO_3 pur et le contour constitué d'un composite $\text{BaTiO}_3/\text{ZrO}_2$ avec 30% massique de zircone yttrée à 8%. L'illustration de fabrication pour la géométrie demi-disque a été obtenue avec de l'alumine d'un côté et un composite $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ avec 30% massique de zircone yttrée à 8% de l'autre. Lorsque les frittages (cœur-coquille ou demi-disque) ont été réalisés avec le couple $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ qui sont les matériaux de prédilection de notre étude, une rupture complète du BaTiO_3 est observée dans la forme cœur coquille et une délamination des matériaux pour le demi disque.


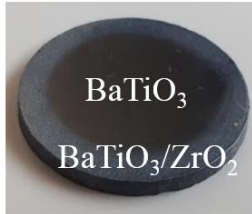

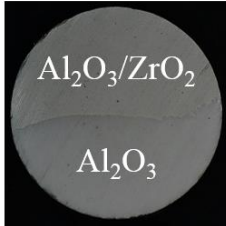
| | $\text{BaTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Céramiques proche en composition |
|---------------|---|--|
| Cœur-coquille |  |  |
| Demi-disque |  |  |

Tableau IV.3-1 Cofrittage en géométrie cœur-coquille et demi-disque pour différents couples de matériaux

En effet lors du cofrittage dans ce plan (XY) la différence de température de retrait entre les matériaux conduit à l'apparition de contraintes importantes entre les matériaux. En effet si un matériau commence à densifier avant l'autre il va vouloir réduire son épaisseur pour densifier. Le second matériau qui se densifiera ensuite, va venir contraindre le matériau qui a déjà commencé à densifier au niveau de l'interface. Ce comportement est schématisé sur la Figure IV.3-1. Ce comportement est valable pour les deux géométries.

Nous avons illustré dans cette partie qu'un procédé peut être développé pour réaliser du cofrittage dans le plan (XY) mais que la trop grande différence de composition et donc de température de frittage va empêcher l'obtention d'échantillons intacts

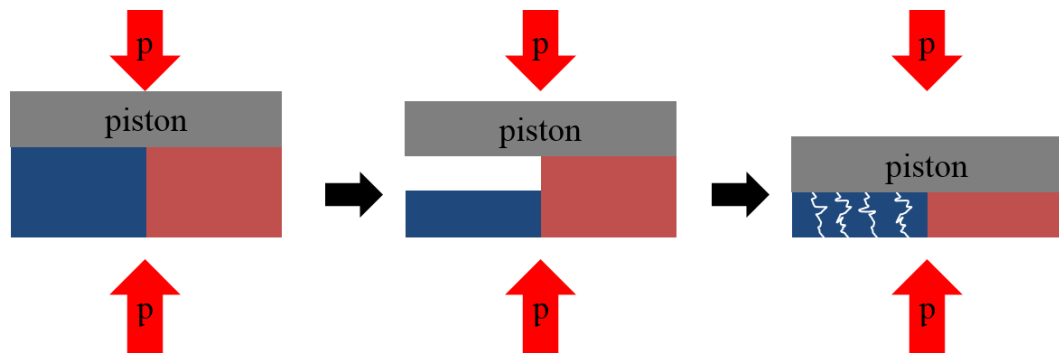


Figure IV.3-1 Problématique de la différence de température de retrait au cours du frittage pour le cofrittage dans le plan (XY)

IV.4 Cofrittage céramique/céramique selon l'axe Z

Le cofrittage selon l'axe Z est réalisé en appliquant la pression dans le sens de la variation de composition (Figure IV.4-2). Pour préparer le moule de frittage, c'est la méthode la plus accessible, car on peut venir placer les matériaux les uns après les autres en réalisant des tassages successifs. Premièrement nous allons décrire les systèmes de multicouches céramiques simples, puis les essais sur la forme en T seront décrits.

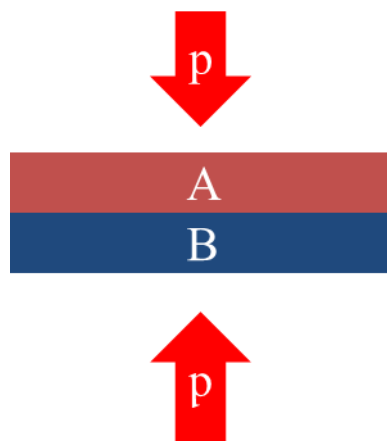


Figure IV.4-2 Schéma du cofrittage selon l'axe Z

IV.4.1 Cofrittage de multicouches

De nombreux cofrittages de bicouches ont été réalisés avec différents matériaux céramiques (BaTiO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 et SrTiO_3). La zircone avait été envisagée comme matériaux pouvant améliorer la ténacité des autres matériaux et le SrTiO_3 pour ses propriétés diélectriques. Ils n'ont pas été retenue dans le cadre de cette thèse mais ont permis d'observer des comportements pour le cofrittage Les



Figure IV.4-3 Comportement de rupture des bicouches après frittage SPS avec le cycle 1 (1150°C -50MPa)

Chapitre IV : Géométrie et composition du condensateur - substrat

principaux résultats sont décrits de façon schématique sur la Figure IV.4-3. Les frittages ont été réalisés avec le cycle 1 (1150°C -50MPa) et pour des diamètres 8 mm et d'épaisseur 2 mm. Lors du cofrittage $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ on observe une fissuration de BaTiO_3 comme dans le cas de la géométrie cœur-coquille. L'alumine est généralement intacte. BaTiO_3 est également délaminé à l'interface sur certaines zones. La grande différence de CTE $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [153] pour l'alumine et $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [91] pour BaTiO_3 crée de fortes contraintes lors du refroidissement de l'échantillon. Pour les autres systèmes, $\text{BaTiO}_3/\text{ZrO}_2$ et $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$, les pastilles sont fissurées mais aucune délamination n'est observée entre les matériaux. En effet, la différence de CTE entre le BaTiO_3 avec la zircone yttrée à 8% (8YSZ) et SrTiO_3 est plus faible, (respectivement $11,5$, $10,5$ et $9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [154]). On peut donc voir que les mécanismes de défaillance de ces multicouches dépendent essentiellement de la différence du coefficient de dilatation avec un frittage selon l'axe Z.

Si on veut réaliser un cofrittage de ces matériaux il faut donc trouver un moyen de diminuer les contraintes entre eux lors de leur refroidissement en température. Il faudrait donc introduire un matériau ou plusieurs matériaux avec des CTE intermédiaires. Aussi, la littérature fait état de la fabrication de FGM introduisant des matériaux composites intermédiaires [139,153,155].

Le titanate de baryum et le titanate de strontium ont des structures cristallographiques très proches. Ces matériaux semblaient donc intéressants pour réaliser un premier prototype de FGM. Il existe une solution solide entre ces matériaux, et nous avons choisi deux compositions intermédiaires : $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ et $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. Un FGM $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ comportant 4 couches a été fritté par SPS en diamètre 8 mm avec le cycle 1 (1150°C-50MPa). La Figure IV.4-4 montre un schéma du FGM et du bicouche $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ avec des photos des céramiques obtenues avec les mêmes conditions de frittage. Pour des paramètres de frittage identique et la même dimension d'échantillon, une céramique multicouche intacte est obtenue lors de l'introduction d'un gradient de composition. Ce qui confirme que ce gradient limite les contraintes de l'échantillon.

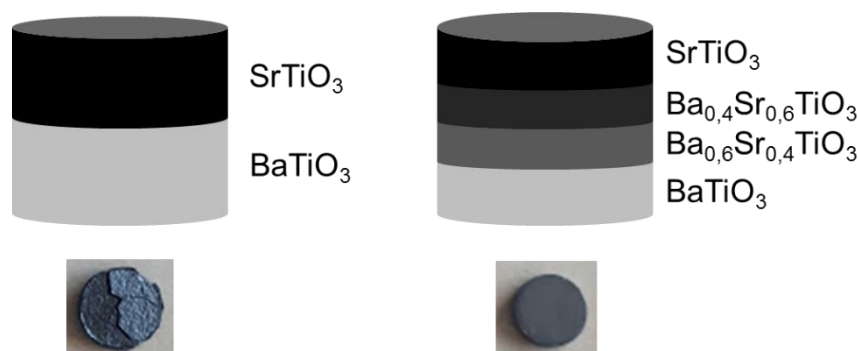


Figure IV.4-4 Schéma et pastille obtenues d'un bicouche et d'un FGM $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$

Dans la littérature on peut trouver des articles [145] mettant en avant une différence de comportement mécanique en fonction de la symétrie du FGM . En effet le FGM peut être asymétrique

avec deux faces de composition différentes ou symétrique avec deux faces identiques mais un matériau différent à cœur. Un FGM symétrique a donc été réalisé avec les 2 faces externes de la pastille en SrTiO_3 mais avec un gradient interne dans la pastille et une couche centrale de BaTiO_3 . Le système comporte 7 couches successives. SrTiO_3 , $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$, et $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ mesurant $500\mu\text{m}$ d'épaisseurs, sauf la couche de BaTiO_3 qui mesure 1 mm. Après frittage avec le cycle 1 ($1150^\circ\text{C} - 50\text{MPa}$), le FGM ne présente pas de fissures apparentes, La Figure IV.4-5 montre une micrographie MEB de l'ensemble des couches dans la pastille. L'analyse en électrons rétrodiffusés (BSE) met en évidence une différence de contraste pour les différentes couches du matériau. L'analyse EDX des différentes couches confirme une variation graduelle de la composition en strontium dans ces différentes couches. Il est donc possible de réaliser des FGM symétrique et asymétrique par frittage SPS.

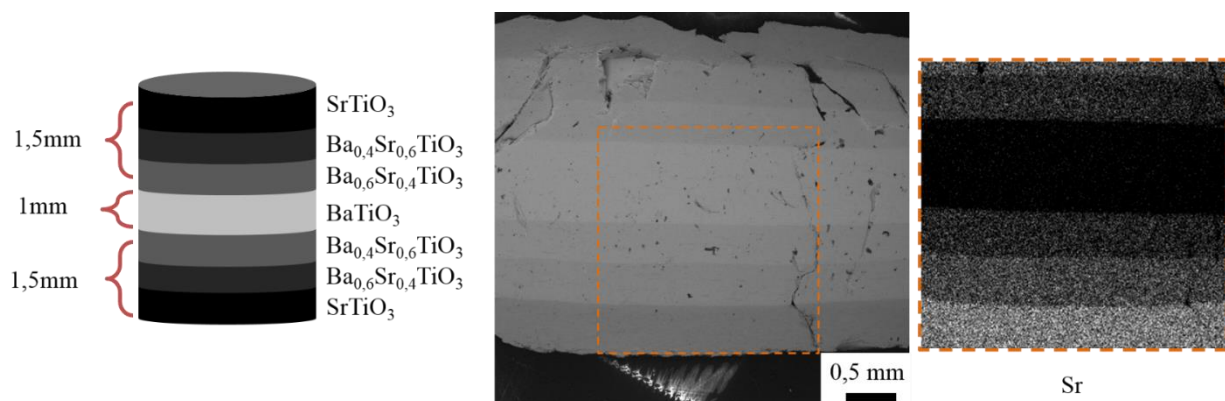


Figure IV.4-5 FGM symétrique $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ observé par MEB et EDS après tronçonnage

Ces expériences préliminaires montrent que l'utilisation d'une variation progressive de la composition selon l'axe Z permet l'obtention de multicouches céramique-céramique intacte, avec une composition variable dans la pièce par cofrittage SPS. Pour réaliser des cofrittages de matériaux, cette solution qui consiste à créer des couches à gradient de composition, semble donc adaptée.

IV.4.2 Frittage de la forme en T

La forme en T est un cofrittage selon l'axe Z mais avec une variation du diamètre selon ce même axe. Le principal inconvénient de cette géométrie réside dans le fait que la différence de diamètre entre le haut et le bas de la pastille va créer un certain nombre de verrous car nécessite une préparation du moule très contraignante. Des travaux ont été réalisés au laboratoire sur l'obtention de cette forme avec un mono matériau. C. Manière [156] a montré que le frittage d'un tel échantillon dans un moule SPS entraînait un gradient de densification dans la pièce. En effet, la partie la plus épaisse de cette forme en T va subir moins de contraintes au cours du frittage que la zone la plus large. A des fins de compréhension des mécanismes et d'expérience, des essais préliminaires ont été réalisés pour l'obtention de cette géométrie. Le composite $\text{BaTiO}_3/\text{ZrO}_2$ est fritté selon une forme en T avec le cycle 1 ($1150^\circ\text{C} - 50\text{MPa}$), avec d'un côté un piston standard et de l'autre côté un piston avec une empreinte. La Figure IV.4-6 montre une découpe de l'échantillon. On constate d'abord une hétérogénéité de la coloration du

matériau sur la photo de la tranche de l'échantillon. Les images MEB mettent en évidence une hétérogénéité de la densité du composite en fonction de la zone observée. La zone centrale montre une très faible densification, comparée au bord de l'échantillon.

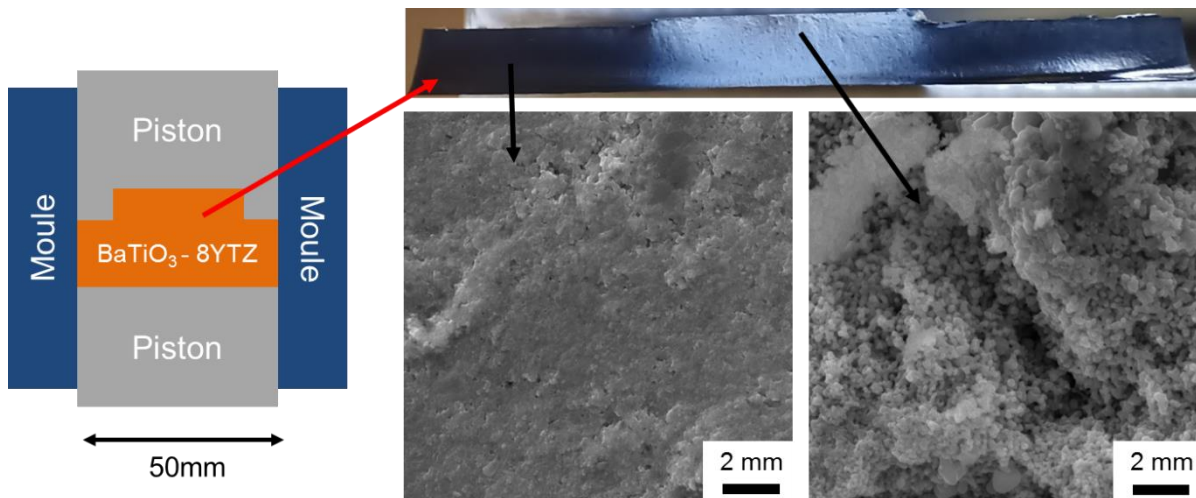


Figure IV.4-6 Forme en T obtenue à l'aide d'un piston avec une empreinte

L'utilisation d'une interface mobile est envisageable pour réaliser un tel dispositif. Ces approches ont été décrites dans la littérature [43]. Elles permettent de fritter le matériau en introduisant une forme imprimée en 3D, en polymère, qui va permettre de donner la forme finale après frittage. Après frittage, la pastille obtenue a en réalité deux formes imbriquées : une forme sacrificielle et la forme souhaitée. Dans notre cas l'usage de plusieurs matériaux en cofrittage tend à nous orienter vers une approche par simulation à des fins d'optimisation du procédé et des moules. En effet les différentes températures de frittage peuvent engendrer beaucoup de défauts. Cette approche nécessite de nombreux développements, qui n'ont pas pu être réalisés dans le temps imparti du projet.

La dernière solution est de créer un moule sur-mesure à plusieurs étages qui permet de densifier les matériaux de manière homogène en utilisant un matériau sacrificiel. C. Manière a également montré [44]. qu'il était possible de réaliser une forme en T creuse au centre à l'aide d'un moule optimisé. La Figure IV.4-7 (c) montre le moule permettant d'obtenir une haute densification. Il est donc possible d'utiliser cette approche dans nos travaux mais il faut d'abord déterminer les épaisseurs de nos matériaux, la composition et le diamètre de système pour fabriquer le moule associé.

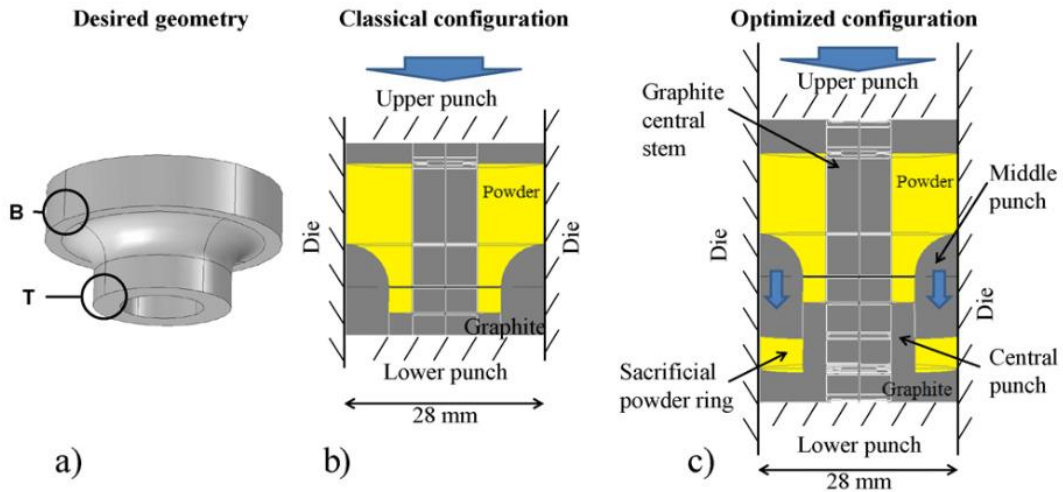


Figure IV.4-7 Forme en T creuse (a) obtenue par frittage SPS à l'aide d'un moule optimisé avec ajout d'un matériau sacrificiel (c), comparé à un moule standard (b) par C. Manière et. al. [10]

Ces résultats ont montré que le choix de la géométrie et de la composition de la pièce à cofritter va avoir un impact sur la faisabilité du cofrittage. Le cofrittage selon l'axe Z (multicouches ou forme en T) semble être le choix le plus adapté pour notre étude dans un premier temps car nos essais et la littérature le montrent. L'utilisation d'un gradient de composition semble permettre l'obtention de pièce intègre.

IV.5 Brasage et bonding sur la céramique

Pour envisager l'intégration de pièces cofrittées dans un dispositif de puissance, il faut pouvoir réaliser des opérations de brasage ou de soudure. Nous avons fait le choix d'analyser le brasage, afin de réaliser le report et le scellement de la pièce céramique, et la soudure, et plus précisément la soudure ultrasonique dans le cas de la soudure des fils de bonding à la surface de l'assemblage. Des essais préliminaires ont été réalisés sur des céramiques métallisées par PVD à l'Or. Il a été remarqué qu'en fonction de la nature de la céramique le comportement au brasage n'était pas le même. La montre le brasage d'un interrupteur de puissance sur une pastille d'alumine. L'alumine comporte une couche de 100 nm d'or déposée par PVD. Une pâte à braser SAC305 a été déposée sous l'interrupteur de puissance. De plus, des plots métalliques ont également été ajoutés, avec l'intention de les braser. Tous ces éléments

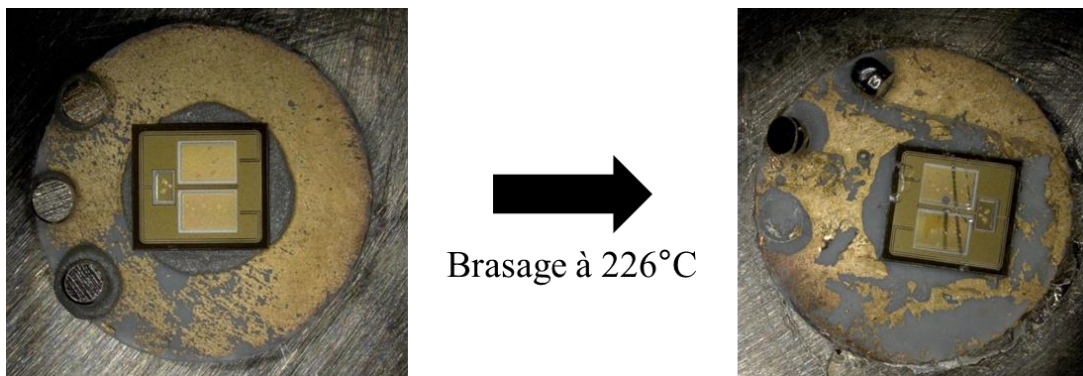


Figure IV.5-1 Brasage sur une métallisation PVD de 100nm à l'Or déposé sur de l'alumine

ont été préparés sur la surface de l'alumine métallisé à l'or. Avant l'étape consistant à utiliser un four à passage, permettant la refusion de la pâte à braser, on peut déjà voir qu'une partie de la métallisation a été arrachée par simple manipulation de l'échantillon. Les plots sont introduits pour pouvoir venir fixer des fils de bonding à leur surface. En effet les fils de bonding étant fixés par vibration la couche de métallisation n'est suffisamment épaisse pour permettre une adhésion. Des tests préalables avaient été menés sur ce point. L'ajout des plots métalliques consistait donc ici, une alternative. Après le brasage on peut observer que certains des éléments se sont complètement décollés (plots, puce) et que la brasure a absorbé la métallisation d'or sur la surface de la céramique. Il est donc inenvisageable de réaliser du brasage ou du bonding sur de l'alumine métallisée par PVD Au. Des tests réalisés avec une céramique en BaTiO₃ ont montré que le brasage est possible mais le bonding impossible sur la métallisation. La métallisation PVD n'est donc pas une solution à privilégier pour l'intégration. Les pièces devront donc disposer d'une métallisation épaisse en surface permettant le bonding. Le cofrittage céramique/métal s'avère donc nécessaire.

IV.6 Choix du matériau métallique

Le choix du matériau métallique est essentiel à plusieurs niveaux, idéalement :

- Il doit pouvoir être cofritté avec Al₂O₃ et BaTiO₃ ($T^{\circ} \geq 1000^{\circ}\text{C}$)
- Il ne doit pas former d'intermétalliques fragilisant l'interface au cours du frittage
- Il doit permettre une bonne conduction électrique
- Il doit posséder une ductilité permettant une accommodation des contraintes

Dans le chapitre bibliographique nous avons identifié les principaux candidats, le cuivre et le nickel car leur température de fusion est supérieure à 1000°C (1083°C et 1453°C respectivement) et leur conductivité électrique supérieure à 10⁷ S.m⁻¹ (14,3 S.m⁻¹ et 59,6 S.m⁻¹ respectivement). Ces deux métaux sont utilisés dans des métallisations de puissance.

Des essais de cofrittage avec ces deux métaux ont été réalisés avec le cycle 2 (1150°C – 50MPa) sous la forme de multicouches avec deux faces métalliques de 300 µm et une couche centrale de même épaisseur. Le BaTiO₃ a été choisi comme matériau céramique car sa température de frittage est plus faible que celle de l'alumine. Les deux couches de BaTiO₃ ont une épaisseur de 1,5mm. L'objectif ici est de voir le comportement au cofrittage de ces assemblages. La Figure IV.6-1 montre un schéma des multicouches et les pastilles obtenues après frittage. Pour le multicouche BaTiO₃/Ni, un fluage du nickel est visible en surface pendant le cycle de frittage. Il apparaît cependant une délamination sur la couche du bas et des fissures dans le BaTiO₃. Le cuivre est rentré en fusion à 950°C, et il est sorti du moule. Ces résultats montrent que le cuivre n'est pas adapté pour un cofrittage à plus de 950°C. Le nickel est donc retenu comme matériau métallique dans notre étude même si on pourrait envisager l'usage d'alliage pour des études ultérieures.

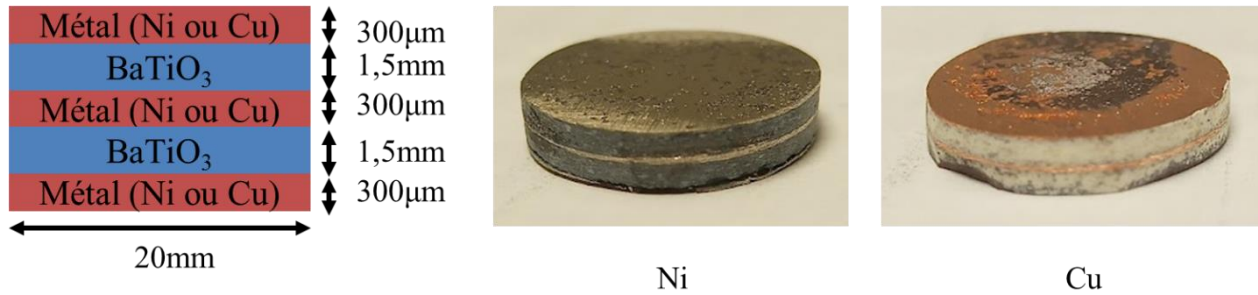


Figure IV.6-1 Cofrittage de multicouches métal/BaTiO₃ avec du nickel et du cuivre, avec un schéma de la géométrie et une photo des prototypes après frittage

IV.6.1 Caractérisation de la poudre de nickel

Il a été décidé de travailler avec une poudre de nickel micronique pour retarder au maximum la fusion du nickel lors du frittage SPS et permettre la fabrication de composite nickel céramique en limitant la probabilité de contact entre les grains de nickel dans les composites. La micrographie (Figure IV.6-2) montre la morphologie de la poudre de départ. On observe des particules de taille micronique ($4,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$) avec une surface rugueuse. Cette morphologie devrait permettre de faciliter l'interaction avec des particules plus fines.

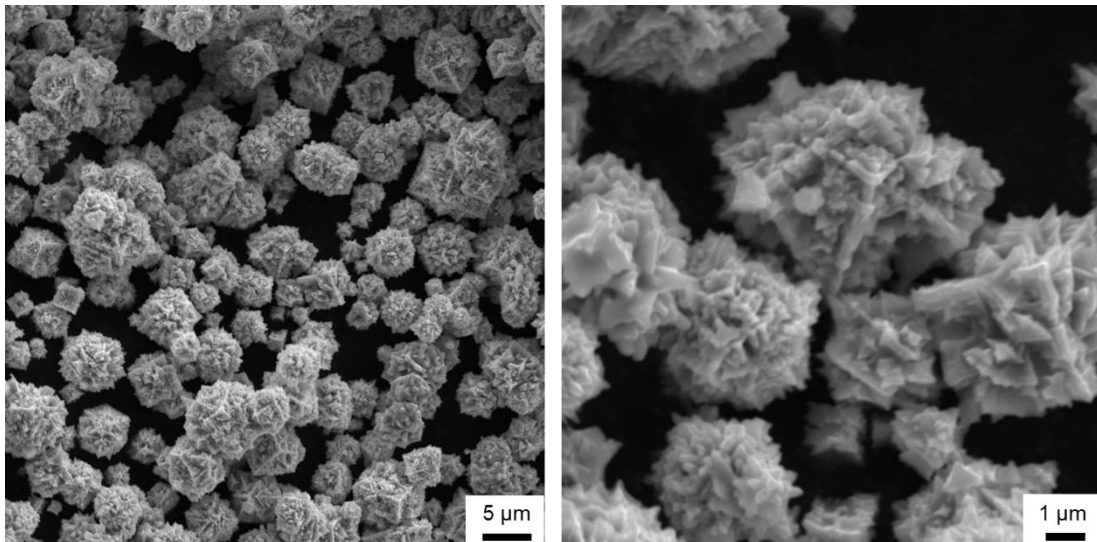


Figure IV.6-2 Micrographie de la poudre de nickel à faible et fort grandissement

IV.6.2 Frittage de la poudre de nickel

Un frittage a été réalisé sur une poudre de nickel pour obtenir une pastille de 2 millimètres d'épaisseur avec un diamètre de 15 millimètres. La pression est appliquée à température ambiante. La température est ensuite augmentée avec une rampe de 50°C/min jusqu'à 1150°. La Figure IV.6-3 montre la courbe de dilatation du nickel et la température du frittage au cours du temps. La température est relevée avec un thermocouple qui peut mesurer de T°_{amb} à 1100°C. On peut observer plusieurs phénomènes, le premier est la densification du nickel à une température de ~300°C. La majorité du retrait du nickel a lieu à une température inférieure à la température de détection du pyromètre que l'on utilise pour monter au-dessus de 1100°C (frittage des céramiques). Le maximum de retrait est atteint au voisinage de 700 °C, suivi d'une diminution du retrait de manière linéaire. Cette diminution linéaire correspond à la dilation pure du moule de graphite. Un phénomène de retrait important est également observé à 1100 °C. A cette température, le nickel commence à fondre et s'échappe du moule SPS. Cette température mesurée de 1110 °C, est inférieure de 250 °C à la température de fusion théorique du nickel. La température réelle du nickel dans le moule est donc plus élevée que la température mesurée. Dans la littérature [39,41], ce phénomène est expliqué par le fait que le courant électrique traverse le nickel et le chauffe par effet Joule. Ce comportement va entraîner une augmentation de la température du nickel. Lorsque le nickel est fritté de manière adjacente à la céramique (sur une des faces), on observe une forte

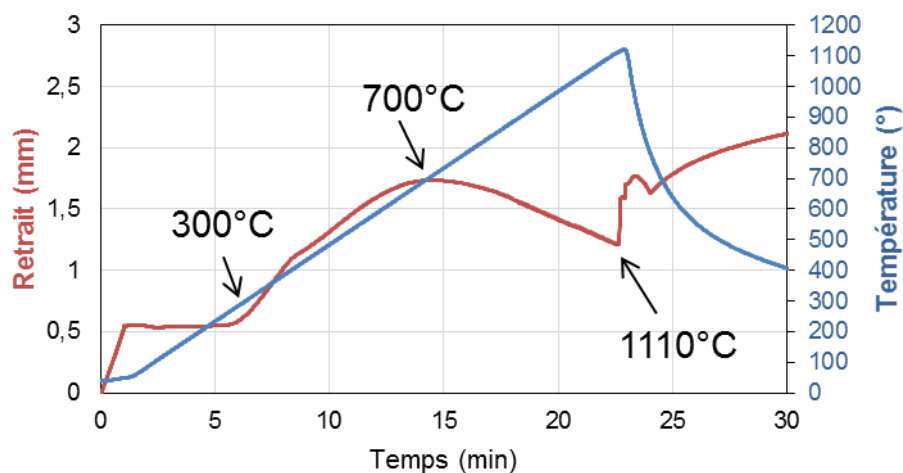


Figure IV.6-3 Courbe de dilatation du nickel au cours du frittage

déformation de cette couche de nickel mais aucune fusion n'est observée en sortie du moule ou sur la courbe de retrait à 1150°C. Ces essais sont détaillés dans le chapitre 5. La température de frittage de 1150° est donc une température élevée pour le nickel mais nous n'atteignons pas la fusion de ce matériau lorsqu'il est cofritté.

IV.6.3 Caractérisations structurales de la pastille de nickel frittée

Pour pouvoir caractériser uniquement le nickel après frittage, une pastille de nickel a été réalisée avec une température de frittage de 750° et une pression de 50 MPa. La Figure IV.6-4 montre le diagramme de DRX de la poudre de départ et de la pastille obtenue. Les pics observés correspondent à la phase cubique face centrée du nickel. Il n'y a pas de modification de structure. La poudre est micronique avant frittage il est donc normal d'obtenir des pics très fins, que ce soit avant ou après le frittage. La différence notable entre la poudre et la pastille obtenue se situe au niveau de l'intensité relative du pic théoriquement de plus forte intensité (111). En effet, dans le cas de la poudre, l'intensité de ce pic (111) est bien plus importante que celle du pic (200). Dans le cas de la pastille, l'intensité relative des deux pics est très proche, alors que ce n'était pas le cas dans la poudre, ce qui met en avant une orientation préférentielle des cristallites dans la pastille.

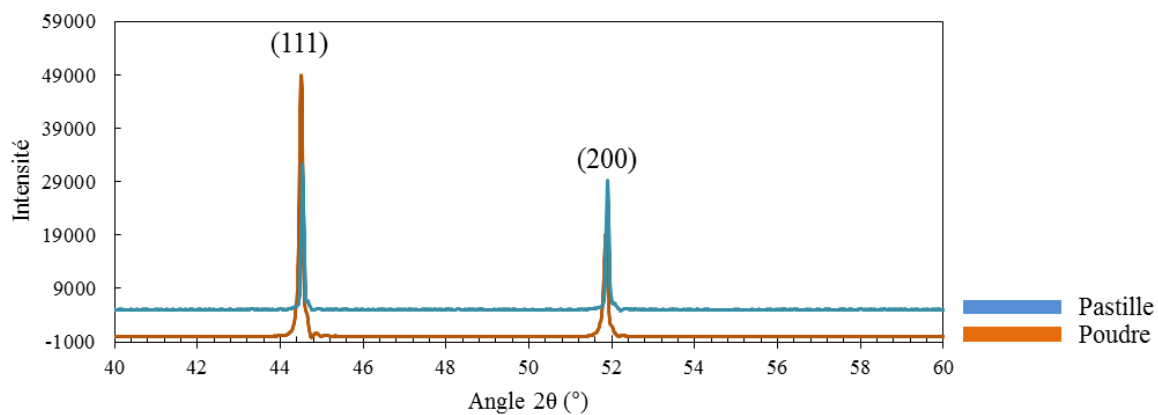


Figure IV.6-4 DRX du nickel avant et après frittage à 750°C

IV.6.4 Recuit de la pastille de nickel

Rappelons que les caractérisations diélectriques de BaTiO_3 sont réalisées après un recuit sous air. Le comportement au recuit du nickel doit donc être étudié dans les mêmes conditions de celles du recuit utilisées pour BaTiO_3 . La pastille de nickel frittée par SPS à 750° a donc été recuite pendant une durée de 4 h à 850°C . Avant le recuit, la pastille possède des reflets argentés et après recuit elle est recouverte d'une couche verte. La photo de la pastille après découpe révèle un reflet argenté à cœur qui indique la présence de nickel, qui n'a été oxydé qu'en surface. La Figure IV.6-5 (a) montre le diffractogramme de la pastille après recuit, en surface et à cœur d'échantillon. La surface de l'échantillon comprend la phase NiO , en plus de la phase de nickel. L'oxydation du nickel après le recuit à 850°C n'affecte vraisemblablement que la surface de l'échantillon.

L'épaisseur de cette zone oxydée a été estimée à $100\ \mu\text{m}$, après polissage. La Figure IV.6-5 (b) montre le diffractogramme de la même face de la pastille, avant et après le polissage. Le polissage

permet donc de supprimer la couche de NiO formée. La réalisation d'une pièce multimatériaux comprenant du nickel en surface, devra comporter une étape de polissage.

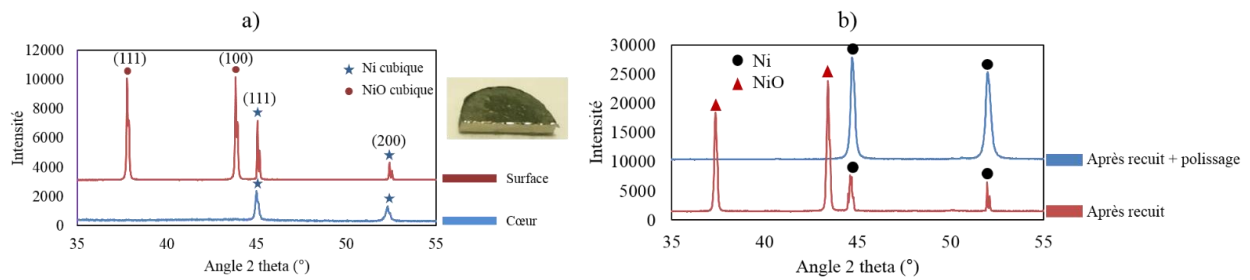


Figure IV.6-5 DRX d'une pastille de nickel fritté à 750°C sur la surface et au cœur de l'échantillon (a) ainsi que la DRX d'une pastille de nickel fritté à 750°C puis recuit sous air à 850°C pendant 4h avant et après polissage de 100µm

La pertinence de l'usage du nickel pour le cofrittage ayant été démontrée, la géométrie finale de l'assemblage doit être définie avec la bonne composition et les interconnexions associées.

IV.7 . Géométrie choisie pour le condensateur substrat

Les essais préliminaires de cofrittage de différents matériaux céramiques ont montré qu'un empilement selon l'axe Z semblait être le plus adapté. La géométrie en T permet d'envisager des connexions sur la surface des différents matériaux. La géométrie que nous souhaitons obtenir pour notre condensateur substrat est décrite sur la Figure IV.7-1. On peut voir un bras de hacheur possédant 2 condensateurs substrat de découplage. Le courant électrique va suivre deux chemins distincts. Il ira du +DC au -DC en passant par le MOSFET et la diode, qui seront reliés au niveau de la phase. Le deuxième chemin passera par les deux condensateurs et relie le +DC et le -DC. Les deux condensateurs pourront donc limiter les surtensions au plus près de la boucle de commutation. Dans ce dispositif, on peut remarquer deux formes en T inversé. La partie la plus large sera la zone de condensateur et la zone plus fine sera la zone isolante électrique. Sur le dessus de cette zone isolante sera brasée une puce (MOSFET ou diode) et ces 2 formes en T seront brasées sur une semelle associée à un radiateur. On peut voir différentes zones de métallisation pour notre forme en T. Afin d'accéder à tous les points de potentiels nécessaires, il faut effectivement une zone métallique entre l'isolant et le condensateur. Un cofrittage métal-céramique est donc nécessaire.

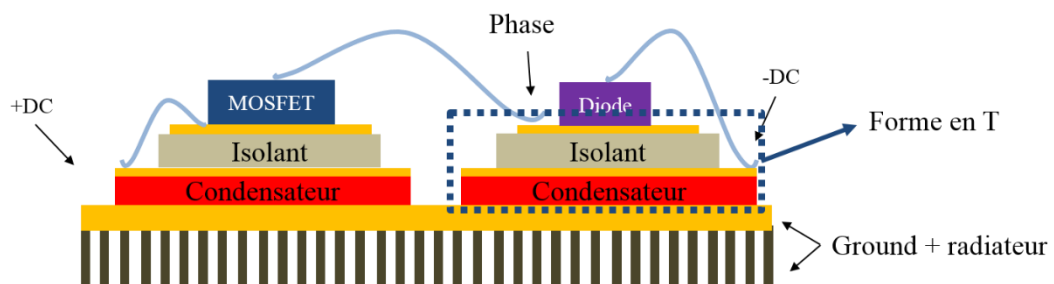


Figure IV.7-1 architecture du bras de hacheur avec deux forme en T multimatériaux

Par conséquent, la géométrie finale qui sera l'objet final de notre étude, décrite dans la Figure IV.7-2. C'est une forme en T possédant une zone large inférieure composée de BaTiO₃. La face inférieure est libre pour réaliser un recuit et la face supérieure est une métallisation de nickel. Cette couche doit permettre les futures connexions électriques avec une bonne adhésion avec les matériaux céramiques. Sur cette couche de Ni on retrouve en plus faible diamètre une couche d'alumine sur laquelle est apposée une métallisation épaisse de nickel. Cette géométrie permet d'envisager le schéma électrique présenté sur la Figure IV.7-1. Des essais de commutation pourront être réalisés.

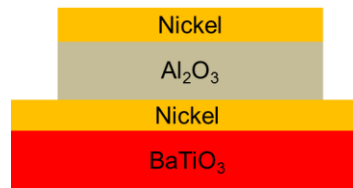


Figure IV.7-2 Forme en T idéale à réaliser par cofrittage

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre les géométries optimales à mettre en œuvre par frittage SPS pour obtenir des multimatériaux ont été décrites. La méthode la plus adaptée est de réaliser une disposition de matériaux par couche successive selon l'axe Z. Le cofrittage d'un matériau métallique est nécessaire pour l'intégration future du dispositif et le matériau adapté est le nickel. La forme idéale pour faire un démonstrateur est donc une forme en T comportant BaTiO₃, Al₂O₃ et le nickel, ainsi qu'un FGM d'une pièce comportant de l'alumine, du nickel et BaTiO₃. L'utilisation d'un gradient de composition peut-être une solution pour limiter les contraintes entre les matériaux. Dans le chapitre qui suit, le cofrittage Al₂O₃/BaTiO₃Ni est décrit d'une part et deux sous-ensembles Ni/Al₂O₃ et BaTiO₃/Ni sont réalisés pour être caractérisés et assemblés en forme en T.

Chapitre V. Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

V.1 Introduction

Les précédents développements ont permis de déterminer une géométrie visée pour le développement du condensateur substrat. Une forme en T composée d' Al_2O_3 , Ni et BaTiO_3 a été retenue. Dans ce chapitre, un premier axe se focalisera sur le frittage de ces trois matériaux. Dans un premier temps il s'agira de matériaux disposés en multicouches avec une forme simplifiée pour faire un premier démonstrateur, avant d'envisager dans un deuxième temps la forme en T. Le dispositif multicouche est composé d'une couche supérieure d'alumine, d'une couche centrale de nickel et d'une couche inférieure de BaTiO_3 . Il a été choisi de ne pas recouvrir l'alumine de nickel pour observer d'abord le comportement des trois matériaux sans contraintes supplémentaires. Parallèlement, dans un second axe, deux sous-ensembles sont développés pour pouvoir être caractérisés diélectriquement puis assemblés par brasage pour étudier leur comportement mécanique. Un dispositif multicouches BaTiO_3/Ni et un dispositif multicouches $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sont décrits. La Figure V.1-1 montre les géométries étudiées dans cette étude en séparant les deux axes de travail. Ces deux axes de travaux ont été étudiés parallèlement et sont décrits dans deux parties distinctes.

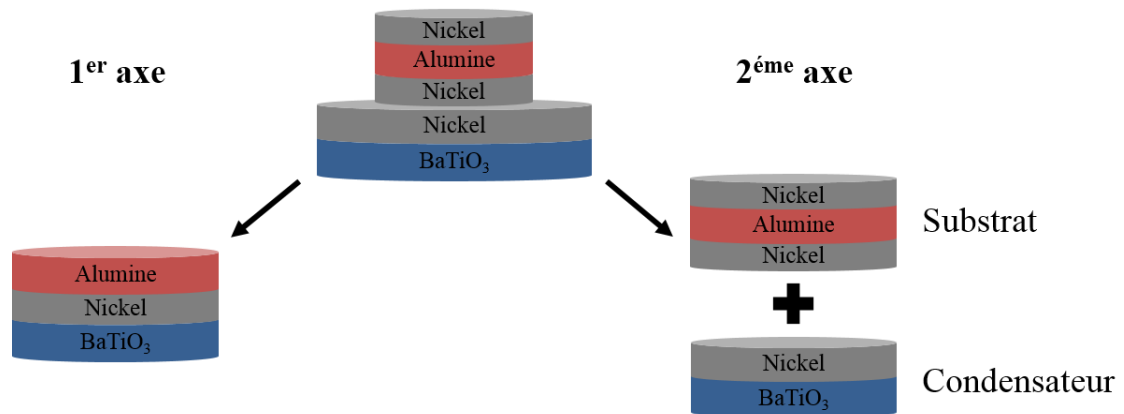


Figure V.1-1 Fabrication d'un multicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ et deux sous-ensembles : $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (substrat) et BaTiO_3/Ni (condensateur)

V.2 Cofrittage $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$

Dans ce premier axe de travail un cofrittage entre les trois matériaux selon l'axe z est développé avec un empilement visible sur la Figure V.2-1.

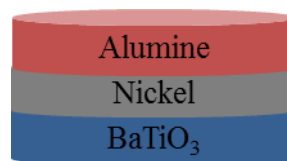


Figure V.2-1 Multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$

V.2.1 Cofrittage de multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$

Dans une première approche, les trois matériaux sont cofrittés entre eux avec le cycle de 2 (1150 °C, 50 MPa). Le dispositif et les épaisseurs des différentes couches sont données sur la Figure V.2-2. L'échantillon mesure 20 mm de diamètre avec 1.3 mm de Al_2O_3 et de BaTiO_3 ainsi qu'avec 300 μm de Ni intermédiaire. La Figure V.2-2 montre aussi une image des 2 faces de l'échantillon. Comme observé précédemment sur la forme cœur-coquille (chapitre 4), la face BaTiO_3 est complètement fissurée. Une fissure est également visible sur la face d'alumine. Dans ce cas, il semblerait que la face de BaTiO_3 soit moins fissurée que lors du cofrittage du bicouche de BaTiO_3 et Al_2O_3 . La couche de nickel limite la fissuration du BaTiO_3 . Il semble que la déformation plastique du nickel, due à sa ductilité, permet de limiter les contraintes dans les céramiques. Afin de confirmer ou d'infirmer ceci, la partie suivante décrit la microstructure des matériaux à l'interface après tronçonnage et découpe FIB.



Figure V.2-2 Images d'un multicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ fritté à 1150°C avec un diamètre 20mm et une épaisseur de 2,9 mm

V.2.1.1 Interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

Des observations MET ont été réalisées au voisinage de l'interface alumine/nickel (Figure V.2-3). Aucune fissure n'est observée dans l'alumine. L'interface entre les deux matériaux est très nette, sans zone d'interdiffusion visible. Il apparaît 2 microstructures très différentes sur la partie supérieure et inférieure de l'image. Concernant l'alumine, on distingue des grains nanométriques et de la porosité résiduelle. Dans la zone du nickel, à ce grandissement, on n'observe aucun joint de grain mais uniquement des variations de contraste. Le nickel étant ductile, on s'attend à ce qu'il se déforme s'il est

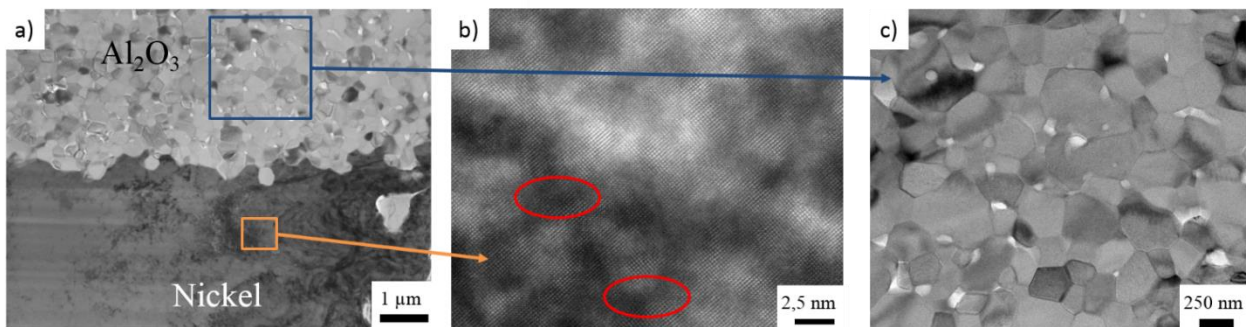


Figure V.2-3 Image MET de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ (a) et d'un grandissement sur la zone de l'alumine (b)

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

contraint. A fort grandissement (Figure V.2-3 (b)), on observe les plans atomiques des cristaux, mais aussi la présence de défauts relatifs à une déformation des cristaux. À ce stade de l'analyse, il est supposé que ces modifications de contraste sont liées à de la déformation mécanique. Notons que les défauts liés à la découpe sont perceptibles et ressemblent essentiellement à des rideaux (trait blanc à gauche de l'image de la Figure V.2-3 (a)). Sur la Figure V.2-3 (c), Les grains d'alumine sont de taille inférieure à 500 nm. On observe par ailleurs une faible porosité (zones blanches Figure V.2-3 (c)).

Une analyse EDS a été réalisée sur cette interface. La Figure V.2-4 montre la zone analysée ainsi que les éléments détectés (aluminium, oxygène, nickel). L'aluminium et l'oxygène sont uniquement présents dans la zone correspondant à l'alumine, et le nickel est localisé dans la zone correspondante. Aucune diffusion chimique n'est observée entre les matériaux avec ce cycle de frittage (cycle 2). La rugosité à l'interface est de taille nanométrique, ce qui correspond à la taille des grains d'alumine.

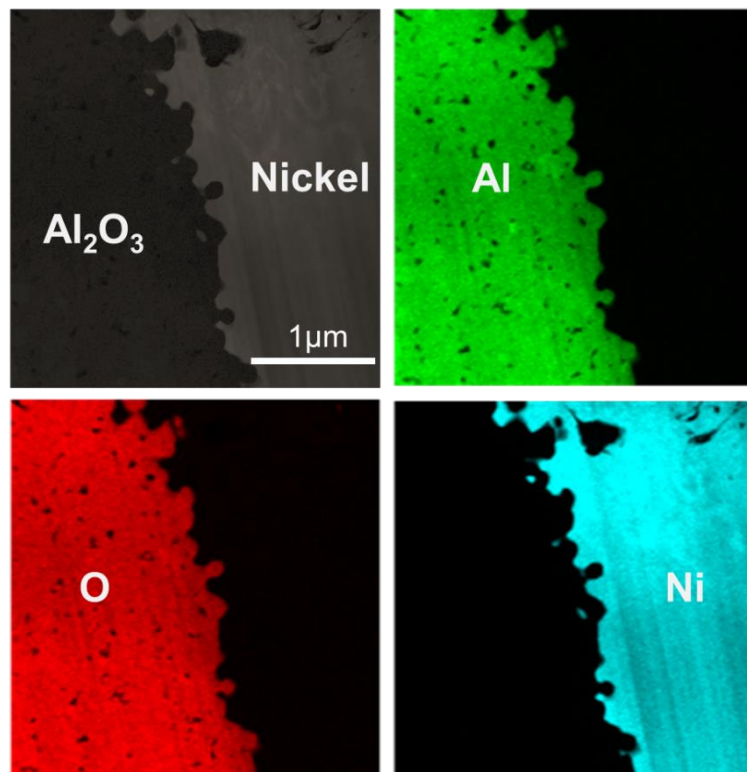


Figure V.2-4 Micrographie STEM et Cartographie EDS de l'interface Al_2O_3/Ni

V.2.1.2 Interface BaTiO₃/Ni

L'image MET de l'interface BaTiO₃/Ni est représentée sur la Figure V.2-5. Sur l'image de gauche à fort grandissement on observe une interface nette entre les 2 couches. Une zone plus claire visible (a) entre les 2 couches, tendrait à montrer que cette zone est plus transparente aux électrons et donc plus fine que le reste de la découpe. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la différence de composition des matériaux va engendrer une modification du comportement à la découpe ionique. Des variations de contraste sont visibles au sein de la couche de nickel et sont apparentés à de la déformation lié aux contraintes du frittage. Une image à plus fort grandissement (b) a été réalisée sur la couche de BaTiO₃. Les grains de BaTiO₃ ont une taille inférieure à 250 nm. On note une fissure se propageant entre les grains.

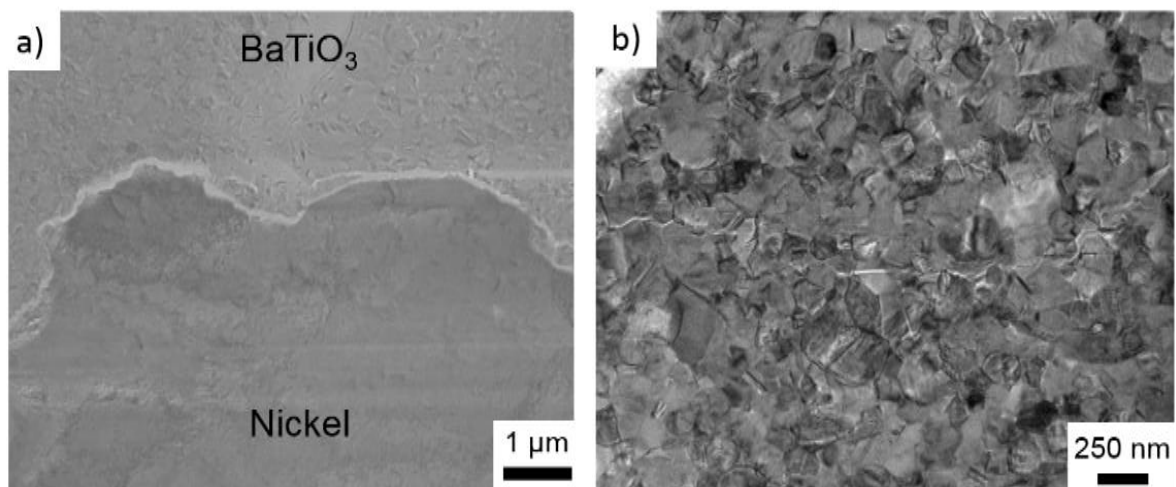


Figure V.2-5 Image MET de l'interface BaTiO₃/Ni (a) et d'un grandissement sur la zone de BaTiO₃ (b)

Pour déterminer la nature de cette interface, une cartographie EDS a été réalisée (Figure V.2-6). On observe de nombreuses microfissures partant de l'interface et se propageant dans BaTiO₃. Il y a donc des contraintes importantes entre les matériaux au niveau de cette interface. On peut voir que, la zone plus claire à l'interface sur l'image MET (Figure V.2-5), apparaît ici sombre du fait du mode STEM utilisé. Cette zone suit l'interface et ressemble à une fissure qui s'est propagée après le frittage ou lors de la découpe. La cartographie quant à elle, révèle la localisation du baryum, du titane, de l'oxygène et du nickel. Aucune diffusion ne semble donc apparaître à l'interface des matériaux. On note également la présence de soufre à l'interface entre les matériaux. Aucun précurseur soufré n'étant utilisé lors de la synthèse, la présence de cette impureté pourrait être liée à une pollution de l'échantillon car elle n'a pas été observée à nouveaux lors de ces travaux.

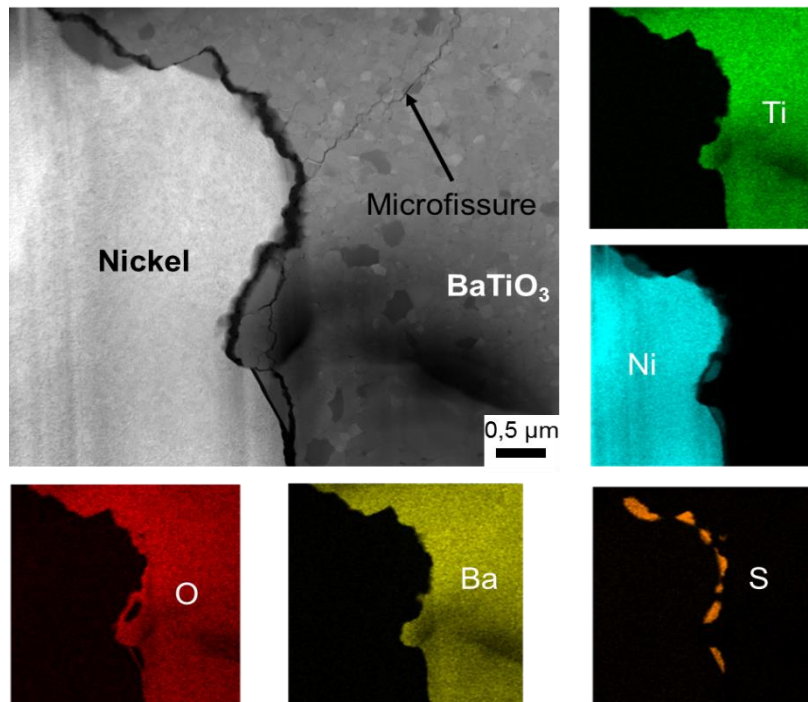


Figure V.2-6 Micrographie STEM et Cartographie EDS de l'interface BaTiO₃/Ni

L'analyse de ces 2 interfaces a permis de montrer l'absence de diffusion chimique. Des contraintes présentes à l'interface, entraînent des déformations des cristaux de nickel et des microfissures dans le BaTiO₃. La porosité résiduelle observée dans la couche d'alumine témoigne d'une densification imparfaite.

Comme on a pu le voir dans le précédent chapitre, l'utilisation d'un gradient de composition peut permettre de limiter la fissuration car les coefficients de dilatations des matériaux sont plus proches, ce qui limite les contraintes et donc l'apparition de fissures. Le développement de matériaux à gradient de fonction (FGM) a donc été investigué. Pour réaliser ces FGM, la préparation de composites céramique-métal (cermet) est nécessaire ; leur préparation va donc être décrite dans la partie suivante

V.2.2 Préparation de composite céramique-métal (Cermet)

Le nickel étant la couche centrale du système, la fabrication de dispositifs multicouches avec un gradient de composition, nécessite la fabrication de cermets BaTiO₃/Ni et Al₂O₃/Ni. Pour préparer ces différents cermets, il a fallu dans un premier temps réaliser un mélange homogène des poudres initiales. Différentes méthodes ont été testées comme l'utilisation d'un broyeur planétaire à sec ou avec l'ajout d'éthanol. La majorité de ces travaux se focalise sur l'utilisation d'un mélangeur Turbula qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats. En effet, on a obtenu de meilleurs dispersions et donc d'homogénéité des poudres avec cette méthode. Les particules de nickel sont dispersées dans de l'alumine ou dans le BaTiO₃. Une attention toute particulière a été portée à la dispersion des particules de nickel dans la matrice céramique, afin d'éviter tout phénomène de percolation qui viendrait altérer les propriétés finales de ce composite. La Figure V.2-7 illustre de manière schématique les différentes possibilités de

comportement de notre composite avec des particules dispersées plus ou moins grandes pour un pourcentage massique équivalent. Pour éviter tout chemin de percolation, le volume et la quantité des particules doivent être adaptés. Plus les particules sont grosses et moins la probabilité de contact sera

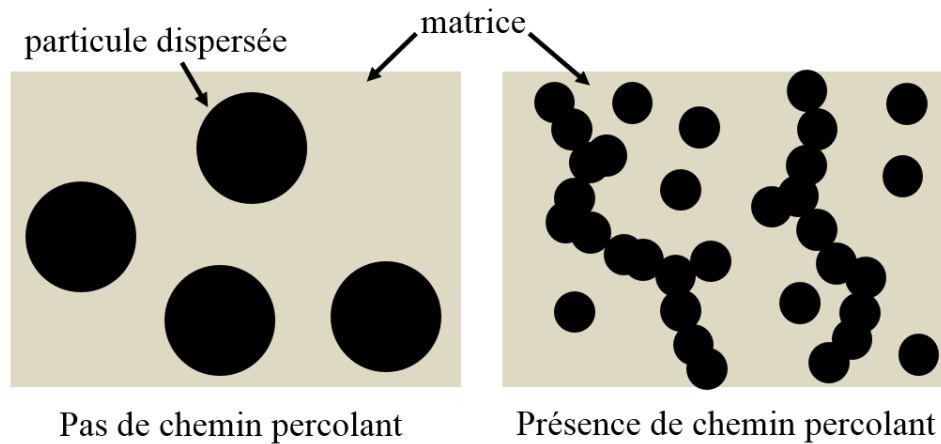


Figure V.2-7 Schéma de la percolation dans un composite

importante à volume global équivalent. L'utilisation de particules microniques de nickel, limite ainsi, pour un même volume global, la possibilité contact et donc de créer des chemins de conduction.

Pour chaque matériau céramique, cinq composites ont été préparés avec des pourcentages massiques en nickel variant de 10% à 50%. Ils sont préparés à l'aide du mélangeur Turbula pendant 4 h et les poudres sont ensuite introduites directement dans le moule de frittage, et frittés suivant le cycle 2 (1150 °C-50MPa). Les caractéristiques des composites cermets Al_2O_3/Ni et $BaTiO_3/Ni$ sont décrites ci-après.

V.2.2.1 Cermet alumine/nickel

L'alumine α a une masse volumique de $3,97 \text{ g.cm}^{-3}$ et le nickel cubique face centrée de $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour déterminer la masse volumique des composites après frittage, nous avons considéré qu'aucune phase supplémentaire ne se formait au cours du frittage, et que donc la masse volumique obtenue était un produit des masses volumiques des deux matériaux pris séparément. Le Tableau V.2-1 montre le pourcentage, massique, atomique et volumique de chaque composite. Les masses volumiques des composites Al_2O_3/Ni sont comprises entre $4,2$ et $5,5 \text{ g.cm}^{-3}$.

| Mélange Ni/alumine | % massique Ni | % massique alumine | % atomique alumine | % volumique alumine | Masse volumique (g.cm^{-3}) | Densification (%) |
|--------------------|---------------|--------------------|--------------------|---------------------|--|-------------------|
| N1A9 | 10 | 90 | 84 | 95 | 4,2 | 96,0 |
| N2A8 | 20 | 80 | 70 | 90 | 4,5 | 96,0 |
| N3A7 | 30 | 70 | 58 | 84 | 4,8 | 98,4 |
| N4A6 | 40 | 60 | 47 | 77 | 5,1 | 99,6 |
| N5A5 | 50 | 50 | 37 | 69 | 5,5 | 98,9 |

Tableau V.2-1 Nomenclature, pourcentage massique, atomique, volumique, masse volumique et densifications des cermets Al_2O_3/Ni

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Ces poudres composites ont été frittées avec les paramètres de frittage du cycle 2 (1150 °C 50MPa) (ϕ 8 mm et e 2mm). Les densifications les plus faibles sont de 96% et obtenus pour les composites les plus pauvres en nickel. A partir d'une en nickel de 40%, on augmente la densification à des valeurs proches de 99%. L'hypothèse, c'est que l'augmentation de la quantité de nickel dans le cermet permet de diminuer la température de frittage. Tous les échantillons frittés sont ressortis intacts après frittage SPS.

La microstructure du composite N5A5 (après fracture) est analysée par MEB. La Figure V.2-8 montre deux grossissements de cette fracture. Les deux matériaux, nickel et alumine sont visibles sur ces images, les particules de nickel en blanc et la matrice en alumine en gris foncé. On peut aussi remarquer la présence de grandes cavités sur toute la surface de la fracture. Ces cavités ont des dimensions similaires aux particules de nickel présentes dans la matrice (cercle rouge). Ces cavités sont l'empreinte des particules de nickel arrachées et présentes dans l'autre partie de cette fracture. Par ailleurs, aucune porosité n'est observée dans la matrice, preuve d'une densification très élevée (98,9 %).

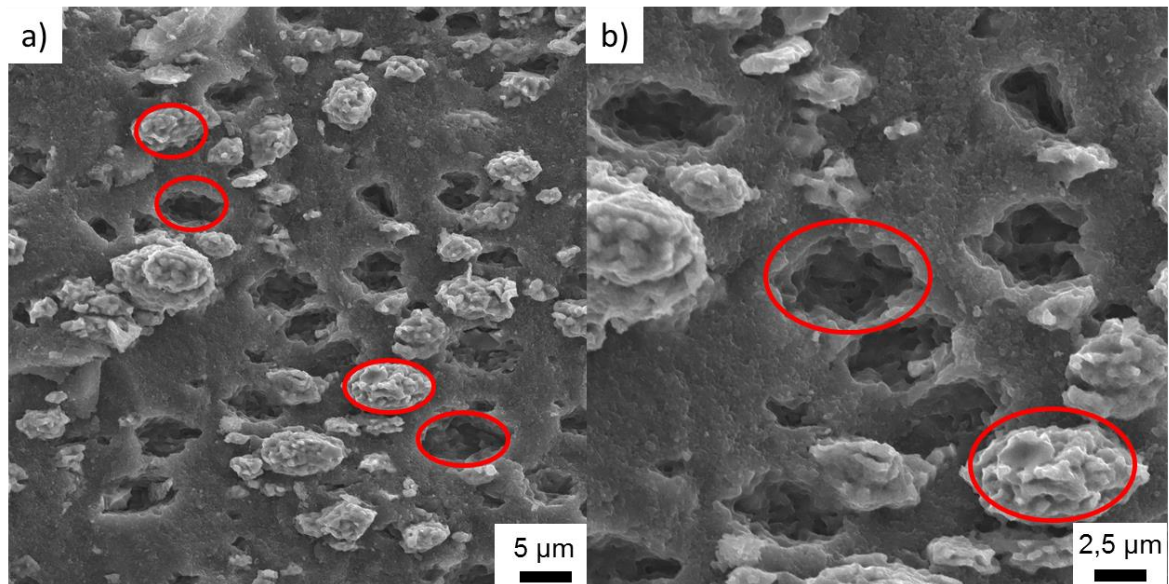


Figure V.2-8 Micrographies de fracture de N5A5 à faible et fort grossissement

La Figure V.2-10 montre les cinq images MEB des fractures de ces composites. On peut y voir l'augmentation de la quantité de particules de nickel et des cavités associées avec l'augmentation du nickel introduit dans le composite. Il y a bien donc une corrélation entre ces cavités et la quantité de particules de nickel.

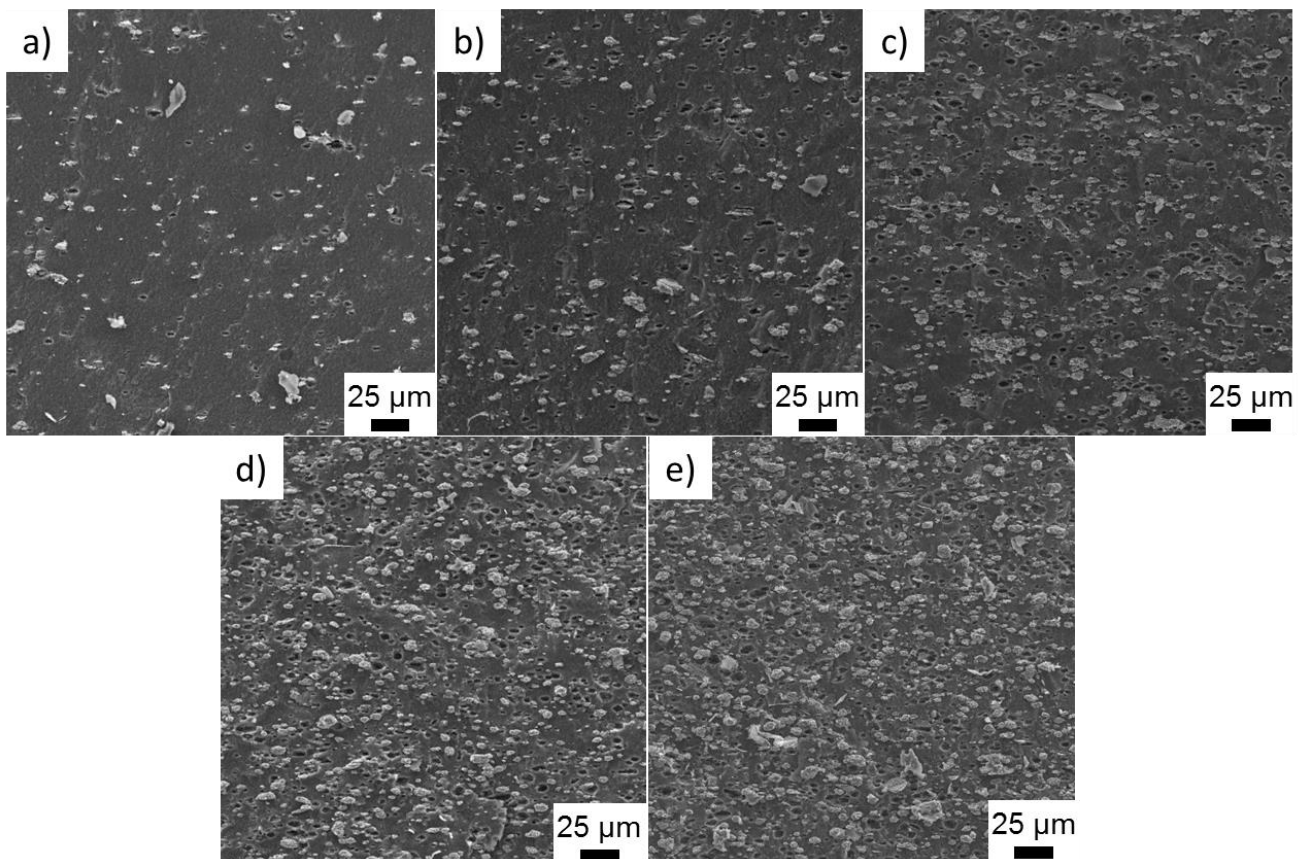


Figure V.2-10 Micrographies de fractures de N1A9 (a), N2A8 (b), N3A7 (c), N4A6 (d) et N5A5 (e)

La cartographie EDS de ces différentes fractures (Figure V.2-9) démontre la répartition homogène du nickel sur toute la surface de l'échantillon. Les particules de nickel sont suffisamment éloignées pour éviter toute percolation. Pour conclure, le mélange de poudres réalisé au Turbula suivi d'un frittage SPS permet d'obtenir une répartition homogène des particules métalliques dans une matrice céramique composite dense.

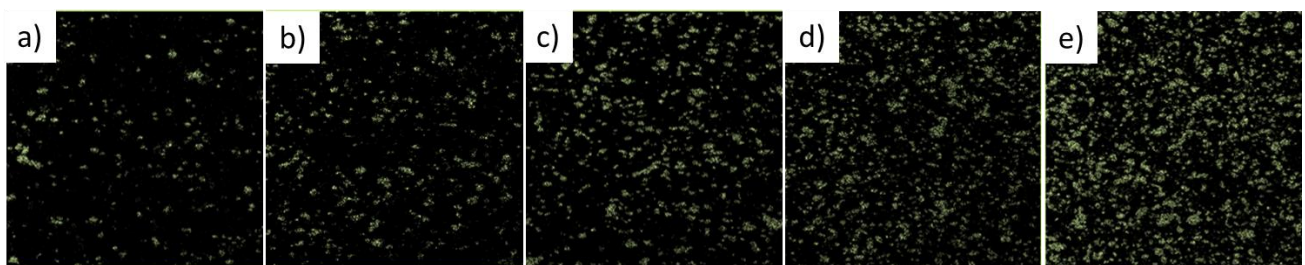


Figure V.2-9 Cartographies EDS du nickel dans les composites N1A9 (a), N2A8 (b), N3A7 (c), N4A6 (d) et N5A5 (e)

Ces différents composites ont été polis et caractérisés en surface par DRX. Les diffractogrammes des 5 composites sont présentés sur la Figure V.2-11. Deux phases sont présentes pour tous les composites : une phase d'alumine α et une phase nickel cubique. Seule une impureté de carbone graphite est détectée sur le composite N4A6 à $54,5^\circ$. En effet des résidus carbonés issus du Papyxex sont parfois détectés après frittage et le polissage n'a pas été suffisamment efficace pour l'enlever. L'intensité du pic le plus intense (200) du nickel augmente avec la quantité de nickel introduite dans le composite. Aucune nouvelle phase n'est observée. Ces résultats permettent de conclure que les composites préparés sont homogènes et ne comportent que les phases initialement présentes dans les poudres. Ces résultats justifient la détermination de la masse volumique des composites par un produit des masses volumiques des matériaux seuls car aucune nouvelle phase ne se forme. Leur utilisation au sein d'assemblages multi-matériaux est donc envisageable.

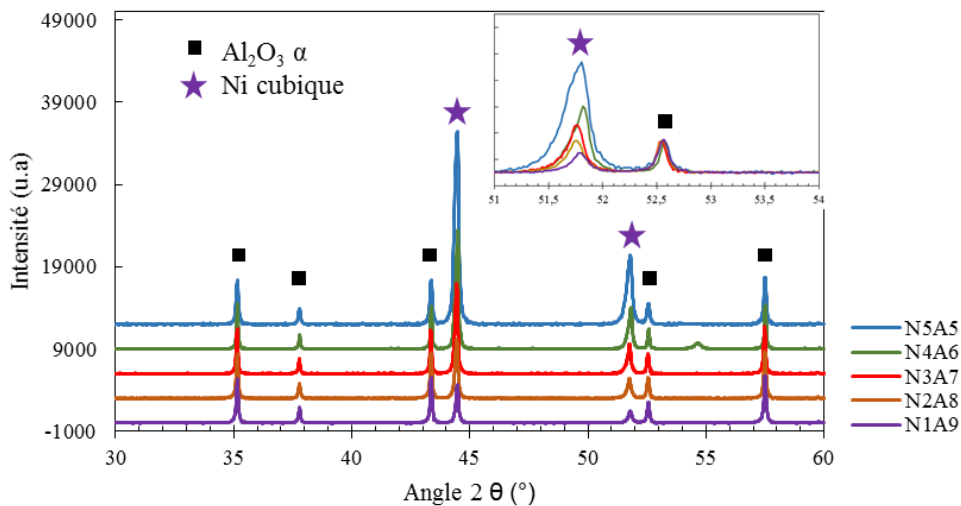


Figure V.2-11 Diffractogrammes RX des cinq cermets Al_2O_3/Ni

V.2.2.2 Cermet $BaTiO_3$ /nickel

Comme pour l'alumine, des cermets $BaTiO_3/Ni$ ont été préparés à partir d'une poudre micronique en nickel (décrite dans le chapitre 4) et de poudre de BT_m . Le pourcentage massique du nickel au sein du mélange varie de 10 à 50% (cf Tableau V.2-2). Les masses volumiques de ces différents mélanges sont calculées avec l'hypothèse qu'il n'y ait pas de phase additionnelle formée après frittage. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite. Les masses volumiques sont comprises entre $6,2$ et $7,2 \text{ g.cm}^{-3}$. Pour rappel, la masse volumique de $BaTiO_3$ est de $6,02 \text{ g.cm}^{-3}$ et la masse volumique du nickel est de $8,9 \text{ g.cm}^{-3}$.

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Ces différents composites ont été mélangés 4 h à l'aide d'un mélangeur Turbula, puis introduits dans un moule de frittage SPS avant d'être frittés avec le cycle 2 (1150 °C-50MPa) pour obtenir des pastilles denses (\varnothing 8 mm, e 2 mm). Les densifications sont supérieures à 97% et quasi similaires sans dépendre de la quantité de nickel.

| Mélange Ni/BaTiO ₃ | % massique Ni | % massique BaTiO ₃ | % atomique BaTiO ₃ | % volumique BaTiO ₃ | Masse volumique (g.cm ⁻³) | Densification (%) |
|-------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| N1B9 | 10 | 90 | 69 | 93 | 6,2 | 97,6 |
| N2B8 | 20 | 80 | 50 | 86 | 6,4 | 97,8 |
| N3B7 | 30 | 70 | 37 | 78 | 6,7 | 98,5 |
| N4B6 | 40 | 60 | 27 | 69 | 6,9 | 98,3 |
| N5B5 | 50 | 50 | 20 | 60 | 7,2 | 97,8 |

Tableau V.2-2 Nomenclatures, pourcentage massique, atomique, volumique, masse volumique et densifications des cermets BaTiO₃/Ni

Les différents composites ont été fracturés et des analyses MEB ont été menées sur la fracture (Figure V.2-12). Comme précédemment, on observe une augmentation de la quantité de particules gris clair (nickel) en relation avec la quantité introduite. Les cavités associées aux particules de nickel sont visibles.

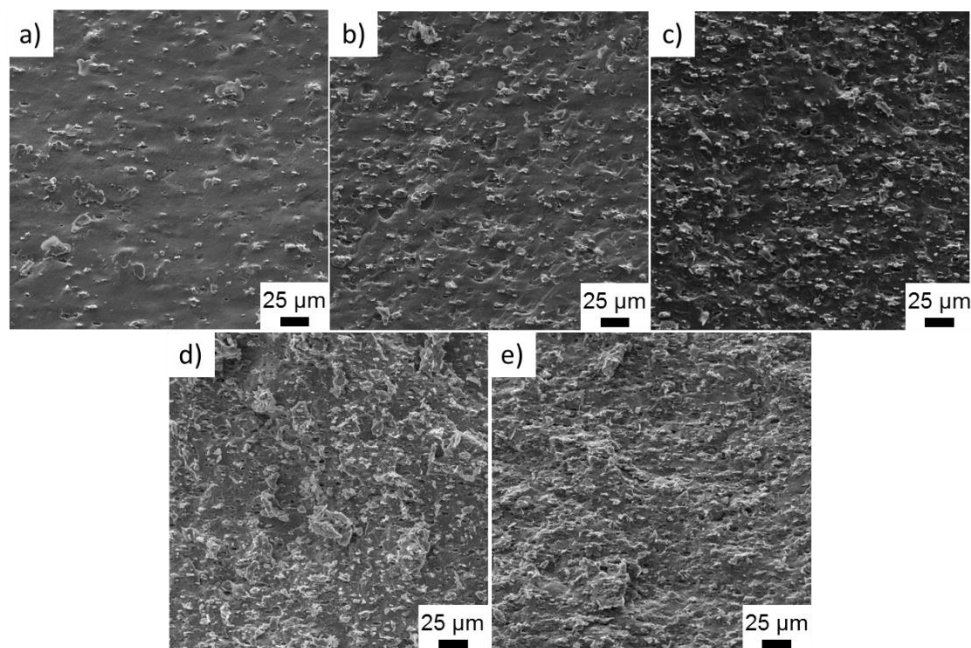


Figure V.2-12 Micrographies de fractures de N1B9 (a), N2B8 (b), N3B7 (c), N4B6 (d) et N5B5 (e)

Les cartographies EDS (Figure V.2-14) faites sur les zones de fracture démontrent l'homogénéité de la distribution du nickel. Au-delà de 50% de Ni, le risque de percolation est important.

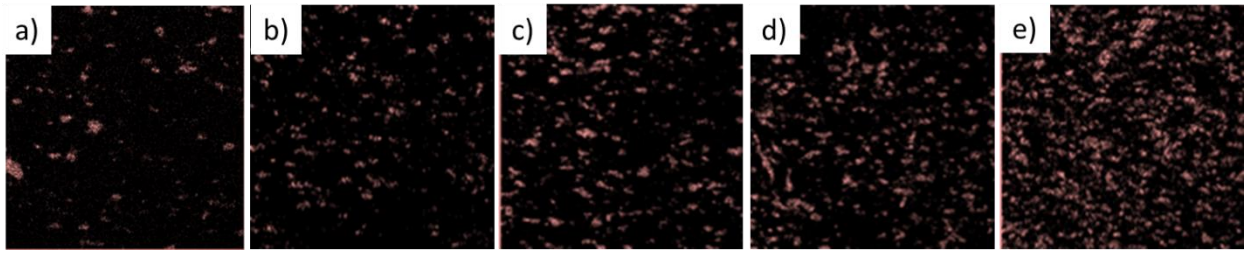


Figure V.2-14 Cartographie EDS du nickel dans les composites N1B9 (a), N2B8 (b), N3B7 (c), N4B6 (d) et N5B5 (e)

Les diffractogrammes RX des échantillons (Figure V.2-13), font apparaître la phase BaTiO_3 quadratique et la phase nickel cubique face centrée, phases initialement présentes dans les poudres de départ. Il est noté que l'intensité du pic du nickel à 45° augmente avec l'augmentation de la quantité introduite de nickel.

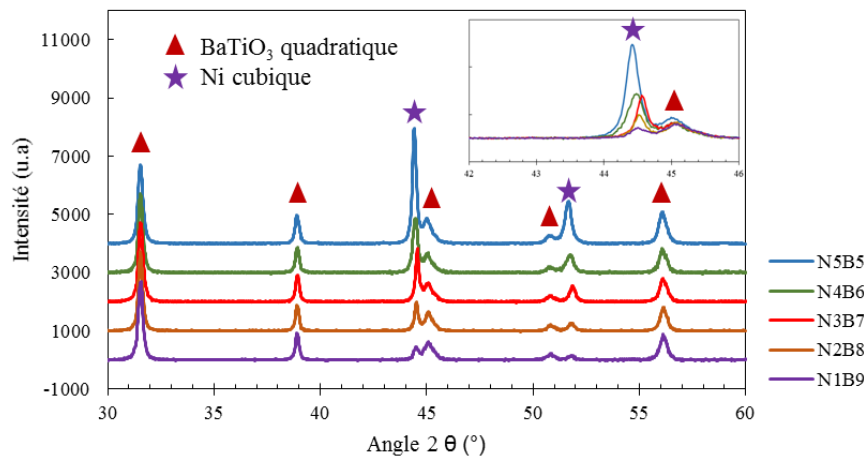


Figure V.2-13 Diffractogrammes RX des cinq cermets BaTiO_3/Ni

Il est donc possible d'élaborer des composites denses, avec la composition souhaitée, avec une bonne homogénéité, pour un même cycle de frittage. On peut donc envisager l'utilisation de ces composites pour réaliser des matériaux FGM.

Dans la partie ci-après, nous nous intéressons à la réalisation d'un FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$

V.2.3 Cofrittage du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$

Dans cette partie, nous détaillerons l'optimisation de la composition du FGM en étudiant l'impact du rapport surface/épaisseur dans le moule. L'optimisation des paramètres de frittage est également détaillée.

V.2.3.1 Optimisation de la composition du FGM

La première étape pour réaliser ce FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$, est l'optimisation, du nombre, de l'épaisseur et de la constitution des couches incluant les différents cermets. L'objectif est d'obtenir la plus faible épaisseur avec le diamètre le plus important. A ce jour, aucun système cofritté de ces 3 matériaux n'est mentionné dans la littérature. Dans un premier temps, des essais ont été réalisés sur le cofrittage d'une pièce de diamètre 8 mm et une épaisseur globale de 4,5 mm. Le cycle de frittage utilisé

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

est le cycle 2 (1150°C – 50M Pa). Le système présenté sur la Figure V.2-15 comporte 7 couches différentes dont 4 de composites cermet. Grâce à ces différents paramètres, un FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ à sept couches est obtenu sans fissure (c). Il est donc possible de cofritter l'alumine, le Nickel et du BaTiO_3 en intercalant des couches composites intermédiaires. Ces épaisseurs et cette composition doivent être optimisées pour limiter des futures problématiques de diffusion thermique.

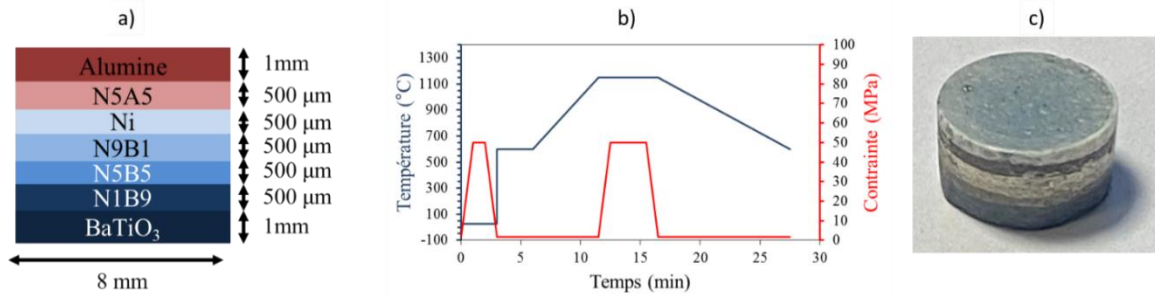


Figure V.2-15 Schéma du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ à 7 couches (a) fritté avec le cycle 2 (b) et une photo du FGM (c)

Pour ces travaux, l'épaisseur souhaitée est de l'ordre de 2 mm. En effet, usuellement, l'épaisseur des substrats est inférieure au mm mais ici, on a un condensateur en plus. Donc, il a fallu fixer une épaisseur de référence. L'épaisseur de toutes les couches a donc été revue à la baisse ainsi que le nombre des matériaux introduits.

Dans la littérature, on peut lire que le coefficient de dilatation des composites est intermédiaire entre le métal et la céramique, en fonction du ratio métal/céramique [109]. Pour le cermet $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on a choisi comme couche unique le composite N5A5, de coefficient intermédiaire entre les deux couches. Pour le cermet BaTiO_3/Ni , on choisit une composition inférieure à 30% volumique en nickel. En effet c'est pour ces pourcentage que la littérature fait état du meilleur ratio permittivité/perces [[112–116]. Le composite N3B7 (22% volumique Ni) a donc été choisi. Une pièce comportant une couche, d'alumine, de N5A5, de nickel, de N3B7 et de BaTiO_3 de synthèse a été réalisée tout d'abord en diamètre 8 mm. La Figure V.2-16 présente de manière schématique les épaisseurs des différentes couches. L'épaisseur de l'alumine et du BaTiO_3 a été nettement diminuée. Effectivement, elle est passée de 1 mm (Figure V.2-15) à 300 μm. L'épaisseur de la couche de nickel est réduite à une valeur seuil de 300 micromètres. Pour le nickel il est pratiquement impossible d'introduire une épaisseur plus mince dans le moule SPS, avec le procédé utilisé. Notons que pour l'alumine et le BaTiO_3 il faut suffisamment de matière pour réaliser un polissage après le frittage. Cela fait partie des contraintes ayant conduit au choix des épaisseurs des différentes couches présentées. Pour un diamètre de 8 mm, une pièce est obtenue et est intacte comme le montre la Figure V.2-16 (b).

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Le frittage de pièces de diamètre plus élevé (20 mm) conduit à une pièce multi-matériaux fissurée (Figure V.2-16 (c)). Les fissures constatées de visu, sont plus nombreuses et plus « franches » sur la face du BT. Nous en concluons que les niveaux des contraintes engendrées au cours du frittage sont plus élevés lorsque le ratio surface/épaisseur augmente. Également, nous émettons également l'hypothèse que les zones d'initiation des fissures sont localisées au cœur de la pièce.

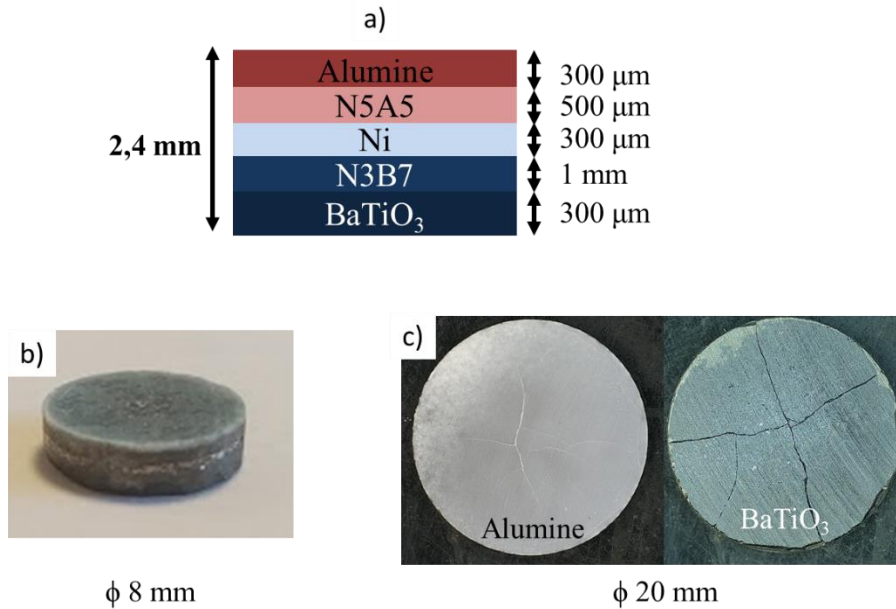


Figure V.2-16 Schéma du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ à 5 couches (a) et photo des objets après frittage en diamètre 8mm (b) et 20mm (c)

Une analyse par tomographie des rayons X a été réalisée, afin de mettre en évidence des fissures ou des défauts éventuellement présents au cœur des échantillons, et ainsi tenter de discriminer les zones d'origine des fissures. Pour cette analyse nous avons travaillé avec une résolution de 8,3 μvoxel . La Figure V.2-17 présente une vue en coupe de la pastille multimatériaux (ϕ 20 mm). Cette image montre une tranche de notre matériau allant du cœur de l'assemblage jusqu'au bord de la pastille avec une vue de toute l'épaisseur du matériau. Les différentes couches introduites sont nettement visibles grâce à la variation de contraste, due à la modification de composition et à la densité de la couche analysée. On peut remarquer la présence de différents types de défauts dans cette pièce, comme les fissures dont on connaissait déjà l'existence. On voit des défauts de planéité entre les différentes couches. Cet effet est

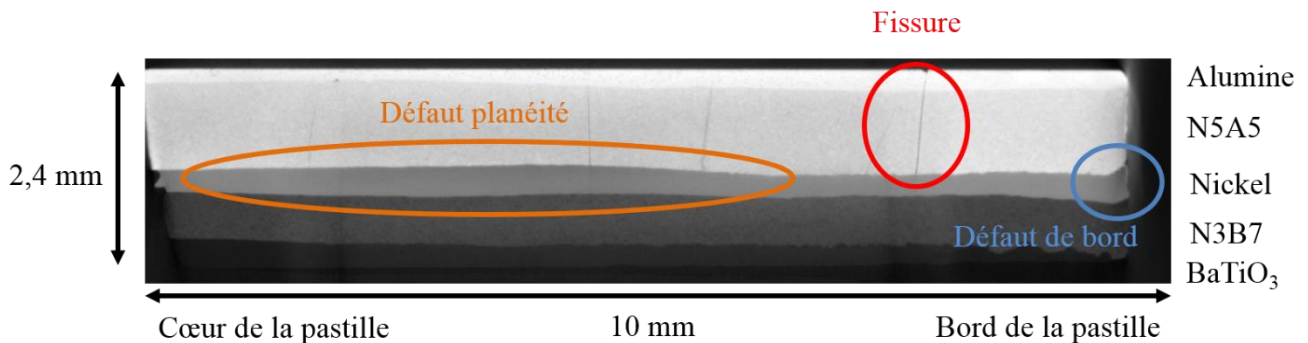


Figure V.2-17 Image tomographique d'une tranche du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ fritté en diamètre 20mm

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

majoritairement visible au niveau de la couche de nickel car c'est celle qui est la plus dure à disposer lors de la préparation du moule. On note également un débordement des couches sur les bords de la pastille. Cet effet est dû à la différence entre le diamètre du piston du moule SPS qui permet de compacter initialement la poudre, et le diamètre réel du moule qui contient la poudre. On note la présence de fissures au sein des différentes couches. Il faut souligner que, vu la résolution du tomographe utilisé, les fissures détectées ont des largeurs supérieures à 8 μm . Les microfissures inférieures à ces dimensions ne sont pas détectées. Afin de conclure, l'hypothèse retenue est que la modification du ratio surface/épaisseurs provoque la fissuration par l'augmentation des contraintes subies par la pièce au cours du frittage. Les contraintes plus sévères sont-elles mêmes la conséquence de l'augmentation du diamètre puisque c'est le seul paramètre principal ayant évolué, les épaisseurs des couches étant restées similaires.

V.2.3.2 Impact du ratio surface épaisseur

Pour vérifier l'impact du ratio surface/épaisseurs sur la tenue de l'échantillon, une stratégie a été de fritter le même FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ mais en deux exemplaires dans le moule SPS (Figure V.2-18). L'intention est ici d'augmenter artificiellement l'épaisseur pour un diamètre de 20 mm. La disposition est symétrique, les faces d'alumine sont en contact avec le Papyex des pistons, et les faces de BaTiO_3 sont, séparées de deux feuilles de Papyex. On a choisi de mettre le BaTiO_3 au centre pour limiter une potentielle inhomogénéité de température et favoriser des conditions de frittage similaires pour les couches de matériaux identiques des deux dispositifs. L'alumine étant un très bon isolant on limite ainsi l'apparition de gradient de température. Grâce à cette disposition, des FGM sont obtenus sans aucune fissure présente sur la phase d'alumine et une très légère fissuration sur la face de BaTiO_3 . Le ratio surface/ épaisseur a donc un impact le comportement au frittage des échantillons.

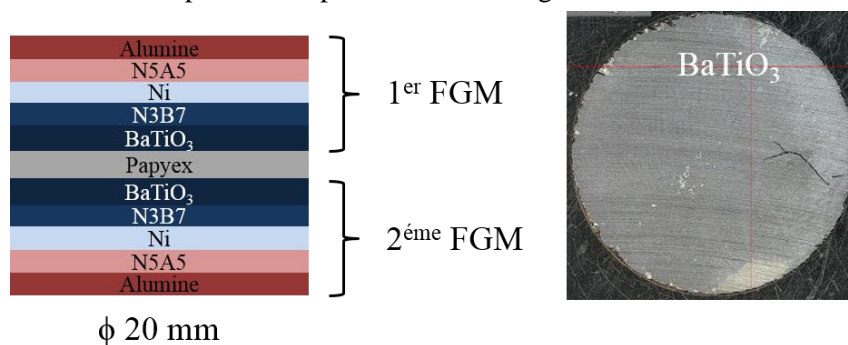


Figure V.2-18 Frittage multiple de FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ en diamètre 20mm

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Une tranche de l'échantillon présenté ci-dessus a été obtenue et analysée par imagerie MEB (Figure V.2-19). On peut voir dans la zone observée les différentes couches de matériaux, sans fissure. Une analyse EDS (zone rouge) permet de montrer, à cette échelle, l'absence de diffusion chimique. Il est possible d'obtenir une pastille (\varnothing 20 mm) d'un FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ présentant un nombre limité de fissures. Le cofrittage de ce dispositif semble donc possible en optimisant les paramètres de frittage pour réduire d'avantage les contraintes. L'objectif est d'éliminer complètement les fissures.

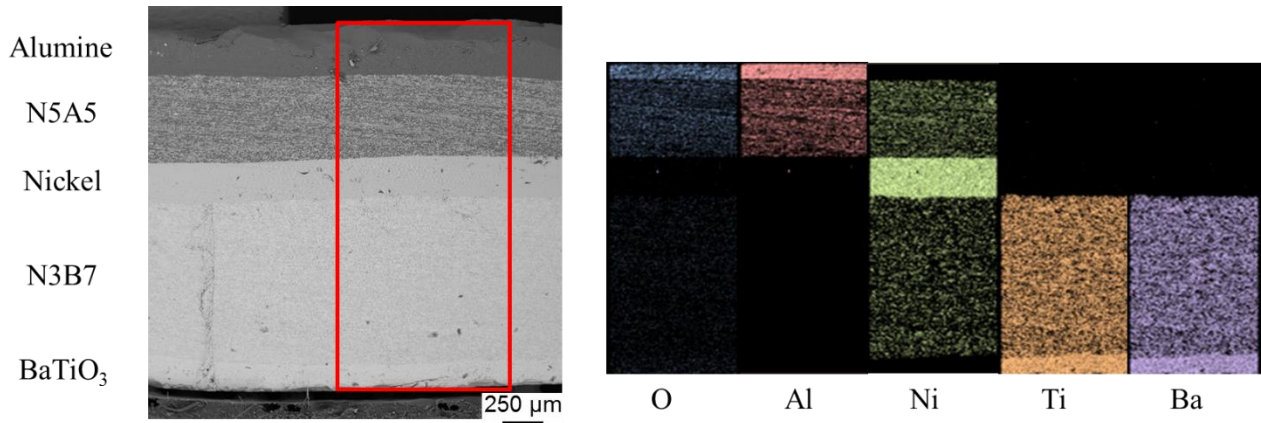


Figure V.2-19 Image MEB de la tranche du $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ après tronçonnage et cartographie EDS associée

V.2.3.3 Optimisation des paramètres pour le cofrittage d'un FGM à 5 couches

Un frittage a été réalisé pour étudier le comportement des différents matériaux. Les matériaux ont été chauffés jusqu'à 600°C et une charge de 50 MPa a été appliquée au cours de cette montée à 600°C . Une fois la température stabilisée, elle est augmentée à $50^\circ\text{C}/\text{min}$ pour atteindre 1150°C . La Figure V.2-20 montre les paramètres du cycle utilisé ainsi que la vitesse de retrait des différents matériaux, lorsque ceux-ci sont frittés séparément en fonction de la température. Dans cette étude, la poudre de BaTiO_3 de synthèse, la poudre de BaTiO_3 de la société Marion Technologies, utilisée pour réaliser les composites N3B7, ainsi que l'alumine BMA15 (Baïkovski) sont analysées. Le maximum de retrait des deux poudres de BaTiO_3 apparaît entre 1000°C et 1100°C . Pour l'alumine, la plage de température de retrait maximal est large et se situe également avant 1100°C . Pour obtenir un frittage

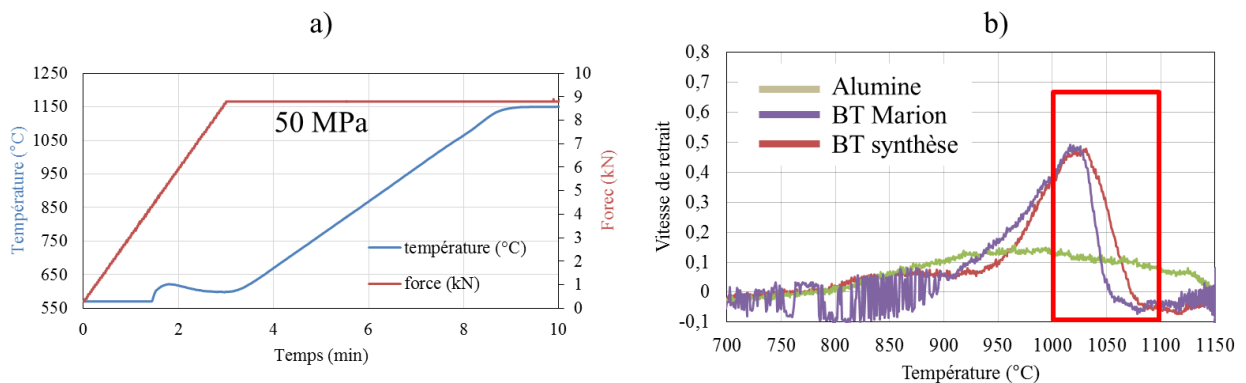


Figure V.2-20 Cycle de frittage (a) et vitesse de retrait associée des céramiques en fonction de la température (b)

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

plus efficace et pour limiter les contraintes, la charge ne sera plus appliquée sur le palier en température, mais au cours de la montée en température, à 1000 °C. C'est la température à laquelle la vitesse de retrait pour les 3 matériaux est importante.

Le comportement au frittage simultané de l'alumine et de BaTiO₃ de synthèse, est étudié. Les deux matériaux sont introduits simultanément dans le même moule, tout en étant séparés d'une feuille de Papyex. Les paramètres de frittage sont modifiés. La Figure V.2-21 présente la disposition dans le moule des 2 matériaux (a) ainsi que les 3 cycles de frittage utilisés (b, c et d). La pression (50 MPa ou 25 MPa) est appliquée à 1000°C, deux températures de frittage ont été étudiées, 1050 °C et 1100 °C.

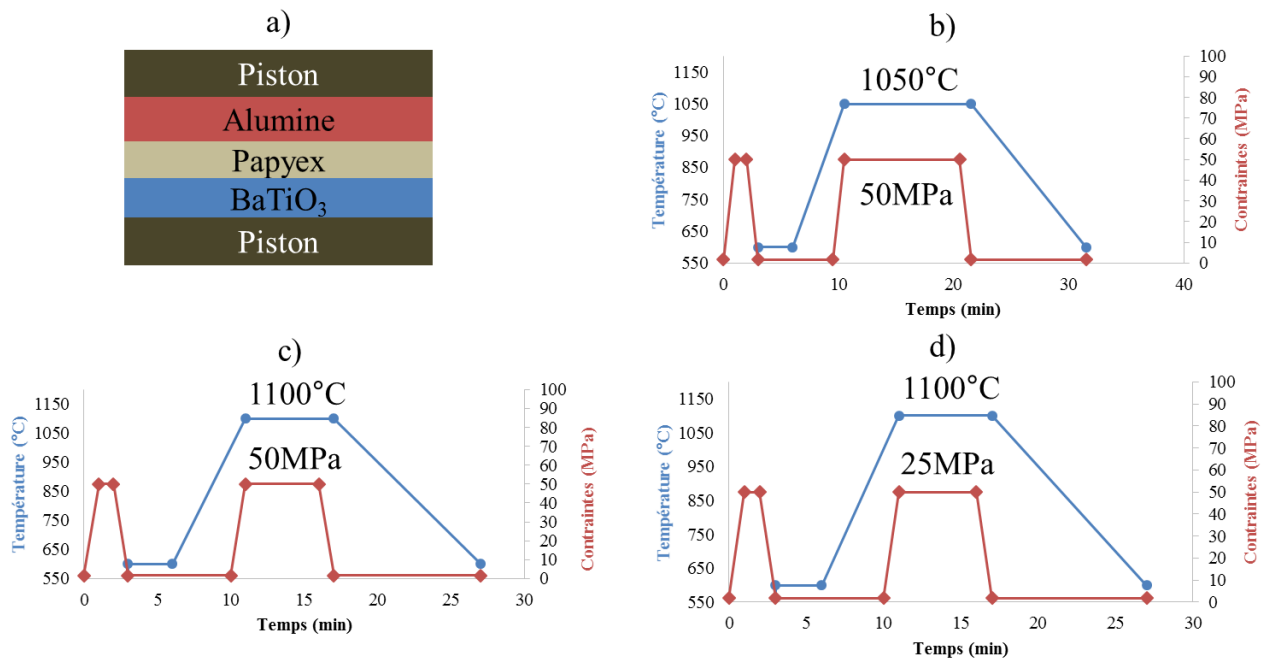


Figure V.2-21 Frittage simultané de Al₂O₃ et de BaTiO₃ (a) avec différents cycles de frittages (b, c et d)

Le Tableau V.2-3 récapitule la densification obtenue pour l'alumine et le BaTiO₃ après les trois cycles de frittage présentés au-dessus. On peut voir que ces 3 cycles permettent d'obtenir les deux matériaux denses à plus de 96%. La température de 1150 °C utilisée jusqu'ici peut être ainsi diminuée. Par voie de conséquence, les contraintes subies localement par les matériaux diminueront. Par la suite, l'objectif ici est de déterminer la pression la plus faible à appliquer pour obtenir une bonne densification de l'échantillon. En effet l'augmentation de la contrainte peut engendrer la rupture des échantillons. Le cycle d) (cycle 3 chapitre 3) présente les meilleures caractéristiques (25 MPa – 1100°C) et une étude complémentaire est réalisée sur la base de ce cycle.

| Densification | b) | c) | d) |
|--------------------|-------|-------|-------|
| Alumine | 96,2% | 96,7% | 96,0% |
| BaTiO ₃ | 99,0% | 96,6% | 99,6% |

Tableau V.2-3 Densification Al₂O₃ et de BaTiO₃ en fonction du cycle de frittage

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

L'effet de la contrainte appliquée est étudié. La géométrie précédemment décrite du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ a été reproduite pour un diamètre 15 mm et une épaisseur de 2,4 mm. La Figure V.2-22 présente les courbes de retrait mesurées lors du frittage avec le cycle 4 pour ce FGM. Ces courbes ont été obtenues après application de trois contraintes : une contrainte de 25 MPa, une de 12,5 MPa ou uniquement la pression de contact de 0,3 kN. Tout d'abord, on peut remarquer un seul domaine de retrait

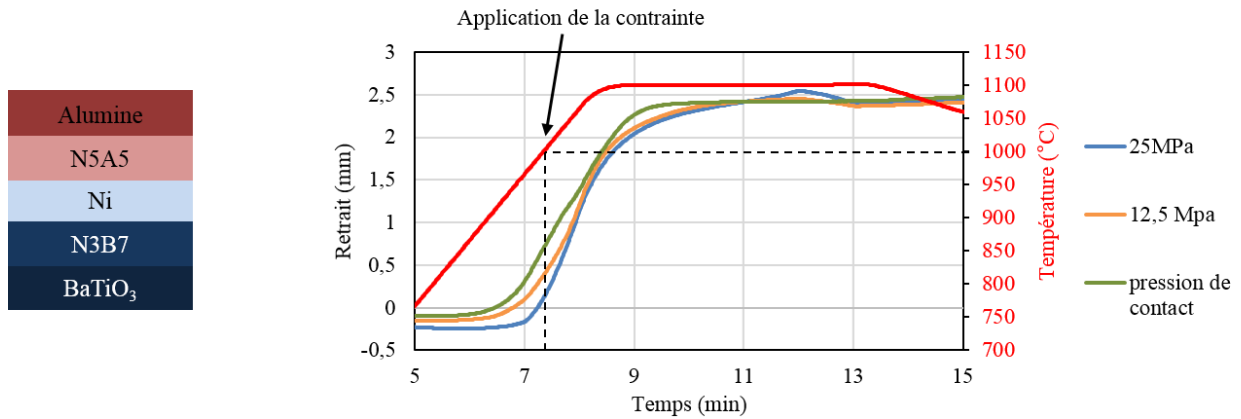


Figure V.2-22 Retrait du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ avec un frittage à 1100°C et une contrainte appliquée variable pour tous les FGM. La pression ne semble pas impacter la température de frittage. On observe aussi que le retrait global de tous les matériaux est relativement proche ($\sim 2,5$ mm). Cela semble indiquer une faible différence de densification entre les échantillons. Avec le cycle 3 et une contrainte de 25 MPa, on obtient un FGM intact sur les deux faces. Ce n'est pas le cas pour les autres contraintes.

La Figure V.2-23 montre des images de différentes faces, la fracture et la tranche du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ fritté avec le cycle 3 mais une pression de 12,5 MPa. Aucune fissure n'est visible.

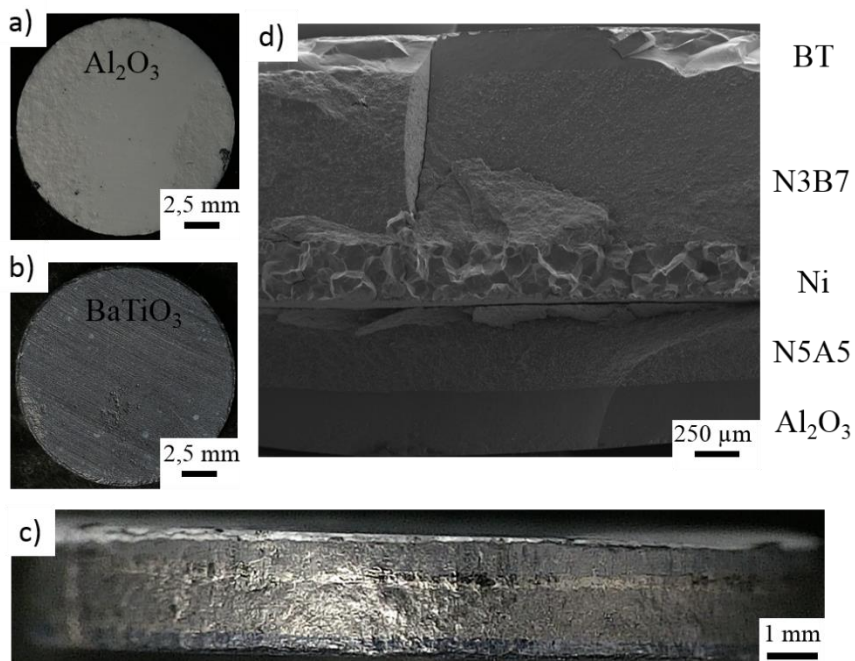


Figure V.2-23 Images du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ (a, b et c) et une image MEB de la fracture (d)

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

L'observation de la fracture permet de discerner les différentes couches et de déterminer l'épaisseur globale de la pièce, 2,4 millimètres, identique à celle visée, indiquant une haute densification de la pièce.

Les différentes couches ont été observées avec un grandissement plus élevé (Figure V.2-24). Pour l'alumine et le BaTiO₃ (Figure V.2-24 a, b), peu de porosité est présenté et les grains sont de taille nanométrique. Au sein de la couche de nickel (Figure V.2-24 c), on relève une microstructure particulière. En effet, la taille des grains est supérieure à 50 micromètres et les grains présente une légère porosité intra-granulaire. Cette porosité pourrait indiquer la présence d'espèces dissoutes dans le nickel qui se sont dégazées lors du frittage. Dans les composites N5A5 et N3B7 (Figure V.2-24 d, e), les grains de nickel sont de taille microniques, voisine de celle de la taille des grains de la poudre, inférieure à 5µm. Pour ces deux composites, très peu de porosité est visible. Le cycle de frittage a permis une densification importante de l'ensemble du FGM.

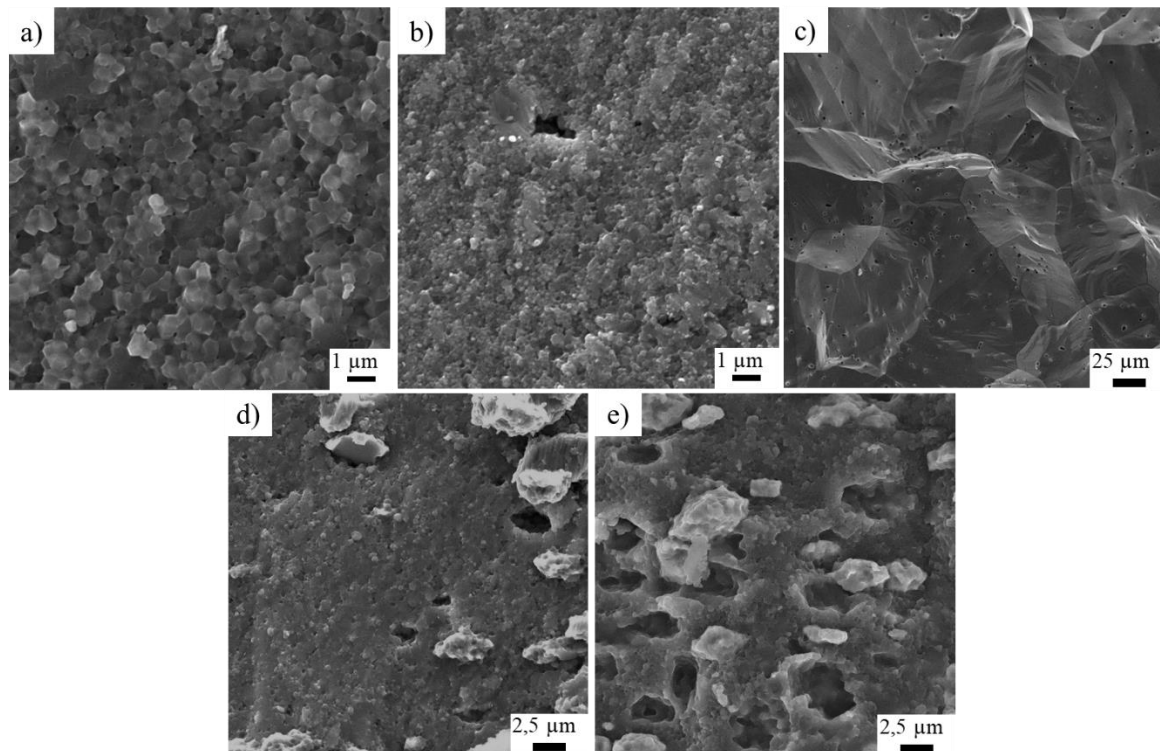


Figure V.2-24 Images MEB des différentes couches du FGM Al₂O₃/Ni/BaTiO₃ : Alumine (a), BaTiO₃ (b), Nickel (c), N3B7 (d) et N5A5 (e)

Pour compléter cette analyse une analyse tomographique a été réalisée sur la pièce entière de diamètre 15 mm. La pièce semblait a priori intacte. On peut distinguer les différentes couches même s'il est difficile de différencier nettement la couche N3B7 et la couche de BaTiO₃. Cette analyse permet de révéler des fissures, absentes en surface de l'échantillon, mais sont détectés au cœur de l'assemblage (Figure V.2-25 (b)). En effet la couche N3B7 présente un certain nombre de fissures, qui semblent connectées les unes aux autres. La couche de BaTiO₃ présentée à la Figure V.2-25 (c) ne présente pas

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

de fissure. Ainsi, l'utilisation de ce composite N3B7 permet d'empêcher la propagation des fissures jusqu'à BaTiO_3 .

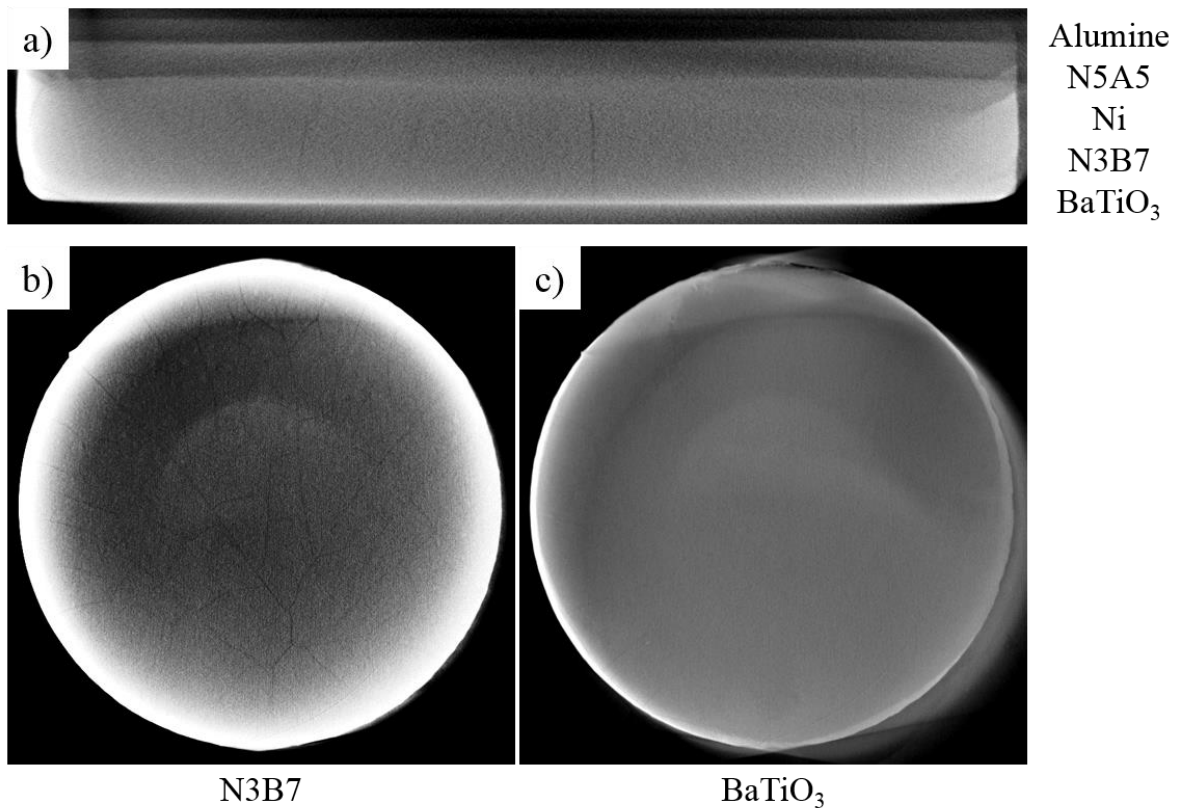


Figure V.2-25 Image tomographique de toute la tranche du FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ (a) avec une image de la couche N3B7 (b) et de la couche de BaTiO_3 (c)

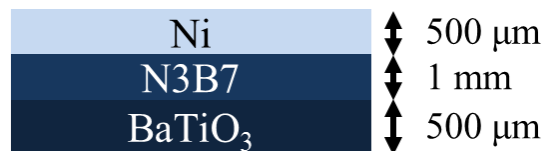
Dans cette partie, on a vu qu'il était possible d'améliorer, de manière significative, les comportements des matériaux au cofrittage, en jouant sur le ratio surface/épaisseur, en modifiant, les paramètres de frittages ainsi que l'épaisseur et la composition des couches. Ces résultats montrent qu'une étude plus approfondie sur tous ces paramètres pourrait permettre d'obtenir un système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ totalement intègre. L'utilisation de matériaux composites pour renforcer la résistance à la rupture pourrait être envisagée. La forme en T devrait être ensuite développée. Ces développements n'ont pas pu être faits dans le cadre de ces travaux car il nous fallait aller vers un prototype pouvant être caractérisé diélectriquement et mécaniquement.

Nous avons fait le choix de nous intéresser au cofrittage deux sous-ensembles (substrat et condensateur) qui permettront une caractérisation diélectrique et mécanique individuelle pour envisager l'assemblage d'un prototype.

V.3 Cofrittage du condensateur BaTiO₃/Ni et du substrat Ni/Al₂O₃/Ni, puis assemblage

V.3.1 Cofrittage d'un FGM BaTiO₃/Ni asymétrique

Des essais préliminaires ont révélé que le cofrittage d'une couche de poudre de nickel et d'une couche de BaTiO₃ par SPS ne permettait pas l'obtention de dispositifs intègres. Les travaux ont donc été orientés sur la fabrication d'un FGM BaTiO₃/Ni correspondant à la partie inférieure du FGM Al₂O₃/Ni/BaTiO₃. Dans le dispositif décrit ci-après, l'épaisseur de la couche de nickel a été portée à 500 µm au lieu de 300 µm pour permettre un recuit et un polissage de l'échantillon. La Figure V.3-1 montre la géométrie de l'échantillon.



FGM 3 couches

Figure V.3-1 Schéma d'un FGM BaTiO₃/Ni à 3 couches (BaTiO₃, N3B7 et Ni)

Dans un premier temps l'optimisation des paramètres de frittage sera mise en avant. Dans un second temps la microstructure des FGM créés sera étudiée. Enfin, la reproductibilité du frittage et des propriétés diélectriques seront surlignées.

V.3.1.1 Optimisation des paramètres de frittages

V.3.1.1.1 Limitations pour le frittage

En utilisant le cycle 2 de frittage (1150°C – 25 MPa) il est possible d'obtenir un FGM BaTiO₃/Ni intact de diamètre 8mm. En revanche, un fluage du nickel autour des pistons est observé. La Figure V.3-2 décrit le comportement du nickel. Dans le chapitre 4 on a pu voir que le frittage du nickel seul, était possible jusqu'à 1110 °C, car après cette température la fusion du matériau se produit et il sort du

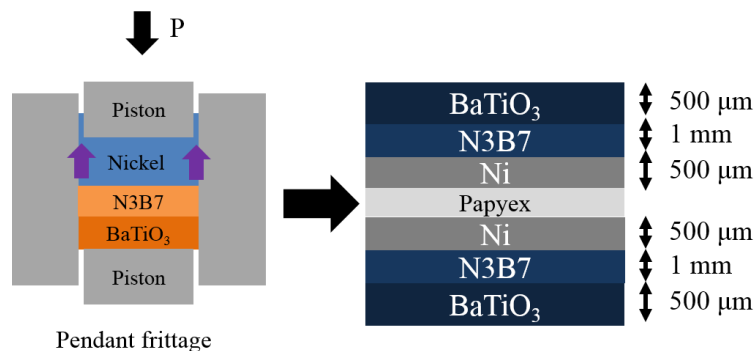


Figure V.3-2 Comportement du nickel au cours du frittage et mise en place d'une stratégie de frittage multiple d'échantillons

moule de frittage. Ici, il ne sort pas du moule, mais la température du nickel doit-être proche de la température de fusion. La présence du BaTiO_3 empêche la fusion à 1150°C car le courant ne peut pas directement traverser le nickel. Pour pallier ce problème, la même stratégie que pour le FGM $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ (V.2.3.2) a été employée. On augmente l'épaisseur de matière dans le moule en réalisant un frittage multiple d'échantillons. Deux FGM sont donc préparés simultanément en mettant les deux faces de nickel, séparées par deux feuilles de Papyex, en regard au centre du moule. Grâce à ce procédé le démoulage de l'échantillon est plus facile. De plus, le nickel ne remonte pas sur les côtés du composite ou de BaTiO_3 . Effectivement, lorsqu'il se trouve proche de sa température de fusion, les couches symétriques de cermet BaTiO_3 , condensé, « retiennent » le nickel au centre de l'échantillon. Avec ce procédé deux échantillons intègres sont obtenus simultanément. Les céramiques jouent à la fois, le rôle de barrière thermique et mécanique.

V.3.1.1.2 Modification du cycle de frittage

Pour permettre une augmentation du diamètre jusqu'à 15 mm, un cycle de frittage a été étudié pour être adapté à tous les différents matériaux présents dans le FGM. Comme démontré dans la partie V.2.3.3, la fenêtre de frittage dans laquelle le BaTiO_3 de synthèse ou commercial ont la vitesse de retrait la plus importante, se situe entre 1000°C et 1100°C . La contrainte sera donc appliquée à 1000°C alors que la température continue d'augmenter jusqu'à 1100°C . Cela correspond au cycle 3 décrit dans le chapitre 3. Un précompactage de 50 MPa est toujours réalisé avant le frittage des échantillons.

Le Tableau V.3-1 montre les densifications moyennes obtenues pour les différents matériaux après frittage avec le cycle 3. La moyenne de densification est établie sur 3 échantillons par type de matériau. Ce cycle permet l'obtention d'échantillons denses à plus de 96% pour tous les matériaux de cette étude lorsqu'ils sont frittés séparément. On peut remarquer que les composites N3B7 et le nickel ont les densifications les plus élevés.

| | Densification (%) |
|-----------------------------|-------------------|
| Nickel | 98,7 ± 0,1 |
| BaTiO ₃ Synthèse | 96,9 ± 0,3 |
| N3B7 Synthèse | 97,8 ± 0,1 |
| BaTiO ₃ Marion | 96,2 ± 0,1 |
| N3B7 Marion | 99,9 ± 0,1 |

Tableau V.3-1 Densifications moyennes de tous les matériaux pouvant être présent dans le FGM

Pour maximiser la tenue lors du cofrittage un ajustement sur la température de descente en température du cycle de frittage a été réalisé. La descente en température a été fixée à 25 °C/min pour laisser le temps au nickel d'accommoder les contraintes par plasticité. Le cycle utilisé dans toute cette partie est décrit sur la Figure V.3-3 (cycle 5).

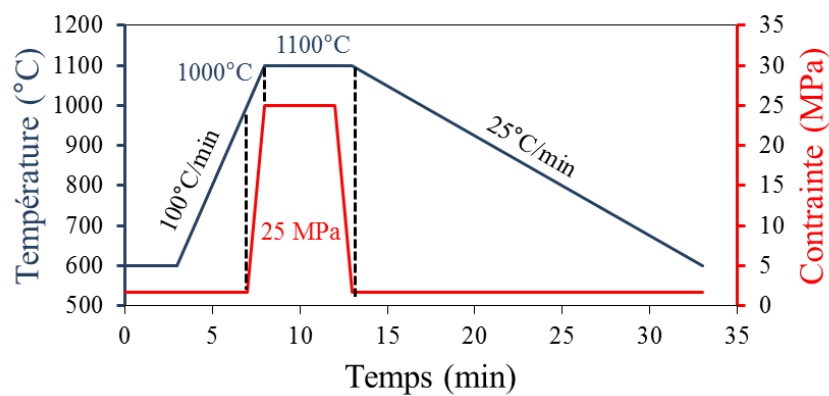


Figure V.3-3 Cycle 5 de frittage du FGM BaTiO₃/Ni

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Le comportement au frittage du FGM BaTiO₃/Ni est illustré sur la Figure V.3-4. Le graphique du haut présente le retrait et la vitesse de retrait en fonction du temps, le graphique du bas montre la température et la contrainte mesurée au cours du frittage. Les courbes de retrait et de vitesse de retrait sont calculées avec la soustraction du retrait moule de frittage utilisé. Tout d'abord, le FGM a un retrait positif dès 600°C et une vitesse maximale de retrait à 1000 °C. Un seul domaine de retrait est observé avec une stabilisation de celui-ci sur le palier en température à 1100°C. Ces données permettent de prouver la cohérence du cycle de frittage, avec un seul domaine de retrait combinant le frittage naturel et le frittage assisté par la charge.

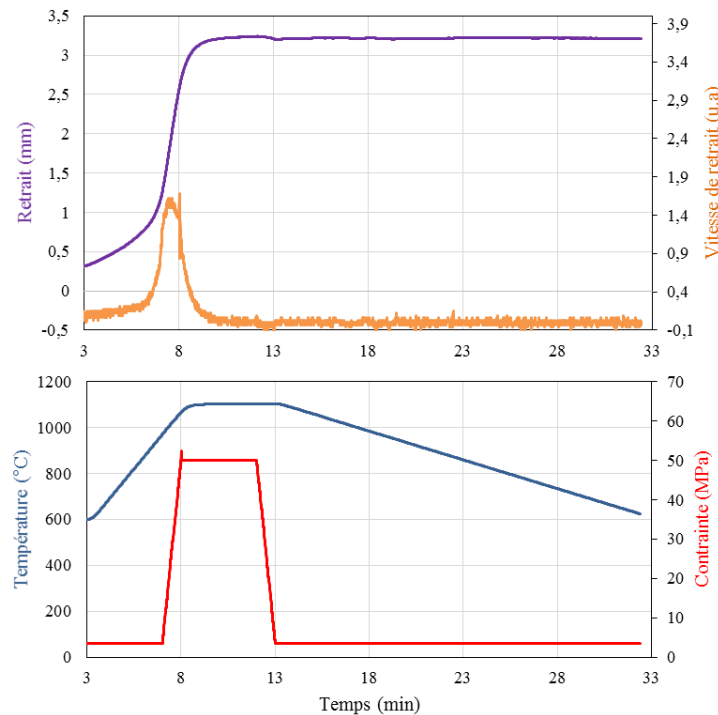


Figure V.3-4 Mesures des différents paramètres de frittage du FGM BaTiO₃/Ni au cours du temps

Par la suite, la structure et la microstructure du FGM BaTiO₃/Ni vont être analysées

V.3.1.2 Structure et Microstructure du FGM BaTiO₃/Ni

Dans cette partie la structure et microstructure du FGM vont être étudiées pour observer le comportement de chaque matériau après frittage. Ainsi les mécanismes en présence et en compétition au cours du frittage seront déterminés.

V.3.1.2.1 Analyses structurales du FGM BaTiO₃/Ni

La Figure V.3-5 présente la DRX des différentes couches de matériaux du FGM après frittage. Il s'agit de la DRX de la face en nickel et de la face de BaTiO₃ synthétisé (BT_s). Pour comparaison, les diagrammes DRX du N3B7 et du BT_m sont également reportés. Pour cette analyse, le N3B7 et le BT_m ont été frittés séparément par SPS avec le même cycle de frittage que celui utilisé pour le FGM et une épaisseur de 2 mm. La DRX de la face en nickel ne montre qu'une seule phase, le nickel cubique à faces centrées. Le BT_s présente une phase majeure de BaTiO₃ quadratique et une phase supplémentaire, Ba₄Ti₁₂O₂₇ avec le pic caractéristique à 28,677°. L'apparition de cette phase et son intérêt ont été justifiés dans le chapitre 3. Au contraire, le BT_m ne présente lui, que la phase quadratique de BaTiO₃. Le cermet N3B7 (nickel et BT_m) est composé de deux phases majeures qui sont le nickel cubique et le BaTiO₃ quadratique. Il est démontré ici qu'il n'y a pas de formation de phase entre ces deux composés et qu'aucune réaction indésirable ne s'est produite pendant le frittage.

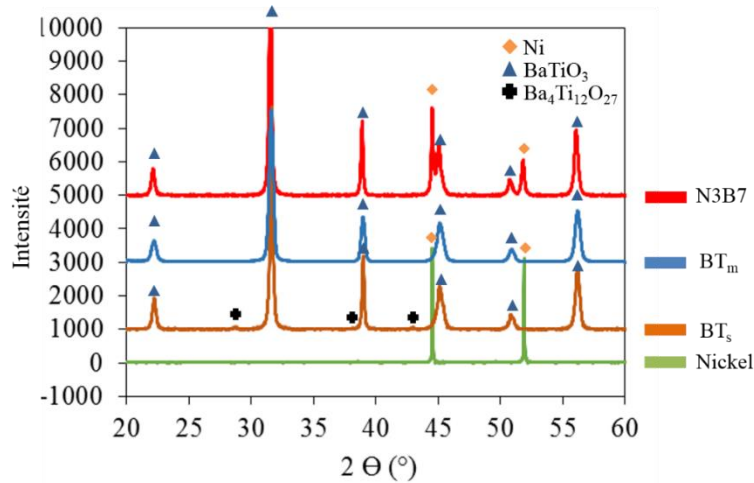


Figure V.3-5 Diagramme RX de chaque matériau présent dans le FGM BaTiO₃/Ni après frittage dans les mêmes conditions

V.3.1.2.2 Analyses microstructurales d'un FGM BaTiO₃/Ni tronçonné

L'image MEB de la tranche de cet échantillon avec différents grossissements est montrée sur la Figure V.3-6. Sur l'image (a) aucune fissure n'est visible sur la surface de l'échantillon et la couche inférieure de nickel est aisément repérée. L'image (b) en électrons rétrodiffusés, permet de bien discerner les différentes couches de l'assemblage. La couche de nickel a une épaisseur supérieure à 100 micromètres (couche épaisse). La couche de N3B7 est de 1 mm, correspondant à l'épaisseur souhaitée après frittage pour un matériau dense à 100%. L'image (c) montre la même zone en électrons secondaires.

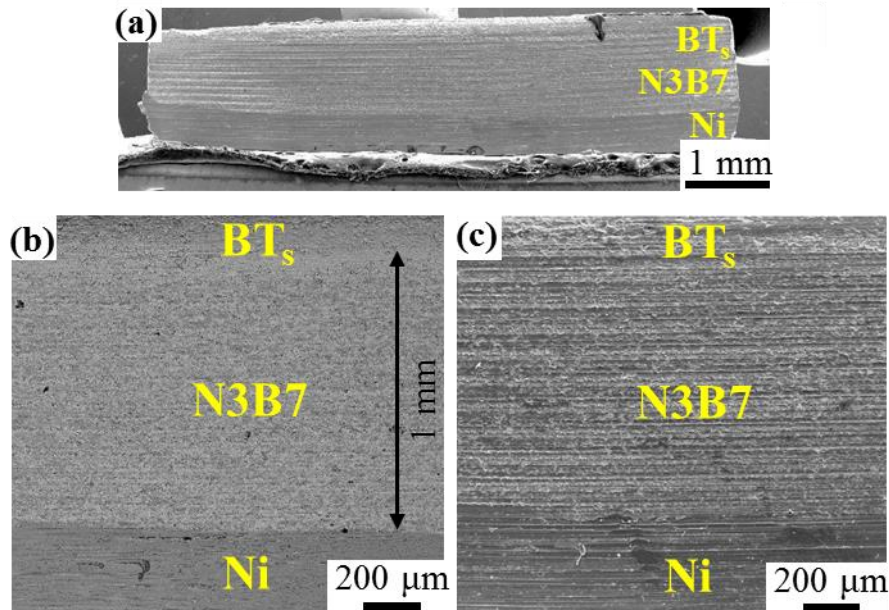


Figure V.3-6 Images MEB d'une tranche FGM BaTiO₃/Ni à trois couches tronçonnées à faible grossissement (a), ainsi qu'à plus fort grossissement en électrons rétrodiffusés (b) et secondaires (c)

Les mêmes zones que celle présentées sur la Figure V.3-6 (b) et (c) ont été cartographiées par analyse EDS (Figure V.3-7). Une répartition cohérente des différents éléments est observée. En effet le baryum, le titane et l'oxygène sont très fortement présents dans la partie supérieure de cette cartographie (BaTiO₃), une zone mixte comportant les quatre éléments est détectée au centre (N3B7) et une couche uniquement de nickel est détectée en bas. Ce résultat montre bien la localisation séparée des différents matériaux.

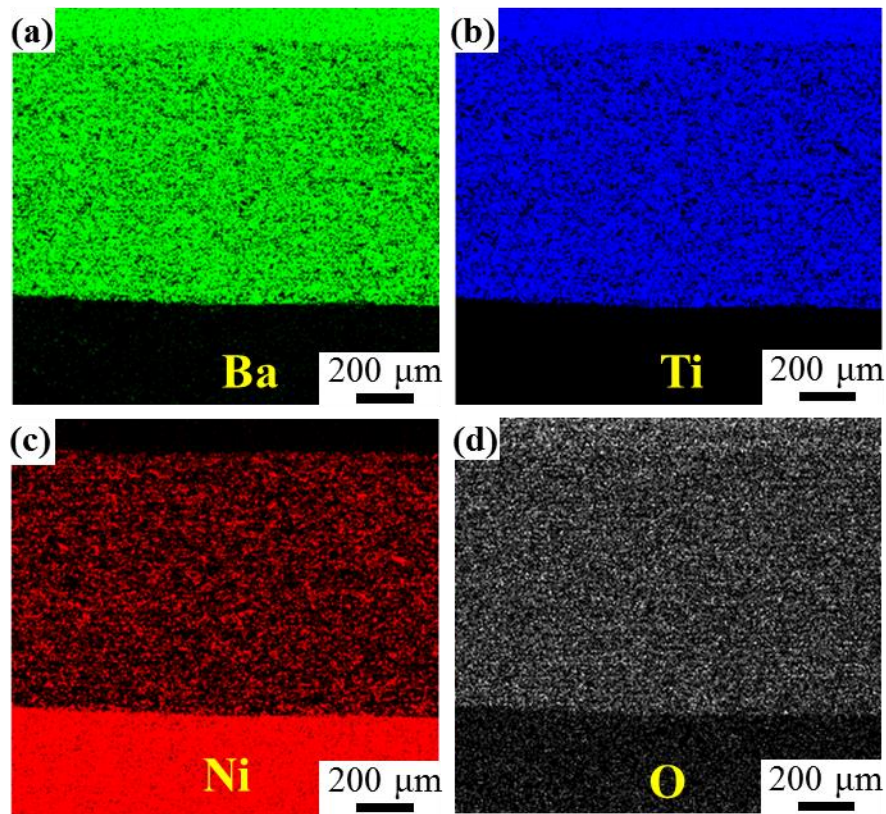


Figure V.3-7 Cartographie EDS de la tranche du FGM BaTiO₃/Ni à trois couches

Avec ces analyses on peut se rendre compte que le FGM BaTiO₃/Ni est intègre et que les couches sont macroscopiquement bien définies. Nous allons nous intéresser plus en détail dans la partie suivante aux interfaces entre les matériaux.

V.3.1.2.3 Analyses microstructurales des interfaces

On va s'intéresser à l'interface BaTiO₃/Ni entre la couche de nickel et de N3B7, dans un premier temps, puis dans un second temps à l'interface entre le BaTiO₃ et les grains de Ni dans le cermet N3B7

V.3.1.2.4 Analyses microstructurales de l'interface nickel/N3B7

Après tronçonnage, une découpe ionique est réalisée à l'aide d'un cross-polisher puis les échantillons sont ensuite analysés au MEB-FEG. L'interface nickel/N3B7 est visible sur la Figure V.3-8. A faible grandissement la couche de nickel est visible sur le haut de l'image ainsi que la couche de N3B7 sur le bas. Lors de l'analyse, une de faible tension d'accélération permet d'observer directement des modifications cristallographiques, notamment par une modification de contraste entre les grains. Ainsi sur la Figure V.3-8 (b) un grandissement de cette interface est montré. Tout d'abord l'interface entre les matériaux est très nette et elle possède une rugosité de quelques micromètres, dimension proche des grains de nickel de la poudre de départ. Les grains présents dans la couche de nickel sont supérieurs à 50 micromètres et peuvent atteindre des tailles supérieures à la centaine de microns. En effet, lors du frittage, la diffusion entre les grains de nickel est maximisée due à la haute température de frittage pour le Ni (1100°C). Cela entraîne une augmentation de la croissance granulaire. La rugosité de départ (avant frittage) de l'interface, quant à elle, est maintenue avec des tailles proches du micron. La rugosité est proche de la dimension des grains dans la couche N3B7. On peut observer (Figure V.3-8 (b)) un grain de nickel qui a une forme triangulaire (violet) avec une modification de contraste au milieu du grain séparé d'un trait. On peut émettre l'hypothèse d'une modification de l'orientation cristalline au sein

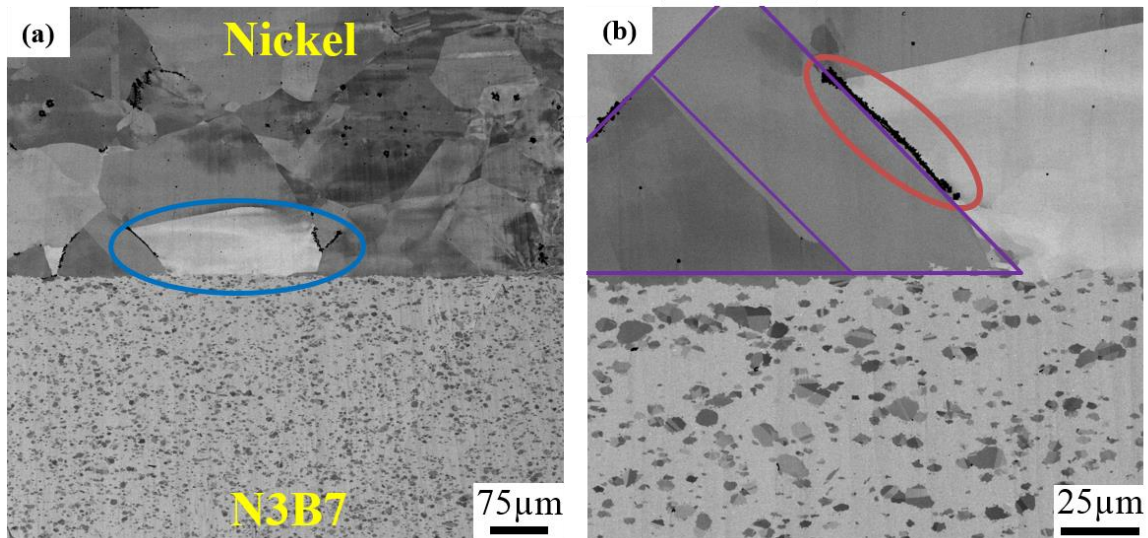


Figure V.3-8 Images MEB après préparation au cross-polisher de l'interface Ni/N3B7 dans le FGM BaTiO₃/Ni à faible (a) et fort grandissement (b)

même de ce grain. Des analyses sur ce phénomène seront décrites dans la partie suivante (V.3.1.2.5). On peut également observer des impuretés en noir (cercle rouge) dans la couche de nickel. Des analyses EDS ont révélé qu'il s'agissait d'impuretés carbonées. Pour ces impuretés, localisées aux joints de grains, l'hypothèse c'est qu'elles ont été introduites lors la préparation de l'échantillon. Ceci peut particulièrement se produire dans l'étape de préparation car les poudres sont régulièrement en contact avec du carbone (Papyex).

Une analyse MET de l'interface a été réalisée sur une lame préparée à l'aide d'une découpe FIB. La Figure V.3-9 montre l'interface obtenue et la cartographie associée. Tout d'abord on peut remarquer qu'on arrive facilement à discerner l'interface entre les deux matériaux avec le nickel à gauche et le BaTiO₃ à droite. A cette échelle, aucune interphase ne semble être visible. La cartographie révèle une localisation nette des éléments chimiques au sein de chaque couche. Preuve qu'il n'y a pas de diffusion chimique à l'interface entre le nickel et le BaTiO₃.

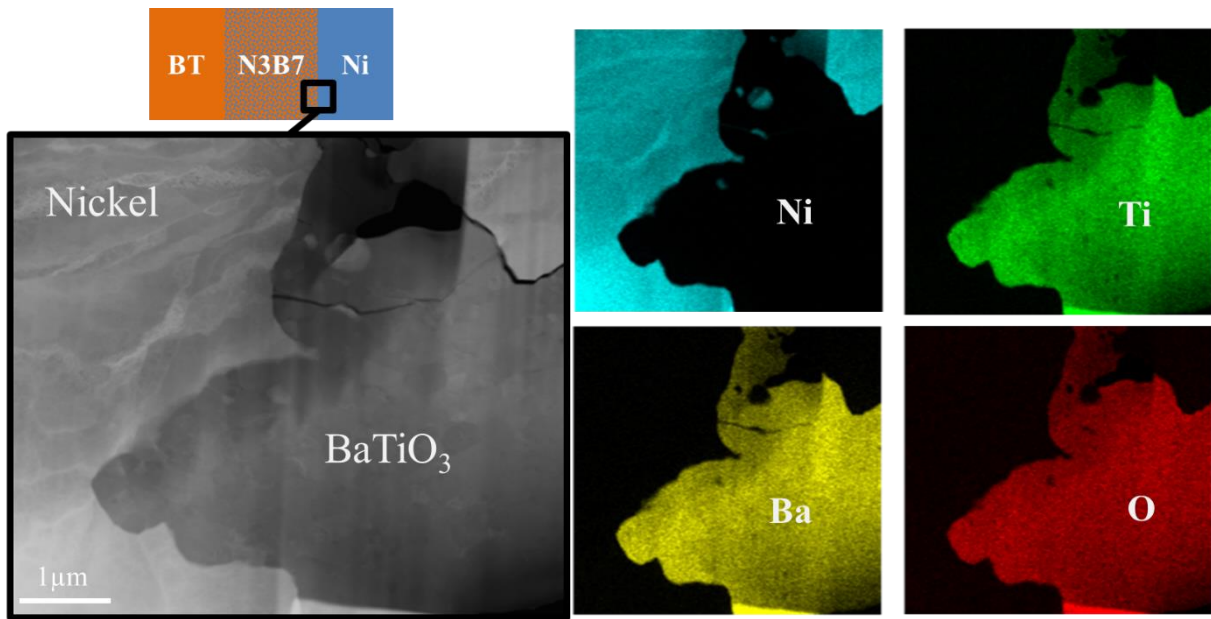


Figure V.3-9 Images MET de l'interface Ni/N3B7 dans le FGM BaTiO₃/Ni avec la cartographie EDS associée

Une analyse microstructurale de l'interface nickel/BaTiO₃ à l'intérieur du composite N3B7 est étudié dans la partie suivante. Le comportement entre les grains de Ni et la matrice est surligné.

V.3.1.2.5 Analyses microstructurales de l'interface nickel/BaTiO₃ dans le composite N3B7

Des analyses MEB ont été réalisées sur la zone de N3B7 montrée dans la Figure V.3-8. La Figure V.3-10 montre deux grossissements de cette zone. On peut observer, à fort grossissement (a), une répartition homogène des particules de nickel (gris foncé) de taille comprise entre 1 et 15 µm dans une matrice de BaTiO₃ (gris clair). Les gros grains semblent être un assemblage de plusieurs grains (Figure V.3-9 (b)) issues de la poudre de départ mais la majorité des grains ne sont pas rentrés en contact. Le manque de contact entre les grains de Ni empêche une diffusion importante entre eux ce qui maintient une taille de grains proche de la poudre de départ. On différencie mal les grains de BaTiO₃ nanométriques entre eux à ce grossissement. A fort grossissement (b), on peut voir des grains de nickel présentant, comme dans la couche de nickel, des traits caractéristiques traversant (carré rouge). À ce stade des expérimentations, l'hypothèse majeure est que ces traits soient des macles qui peuvent apparaître lorsque l'on a un glissement d'un plan cristallin dans une direction spécifique [157]. Ces

macles pourraient être dues aux contraintes subites par le nickel au cours du frittage ou tout simplement lié à des changements cristallographiques lors du refroidissement.

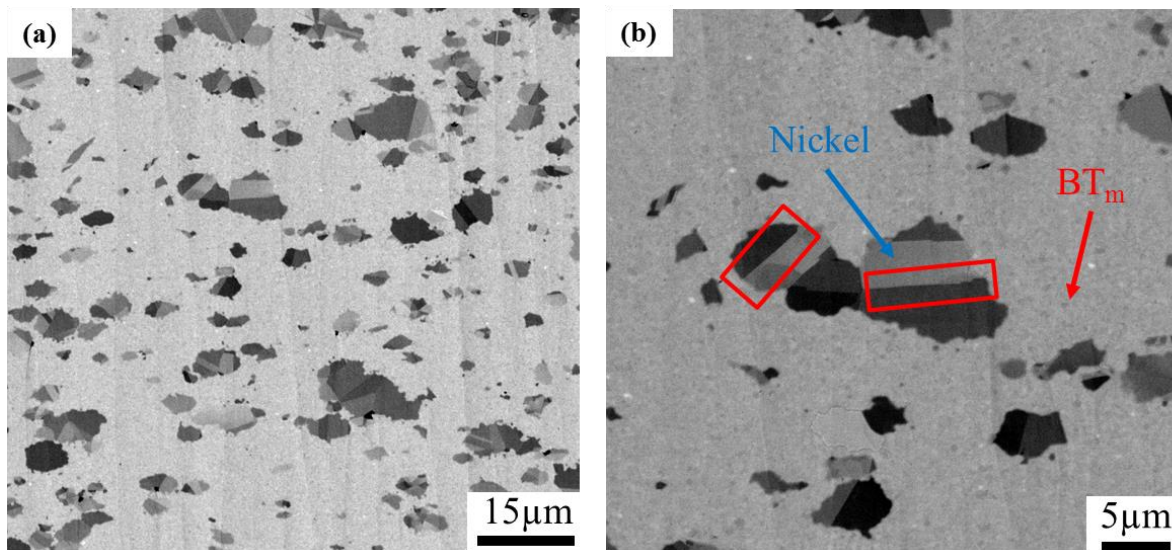


Figure V.3-10 Images MEB après préparation au cross-polisher de N3B7 dans le FGM BaTiO₃/Ni à faible (a) et fort grossissement (b)

Pour obtenir des informations plus précises des analyses MET ont été réalisées. On peut voir sur Figure V.3-11 différents grossissements de la lame MET du composite N3B7. A fort grossissement on n'observe pas de fissuration partant des grains de nickel et se propageant dans le BaTiO₃. L'analyse de cette interface révèle une importante différence de contraste entre les grains de nickel toujours nervuré (apparentées à de la déformation mécanique) et les grains de BaTiO₃ nanométrique que l'on discerne aisément. Sur l'image (b), on voit une zone claire en bas de l'image zone amorphisée par la préparation FIB. C'est une des problématiques lorsque l'on prépare des lames multimatériaux avec cette méthode. Lorsqu'on augmente le grossissement on peut en déduire des informations supplémentaires. En effet (c et d), on observe à l'interface une zone plus claire d'une largeur proche de 20 nm, laissant penser à une zone de porosité car elles apparaissent en clair sur ce type d'image. Des agrandissements ont donc été réalisés sur la Figure V.3-12.

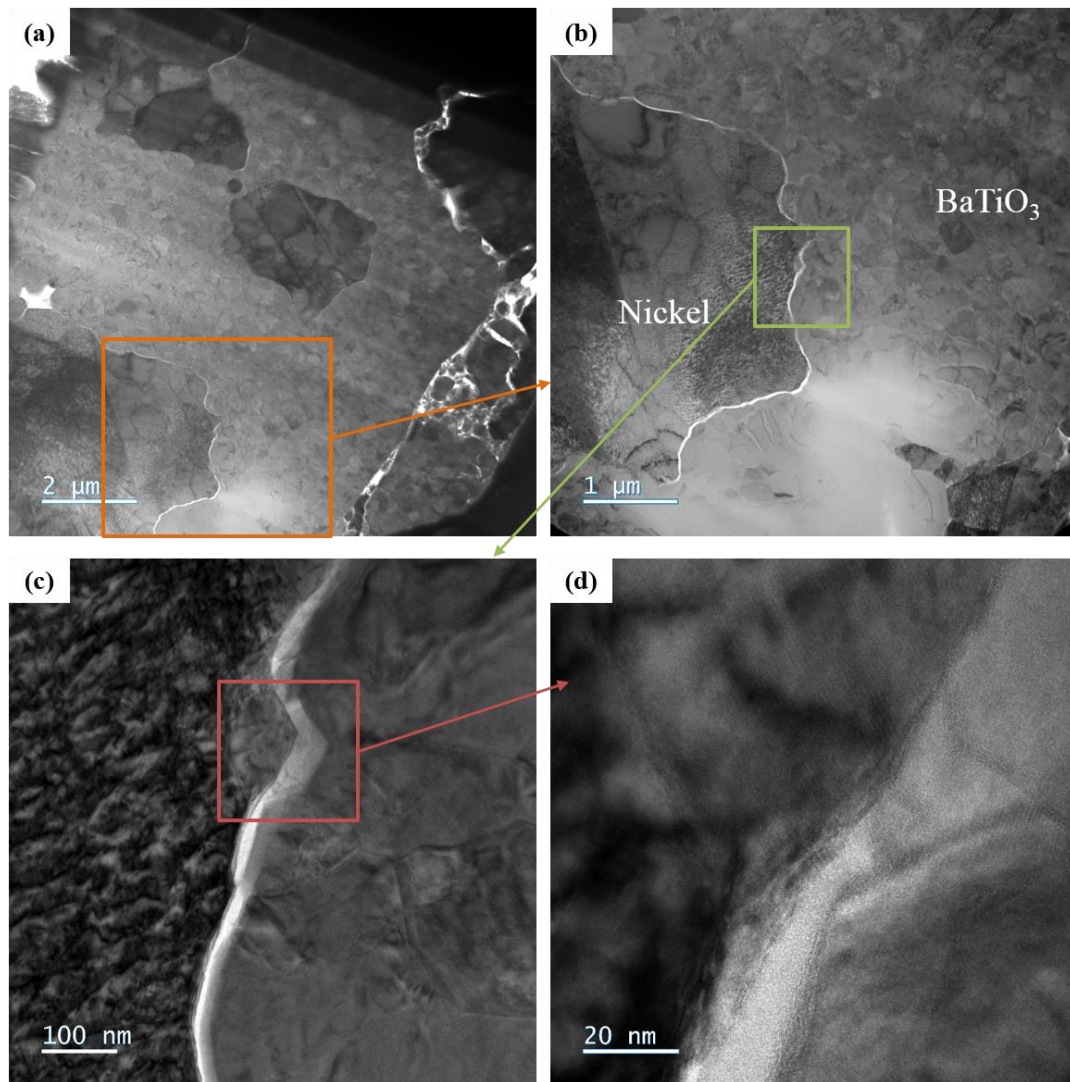


Figure V.3-11 Images MET du cermet N3B7 présent dans le FGM BaTiO₃/Ni avec des grossissements successifs a → d

Les grossissements, réalisés à l'interface BaTiO₃/Ni font apparaître différents comportements. Dans le cas du nickel (b), on observe les colonnes atomiques, témoignant d'une cristallinité de cette zone, même observation faite pour BaTiO₃ (d). Cependant si on se place dans la zone à l'interface plus claire on discerne une texture représentative d'une zone amorphe car sans schéma périodique apparent. Une phase amorphe s'est formée à l'interface des 2 matériaux. Malheureusement, aucune analyse EDS n'a pas pu être réalisée sur cette zone. Cela peut être dû à une redéposition causée par préparation FIB.

Pour compléter ces analyses, de la diffraction des électrons (Figure V.3-13) a été réalisée sur différentes zones (b, c, d et e) d'un grain de nickel noyé dans la matrice de BaTiO₃. Dans le grain de nickel on obtient trois clichés de diffraction distincts (b, c et d). Tout d'abord, (b et c) sont identiques, témoignant de la même orientation cristalline de ces deux zones. La zone intermédiaire entre b et c entre ces deux clichés n'a pas pu être analysée. Cependant, on peut voir dans ce même grain une autre zone

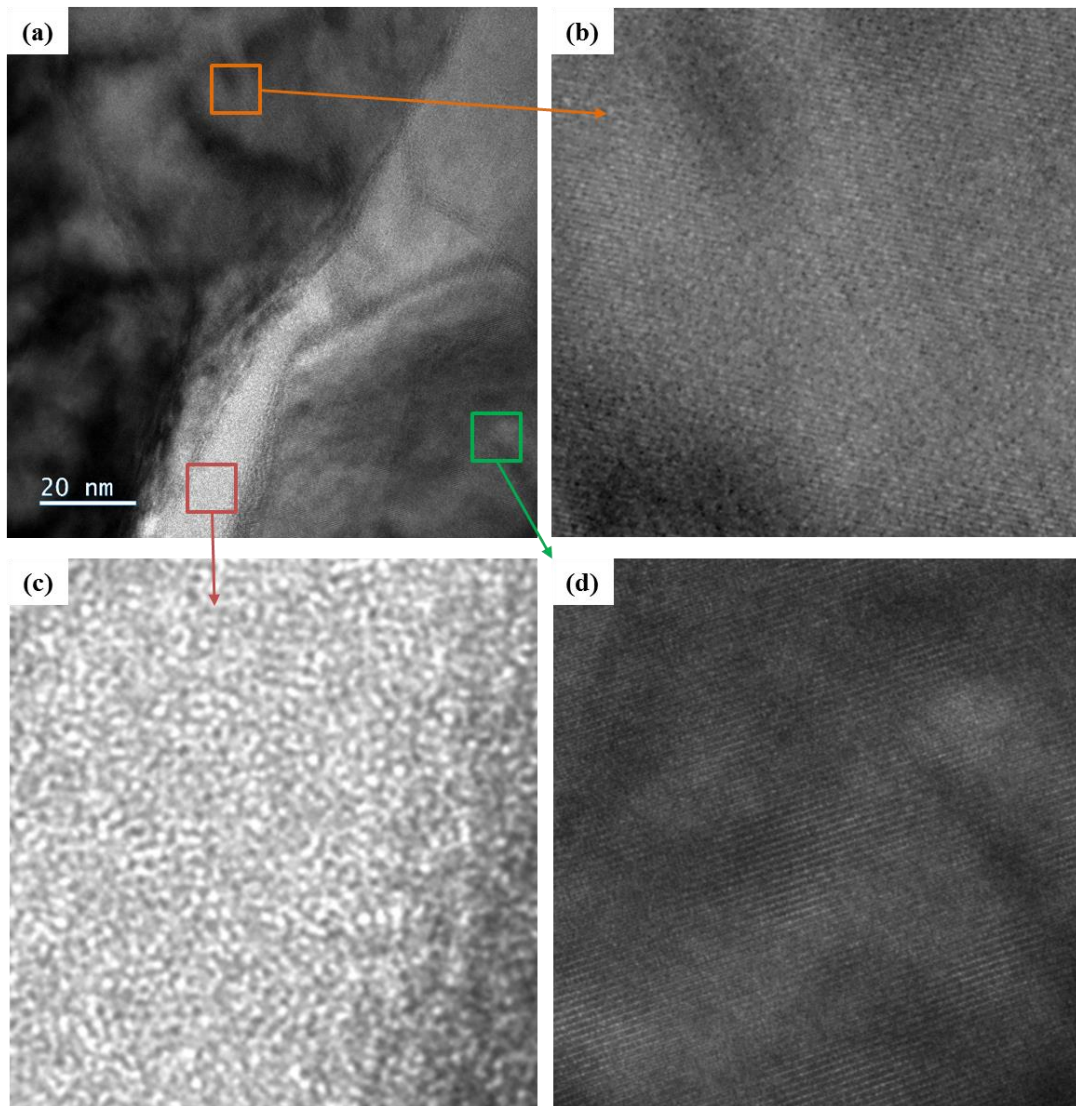


Figure V.3-12 Images MET de l'interface entre nickel et BaTiO₃ dans le N3B7 (a) avec des grossissements sur le nickel (b), l'interface (c) et BaTiO₃ (d)

d'une coloration proche de la zone intermédiaire (cliché de diffraction associé (d)). Le cliché de diffraction n'est pas orienté de la même manière, et qu'on a une extinction d'une grande partie des spots. Cette analyse prouve une modification de l'orientation cristalline du nickel au sein même d'un grain. Ces lignes observées dans les grains sont bien des macles, associées à des glissements de plans cristallins. En comparaison une analyse a été réalisée sur BaTiO₃. On obtient un cliché de diffraction caractéristique d'un état polycristallin (Figure V.3-13 (e)). En effet s'il y a diffraction sur plusieurs grains on obtient des spots non organisés de manière périodique. Avec un plus grand nombre de grains on obtient des anneaux de diffraction.

Ces analyses ont pu donc mettre en avant des modifications structurales du nickel dans sa couche ou dans le composite, témoignant de contraintes dues au frittage. Il a pu être démontré qu'aucune diffusion chimique macroscopique n'était détectée et que dans le cas du composite N3B7 une interface amorphe de quelques nanomètres est présente. Ces analyses démontrent une accroche exclusivement mécanique entre le Nickel et BaTiO₃.

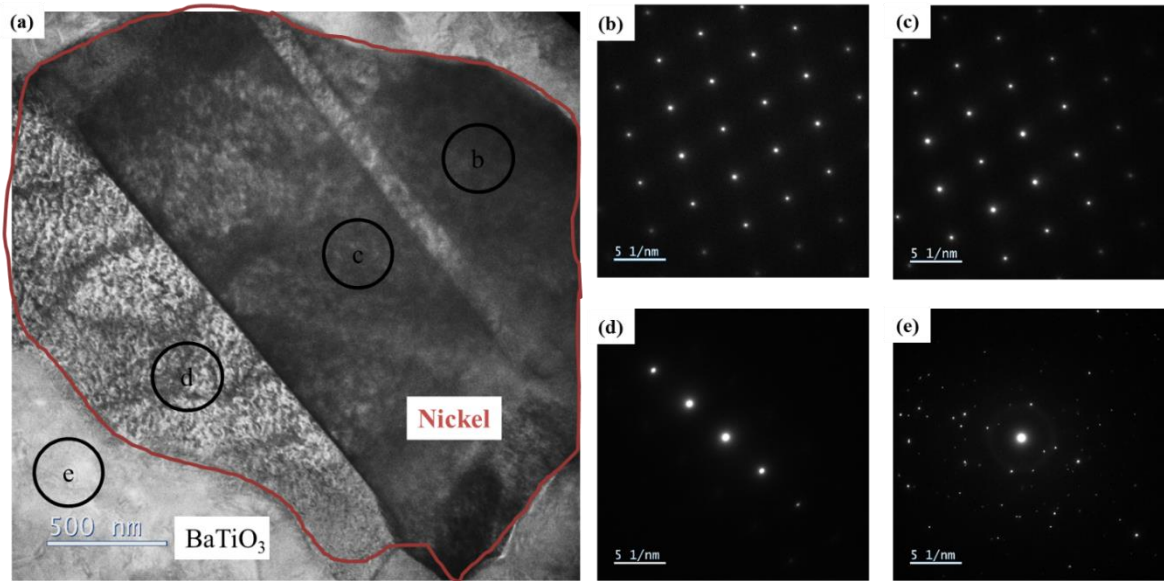


Figure V.3-13 Analyses de diffraction des électrons d'un grain de nickel et de $BaTiO_3$ dans N3B7 avec différentes zones ciblées $b \rightarrow e$

Les comportements des différents matériaux entre eux lors du cofrittage ont été analysés et permettent de montrer qu'il n'y a pas de phénomènes parasites. Il est donc possible de poursuivre les travaux vers un diamètre 15mm le FGM nécessaire pour l'assemblage finale.

V.3.1.3 Augmentation du diamètre du FGM $BaTiO_3/Ni$

Un FGM à 3 couches, comme présentés précédemment a été fritté avec la même préparation de moules (2 échantillons), les mêmes épaisseurs et le même cycle de frittage mais un diamètre de 15 mm. La Figure V.3-14 rappelle la géométrie. Après le frittage, on obtient un échantillon intègre sans aucune fissure apparente. Lors de ce frittage 2 échantillons sont frittés simultanément. Seulement un échantillon sur deux est obtenu sans fissure après le frittage. Ce procédé est donc adapté pour obtenir notre dispositif mais la reproductibilité doit être améliorée. L'hypothèse ici, c'est qu'un gradient en température est présent à l'intérieur du moule SPS. Le courant arrive par un piston et il peut créer un échauffement local dû à la résistance de contact. En effet, il a été vu précédemment que la face supérieure et inférieure de

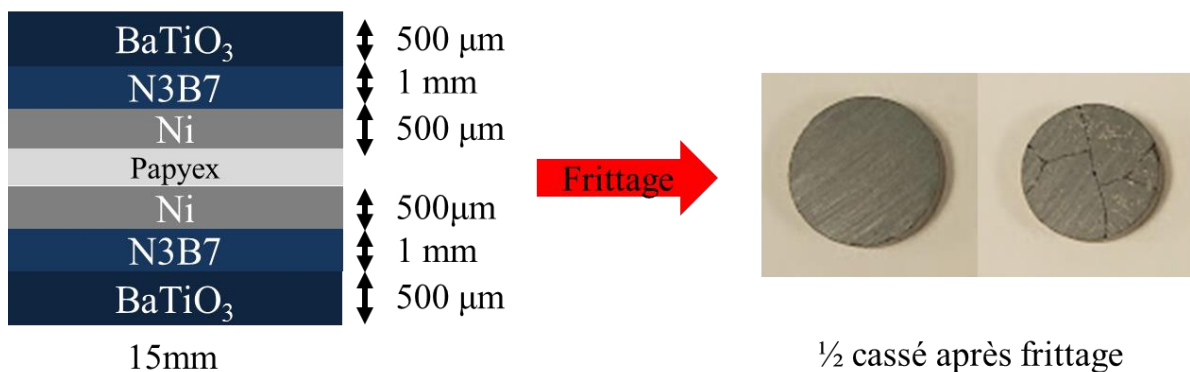


Figure V.3-14 Disposition dans le moule SPS pour le frittage de FGM $BaTiO_3/Ni$ en diamètre 15mm ainsi la reproductibilité associée

BaTiO₃ avait une structure différente due au gradient de température dans le moule (chapitre 3). Dans la littérature, on trouve de nombreuses études parlant des hétérogénéités de cette température dans le moule [40,36]. Il a donc fallu établir une solution permettant de limiter ce gradient de température et de diminuer les contraintes pouvant amener à la rupture de la face supérieure de BaTiO₃. L'utilisation d'un matériau sacrificiel a donc été mise au point.

V.3.1.3.1 Utilisation d'un matériau sacrificiel pour le frittage

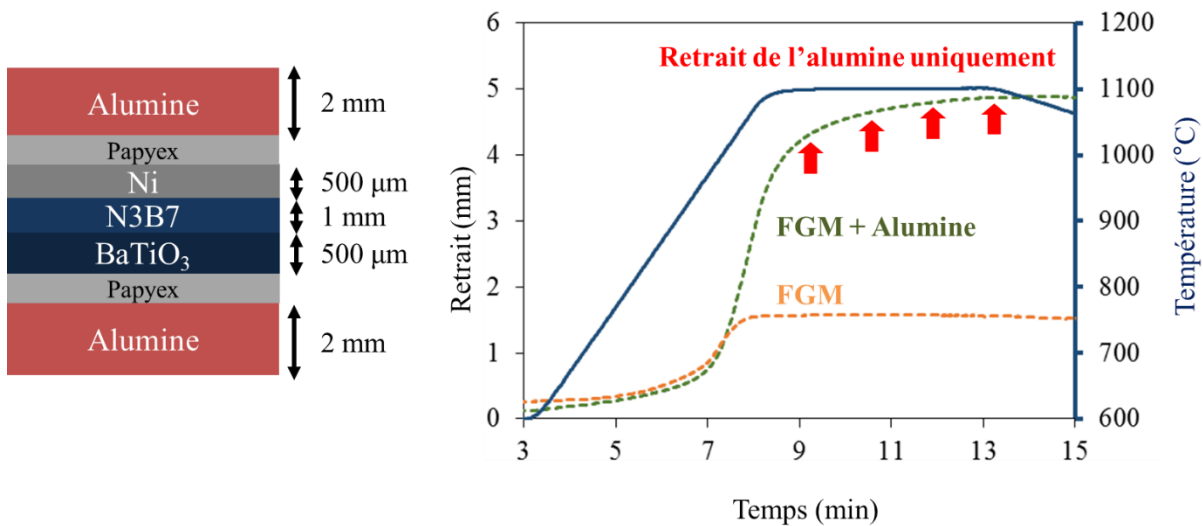


Figure V.3-15 Disposition dans le moule SPS pour le frittage de FGM BaTiO₃/Ni en diamètre 15mm à l'aide d'alumine sacrificielle ainsi que la courbe de retrait du FGM en fonction du temps et de la température avec ou sans alumine sacrificielle

Dans ces travaux nous avons été amenés à utiliser de l'alumine. L'avantage de ce matériau c'est qu'il possède une très faible conductivité thermique ($40-9,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ [75]) et c'est un isolant électrique. Ces différentes propriétés devront permettre de limiter l'échauffement parasite de l'échantillon s'il est cofritté par-dessus en le séparant par du Papyex. La Figure V.3-15 montre la disposition à l'intérieur du moule de frittage. Le frittage de trois pastilles est réalisé simultanément, deux pastilles d'alumine (sacrificielles) et une pastille de FGM BaTiO₃/Ni. La seconde partie de la Figure V.3-15 montre le retrait mesuré lors du frittage pour un FGM fritté seul ou simultanément avec deux pastilles d'alumine. Tout d'abord, on peut noter que le FGM seul n'a plus de retrait positif une fois la température de 1100 °C atteinte. Lorsque le système est fritté avec de l'alumine, une augmentation du retrait est observée tout au long du palier en température, l'alumine continue de se densifier tout au long du frittage. L'hypothèse, c'est que cela permet au FGM d'accommoder les éventuelles contraintes dues à la disposition dans le moule. Pour vérifier cette hypothèse, on compare la microstructure de l'interface d'un FGM fritté avec l'alumine (Figure V.3-16 (a)) et sans alumine (b) On peut observer que la croissance granulaire dans la couche du nickel est très différente entre les deux échantillons. L'échantillon fritté avec l'alumine sacrificielle a des tailles de grains bien plus faibles que l'échantillon fritté sans. Cela permet donc de limiter l'échauffement du nickel dans le moule et permet une température de frittage plus homogène. En revanche, la quantité de porosité est plus importante dans le nickel, sûrement due à la difficulté de

dégazer avec l'alumine sacrificielle au-dessus. Nous avons donc reproduit cette stratégie pour les futurs échantillons afin de vérifier la reproductibilité du frittage du FGM avec cette disposition.

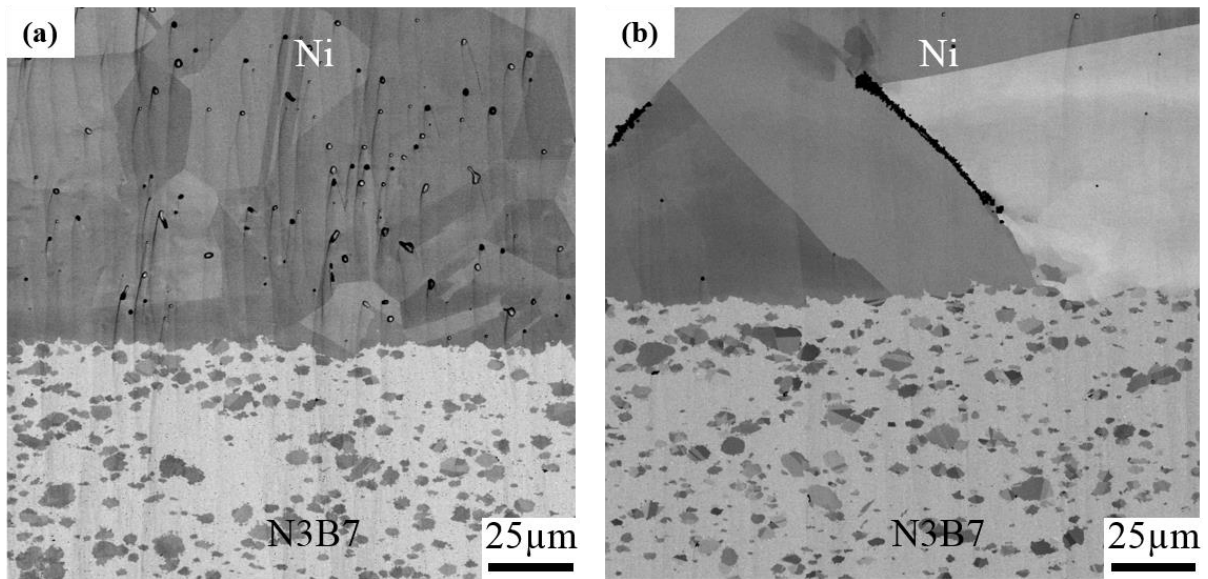


Figure V.3-16 Interface Ni et N3B7 dans le FGM avec (a) ou sans (b) usage d'un matériau sacrificiel en cours de frittage

V.3.1.3.2 Reproductibilité du frittage

Les échantillons sont frittés avec le cycle décrit sur la Figure V.3-3, avec l'alumine sacrificielle et ce frittage a été réalisé en 24 exemplaires. 79% d'échantillons ont été obtenus intacts. Lors des mesures électriques après recuit, tous les échantillons sont mesurés et on note une épaisseur moyenne de $1,90 \pm 0,02$ mm et un diamètre de $15,10 \pm 0,02$ mm. Ces essais témoignent d'une très bonne reproductibilité du frittage pour obtenir des pièces intègres de dimensions souhaitées. Il reste maintenant à caractériser diélectriquement ces échantillons.

V.3.1.4 Caractérisations diélectriques

Dans cette partie les caractérisations diélectriques obtenues pour le FGM BaTiO₃/Ni sont analysées pour vérifier que son utilisation sera conforme à l'application visée : c'est à dire : condensateur de découplage intégré dans un dispositif de puissance.

V.3.1.4.1 Caractérisations diélectriques en fréquence après recuit

Les caractérisations diélectriques des FGM BaTiO₃/Ni sont présentées pour 2 valeurs de diamètres (8 et 15 mm) après un recuit de 4h à 850°C. La Figure V.3-17 montre la permittivité et les pertes diélectriques en fréquence ainsi que les valeurs spécifiques obtenues à 1 kHz. La première chose à remarquer en fréquence, c'est que la tendance globale pour les deux échantillons de diamètre différents est très similaire. Un domaine continu est obtenu à basse fréquence (jusqu'à 10 kHz), la permittivité est très proche de 10⁶ pour les deux FGMs et les pertes quant à elles avoisinent les 3%. Il est donc possible dans un cas comme dans l'autre, d'avoir une permittivité colossale associée à de faibles pertes. La différence majeure est la fréquence de relaxation, une augmentation est observée dans le cas du diamètre 15 millimètre. On peut remarquer dans le tableau que les valeurs de perte à 1 kHz sont très proches mais

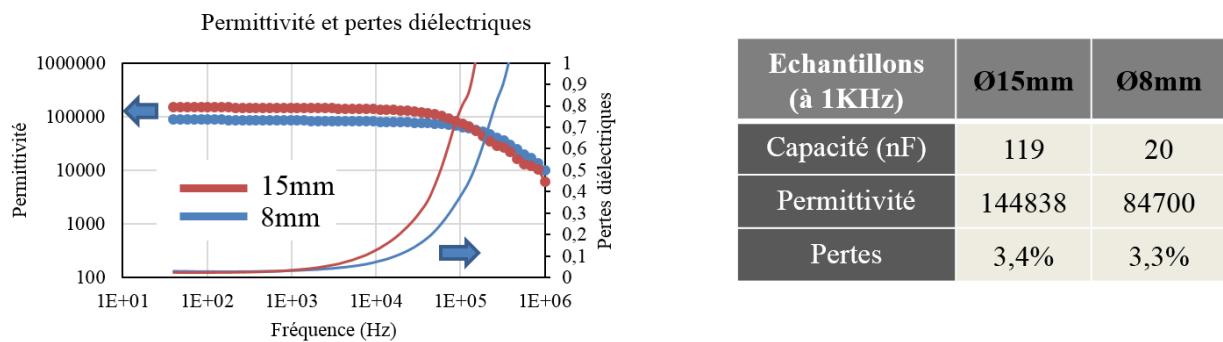


Figure V.3-17 Propriétés diélectriques en fréquence du FGM BaTiO₃/Ni (ø= 8mm et e=15 mm) (a). Valeurs de la capacité, de la permittivité diélectrique et des pertes à 1kHz pour les deux diamètres (b)

que l'on obtient un facteur cinq pour la capacité. L'augmentation de la capacité est logique car la surface a augmenté. En revanche, la permittivité étant calculée avec la géométrie on devrait retrouver la même valeur pour les deux systèmes. Le facteur qui pourrait expliquer cette différence est encore une fois le recuit en température. Plus précisément il s'agit des paramètres temps et température de recuit comparé au volume de matière ou de surfaces d'échange de l'échantillon. Le recuit est, d'évidence, sensible à la géométrie de l'échantillon. Dans cette étude il n'a pas été possible de mener une investigation approfondie sur la réoxydation en surface de ces échantillons et cela apporterait sûrement des réponses.

En revanche on peut comparer la capacité et la permittivité de ce FGM avec les mêmes caractéristiques qu'une pastille de BaTiO₃ frittée dans les mêmes conditions (cycle de frittage, épaisseur visée et diamètre). Les résultats de la Figure V.3-18 montrent clairement un comportement identique en fréquence pour le FGM BaTiO₃/Ni et le BaTiO₃. Dans la littérature on peut trouver de nombreux ouvrages qui mettent en avant l'intérêt de l'utilisation un composite BaTiO₃/Ni pour améliorer les propriétés diélectriques du système [112–116]. Dans ces articles le frittage n'est pas réalisé par SPS et donc le comportement diélectrique du BaTiO₃ n'est pas le même. La réduction du BaTiO₃ est donc très différente. L'étude de Yoon et. al [118] réalisé par SPS montre une augmentation de la conductivité du composite avec l'augmentation du Ni après frittage SPS et sans recuit.

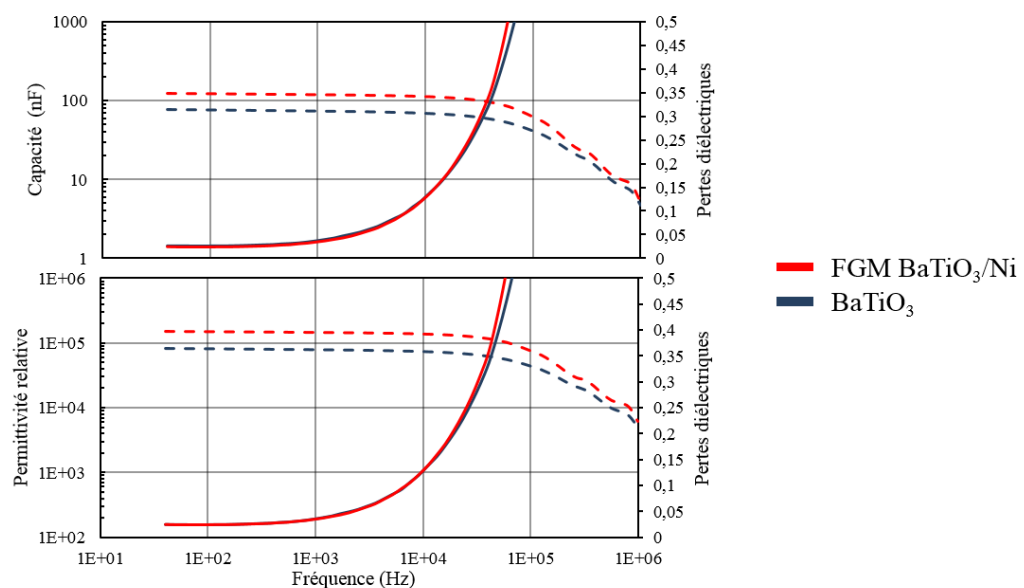


Figure V.3-18 Comparaison de la permittivité, des pertes et de la capacité du FGM BaTiO₃/Ni et de BaTiO₃ frittés dans les mêmes conditions

Dans nos travaux on a observé que le polissage de la surface d'un échantillon de BaTiO₃ recuit supprimait l'impact de celui-ci sur les propriétés diélectriques, menant à des $\text{tg}\delta \geq 1$. Ces résultats ont été corroborés dans une thèse précédente de C. Voisin [71]. L'hypothèse ici c'est que toute la matrice de BaTiO₃ présente dans le composite N3B7 n'est pas réoxydé à cœur lors du recuit et que celle-ci se comporte comme une zone conductrice électronique. En effet avant recuit les pertes diélectriques sont bien supérieures à 1, le matériau est non capacitif. Avec cette analyse on peut donc voir les limites de la méthode de caractérisation puisque la permittivité est calculée sur l'épaisseur totale de notre échantillon. Or dans le FGM une partie du dispositif est une couche entièrement conductrice de nickel et la couche intermédiaire de N3B7 semble n'avoir que peu d'impact sur les propriétés finales.

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Une étude complémentaire a donc été réalisée sur des systèmes composés des différentes couches de ce FGM. Des bicouches de N3B7/BaTiO₃ de N3B7/Ni, tous les deux avec les mêmes épaisseurs que dans le FGM, ont été frittées. De même, une pastille seule de N3N7 puis de BaTiO₃ ont été frittées avec les mêmes paramètres de frittage. Les mesures électriques de tous ces échantillons après recuit sont comparées sur la Figure V.3-19. Excepté le BaTiO₃ et le FGM, les échantillons présentent des pertes supérieures à 50%. Dans ce cas, les courbes sont en dehors de plages de tracé et n'apparaissent pas sur la Figure V.3-19. Dans la littérature des cermet BaTiO₃/Ni, présentant du NiO [117] en surface ont une augmentation des pertes et une diminution de la permittivité relative. Or, dans notre cas tous les systèmes avec une phase de N3B7 sur une des faces ont la permittivité qui chute plus bas en fréquence et les pertes sont largement supérieures à 50% car du NiO est présent après recuit. Les deux systèmes comportant les propriétés les plus proches sont bien BaTiO₃ et le FGM. Dans un cas on a 500 µm de BaTiO₃ et dans l'autre 2mm, or le calcul de permittivité se fait avec la même épaisseur d'échantillon (~2 mm). On peut donc en conclure ici que les propriétés de ce FGM sont dues au BaTiO₃ uniquement et que la différence de propriété est liée seulement à l'épaisseur de BaTiO₃ dans le système.

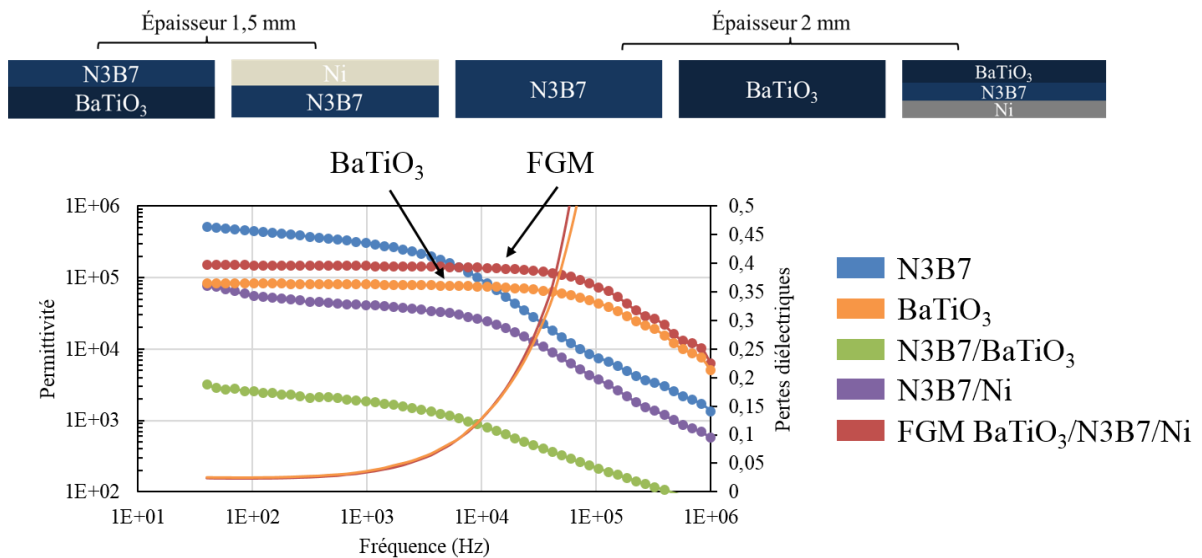


Figure V.3-19 Caractérisations de la permittivité et de pertes diélectriques après recuit pour le FGM ainsi que pour chaque ensemble de couches le constituant.

Le FGM en diamètre 15 mm a été caractérisé diélectriquement sur 13 échantillons différents. On peut voir dans le Tableau V.3-2 les propriétés diélectriques moyennes à 1 kHz. La capacité est de 115 ± 9 nF, la permittivité de $(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^5$ et les pertes de $5,5 \pm 0,8$ %. Compte tenu de notre cahier des charges initial ces propriétés sont en accord avec les prérequis que nous nous étions fixés (capacité supérieure à 100 nF et pertes inférieures à 10%). Des analyses doivent compléter ces caractéristiques et notamment des mesures de tenue en tension.

| Mesures à 1 kHz | Capacité (nF) | Permittivité | Pertes (%) |
|-----------------|---------------|----------------------------|-------------|
| Moyenne | 115 ±9 nF | (1,4 ±0,1)×10 ⁵ | 5,5 ± 0,8 % |

Tableau V.3-2 moyennes des valeurs de capacité, de permittivité et de pertes diélectriques pour 13 FGM BaTiO₃/Ni de diamètre 15mm

V.3.1.4.2 Caractérisations de tenue en tension

Des caractérisations de tenue en tension ont été réalisées sur deux FGM de diamètre 15mm. Tout d'abord, il faut noter que cette caractérisation n'est pas particulièrement adaptée à notre système car la surface entière de notre FGM est composée d'une surface conductrice, ce qui n'est pas souhaitable pour des problématiques de contournement électrique. La tension a été augmentée graduellement jusqu'à observer le claquage de l'échantillon. Comme décrit dans le chapitre 3 pour le BaTiO₃ [158], l'augmentation de la tension n'amène pas un claquage de l'échantillon mais à un changement de comportement du matériau. Le comportement de l'échantillon passe de capacitif à résistif. Ce résultat est obtenu pour une tension de 350 V et 384 V respectivement pour les deux échantillons. Un courant de fuite est mesuré. Ce courant étant supérieur aux valeurs seuil de la machine (24 mA) le dispositif expérimental ne permet pas de poursuivre la montée en tension. Cette analyse met en avant une problématique qu'il faudra résoudre dans de futurs développements. Il faudrait que les systèmes restent capacitifs avec une tension minimale de 1 kV sans claquage ni comportement résistif.

V.3.1.5 Conclusions et perspectives

Dans cette partie on a pu voir le développement d'un FGM BaTiO₃/Ni asymétrique, rendu possible par l'optimisation des différentes couches présentes dans le système ainsi que des paramètres de frittage. L'utilisation d'un matériau sacrificiel à l'intérieur du moule de frittage a montré son intérêt pour la réalisation de pièces reproductibles en limitant les contraintes et le gradient de température. La permittivité, les pertes et la capacité du FGM sont conformes au cahier des charges que nous nous étions fixés mais la tenue en tension reste un paramètre déficient à notre système. Une première approche pourrait consister à optimiser la température de frittage pour limiter la réduction du BaTiO₃, d'optimiser les temps de recuit pour l'obtention du plus faible pourcentage de pertes tout en gardant une surface de nickel disponible. Une autre approche pourrait consister à réaliser un frittage sous air ou sous gaz neutre de BaTiO₃ et de Ni. Plusieurs méthodes pourraient être employées : Philippot et. al [159] ont montré qu'il était possible de densifier à 93% du titanate de baryum strontium en utilisant un procédé de high pressure SPS (HP SPS). Cette méthode consiste à utiliser un moule en carbure de tungstène qui a l'avantage de permettre l'utilisation de hautes contraintes au cours du frittage, pouvant aller jusqu'au GPa sous air. Le principal inconvénient de cette méthode est une température maximale de frittage de 800 °C et des contraintes appliquées pouvant amener de fortes contraintes résiduelles à l'intérieur du matériau. La seconde méthode envisageable est l'utilisation d'une méthode de frittage à froid ou « cold sintering » qui a récemment permis l'obtention à 180 °C et 430 MPa de BaTiO₃ dense à 96% [160]. Pour

le moment on ne trouve pas dans la littérature d'assemblage métal-céramique à base de BaTiO₃ réalisé par « cold sintering ». On peut en revanche trouver d'autres matériaux comme le ZnO fritté en multicouche avec du cuivre [161]. Il serait donc envisageable d'utiliser ces méthodes pour réaliser le cofrittage BaTiO₃/Ni et ainsi améliorer la tenue en tension de notre système.

V.3.2 Cofrittage Al₂O₃/Ni

Dans cette partie nous allons décrire le cofrittage de Ni/Al₂O₃. Le cycle de frittage qui sera utilisé dans cette partie est apparenté au cycle 5 présenté dans le chapitre 3 mais avec une redescende en température à 25 °C/min comme dans le cas du FGM BaTiO₃/Ni. Compte tenu du fait que cet assemblage est réalisé sans BaTiO₃ la température de frittage a pu être ré-augmentée à 1150°C avec une pression appliquée de 50 MPa. L'utilisation de ce cycle de frittage sur l'alumine seule permet sa densification à plus de 99%. La Figure V.3-20 nous montre le cycle 6 de frittage qui est identique au cycle 4 mais avec une redescende en température de 25°C/min. Dans les parties qui suivent deux types de systèmes ont été réalisés avec ce cycle de frittage. Tout d'abord un FGM Ni/Al₂O₃/Ni avec l'introduction de cermet Ni/Al₂O₃ puis, dans un second temps un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni sans composite.

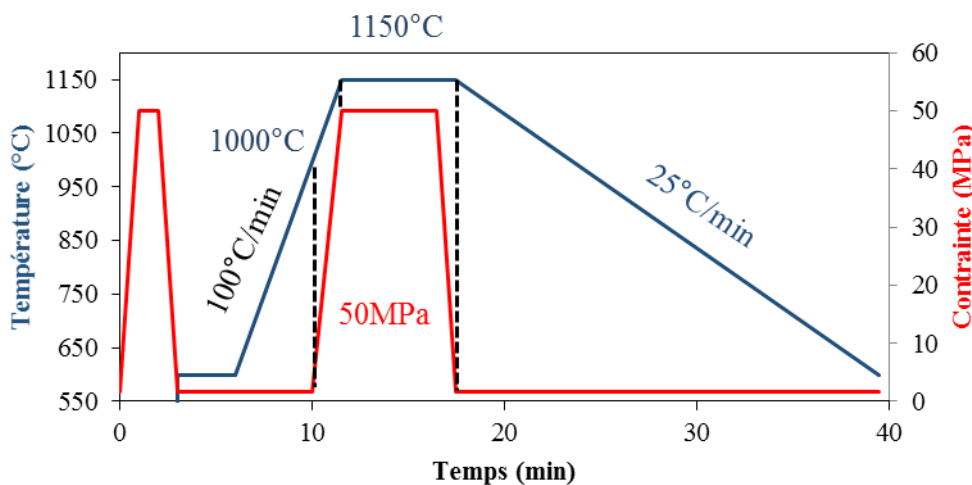


Figure V.3-20 Cycle 6 de frittage optimisé pour le cofrittage Ni/Al₂O₃

V.3.2.1 Cofrittage d'un FGM symétrique

Dans la littérature, on peut retrouver des systèmes cofrittés Ni/Al₂O₃ [141,143,153], mais ils sont généralement réalisés de manière asymétrique, c'est-à-dire, une face est composée d'alumine et une autre de nickel. Un seul article sur un FGM symétrique par frittage SPS a été trouvé. Ces travaux ont été réalisés par Kikuchi et. al [145] et ils mettent en forme un FGM à 13 couches. Dans notre cas un FGM initial comportant 9 couches a été réalisé. La Figure V.3-21 montre la répartition des différentes couches, avec l'introduction de 3 matériaux composites Ni/Al₂O₃ allant de 20% à 5% massique en nickel. L'épaisseur des couches est respectivement de 200 µm pour le nickel et N20A88, 300 µm pour N10A90, 600µm pour N05A95 et 1,2 mm pour Al₂O₃. L'épaisseur totale de ce système symétrique est supposée

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

de 3,8 mm après frittage. La Figure V.3-21 montre une image du FGM après frittage, conforme à la disposition montrée.

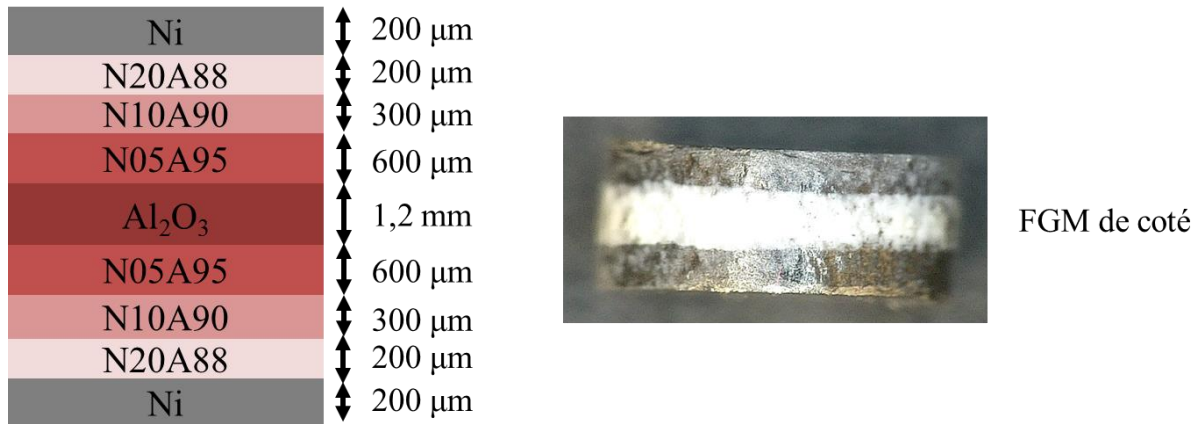


Figure V.3-21 Composition et épaisseur des couches du FGM Ni/Al₂O₃/Ni avec une image après frittage

La première chose à noter c'est que cet échantillon est obtenu en deux exemplaires sur les deux tentatives de frittage. En revanche, une problématique déjà observée pour les autres multimatériaux à base de nickel a été observée. En effet le nickel flue au cours du frittage, car sa température de fusion est quasiment atteinte et une couronne se forme ainsi autour des pistons. Ce comportement entraîne un manque de planéité et une perte de matière pour la couche supérieure du système. La microstructure résultante est discutée dans la partie qui suit.

V.3.2.1.1 Microstructure du FGM

La Figure V.3-22 (a) montre la morphologie de la tranche de l'échantillon après tronçonnage. Le système ne présente pas de fissures apparentes et la couche supérieure de nickel est inégalement répartie sur la largeur de l'échantillon. Une forme en cuvette est visible dans la zone la plus au bord de

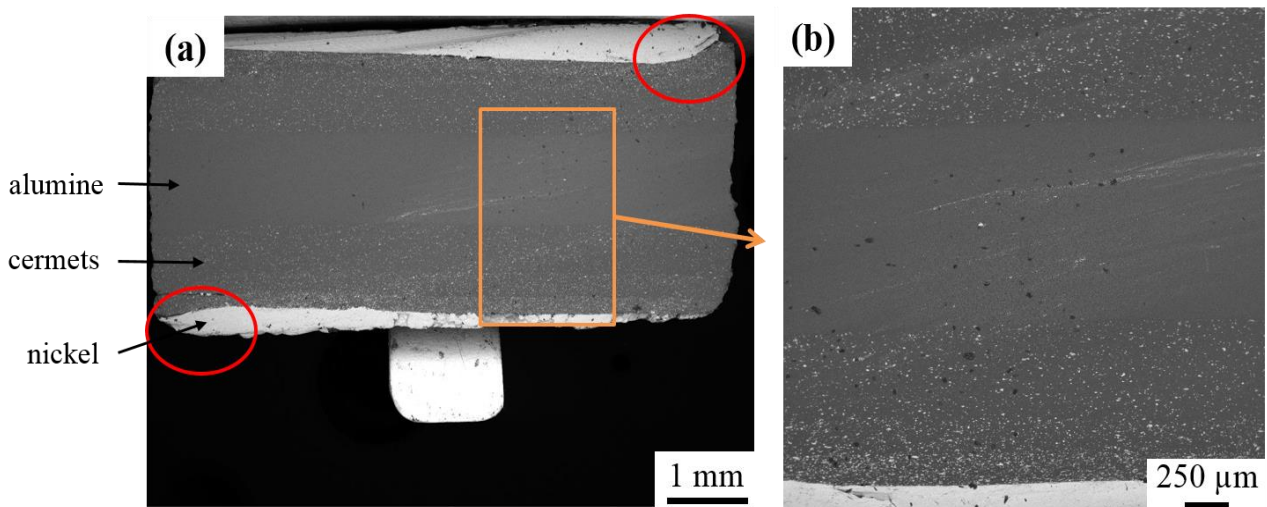


Figure V.3-22 Images MEB de la section du FGM Ni/Al₂O₃/Ni à différents grossissements

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

l'échantillon. Ce phénomène est dû au léger écart entre le piston et le moule créant une remontée de matière lors de sa compression. Ce phénomène a déjà été observé en tomographie dans la partie V.2.3.1. Pour observer la répartition des différentes couches, un grandissement a été réalisé (b). On discerne en clair, les couches de nickel, en gris foncé, la couche d'alumine centrale et entre les deux, une zone tachetée en blanc, apparentée aux différents composites.

Un phénomène a été observé sur les grains de nickel présents dans la matrice d'alumine des composites. En effet le bord des grains n'est pas du tout net comme le montre la Figure V.3-23. Une cartographie a été réalisée pour identifier la composition de cette zone : il s'agit bien d'un grain de nickel dans la matrice. On peut voir (a) qu'il y a une zone mixte entre le nickel et l'alumine. Une analyse a donc été réalisée avec un polissage ionique (cross-polisher) pour observer plus en détail ce phénomène.

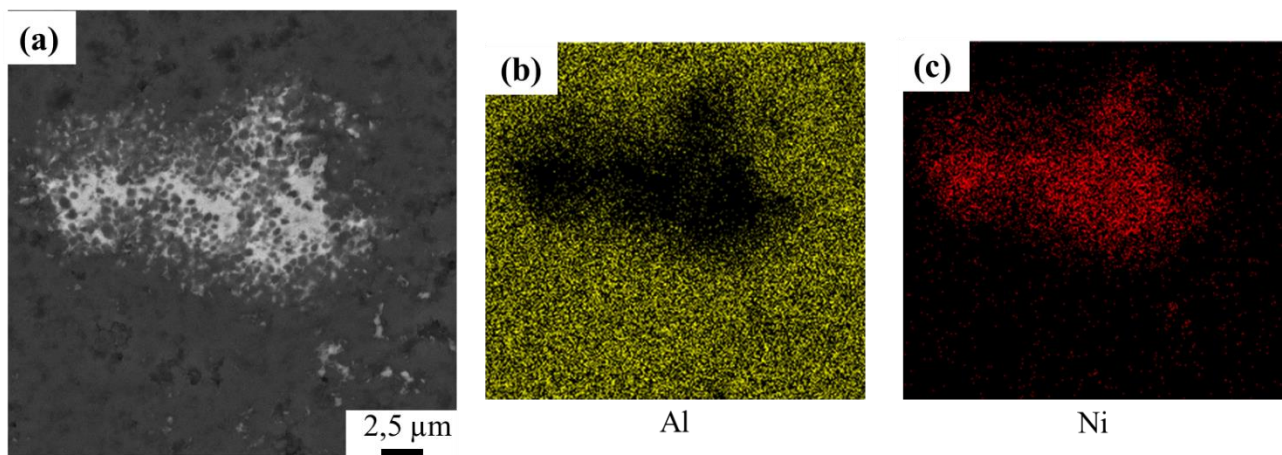


Figure V.3-23 Grain de nickel dans la matrice d'alumine (a) avec une analyse EDS de la composition (b et c)

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

La Figure V.3-24 montre l'interface entre le nickel et le composite N2A8 après une découpe ionique. En électrons rétrodiffusés, on discerne très bien le contraste entre le nickel et l'alumine avec le nickel en blanc et l'alumine en noir. Autour des grains de nickel et à l'interface une zone mixte tachetée est observée. En zoomant à l'interface (b) un grain de nickel et ce qui semble être des filaments tout autour du matériau sont observés. Le contraste étant très net il semble bien que ce sont des particules de nickel sous forme de tâches tout autour du grain. Ces tâches sont submicroniques, or, la poudre de départ de nickel comporte des grains supérieurs à un micromètre. Ce phénomène correspond donc à une migration du nickel dans l'alumine et non pas à la présence de grains nanométriques. Le même phénomène peut être observé à l'intérieur du matériau composite (b), où le grain de nickel est aplati dans une direction perpendiculaire à l'axe de frittage (axe Z). La pression appliquée sur le dessus d'une particule sphérique, entraîne sa planification dans une direction perpendiculaire. La zone tachetée est aussi présente mais principalement sur le dessus et le dessous du grain. Il semble donc y avoir une corrélation entre le sens d'application de pression et la présence de ces particules de nickel.

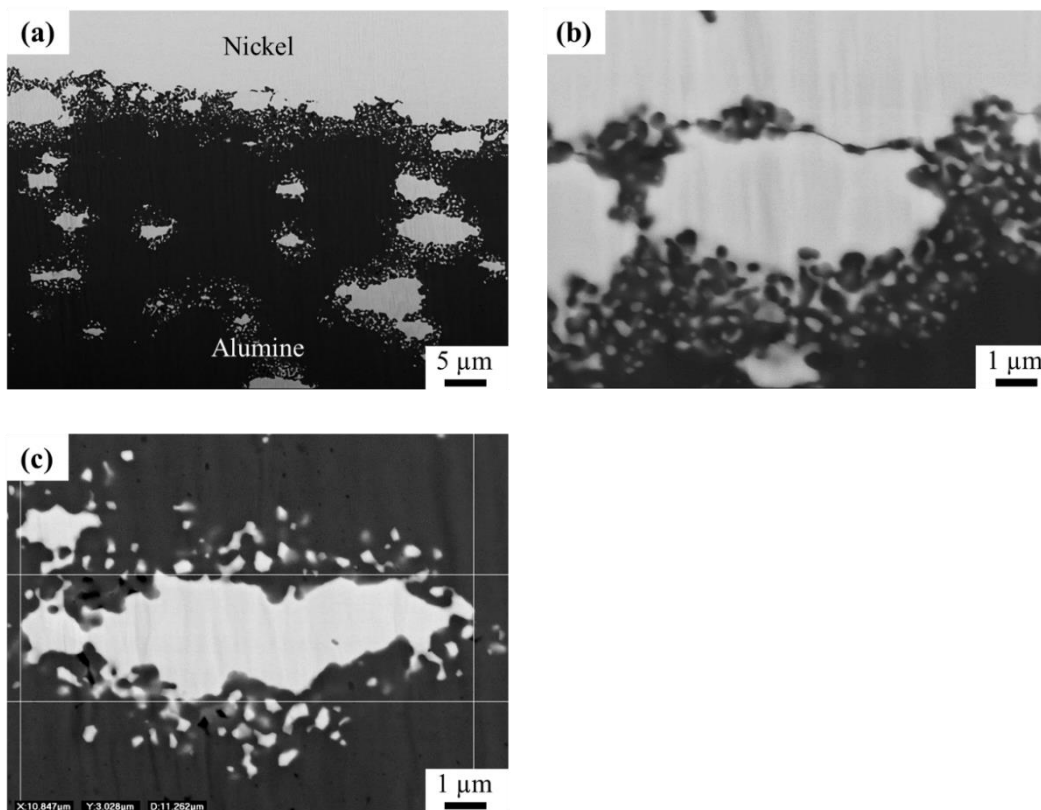


Figure V.3-24 Interface de la couche de nickel avec N2A8 après découpe au cross polisher (a) avec une image proche de l'interface (b) et dans le composite (c)

Ces résultats nous amènent à penser que cette zone peut être une bonne zone d'accroche entre nos 2 matériaux. Les auteurs qui avaient réalisé un FGM similaire par SPS [145], ont démontré que dans le cas de la réalisation d'un FGM symétrique la contrainte présente dans l'alumine est maximale avec l'augmentation du gradient. Pour un FGM asymétrique, l'augmentation du gradient de composition

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

limite cette contrainte. L'idée a donc été de réaliser directement un cofrittage entre le nickel et l'alumine sans introduction de gradient de composition, pour limiter l'épaisseur globale du système, en essayant d'exploiter l'accroche possible entre les deux matériaux.

V.3.2.2 Cofrittage d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni à base de poudres

Dans cette partie nous allons décrire la réalisation d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni en utilisant uniquement des matériaux purs sans ajout de gradient de composition. Dans un second temps nous traiterons de la réalisation de la même géométrie en utilisant la poudre d'alumine mais en remplaçant la poudre de Nickel par des préformes sous forme de feuilles de nickel d'une dimension définie.

V.3.2.2.1 Optimisation du ratio métal/céramique

Dans la littérature on peut retrouver des ouvrages sur des cofrittages direct entre du nickel et de l'alumine. Le paramètre prépondérant cité dans la littérature [119], est la différence d'épaisseur entre les différents matériaux. Dans ces travaux nous avons donc réalisé une étude sur des sandwiches Ni/Al₂O₃/Ni avec un ratio métal/céramique variable. La couche minimale de nickel introduite jusque-là était de 300 µm. La réalisation d'une pastille dont la couche d'alumine serait de 1 mm d'épaisseur serait idéale. Le ratio métal/céramique pour ce système est donc de 0,3. Avec cette géométrie on obtient une délamination systématique après le frittage. Deux autres ratios ont donc été testés : un ratio de 0,2 avec la même quantité d'alumine mais en réduisant la quantité de nickel introduite à 200 µm et un ratio de 0,1 où l'on a doublé la quantité d'alumine introduite. La Figure V.3-25 décrit les différents systèmes avec les ratios associés. Il est très difficile de répartir de manière égale la poudre de nickel pour obtenir 200 µm d'épaisseur. En revanche on arrive à obtenir des systèmes intacts pour ces 2 ratios. Les conditions de frittage sont toutes similaires et cela met donc bien en avant que le ratio métal céramique est prépondérant à l'obtention de pièces intègres.

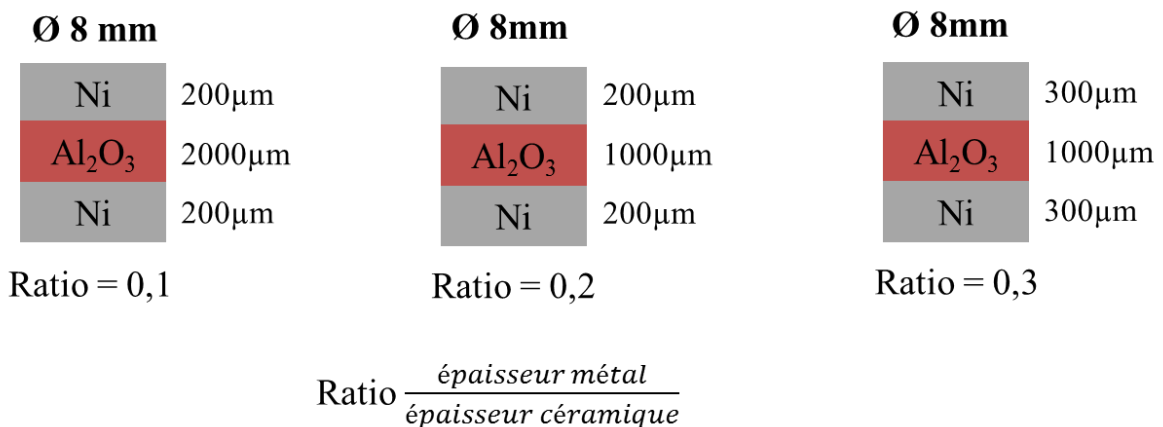


Figure V.3-25 Frittage de sandwiches Ni/Al₂O₃/Ni avec différents ratios d'épaisseur métal/céramique

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

Lorsque le frittage entraîne une délamination on remarque un comportement très particulier. En effet la délamination se produit uniquement à l'intérieur de l'alumine et non pas à l'interface entre les matériaux. La Figure V.3-26 (a) montre le type de fissuration observé. Parfois la délamination ne se propage pas directement après frittage comme le montre la figure (b). Lorsqu'elle est complète on obtient

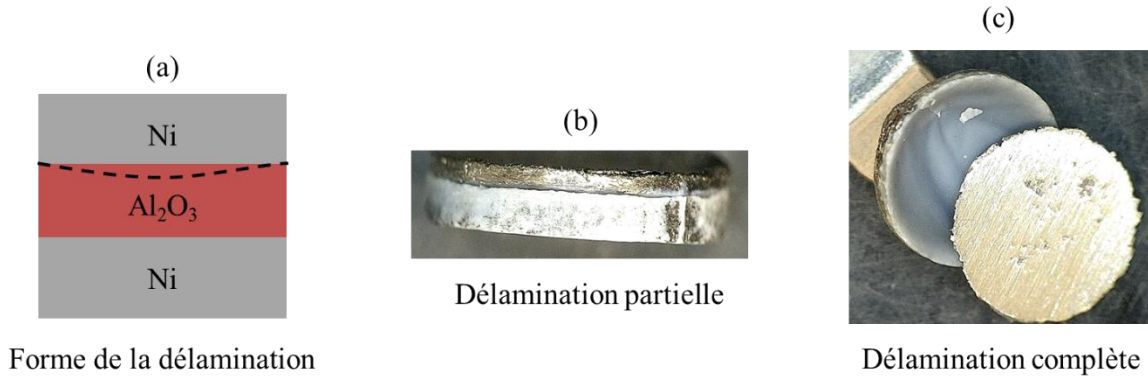


Figure V.3-26 Comportement de la délamination Ni/Al₂O₃ (a) avec une image de délamination partielle (b) et totale (c)

la formation d'une cuvette dans l'alumine et une zone alumine-nickel comme le montre la figure (c). Ce qui est intéressant ici c'est que la rupture n'a pas lieu à l'interface et qu'une partie de l'alumine reste adhérente au nickel. Cela veut dire que si on limite la contrainte entre les matériaux on peut espérer avoir une bonne accroche entre eux

Pour éviter le fluage du nickel, l'alumine sacrificielle a été utilisée comme précédemment. Avec un ratio métal/céramique de 0,2 (Figure V.3-27), malheureusement les contraintes sont trop importantes et les échantillons obtenus étaient délamés. Seul le ratio 0,1 est adapté à cet assemblage.

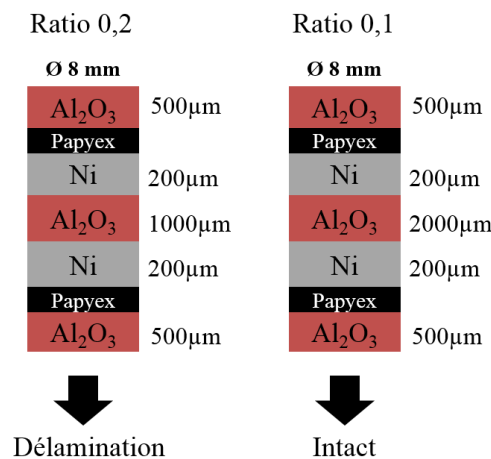


Figure V.3-27 frittage du sandwich Ni/Al₂O₃/Ni de ratio 0,2 et 0,1 avec de l'alumine sacrificielle

En utilisant un ratio métal/céramique de 0,1 mm et 500 µm d'alumine, il est possible de réaliser le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni en diamètre 8 mm et 15 mm en plusieurs exemplaires (Figure V.3-28). Aucune délamination n'est observée. La faible épaisseur de nickel rend le polissage complexe.

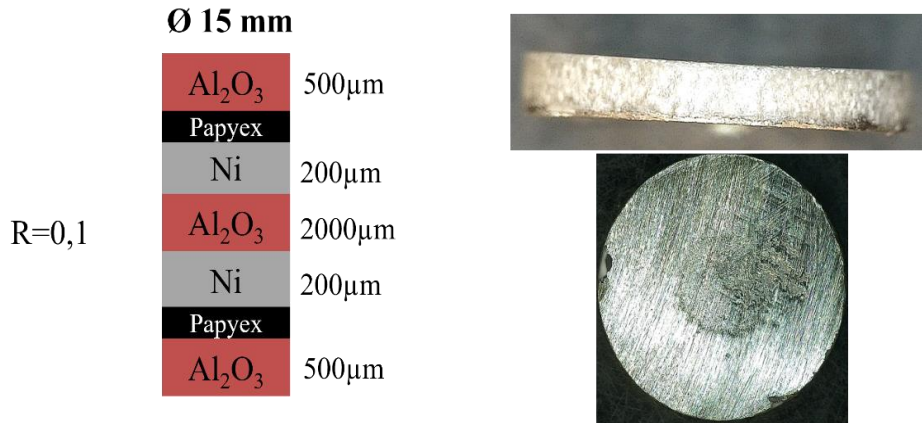


Figure V.3-28 Frittage de sandwich Ni/Al₂O₃/Ni en diamètre 15 mm avec un ratio métal/céramique de 0,1

V.3.2.2.2 Microstructure de l'interface

La microstructure d'un sandwich de ratio 0,1 a été étudiée après tronçonnage, par imagerie MEB. La Figure V.3-29 montre différents zoom de ce dispositif. Tout d'abord, sur une vue globale de notre système l'épaisseur finale est proche de 2 mm, indiquant que nous sommes proches de la densification totale de l'alumine. Aucune fissure n'est visible entre les matériaux, ni même à un autre endroit. En zoomant à l'interface entre le nickel et l'Al₂O₃ (b et c), une zone mixte est visible à l'interface sur une dizaine de µm. Cette interface ressemble fortement au comportement décrit précédemment (Figure V.3-24), au sujet des grains de nickel du FGM. Une zone d'accroche a été formée au cours du frittage et

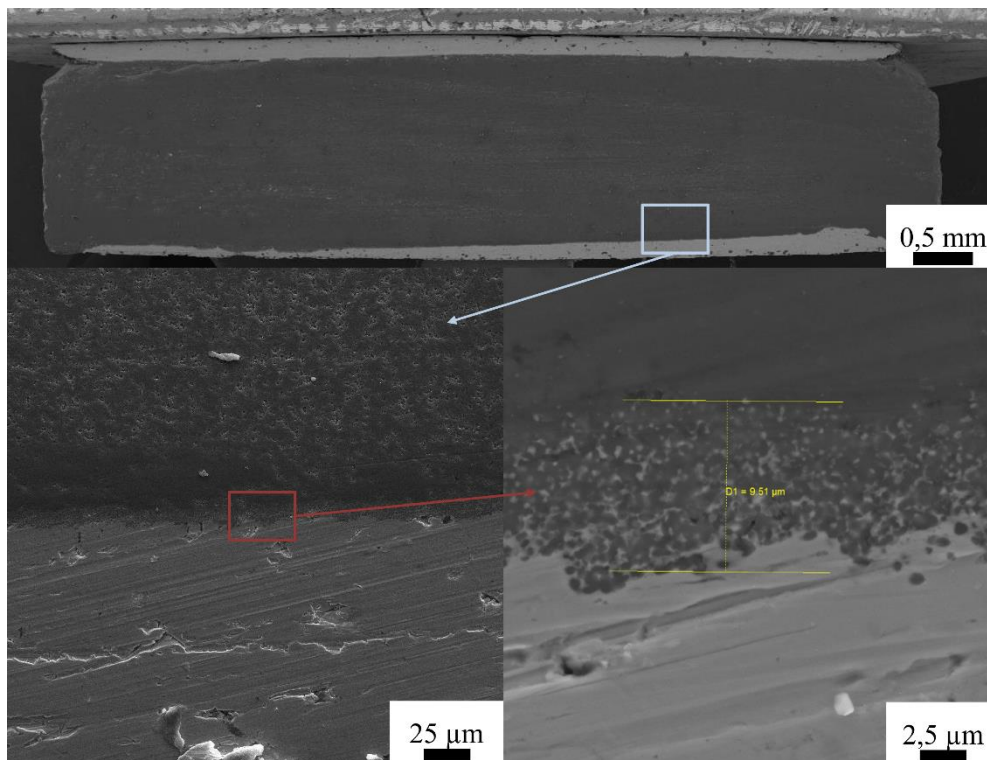


Figure V.3-29 Images MEB d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni de ratio métal/céramique de 0,1 après tronçonnage à différents grossissements

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

sa dimension a augmenté par rapport au frittage du FGM. Il semble donc que l'épaisseur des matériaux influence cette interface puisque le cycle de frittage utilisé est le même. Le frittage de ce sandwich a été prolongé pendant 55 min à 1150°C pour voir la variation de la zone à l'interface. La Figure V.3-30 montre l'interface du système fritté avec le cycle 6 et l'interface avec le temps de palier plus long. La dimension de l'interface ne varie pas d'un échantillon à l'autre ce qui semble montrer qu'il n'y a pas de diffusion chimique à l'interface. Ce comportement sera détaillé en détail dans la partie V.3.2.3.2

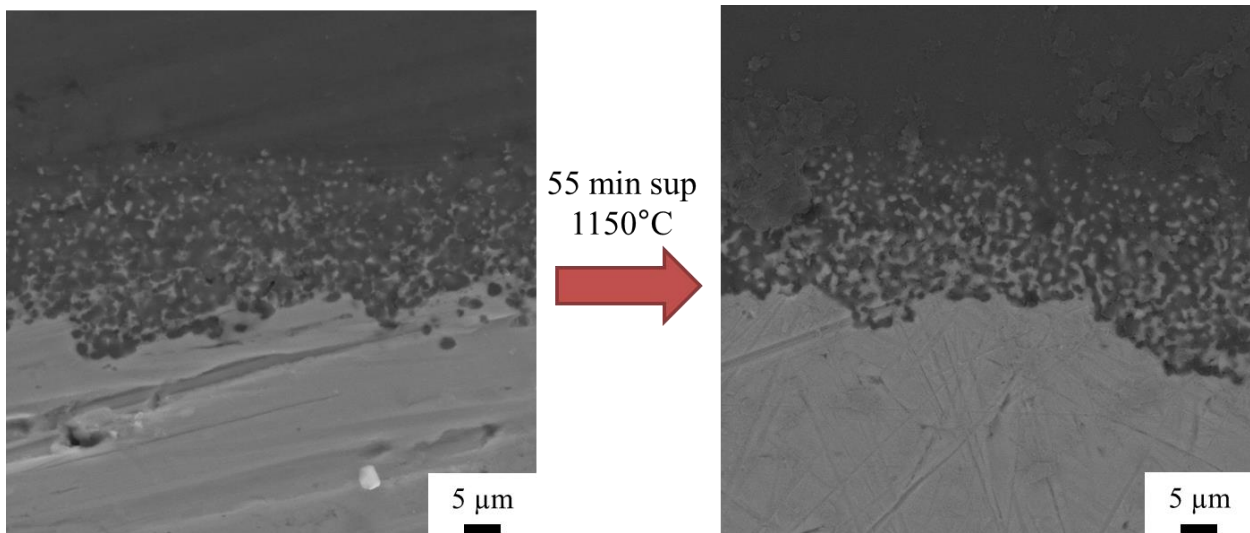


Figure V.3-30 Images MEB de l'interface alumine/nickel avec le cycle 6 et en augmentant le temps de palier de 55 min

En conclusion, l'utilisation d'un ratio 0,1 permet donc d'obtenir des échantillons intacts et l'ajout d'un dispositif avec deux aluminés sacrificielles de part et d'autre minimise, voire annule l'effet de fluage du nickel. Finalement, un échantillon d'alumine de 2 millimètres avec une métallisation en surface après frittage est obtenu. Il a pu également être observé qu'une zone mixte existe entre nos matériaux et qu'une étude plus approfondie pourrait permettre de comprendre les phénomènes mise en jeu dans la création de cette zone. La qualité de l'accroche entre la céramique et la couche métallique sera étudiée dans les parties qui suivent

Pour réduire l'épaisseur de l'alumine et maintenir le ratio métal/céramique, il serait souhaitable de trouver une méthode permettant une réduction de l'épaisseur de nickel. La partie qui suit va donc traiter de la fabrication de ce sandwich Ni/Al₂O₃/Ni à partir de feuilles de nickel.

V.3.2.3 Sandwich Ni/Al₂O₃/Ni avec des feuilles de nickel

Précédemment, un fluage important du nickel a été observé et il est arrivé que la couche de nickel soit entourée d'une couronne en alumine après polissage. Ces résultats ont permis de se demander si ce comportement pouvait être reproduit volontairement. En effet imaginer le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni en tant que substrat, indique qu'un courant passera dans cette métallisation. Pour éviter le contournement électrique pouvant subvenir lors de l'utilisation du substrat, c'est un avantage si cette métallisation n'est pas débordante. Pour obtenir une surface de nickel plus faible que celle de l'alumine et une épaisseur plus faible également, des feuilles de nickel d'une épaisseur de 127 µm ont été utilisées (réduction d'épaisseur de 36,5%) pour réaliser un cofrittage. Des feuilletts cylindriques de nickel de diamètre 8 mm ont été préparés par poinçonnage et introduit dans un moule de diamètre 10 mm. La Figure V.3-31 montre la préparation d'un échantillon. La feuille de nickel est déposée au fond du moule, la poudre d'alumine est rajoutée sur le dessus et compactée. Une deuxième feuille de nickel est introduite et compactée à son tour également.

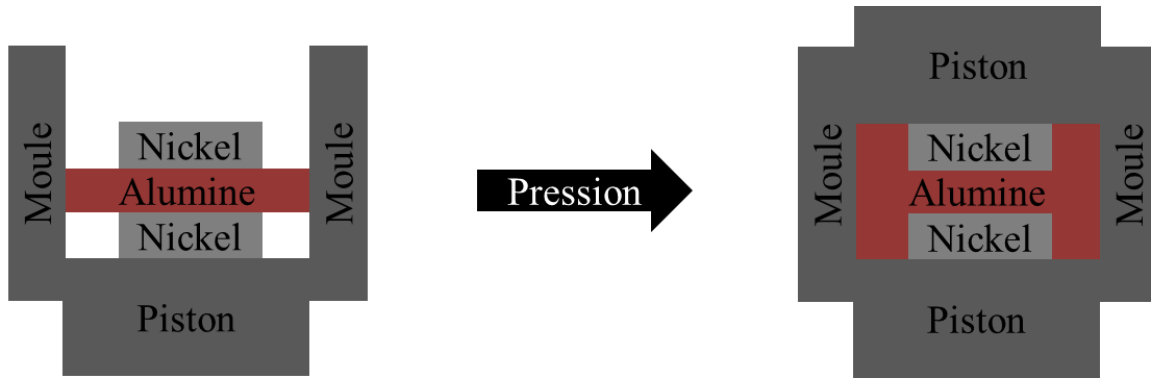


Figure V.3-31 Disposition dans le moule SPS d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni en diamètre 10 mm avec des feuilles de Ni de 127 µm

Des échantillons avec une épaisseur visée de 2 mm d'alumine et avec des feuilles de nickel de 127 µm, ont donc été frittés. La Figure V.3-32 montre le résultat obtenu. Une métallisation de nickel est entourée d'alumine. Un problème a alors été mis en avant : le nickel a une grande affinité avec le Papyex et sa suppression par polissage, peut entraîner une détérioration de la couche de nickel. En effet la

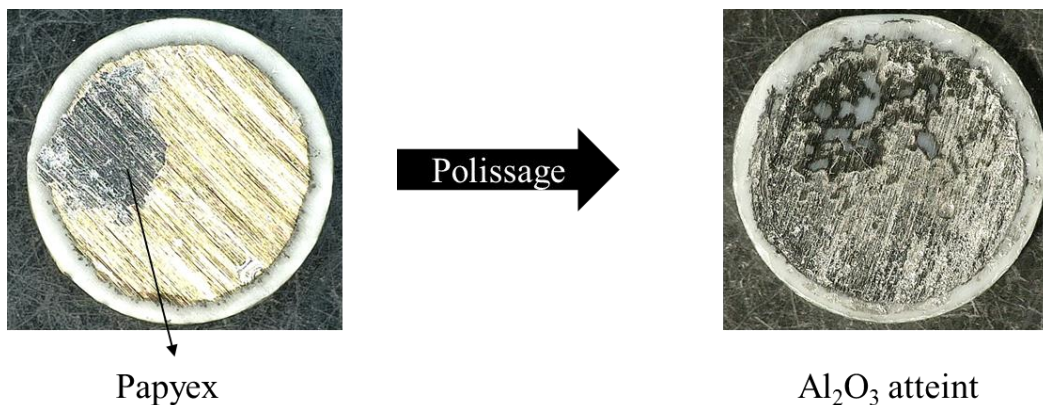


Figure V.3-32 Problématique de l'état de surface du sandwich Ni/Al₂O₃/Ni

quantité de nickel introduit étant très faible, le polissage détériore la quantité de nickel présente mais aussi la qualité de sa surface devant servir de plage d'accueil dans l'assemblage final.

V.3.2.3.1 Encapsulation du nickel

Pour empêcher le contact du Papyex et du nickel une stratégie utilisant de l'alumine sacrificielle a été employée. La différence par rapport aux autres développements, c'est que cette couche n'est pas séparée par une feuille de Papyex mais directement apposée sur la surface du nickel. La couche de nickel se retrouve donc entièrement noyée dans une poudre d'alumine. Pour limiter au maximum la quantité d'alumine à polir, 100 μm d'alumine sacrificielle sont introduit uniquement pour le frittage. La bonne coulabilité de la poudre d'alumine BMA15 permet l'introduction d'une couche très fine. La Figure V.3-33 nous montre la disposition globale.

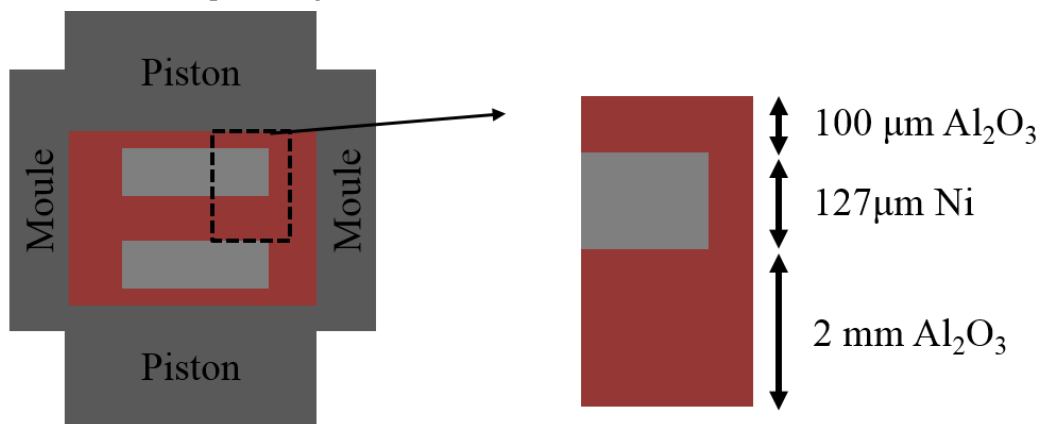


Figure V.3-33 Introduction de 100 μm d'alumine sacrificielle sur la partie supérieure des sandwichs Ni/Al₂O₃/Ni

Après frittage, on obtient une pastille complète d'alumine qui se démoule très facilement. Il reste alors à polir la surface de l'échantillon. La Figure V.3-34 nous montre un échantillon après frittage qui est poli et prit en photo à des moments successifs au cours de sa préparation. A un certain point on discerne par transparence, le nickel à travers la couche d'alumine. Sur l'image de droite toute l'alumine est retirée et une couche de nickel est récupérée en surface. L'interface nickel/alumine supérieure a été caractérisée par rayon X, comme le montre la deuxième image en partant de la droite. Le diagramme de DRX (Figure V.3-34) montre l'analyse de cette pastille comparée à une pastille d'alumine pure et une feuille de nickel pure. On peut observer exactement les mêmes phases en présence que dans les deux matériaux seuls. C'est-à-dire une phase d'alumine alpha et une phase de nickel cubique. À cette interface aucune nouvelle phase ne s'est formée lors du frittage. Un spinelle mixte existe entre l'alumine et le nickel (NiAl₂O₄) mais dans la littérature il se forme sous air à plus haute température (1300°C) [121], ce qui confirme notre résultat.

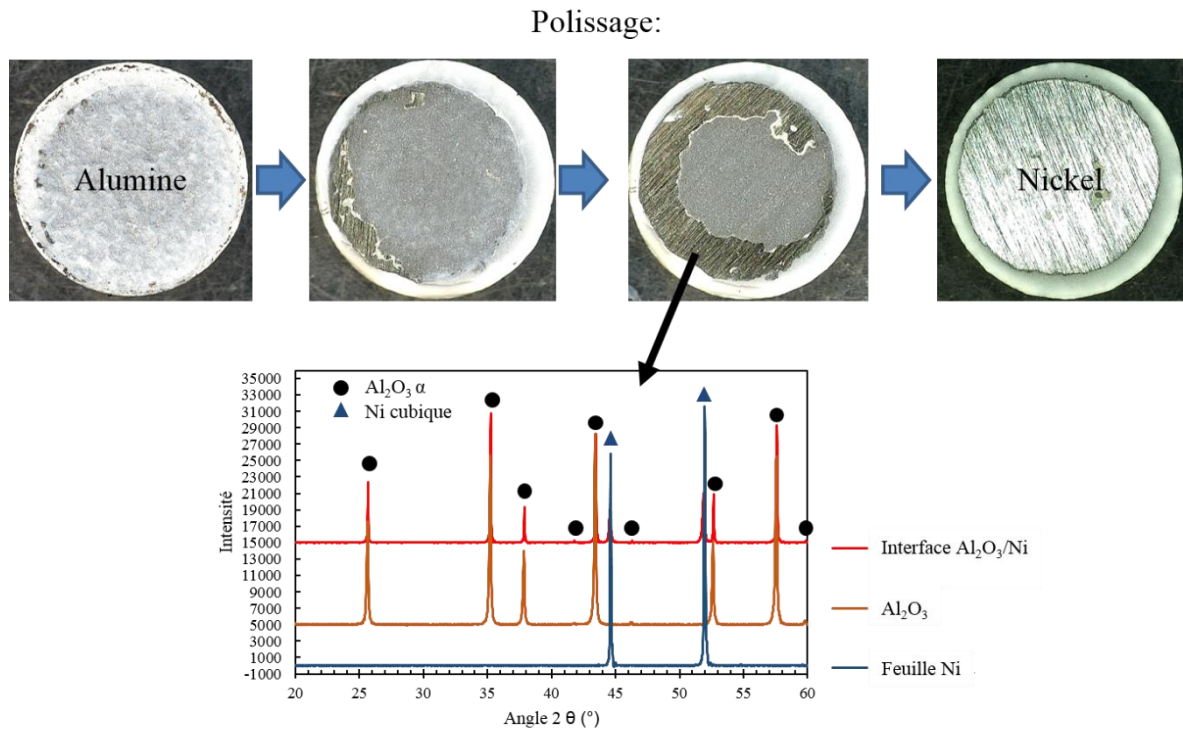


Figure V.3-34 Suppression de l'alumine sacrificielle par polissage et DRX à l'interface entre les matériaux

Cette méthode permet l'obtention reproductible de sandwich Ni/ Al_2O_3 /Ni avec une géométrie adaptée mais, une étude du comportement à l'interface doit être réalisée

V.3.2.3.2 Microstructure du sandwich Ni/ Al_2O_3 /Ni

Une découpe cross-polisher est réalisée à l'interface nickel/alumine de notre sandwich Ni/ Al_2O_3 /Ni après suppression de la zone sacrificielle. La Figure V.3-35 montre une image MEB-FEG de cette zone. Une zone mixte d'épaisseur 30 à 50 μm est alors observée. La zone d'interface a été augmentée d'un facteur 3 à 5, lorsque le nickel est encapsulé dans l'alumine. Une analyse complémentaire EDS a été réalisée sur les différentes zones (b, c et d). Comme on peut s'y attendre, la zone supérieure est constituée de nickel pur avec une légère détection d'aluminium, la zone intermédiaire est composée de nickel, d'oxygène et d'aluminium et la zone inférieure quant à elle comporte uniquement l'oxygène et l'aluminium.

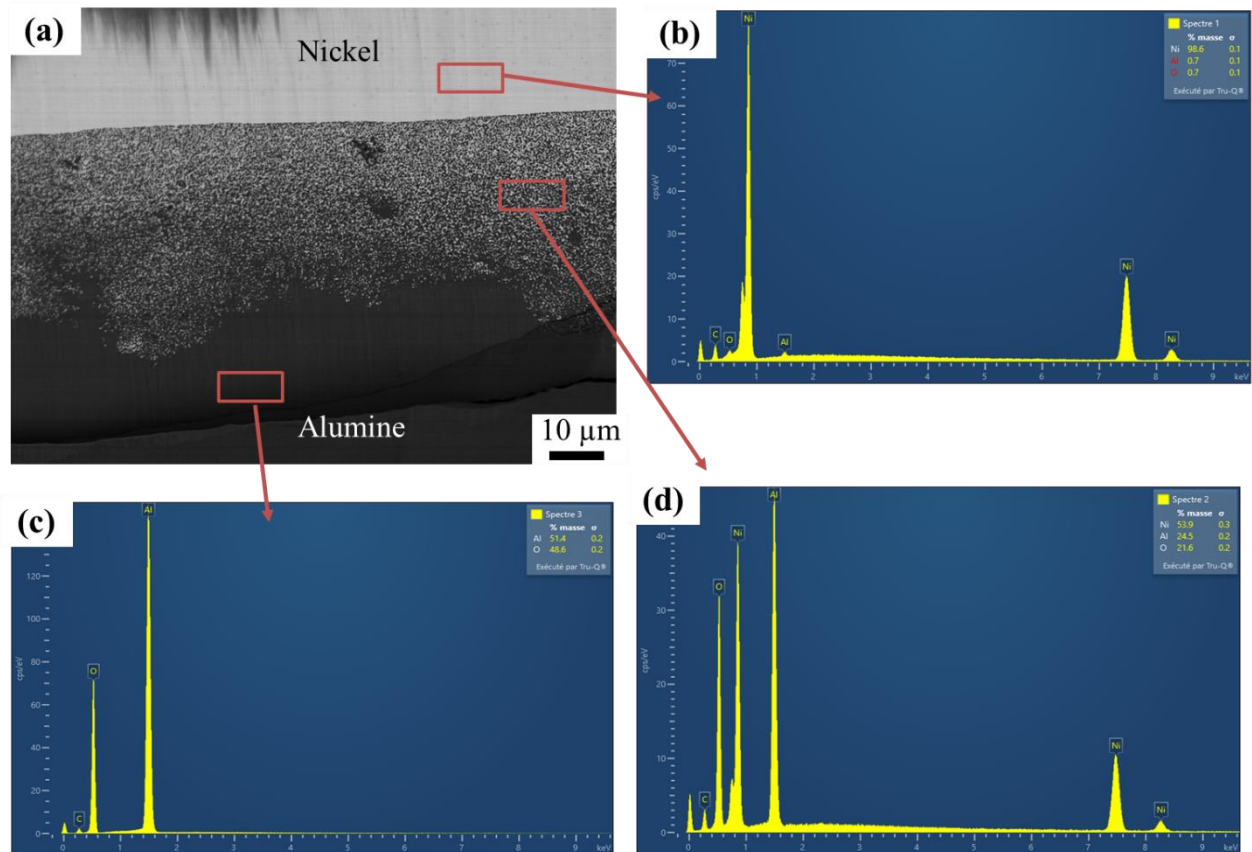


Figure V.3-35 Image MEB-FEG de l'interface Ni/Al₂O₃ après découpe au cross-polisher (a). Spectres EDS des différentes zones de l'interface (a, b et c)

Si on réalise une ligne de profil EDS de la zone d'interface, la composition du système varie graduellement de part et d'autre de l'interface. La Figure V.3-36 montre la quantité de nickel augmenter

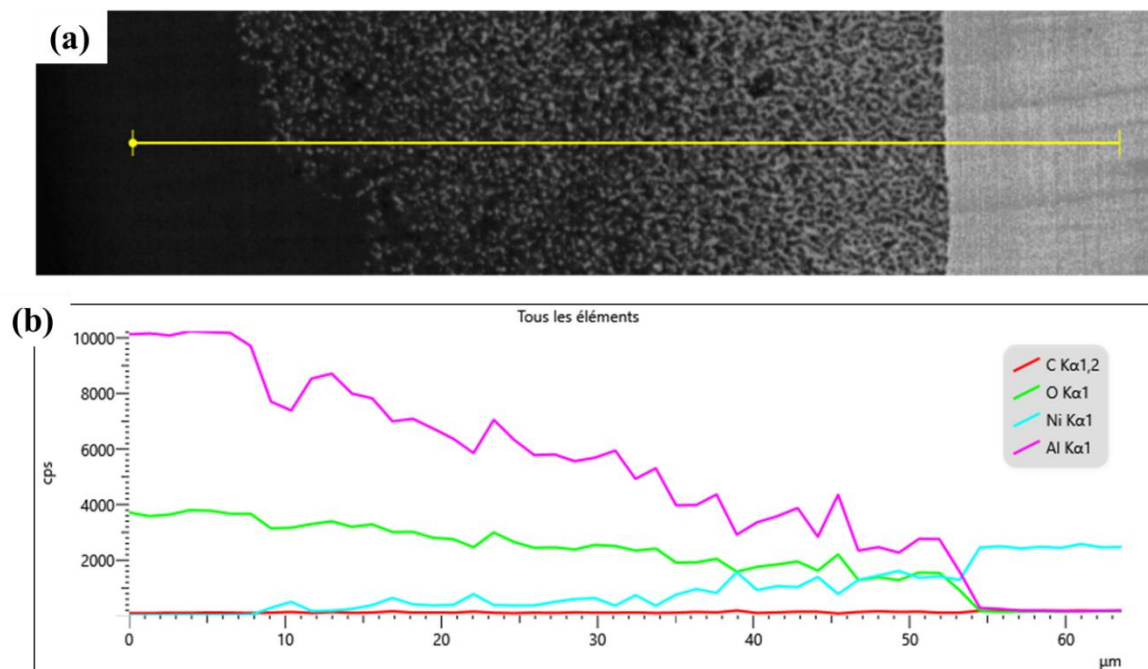


Figure V.3-36 Lignes EDS à l'interface Ni/Al₂O₃/Ni (a) avec un graphique de la quantité des éléments détectés (b)

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

en partant de la zone d'alumine pure et atteindre 100 % lorsqu'on arrive dans la couche de nickel et inversement pour l'alumine. Un gradient de composition s'est donc formé à l'interface et pourrait être apparenté au comportement souhaité dans un FGM. À la différence qu'à cette échelle la répartition des éléments est beaucoup plus linéaire, on a obtenu un gradient continu.

Une analyse plus fine par MET a été réalisée après préparation d'une lame. La Figure V.3-37 montre cette zone d'interface. Il semble que l'on distingue des grains noyés dans une matrice (Figure V.3-37 (b)). L'analyse EDS (Figure V.3-37 (c, d, e)) par transmission de cette zone révèle qu'il s'agit de grains d'alumine noyés dans une matrice de nickel. Il n'y a pas de diffusion chimique entre l'alumine et le nickel.

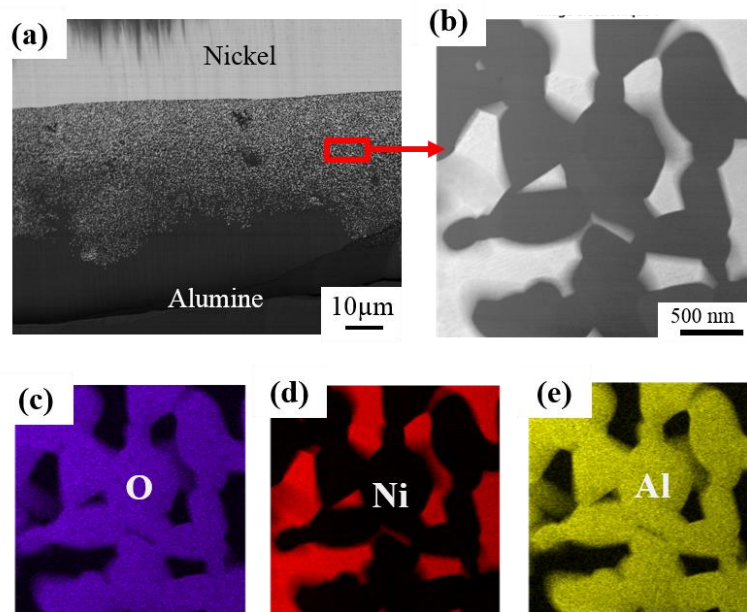


Figure V.3-37 Images MEB-FEG (a) et MET (b) de la zone mixte entre le nickel et l'alumine avec la cartographie EDS en transmission de cette zone (c, d et e)

Pour compléter cette analyse de la diffraction des électrons est réalisée sur deux zones adjacentes dans cette zone mixte nickel/alumine (Figure V.3-38). Les deux clichés de diffraction donnent deux figures de diffraction très différentes d'un côté à l'autre de l'interface. En analysant les distances entre les spots de diffraction dans le plan réciproque, les distances inter-réticulaires du matériau cible sont retrouvées. La compilation de tous ces résultats est rassemblée dans le Tableau V.3-3. Ces analyses révèlent que les deux phases en présence sont effectivement l'alumine alpha pure et du nickel cubique face centrée pur. Il y a donc une migration du nickel dans l'alumine qui semble être un comportement thermomécanique mais pas chimique.

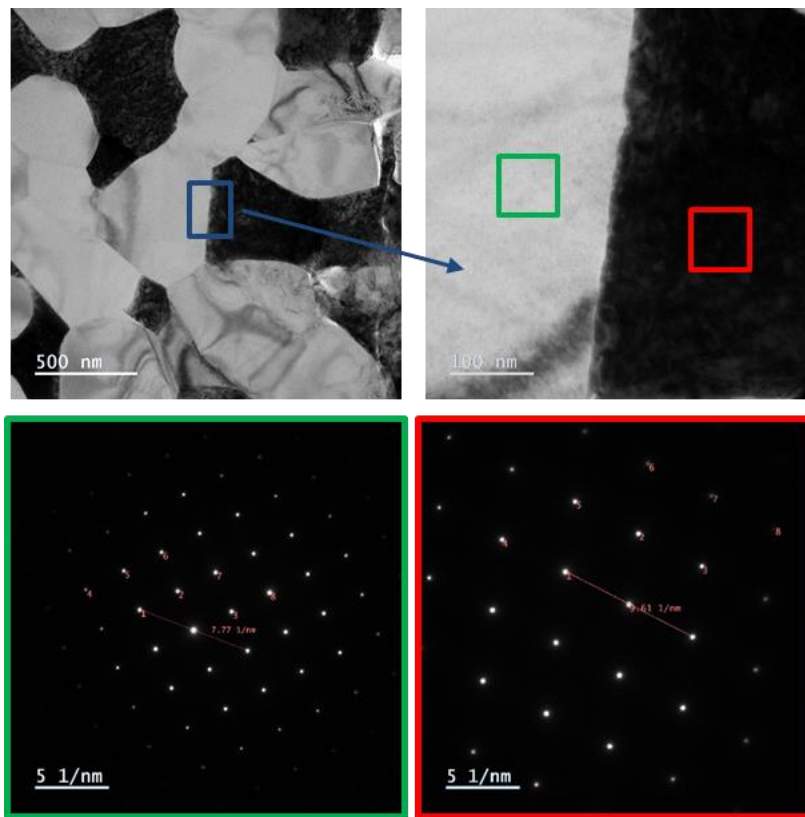


Figure V.3-38 Cliché de diffraction à l'interface entre l'alumine et le nickel

| Spot | 1/d (1/nm) | d (nm) | d alumine α (nm) | hkl |
|------|------------|--------|-------------------------|-----|
| 1 | 3,911 | 0,2557 | 0,2550 | 104 |
| 2 | 2,861 | 0,3495 | 0,3479 | 012 |
| 3 | 2,869 | 0,3485 | 0,3479 | 012 |
| 4 | 7,792 | 0,1283 | 0,1275 | 208 |
| 5 | 6,219 | 0,1608 | 0,1602 | 116 |
| 6 | 5,709 | 0,1752 | 0,1740 | 024 |
| 7 | 4,193 | 0,2385 | 0,2379 | 110 |
| 8 | 5,738 | 0,1743 | 0,1740 | 024 |

| Spot | 1/d (1/nm) | d (nm) | d nickel cubique (nm) | hkl |
|------|------------|---------|-----------------------|-----|
| 1 | 4,838 | 0,2067 | 0,2035 | 111 |
| 2 | 4,849 | 0,2062 | 0,2035 | 111 |
| 3 | 5,529 | 0,1809 | 0,1762 | 200 |
| 4 | 9,668 | 0,1034 | 0,1063 | 222 |
| 5 | 7,856 | 0,1273 | 0,1246 | 220 |
| 6 | 9,594 | 0,1042 | 0,1063 | 222 |
| 7 | 9,252 | 0,1081 | 0,1063 | 222 |
| 8 | 11,11 | 0,09000 | 0,0881 | 400 |

Tableau V.3-3 Distances mesurées dans le plan réciproque et détermination des distances inter réticulaire des clichés de diffraction de la Figure V.3-38 avec les couleurs correspondantes

On peut expliquer ce phénomène par la théorie suivante. Les particules d'alumine avant le frittage ont une faible compacité comparée à celle de la feuille de nickel. Lors de l'augmentation de la température de frittage, la porosité dans l'alumine est telle que le nickel peut s'introduire à l'intérieur. En effet le nickel a une température de fusion bien plus basse et son début de frittage se situe à 500 °C. Le nickel semble donc capable de migrer dans cette porosité. Une fois que l'on atteint la température de frittage de l'alumine celle-ci, se densifie et comble la porosité. C'est au cours de cette phase que la zone avec une matrice de nickel et des grains d'alumine en son sein se forme. La Figure V.3-39 décrit ces différentes étapes. Ce comportement pourrait s'apparenter à une extrusion.

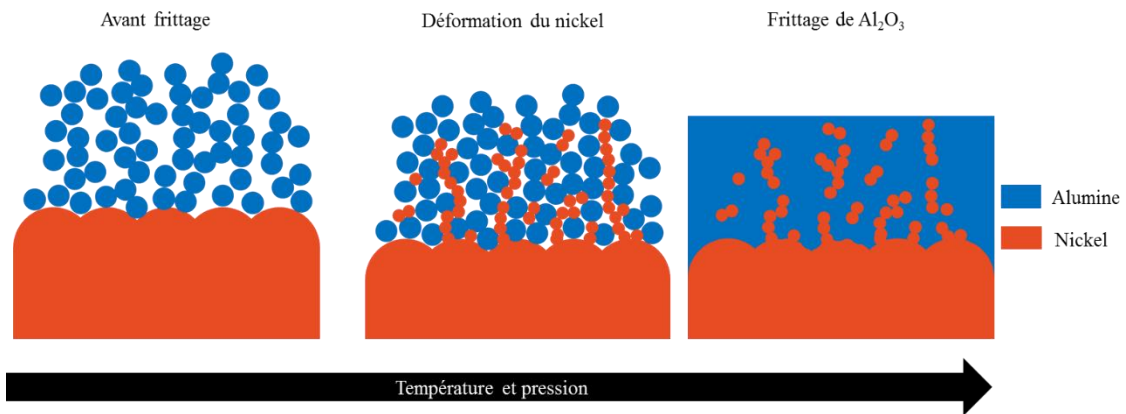


Figure V.3-39 Schéma du comportement à l'interface du sandwich Ni/Al₂O₃/Ni au cours du frittage

V.3.2.3.3 Reproductibilité du frittage

La réalisation du sandwich Ni/Al₂O₃/Ni avec une feuille de nickel de 127µm, 100µm d'alumine sacrificielle et 2 mm d'épaisseur d'alumine est reproductible à 100% car 10 échantillons sur 10 tentatives ont pu être préparés de la sorte. Les échantillons sont tous intacts après frittage, sans délamination et fissures apparentes. Il faut noter que le polissage de la face supérieure pour retrouver la couche de nickel interne reste une opération délicate, du point de vue de la qualité de la surface métallique obtenue.

Les contraintes internes du matériau n'ont pas pu être quantifiées mais une analyse par tomographie de l'échantillon a pu être réalisée. La Figure V.3-40 montre des vues en coupe de la couche de nickel et d'Al₂O₃. On peut remarquer que le nickel possède des fissures internes en son sein. Ses fissures ne sont pas visibles par d'autres analyses et témoignent des contraintes entre les matériaux. La

plasticité du nickel permet une tenue de la pièce finale. L'alumine étant très dense, il est difficile de conclure sur la présence de défauts par manque de contraste.

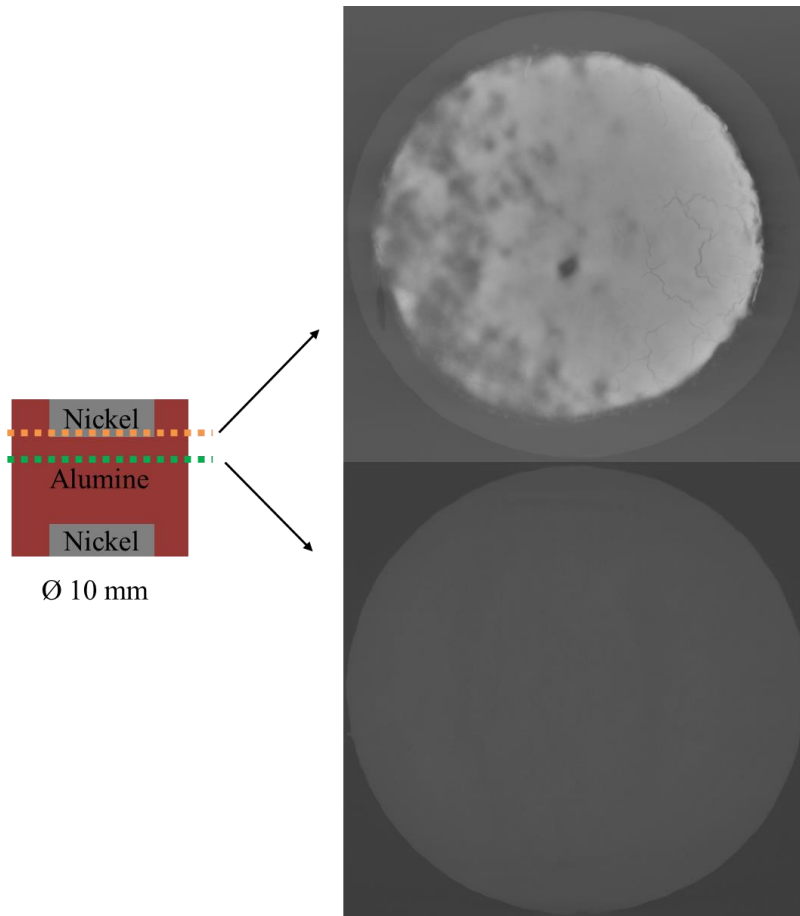


Figure V.3-40 Analyse tomographique ne coupe du nickel et de l'alumine dans le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni

V.3.2.4 Mesures diélectriques des multimatériaux Al₂O₃/Ni

V.3.2.4.1 Mesures des pertes diélectriques en fréquence

Pour faire un comparatif des propriétés diélectriques obtenues pour les différents multimatériaux Ni/Al₂O₃/Ni, les pertes diélectriques et la permittivité en fréquence de plusieurs systèmes ont été comparés (Figure V.3-41). Les analyses ont été réalisées sur le FGM Ni/Al₂O₃/Ni à 9 couches et sur le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni avec des feuilles de nickel. Ces résultats sont comparés à de l'alumine métallisée par PVD à l'or. A basse fréquence une fluctuation des propriétés est observée et elle est plus importante pour le FGM. En augmentant la fréquence, les pertes de tous les matériaux se stabilisent pour atteindre des valeurs inférieures à 3% sauf pour le FGM (<10%). Quant à la permittivité du FGM elle se situe entre 20 et 14, alors que le sandwich a une permittivité de 10 comme l'alumine métallisée à l'or. Il semble donc que le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni ait un comportement proche de celui de l'alumine pure, alors que les inclusions métalliques dans le FGM font varier les propriétés.

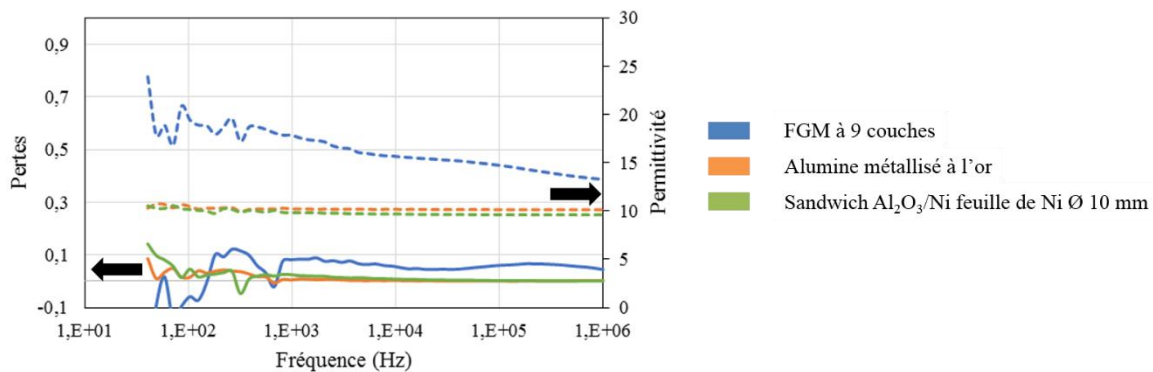


Figure V.3-41 Analyses des pertes et de la permittivité en fréquences pour plusieurs multimatériaux Ni/Al₂O₃ comparés à l'alumine métallisé par PVD

V.3.2.4.2 Essais de claquage

Des essais de claquage ont été réalisés sur des systèmes multimatériaux Ni/Al₂O₃ mais compte tenu des dimensions des échantillons, seuls des échantillons avec un diamètre minimal de 15 mm ont pu être analysés. Deux sandwichs de ratio 0,1 à base de poudre nickel ont donc été caractérisés pour observer le comportement du système 2 mm d'alumine. Pour les 2 échantillons la tension a pu être augmentée jusqu'à 25 kV. Passé cette valeur, des arcs électriques se forment dans le bain d'huile et contournent l'échantillon. Une partie de la surface métallisée est grignotée par les arcs électriques, la tension de claquage de l'alumine de ces systèmes est donc plus élevée que ces valeurs. Le matériau ne semble pas être détérioré. La tension de claquage de cette alumine est donc supérieure à 12,5 kV/mm. Ces valeurs sont tout à fait suffisantes pour envisager l'utilisation de ces systèmes en tant que substrat isolant.

V.3.2.5 Conclusions et perspectives

Dans cette partie l'optimisation de la composition et du procédé pour la fabrication de multimatériaux Ni/Al₂O₃ a été regardé. Le meilleur compromis est la réalisation d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni de 10 mm de diamètre avec 2 mm d'épaisseur pour l'alumine. La couche nickel a été introduite à l'aide d'une feuille de nickel. Une grande interface mixte Ni/Al₂O₃, sur toutes la surface de l'échantillon est observée. Des caractérisations mécaniques sur ce système doivent être envisagées puisque de fortes contraintes résiduelles étaient présentes dans les systèmes avec une couche de nickel épaisse. Des essais préliminaires, entrepris très récemment, ont révélé que l'épaisseur de l'alumine pouvait être encore réduite, pour atteindre 500µm avec l'obtention d'échantillons de diamètre 15mm (Figure V.3-42). Une optimisation est nécessaire car l'échantillon obtenu n'est pas complètement intègre. Cet empilement simple peut être envisagée sous la forme d'un anneau pour créer une zone isolante qui pourra venir encercler le FGM BaTiO₃/Ni. La Figure V.3-43 montre l'anneau en question

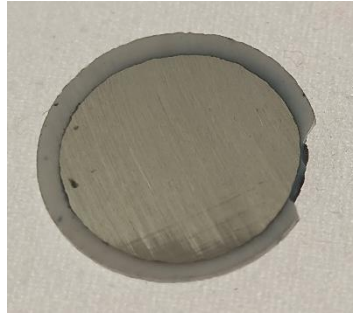


Figure V.3-42 Sandwich Ni/Al₂O₃/Ni de diamètre 15 mm avec 0,5 mm d'épaisseur d'alumine

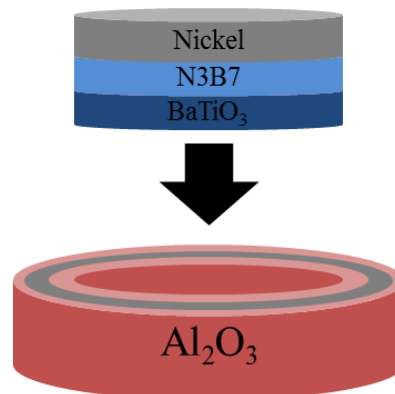


Figure V.3-43 Géométrie en anneau pour le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni permettant l'incorporation du FGM BaTiO₃/Ni à l'intérieur

qui aura une métallisation en anneau sur les deux faces et un diamètre permettant de loger le FGM en son sein. Maintenant que nous sommes capables de fabriquer deux sous-ensembles reproductibles, un assemblage en salle blanche a été réalisé en vue d'obtenir le premier prototype de condensateurs substrat.

V.3.3 Assemblage salle blanche du condensateur et du substrat

Dans le chapitre 4 une architecture idéale a été imaginée pour réaliser un condensateur-substrat avec une forme en T permettant d'introduire deux capacités de découplage dans un bras d'onduleur. Dans cette partie nous allons voir s'il est possible d'assembler les différents composants et de réaliser des premiers essais mécaniques.

V.3.3.1 Assemblage du condensateur substrat

V.3.3.1.1 Premiers essais de brasages et de bonding

Tout d'abord des essais préliminaires ont été réalisés sur des FGM BaTiO_3/Ni avec des diamètres variables sur des substrats céramiques ($635 \mu\text{m}$ d' AlN) métallisés par DBC au Cu ($300\mu\text{m}$) avec une finition au nickel (3 à $5 \mu\text{m}$). L'objectif ici est de vérifier que le brasage sur la métallisation du BaTiO_3 (PVD 100nm d'Or) était suffisant pour pouvoir imaginer le dépôt de fil de bonding par vibration sur la surface en nickel. La Figure V.3-44 montre les deux FGM brasés sur le substrat, et liés avec de multiples fils de bonding sur la surface de nickel. Il est donc envisageable d'assembler cette pièce pour réaliser le composant complet.

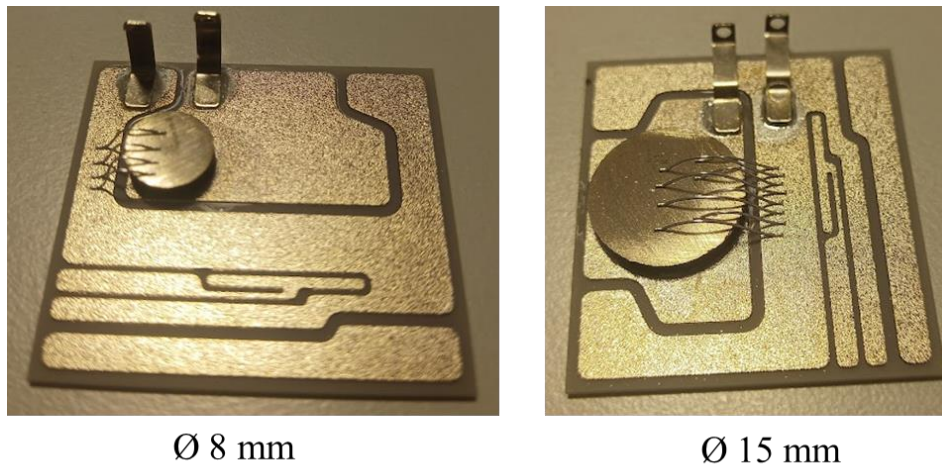


Figure V.3-44 brasage et bonding du FGM BaTiO_3/Ni sur un substrat métallisé à l'Or

V.3.3.1.2 Assemblage du condensateur substrat

Dans la géométrie idéale présentée dans le chapitre 4, deux formes en T étaient posées côte à côte et le MOSFET était brasé sur une zone isolante. Cette géométrie qui a donné lieu à un dépôt de brevet a été développée dans l'idée qu'une seule forme en T frittée deux fois pouvait permettre de réaliser le système entier. En réalité une seule zone isolante est nécessaire. La disposition Figure V.3-45 montre que le système de commutation est isolé car le courant a deux passages possibles avec une boucle passant

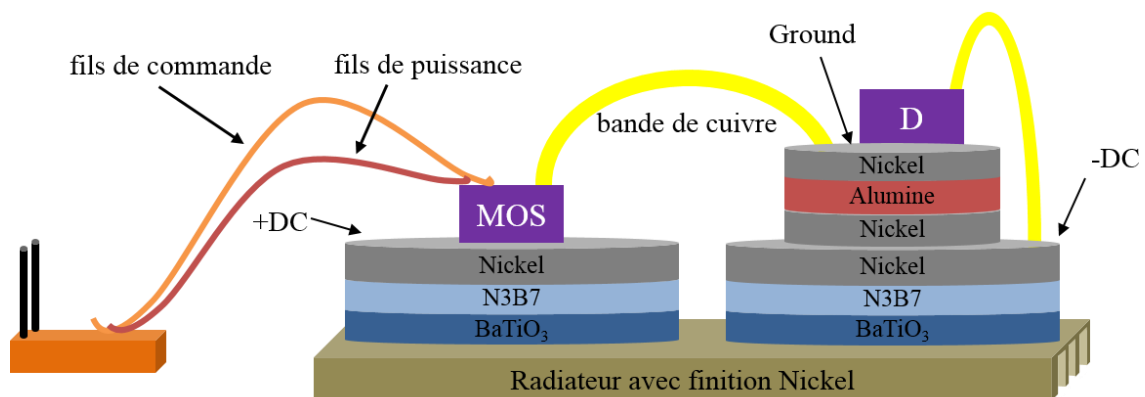


Figure V.3-45 géométrie et disposition des différents éléments pour réaliser le condensateur-substrat avec des condensateurs BaTiO_3/Ni et des sandwichs $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

par les condensateurs et une autre par le MOSFET et la diode. Cela permet aussi de limiter le nombre de fils de bonding et donc de réduire les éléments parasites inductifs.

Dans cette géométrie, un fil de commande disposé sur le MOSFET est directement soudé sur un FGM BaTiO₃/Ni. Une amenée de courant doit être brasée sur la piste métallique notée +DC. Une bande de cuivre brasée relie le MOSFET à la métallisation du substrat d'alumine qui permet une connexion par le dessous de la diode, elle-même reliée par une bande de cuivre sur la métallisation du FGM qui est relié au -DC. Ce montage permet donc d'avoir deux supports jouant un rôle de condensateur qui relie le +DC et le -DC, parallèlement à une zone de commutation isolée par un substrat apposé sur le condensateur.

Pour réaliser cet assemblage les différents composants cofrittés (FGM et sandwichs) ont été d'abord placés sur un radiateur présentant de la pâte à braser. Le sandwich est posé sur le FGM avec de la pâte à braser ainsi que les puces. Un scotch Kapton est utilisé pour préfixer les composants et éviter un glissement lors du brasage. Effectivement, lors de la fonte de l'alliage le mouvement des différents composants est possible, sachant que leur planéité n'est pas parfaite. Un premier brassage est réalisé dans cette configuration schématisée sur la Figure V.3-46. Une fois cette étape réalisée, des cales sont posées sur le côté et toutes les connectiques sont disposées de manière à être brasées également. Comme les composants ont été brasés précédemment, ils ne bougeront pas et il sera donc bien plus facile de contrôler le brasage des connectiques. Cette étape est critique parce qu'il ne faut pas court-circuiter le prototype.

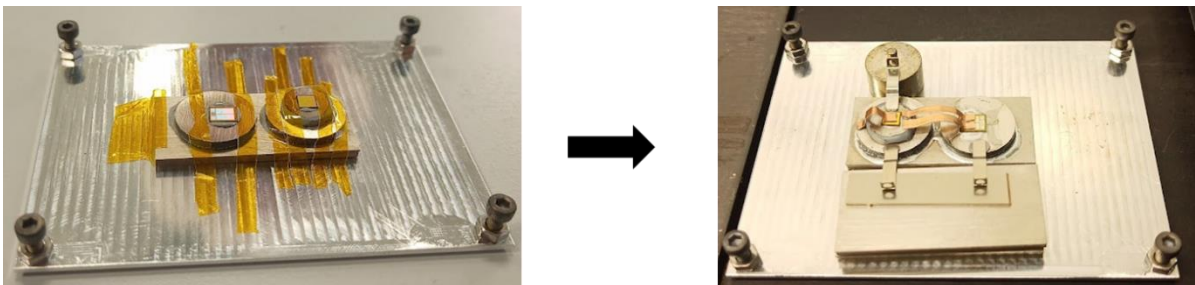


Figure V.3-46 Fixation et brasages des éléments

Une fois ce deuxième brasage réalisé, le fil de commande est placé sur le bord du radiateur à l'aide de fils de bonding relié à un interrupteur. Le premier condensateur-substrat présenté sur la Figure V.3-47 correspond au schéma idéal présenté au-dessus. Deux prototypes ont pu être réalisés de la sorte et pourront être testés en commutation dans des futurs travaux.

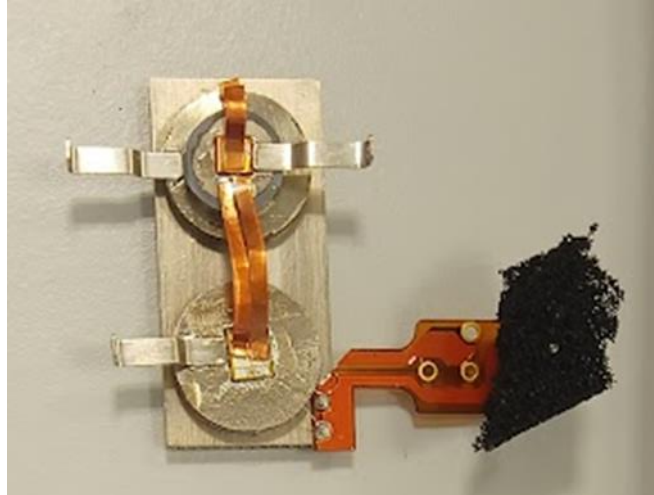


Figure V.3-47 Premier condensateur-substrat assemblé

V.3.3.2 Essais mécaniques

Une étude préliminaire a été réalisée pour estimer les propriétés d'adhésion des différents composants. Des essais en traction sur les fils de bonding (pull test) et des essais en cisaillement (shear test) sur les puces brasés ont été réalisés.

V.3.3.2.1 Pull test

L'adhésion des fils de bonding sur la surface a été mesurée sur un FGM BaTiO_3/Ni de 15 mm de diamètre avec une métallisation en Ni. Trente boucles de bonding ont été fixées sur l'échantillon avec un fil de 150 μm de diamètre. La Figure V.3-48 montre le dispositif avant le pull test.



Figure V.3-48 FGM BaTiO_3/Ni avec 30 fils de bonding

Le crochet du pull test est venu tirer sur le haut des boucles, et 90% des ruptures ont eu lieu en haut de la boucle. Cela montre que l'adhésion avec le nickel est bonne puisque le fil ne s'arrache pas de la surface. Une valeur de 127,51 g.f est obtenue en moyenne pour casser la boucle. Cette valeur ne donne des indications que pour la résistance du fil et non sur la force nécessaire à appliquer pour arracher le fil de la métallisation. Une campagne d'essais avec un fil plus épais (300 μm) est prévue dans la suite de ce projet comme le montre la Figure V.3-49.

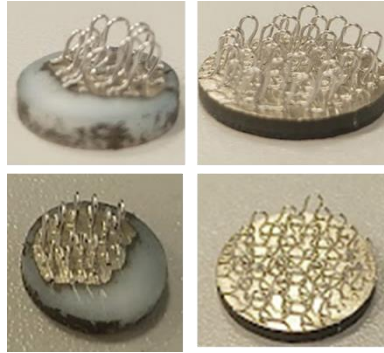


Figure V.3-49 Deux prototype sandwich Ni/Al₂O₃/Ni et deux prototype FGM BaTiO₃/Ni préparés avec des fils de bonding de 300µm

V.3.3.2.2 Shear test

Pour les essais de cisaillement, l'objectif est de voir la résistance à l'arrachement après brasage des différents composants entre eux. Quatre systèmes ont été préparés pour réaliser des caractérisations préliminaires. Un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni a été brasé sur un plot en nickel et une puce (0,5*0,5 cm) est brasée à sa surface. Un système avec un FGM BaTiO₃/Ni brasé sur un plot en nickel avec une puce brasée en surface, le même sans la puce et un FGM tout seul avec une puce brasée ont été préparés. L'objectif ici était de déterminer la tenue au brasage de la PVD en plusieurs exemplaires. La Figure V.3-50 montre un schéma et une photo des différents prototypes préparés.

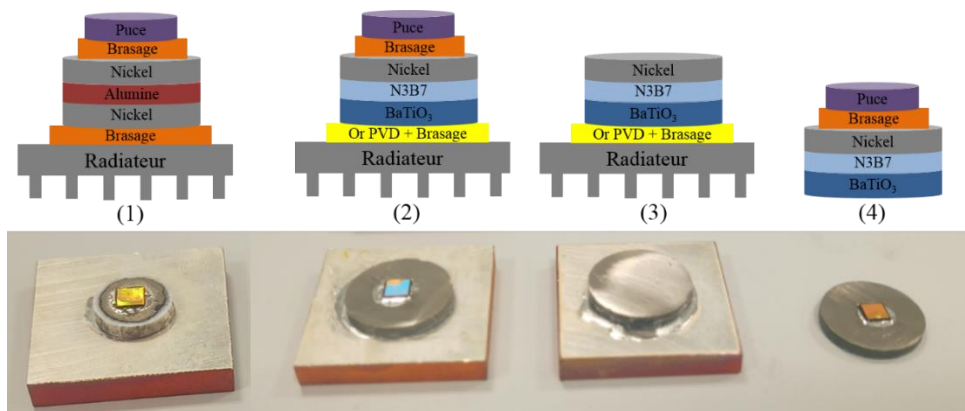


Figure V.3-50 Assemblages préparés pour des essais de shear test. Un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni (1) et trois FGM BaTiO₃/Ni (2, 3 et 4) sur des plots en Nickel avec des puces brasées en surface.

Les systèmes sont introduits dans les mors de la machine et la pression est appliquée sur les côtés de l'échantillon comme décrit dans le chapitre 2. On obtient des forces (Kg.f), que l'on convertit en contrainte appliquée grâce à la surface de la zone contrainte. La contrainte la plus faible est obtenue pour la brasure entre le plot et BaTiO₃ métallisé à l'or (1,6 MPa) (Figure V.3-50 (2 et 3)). Ensuite la puce sur la surface de nickel a une contrainte moyenne de décohésion de 30,8 MPa (1, 2 et 4). La force maximale de l'appareil (200Kg.f) a été appliquée sur le sandwich Ni/Al₂O₃/Ni brasé sur le plot en nickel (1) et son arrachement n'a pas eu lieu. Cela correspond à une contrainte de 37,7 MPa. Aucune délamination des couches de nickel n'a été observée lors de ces ruptures, résultat attestant d'une bonne

Chapitre V : Cofrittage céramique/métal du condensateur-substrat

adhésion métal/céramique. Une campagne d'essai est prévue avec plus d'assemblages pour confirmer ces valeurs moyennes.

V.3.3.3 Conclusion et perspectives

En conclusion on a pu montrer qu'il était possible d'assembler les différents multimatériaux entre eux et de braser des composants sur leur surface. Un prototype de condensateur substrat a pu être architecturé et permet une preuve de concept. Les composants ont une bonne adhésion entre eux lorsque la métallisation est composée de nickel cofritté. La poursuite de ces travaux devra tester de manière statistique les propriétés mécaniques, et le condensateur-substrat devra être testé en fonctionnement pour voir si on arrive à limiter les surtensions. Pour cela un système de même géométrie devra être mis au point sans les condensateurs en les remplaçant par des multimatériaux Ni/Al₂O₃ comme le montre la Figure V.4-1.

V.4 Conclusions et Perspectives

Dans ce chapitre, on a pu voir la fabrication de deux composants métal/céramique dont un possédant une fonction condensateur et l'autre une fonction substrat. Un FGM de BaTiO₃/Ni en diamètre 15mm et de 2 mm d'épaisseur a été développé de manière reproductible et possède une capacité supérieure à 100 nF et des pertes diélectriques inférieures à 10%. Il est donc adapté à une fonction de condensateur, mais sa rigidité diélectrique devra être améliorée par une modification des procédés de fabrication (recuit, T° de frittage, méthode de frittage). D'un autre côté, le développement d'un sandwich Ni/Al₂O₃/Ni a été réalisé de manière reproductible en diamètre 10 mm et 2 mm d'épaisseur sans introduction de gradient de composition. L'utilisation de feuille de nickel permet une bonne liaison à l'interface et pourrait être étendue pour la fabrication d'autres dispositifs. Ces composants ont été assemblés par brasage et bonding pour coller au schéma électrique décrit dans le chapitre 4. On obtient deux prototypes conformes aux attentes et les propriétés mécaniques des pièces semblent correctes hormis le brasage de la surface de BaTiO₃. Dans la suite de ces travaux, des essais de commutation pourront être réalisés sur les prototypes pour déterminer si un gain est obtenu sur les surtensions en fonctionnement. Les géométries des composants pourraient être améliorées pour permettre de gagner en compacité

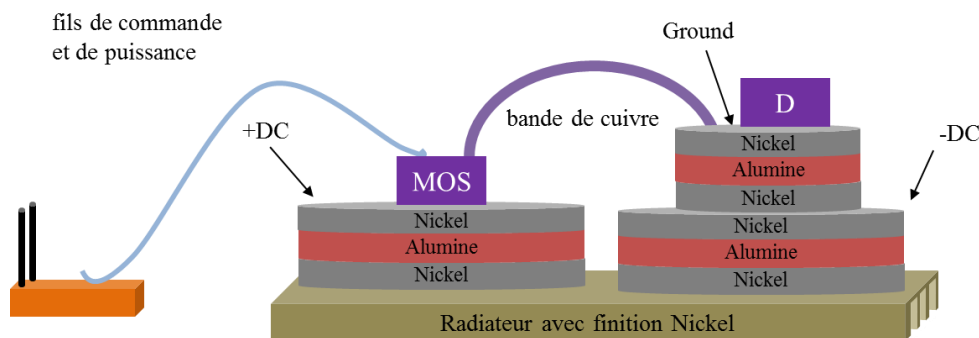


Figure V.4-1 Réplique du condensateur-substrat avec les sandwichs Ni/Al₂O₃/Ni à la place des FGM BaTiO₃/Ni

Conclusions & Perspectives

Conclusions & Perspectives

La miniaturisation des dispositifs d'Electronique de Puissance pousse vers une multifonctionnalité des composants des modules de puissances. L'obtention de nouveaux matériaux avec des propriétés électriques hétérogènes constitue un enjeu pour réduire la dimension des systèmes et améliorer l'efficacité de conversion. L'application visée dans cette étude a été la conversion d'énergie dans des convertisseurs de puissance. Dans notre étude, on s'est intéressé à la réalisation d'un substrat fonctionnalisé avec une fonction de condensateur.

En s'appuyant sur l'état de l'art, on a pu établir le cahier des charges pour la réalisation d'un substrat fonctionnalisé, en imaginant une architecture permettant d'intégrer un condensateur de découplage à ce substrat. Deux matériaux céramiques sont visés, un pour le rôle de condensateur et un pour le rôle de substrat. La réflexion sur cette architecture, a mené à faire le choix de réaliser un condensateur monocouche. Le titanate de baryum fritté par SPS a été choisi, car il est possible d'obtenir un matériau à permittivité colossale [1]. En ce qui concerne le substrat, notre choix s'est porté sur l'alumine qui possède de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Le matériau métallique, le nickel, a été choisi pour sa température de fusion et sa ductilité, propriétés adaptées au cofrittage. Des composites cermets, des multicouches et des matériaux à gradient de fonction à base de BaTiO_3/Ni et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ ont été préparés.

Une poudre de BaTiO_3 nanométrique a été synthétisée de manière reproductible. L'augmentation du diamètre des céramiques à fritter a nécessité une optimisation des différents paramètres de frittage, pour obtenir une céramique dense aux propriétés diélectriques contrôlées. Les céramiques issues des poudres synthétisées présentent des propriétés diélectriques associant des permittivités proches de 10^5 avec des pertes inférieures à 10% sur des fréquences $\leq 10^4$ Hz.

Des objets de géométries différentes ont été préparés par cofrittage suivant différents positionnements de matériaux dans le moule. Le cofrittage selon l'axe Z ou selon le plan (XY) comporte chacun un certain nombre de verrous. Le cofrittage dans le plan (XY), qui est perpendiculaire à la contrainte appliquée, est réalisable, pour des compositions proches de matériaux. En effet une trop grande différence de densité apparente, de température de frittage et de coefficient de dilatation entraîne une délamination ou une fracture. L'introduction d'un gradient de composition permet d'obtenir une pièce céramique-céramique par cofrittage. La géométrie idéale est une forme en T qui permet d'envisager les interconnexions. Ces essais ont permis de cibler une géométrie qui permet d'imaginer des connexions et des essais en commutation.

Les essais de cofrittage métal/céramique ont d'abord été réalisés sous la forme d'un multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$. Il n'apparaît aucune diffusion aux interfaces. Les fortes contraintes conduisent à l'apparition de fissures et de délamination. La préparation de composites métal/céramique, via l'introduction de couches de matériaux avec des coefficients de dilatation intermédiaires, permet de réduire ces contraintes. Tous les composites BaTiO_3/Ni et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ présentent des densifications

Conclusions & Perspectives

supérieures à 95%. L'optimisation du nombre de couches et de leurs épaisseurs permettent d'obtenir des FGMs $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ avec un faible diamètre (8 mm). L'optimisation des paramètres de frittage (température de frittage, vitesses de montée en température et refroidissement) permet de limiter la fissuration lorsque l'on augmente le diamètre.

Parallèlement aux multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$, une étude a été réalisée sur des multicouches BaTiO_3/Ni et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ pour pouvoir réaliser des caractérisations diélectriques de la zone condensateur et de la zone substrat. Un FGM BaTiO_3/Ni a été développé avec l'ajout d'une couche composite intermédiaire. Aucune phase additionnelle n'apparaît pour ce système. L'usage d'un matériau sacrificiel a démontré son intérêt pour obtenir un frittage reproductible, limiter le fluage du nickel et le gradient en température dans le moule de frittage. Un FGM de diamètre 15 mm et de 2 mm d'épaisseur est obtenu et présente des permittivités proches de 10^5 avec des pertes inférieures à 10%. La capacité est supérieure à 100 nF. Ce résultat montre que le cahier des charges est respecté pour le condensateur. Cependant, la tenue en tension doit être améliorée.

Ces travaux ont montré qu'il est possible d'obtenir un FGM $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, mais que pour limiter l'épaisseur du système, une approche multicouches était plus adaptée. Un sandwich $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ a été développé en diamètre 10 mm en utilisant des feuilles de nickel et de l'alumine sacrificielle. Cette approche a permis de mettre en évidence une zone d'accroche importante se forme entre les deux matériaux. Le frittage de ce dispositif est reproductible et les propriétés diélectriques des systèmes sont proches de l'alumine pure.

Les deux sous-systèmes ont été assemblés par brasage et bonding pour obtenir un montage qui pourra être testé en commutation. Certaines propriétés mécaniques des assemblages ont été évaluées grâce à des essais en traction et en cisaillement. Une bonne accroche a été caractérisée tant que le brasage et le bonding sont réalisés sur la couche en surface de nickel.

Dans ces travaux de thèse, nous avons montré que l'on pouvait contrôler la synthèse des poudres, le procédé de frittage par SPS et obtenir des multimatériaux métal/céramiques pouvant permettre leur assemblage dans un dispositif de puissance.

A court terme, le condensateur-substrat assemblé doit être testé en commutation pour mesurer la diminution des phénomènes inductifs. Également, dans le but d'augmenter la tenue en tension du FGM BaTiO_3/Ni , une stratégie serait de limiter la réduction de BaTiO_3 lors du frittage en réduisant la température de frittage. Par ailleurs, une augmentation du temps de recuit pourrait permettre de diminuer les pertes diélectriques.

A moyen terme des travaux pourraient être réalisés pour augmenter la ténacité des céramiques, par exemple en ajoutant de la zircone yttrée dans l'alumine et le BaTiO_3 [162,163]. Ces composites pourraient permettre de limiter la fissuration des céramiques et faciliter le cofrittage des matériaux. Cette

Conclusions & Perspectives

approche pourrait permettre d'améliorer le cofrittage du multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ et permettre de fritter la forme en T. Le frittage de formes complexes multimatériaux par SPS n'est pas reporté à notre connaissance dans la littérature par SPS.

A plus long terme une stratégie pourrait consister à empêcher la réduction de BaTiO_3 lors du frittage pour augmenter la tenue en tension. La contrepartie c'est qu'il faudra repenser l'architecture pour avoir une capacité suffisante. De nouveaux procédés de frittage devront-êtré utilisés. Les méthodes de HP SPS et cold sintering pourraient permettre une nouvelle approche pour le frittage du BaTiO_3 avec des propriétés maximisées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Guillemet-Fritsch, Z. Valdez-Nava, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.-Y. Chane-Ching, “Colossal Permittivity in Ultrafine Grain Size BaTiO_{3-x} and Ba_{0.95}La_{0.05}TiO_{3-x} Materials,” *Advanced Materials*. 20 (2008) 551–555. <https://doi.org/10.1002/adma.200700245>.
- [2] N. Chasserio, S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, S. Dagdag, “Ceramic Substrates for High-temperature Electronic Integration,” *Journal of Elec Materi*. 38 (2009) 164–174. <https://doi.org/10.1007/s11664-008-0571-8>.
- [3] Y. Makino, M. Sakaguchi, J. Terada, K. Akamatsu, “Consolidation of Ultrafine Alumina Powders with SPS Method,” (2007). <https://doi.org/10.2497/JJSPM.54.219>.
- [4] R. Khazaka, L. Mendizabal, D. Henry, R. Hanna, “Survey of High-Temperature Reliability of Power Electronics Packaging Components,” *IEEE Transactions on Power Electronics*. 30 (2015) 2456–2464. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2014.2357836>.
- [5] L. Yang, K. Li, J. Dai, M. Corfield, A. Harris, K. Paciura, J. O’Brien, C.M. Johnson, “Electrical Performance and Reliability Characterization of a SiC MOSFET Power Module With Embedded Decoupling Capacitors,” *IEEE Trans. Power Electron*. 33 (2018) 10594–10601. <https://doi.org/10.1109/TPEL.2018.2809923>.
- [6] W. Sabbah, “Contribution à l’étude des assemblages et connexions nécessaires à la réalisation d’un module de puissance haute température à base de jfet en carbure de silicium (SiC),” These de doctorat, *Bordeaux I*, 2013. <https://www.theses.fr/2013BOR12013> (accessed May 30, 2023).
- [7] W.W. Sheng, R.P. Colino, *Power Electronic Modules: Design and Manufacture*, CRC Press, 2004.
- [8] W. Schmitt, W.C.H. Gmbh, “Novel silver contact paste lead free solution for die attach” *6th International Conference on Integrated Power Electronics Systems 2010*: pp. 1–6.
- [9] Z. Valdez-Nava, D. Kenfaui, M.-L. Locatelli, L. Laudebat, S. Guillemet, “Ceramic substrates for high voltage power electronics: past, present and future”2019: pp. 91–96. <https://doi.org/10.1109/IWIPP.2019.8799084>.
- [10] J. Schulz-Harder, K. Exel, “Recent developments of direct bonded copper (DBC) substrates for power modules”2003: pp. 491–496. <https://doi.org/10.1109/EPTC.2003.1298787>.
- [11] F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, T. Takahashi, “High thermal conductivity aluminum nitride ceramic substrates and packages,” *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manufact. Technol*. 13 (1990) 313–319. <https://doi.org/10.1109/33.56163>.
- [12] S. Mishra, A. Sharma, D.H. Jung, J.P. Jung, “Recent Advances in Active Metal Brazing of Ceramics and Process,” *Met. Mater. Int*. 26 (2020) 1087–1098. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00536-4>.
- [13] J. Shin, A. Sharma, D. Jung, J.P. Jung, “Effect of Sn Content on Filler and Bonding Characteristics of Active Metal Brazed Cu/Al₂O₃ Joint,” *Korean Journal of Metals and Materials*. 56 (2018) 366–374.
- [14] André Schwöbel, “Ag-free AMB and Die Top System for advanced packaging solutions,” (2022).
- [15] L. Dupont, “Contribution à l’étude de la durée de vie des assemblages de puissance dans des environnements haute température et avec des cycles thermiques de grande amplitude,” phdthesis, *École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan*, 2006. <https://theses.hal.science/tel-00091782>
- [16] EBEL Thomas, “Capacitors in power electronics,” (2021).
- [17] H.-L. Dang, S. Kwak, “Review of Health Monitoring Techniques for Capacitors Used in Power Electronics Converters,” *Sensors*. 20 (2020) 3740. <https://doi.org/10.3390/s20133740>.
- [18] R. Robutel, “Etude des composants passifs pour l’électronique de puissance à ‘haute température’: application au filtre CEM d’entrée,” phdthesis, *INSA de Lyon*, 2011. <https://theses.hal.science/tel-00665819>
- [19] G. Mouriès, “Condensateurs utilisés en électronique de puissance,” (n.d.) 21.
- [20] M.-J. Pan, C.A. Randall, “A brief introduction to ceramic capacitors,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 26 (2010) 44–50. <https://doi.org/10.1109/MEI.2010.5482787>.
- [21] H. Kishi, Y. Mizuno, H. Chazono, “Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives,” *Jpn. J. Appl. Phys*. 42 (2003) 1. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.1>.

Références bibliographiques

- [22] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, Ch. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, J.Y. Chane-Ching, “Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering,” *J Electroceram.* 22 (2009) 238–244. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9396-8>.
- [23] 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-δ} Nanoceramics Obtained by Spark Plasma Sintering,” *International Journal of Applied Ceramic Technology.* 10 (2013) E122–E133. <https://doi.org/10.1111/ijac.12058>.
- [24] Didier Bernache-Assollant, Jean-Pierre Bonnet, *Frittage: Aspects Physico- Chimiques, Ed. Techniques Ingénieur*, n.d.
- [25] A.D. LaLonde, T. Ikeda, G.J. Snyder, “Rapid consolidation of powdered materials by induction hot pressing,” *Review of Scientific Instruments.* 82 (2011) 025104. <https://doi.org/10.1063/1.3534080>.
- [26] M. Demuyneck, J.-P. Erauw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier, “Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study,” *Journal of the European Ceramic Society.* 32 (2012) 1957–1964. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.031>.
- [27] N.L. Loh, K.Y. Sia, “An overview of hot isostatic pressing,” *Journal of Materials Processing Technology.* 30 (1992) 45–65. [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(92\)90038-T](https://doi.org/10.1016/0924-0136(92)90038-T).
- [28] K.I. Rybakov, E.A. Olevsky, E.V. Krikun, “Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling,” *Journal of the American Ceramic Society.* 96 (2013) 1003–1020. <https://doi.org/10.1111/jace.12278>.
- [29] C. Singhal, Q. Murtaza, Parvej, “Microwave Sintering of Advanced Composites Materials: A Review,” *Materials Today: Proceedings.* 5 (2018) 24287–24298. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.224>.
- [30] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, “Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C,” *Journal of the American Ceramic Society.* 93 (2010) 3556–3559. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x>.
- [31] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M.J. Reece, “Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling,” *Advances in Applied Ceramics.* 116 (2017) 24–60. <https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1251051>.
- [32] K. Kumeda, Y. Nakamura, A. Takata, K. Ishizaki, “Surface Observation of Pulsed Electric Current Sintered Alumina Balls,” *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 107 (1999) 187–189. <https://doi.org/10.2109/jcersj.107.187>.
- [33] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, “The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method,” *J Mater Sci.* 41 (2006) 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [34] C. ESTOURNES, “Mise en forme de matériaux par frittage flash,” *Ref: TIP153WEB - “Travail des matériaux - Assemblage.”* (2006). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/procedes-de-fabrication-additive-42633210/mise-en-forme-de-materiaux-par-frittage-flash-in56/> (accessed July 8, 2020).
- [35] J. Le Cloarec, S. Marinel, G. Chevallier, C. Estournès, C. Manière, “Impact of graphite foil rolling on the thermal field homogeneity of spark plasma sintering,” *Ceramics International.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.028>.
- [36] C. Manière, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, K. Afanga, C. Estournès, “Finite-element modeling of the electro-thermal contacts in the spark plasma sintering process,” *Journal of the European Ceramic Society.* 36 (2016) 741–748. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.033>.
- [37] L. Minier, S. Le Gallet, Yu. Grin, F. Bernard, “Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder,” *Journal of Alloys and Compounds.* 508 (2010) 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.077>.
- [38] A. Cincotti, A.M. Locci, R. Orrù, G. Cao, “Modeling of SPS apparatus: Temperature, current and strain distribution with no powders,” *AICHE Journal.* 53 (2007) 703–719. <https://doi.org/10.1002/aic.11102>.

Références bibliographiques

- [39] L. Minier, S. Le Gallet, Yu. Grin, F. Bernard, “A comparative study of nickel and alumina sintering using spark plasma sintering (SPS),” *Materials Chemistry and Physics*. 134 (2012) 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.02.059>.
- [40] H. Tomino, H. Watanabe, Y. Kondo, “Electric Current Path and Temperature Distribution for Spark Sintering,” *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. 44 (1997) 974–979. <https://doi.org/10.2497/jjspm.44.974>.
- [41] L. Minier, S. Le Gallet, Yu. Grin, F. Bernard, “Influence of the current flow on the SPS sintering of a Ni powder,” *Journal of Alloys and Compounds*. 508 (2010) 412–418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.077>.
- [42] C. Manière, A. Pavia, L. Durand, G. Chevallier, V. Bley, K. Afanga, A. Peigney, C. Estournès, “Pulse analysis and electric contact measurements in spark plasma sintering,” *Electric Power Systems Research*. 127 (2015) 307–313. <https://doi.org/10.1016/j.epsr.2015.06.009>.
- [43] C. Manière, E. Nigito, L. Durand, A. Weibel, Y. Beynet, C. Estournès, “Spark plasma sintering and complex shapes: The deformed interfaces approach,” *Powder Technology*. 320 (2017) 340–345. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.048>.
- [44] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, G. Chevallier, C. Estournès, “A sacrificial material approach for spark plasma sintering of complex shapes,” *Scripta Materialia*. 124 (2016) 126–128. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.07.006>.
- [45] S. Hocquet, V. Dupont, F. Cambier, F. Ludewig, N. Vandewalle, “Densification of complex shape ceramics parts by SPS,” *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 2586–2596. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.038>.
- [46] C. Manière, U. Kus, G. Chevallier, A. Weibel, L. Durand, J. Huez, D. Delagnes, C. Estournès, “How to overcome the main challenges of SPS technology: Reproducibility, multi-samples and elaboration of complex shapes” *Elsevier*, 2019: pp. 77–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817744-0.00003-9>.
- [47] J.P. Ball, B.A. Mound, J.C. Nino, J.B. Allen, “Biocompatible evaluation of barium titanate foamed ceramic structures for orthopedic applications,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 102 (2014) 2089–2095. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34879>.
- [48] M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel, R. Vaish, J. Koruza, G.A. Rossetti, J. Rödel, “BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives,” *Applied Physics Reviews*. 4 (2017) 041305. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>.
- [49] V. Buscaglia, C.A. Randall, “Size and scaling effects in barium titanate. An overview,” *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 3744–3758. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.021>.
- [50] W.J. Merz, “The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals,” *Phys. Rev.* 76 (1949) 1221–1225. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.1221>.
- [51] Y. He, “Heat Capacity, Thermal Conductivity, and Thermal Expansion of Barium Titanate-Based Ceramics,” *Thermochimica Acta - THERMOCHIM ACTA*. 419 (2004) 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.02.008>.
- [52] T. Takeuchi, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Suyama, “Preparation of Dense BaTiO₃ Ceramics with Submicrometer Grains by Spark Plasma Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*. 82 (1999) 939–943. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01857.x>.
- [53] T. Takeuchi, Y. Suyama, D.C. Sinclair, H. Kageyama, “Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol-crystal method,” *Journal of Materials Science*. 36 (2001) 2329–2334. <https://doi.org/10.1023/A:1017585209648>.
- [54] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson, P. Nanni, “Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics,” *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 024107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.024107>.
- [55] W. Luan, L. Gao, H. Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, “Fabrication and characteristics of fine-grained BaTiO₃ ceramics by spark plasma sintering,” *Ceramics International*. 30 (2004) 405–410. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00124-X).
- [56] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, J. Petzelt, M. Savinov, L. Mitoseriu, A. Testino, P. Nanni, C. Harnagea, Z. Zhao, M. Nygren, “Ferroelectric properties of dense nanocrystalline

Références bibliographiques

- BaTiO₃ceramics,” *Nanotechnology*. 15 (2004) 1113–1117. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/9/001>.
- [57] T. Takeuchi, E. Bétourné, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Kobayashi, A. Coats, F. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West, “Dielectric properties of spark-plasma-sintered BaTiO₃,” *Journal of Materials Science*. 34 (1999) 917–924. <https://doi.org/10.1023/A:1004506905278>.
- [58] W.S. Clabaugh, E. Swiggard, R. Gilchrist, “Preparation of barium titanate of high purity,” (1956). <https://doi.org/10.6028/JRES.056.037>.
- [59] W.-S. Jung, J. Park, Y. Park, D.-H. Yoon, “Effects of impurities on the properties of BaTiO₃ synthesized from barium titanate oxalate,” *Ceramics International*. 36 (2010) 1997–2002. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.03.033>.
- [60] X. Zhang, J. Yue, Y. Zhao, Z. Yan, G. Zhu, L. Liu, H. Xu, A. Yu, “Synthesis of tetragonal BaTiO₃ nano-particle via a novel tartaric acid co-precipitation process,” *Ceramics International*. 47 (2021) 7263–7267. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.006>.
- [61] T. Al-Naboulsi, M. Boulos, C. Tenailleau, P. Dufour, M. Zakhour, S. Guillemet-Fritsch, “Elaboration and characterization of barium titanate powders obtained by the mechanical activation of barium nitrate and titanate oxide, and electrical properties of the ceramics sintered by SPS,” *Journal of Ceramic Processing Research*. 17 (2016) 870–875.
- [62] I. Markovska, D. Georgiev, F. Yovkova, “OBTAINING OF BaTiO₃ POWDER AS DIELECTRIC MATERIAL FOR CAPACITOR’S ELEMENTS,” *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* (2021) 6.
- [63] B. Li, X. Wang, M. Cai, L. Hao, L. Li, “Densification of uniformly small-grained BaTiO₃ using spark-plasma-sintering,” *Materials Chemistry and Physics*. 82 (2003) 173–180. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00195-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00195-0).
- [64] J. Liu, Z. Shen, M. Nygren, B. Su, T.W. Button, “Spark Plasma Sintering Behavior of Nano-Sized (Ba, Sr)TiO₃ Powders: Determination of Sintering Parameters Yielding Nanostructured Ceramics,” *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 2689–2694. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01122.x>.
- [65] C.A. Stanciu, M. Cernea, E.C. Secu, G. Aldica, P. Ganea, R. Trusca, “Lanthanum influence on the structure, dielectric properties and luminescence of BaTiO₃ ceramics processed by spark plasma sintering technique,” *Journal of Alloys and Compounds*. 706 (2017) 538–545. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.258>.
- [66] S. Yoon, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Grüner, Z. Shen, S. Iwaya, C. Pithan, R. Waser, “Spark plasma sintering of nanocrystalline BaTiO₃-powders: Consolidation behavior and dielectric characteristics,” *Journal of the European Ceramic Society*. 31 (2011) 1723–1731. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.03.035>.
- [67] B. Li, X. Wang, L. Li, H. Zhou, X. Liu, X. Han, Y. Zhang, X. Qi, X. Deng, “Dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ prepared by spark-plasma-sintering,” *Materials Chemistry and Physics*. 83 (2004) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.009>.
- [68] 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_xTiO₃- reduced nanoceramics,” *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 567–575. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.017>.
- [69] J. Mira, A. Castro-Couceiro, M. Sánchez Andújar, B. Rivas-Murias, J. Rivas, M. Senaris-Rodríguez, “High dielectric constant in charge-ordered Ca_{1.75}Pr_{0.25}MnO₄,” *Journal of Physics D Applied Physics*. 39 (2006) 1192–1196. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/6/027>.
- [70] N. Biškup, A. de Andrés, J.L. Martínez, C. Perca, “Origin of the colossal dielectric response of Pr_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃,” *Phys. Rev. B*. 72 (2005) 024115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.024115>.
- [71] C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark plasma sintering de nanocéramiques à base de BaTiO₃ : étude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées,” Thèse, *Toulouse 3*, 2013. <http://www.theses.fr/2013TOU30009>.
- [72] A.M. Abyzov, “Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃,” *Refract Ind Ceram*. 60 (2019) 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>.

Références bibliographiques

- [73] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, *CRC Press*, 1995.
- [74] M. Munro, “Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (1997) 1919–1928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x>.
- [75] M. de Podesta, Understanding the Properties of Matter, *CRC Press*, 2002.
- [76] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, “Spark Plasma Sintering of Alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*. 85 (2002) 1921–1927. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x>.
- [77] J.G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, Ch. Laurent, A. Peigney, “Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth,” *Acta Materialia*. 59 (2011) 1400–1408. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.002>.
- [78] P. Palmero, A.M. Locci, J.M. Tulliani, R. Orrù, G. Cao, L. Montanaro, “Conventional and SPS Sintering of a Nanocrystalline Alumina: A Comparative Study,” *Advances in Science and Technology*. 45 (2006) 957–962. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.957>.
- [79] P. Chantikul, S.J. Bennison, B.R. Lawn, “Role of Grain Size in the Strength and R-Curve Properties of Alumina,” *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 2419–2427. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07607.x>.
- [80] K. Hayashi, K. Gotoh, T. Nishikawa, “Grain Size Dependence of Fracture Toughness in Polycrystalline Alumina,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 99 (1991) 620–624. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.620>.
- [81] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, “High tensile ductility in a nanostructured metal,” *Nature*. 419 (2002) 912–915. <https://doi.org/10.1038/nature01133>.
- [82] Y. Zhao, T. Topping, J.F. Bingert, J.J. Thornton, A.M. Dangelewicz, Y. Li, W. Liu, Y. Zhu, Y. Zhou, E.J. Lavernia, “High Tensile Ductility and Strength in Bulk Nanostructured Nickel,” *Advanced Materials*. 20 (2008) 3028–3033. <https://doi.org/10.1002/adma.200800214>.
- [83] D.K. Yang, P.D. Hodgson, C.E. Wen, “Simultaneously enhanced strength and ductility of titanium via multimodal grain structure,” *Scripta Materialia*. 63 (2010) 941–944. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.010>.
- [84] C. Besson, “Base de données : la conductivité thermique de plus de mille matériaux,” *THERMOCONCEPT*. (2019). <https://www.thermoconcept-sarl.com/base-de-donnees-conductivite-thermique/>
- [85] Y.S. Touloukian, Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys, *Springer US*, 1975.
- [86] “Nickel - Résistance - Dureté - Élasticité - Structure cristalline,” *Material Properties*. (2022). <https://material-properties.org/fr/nickel-resistance-durete-elasticite-structure-cristalline/>
- [87] “Young’s Modulus, Tensile Strength and Yield Strength Values for some Materials,” (n.d.). https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html (accessed April 12, 2023).
- [88] K. Vanmeensel, A. Laptev, O. Van der Biest, J. Vleugels, “Field assisted sintering of electroconductive ZrO₂-based composites,” *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 979–985. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.142>.
- [89] T. Borkar, R. Banerjee, “Influence of spark plasma sintering (SPS) processing parameters on microstructure and mechanical properties of nickel,” *Materials Science and Engineering: A*. 618 (2014) 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.08.070>.
- [90] G.D. Dutel, D. Tingaud, P. Langlois, G. Dirras, “Nickel with multimodal grain size distribution achieved by SPS: microstructure and mechanical properties,” *J Mater Sci*. 47 (2012) 7926–7931. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6670-1>.
- [91] H. Hadraba, Z. Chlup, D. Drdlík, F. Šiška, “Characterisation of mechanical and fracture behaviour of Al₂O₃/ZrO₂/BaTiO₃ laminate by indentation,” *Journal of the European Ceramic Society*. 40 (2020) 4799–4807. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.024>.
- [92] S. Girth, “3D hybrid-material processing in selective laser melting: implementation of a selective coating system,” *Progress in Additive Manufacturing*. (n.d.).
- [93] R. Madan, S. Bhowmick, “A review on application of FGM fabricated using solid-state processes,” *Advances in Materials and Processing Technologies*. 6 (2020) 608–619. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1731153>.

Références bibliographiques

- [94] I.M. El-Galy, B.I. Saleh, M.H. Ahmed, “Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view,” *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1378. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1413-4>.
- [95] R.K. Bordia, A. Jagota, “Crack Growth and Damage in Constrained Sintering Films,” *Journal of the American Ceramic Society.* 76 (1993) 2475–2485. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03969.x>.
- [96] L.L. Shaw, “Thermal residual stresses in plates and coatings composed of multi-layered and functionally graded materials,” *Composites Part B: Engineering.* 29 (1998) 199–210. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(97\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(97)00029-2).
- [97] T. Cheng, R. Raj, “Flaw Generation During Constrained Sintering of Metal-Ceramic and Metal–Glass Multilayer Films,” *Journal of the American Ceramic Society.* 72 (1989) 1649–1655. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06297.x>.
- [98] D.J. Green, O. Guillon, J. Rödel, “Constrained sintering: A delicate balance of scales,” *Journal of the European Ceramic Society.* 28 (2008) 1451–1466. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.012>.
- [99] A.G. Evans, B.J. Dalgleish, M. He, J.W. Hutchinson, “On crack path selection and the interface fracture energy in bimaterial systems,” *Acta Metallurgica.* 37 (1989) 3249–3254. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(89\)90197-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90197-1).
- [100] Y.M. Shabana, H.A. Bruck, M.L. Pines, J.G. Kruft, “Modeling the evolution of stress due to differential shrinkage in powder-processed functionally graded metal–ceramic composites during pressureless sintering,” *International Journal of Solids and Structures.* 43 (2006) 7852–7868. <https://doi.org/10.1016/j.ijstr.2006.04.003>.
- [101] H. Tsukamoto, “Microstructure and indentation properties of ZrO₂/Ti functionally graded materials fabricated by spark plasma sintering,” *Materials Science and Engineering: A.* 640 (2015) 338–349. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.005>.
- [102] O.M. Akselsen, “Diffusion bonding of ceramics,” *J Mater Sci.* 27 (1992) 569–579. <https://doi.org/10.1007/BF02403862>.
- [103] B. Desplanques, “Assemblage de multimatériaux en bicouches massives : Etude expérimentale, modélisation et simulation du cofrittage.,” phdthesis, *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01077901>
- [104] M. Oechsner, C. Hillman, F.F. Lange, “Crack Bifurcation in Laminar Ceramic Composites,” *Journal of the American Ceramic Society.* 79 (1996) 1834–1838. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08003.x>.
- [105] S. Suresh, A. Mortensen, “Functionally graded metals and metal-ceramic composites: Thermomechanical behaviour,” *International Materials Reviews.* 42 (1997) 85–116. <https://doi.org/10.1179/imr.1997.42.3.85>.
- [106] C. Madec, “Elaboration de matériaux à gradient de fonction céramique / métal par SPS pour la protection balistique,” These de doctorat, *Dijon*, 2016. <https://www.theses.fr/2016DIJOS057>
- [107] T. Isobe, K. Daimon, T. Sato, T. Matsubara, Y. Hikichi, T. Ota, “Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al₂O₃/Ni nanocomposite and its mechanical properties,” *Ceramics International.* 34 (2008) 213–217. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.08.017>.
- [108] T. Isobe, K. Daimon, K. Ito, T. Matsubara, Y. Hikichi, T. Ota, “Preparation and properties of Al₂O₃/Ni composite from NiAl₂O₄ spinel by in situ reaction sintering method,” *Ceramics International.* 33 (2007) 1211–1215. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.027>.
- [109] S.S. Akhtar, M.U. Siddiqui, R. Kabeer, A. Hakeem, L. Kareem, A.F. Arif, “A computational and experimental study on the effective properties of Al₂O₃-Ni composites,” *International Journal of Applied Ceramic Technology.* 14 (2017) 766–778. <https://doi.org/10.1111/ijac.12674>.
- [110] C. Voicu, F. Popa, T.F. Marinca, B.V. Neamțu, M. Lostun, N. Lupu, I. Chicinaș, “Synthesis and characterisation of Al₂O₃/Ni-type composites obtained by spark plasma sintering,” *Powder Metallurgy.* 61 (2018) 251–257. <https://doi.org/10.1080/00325899.2018.1465722>.
- [111] J. Huang, W.S. Rubink, H. Lide, T.W. Scharf, R. Banerjee, M. Minary-Jolandan, “Alumina–Nickel Composite Processed via Co-Assembly Using Freeze-Casting and Spark Plasma Sintering,” *Advanced Engineering Materials.* 21 (2019) 1801103. <https://doi.org/10.1002/adem.201801103>.

Références bibliographiques

- [112] C. Pecharromás, F. Esteban-Betegón, J.F. Bartolomé, S. López-Esteban, J.S. Moya, “New Percolative BaTiO₃–Ni Composites with a High and Frequency-Independent Dielectric Constant ($\epsilon_r \approx 80000$),” *Advanced Materials*. 13 (2001) 1541–1544. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200110\)](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200110)13(10)<1541::AID-ADMA1541>3.0.CO;2-1)
- [113] W.H. Tuan, S.S. Chen, “Processing and Properties of BaTiO₃-Ni Ferroelectric-Ferromagnetic Composites,” *Ferroelectrics*. 381 (2009) 167–175. <https://doi.org/10.1080/00150190902876090>.
- [114] S. Yoon, J. Dornseiffer, T. Schneller, D. Hennings, S. Iwaya, C. Pithan, R. Waser, “Percolative BaTiO₃–Ni composite nanopowders from alkoxide-mediated synthesis,” *Journal of the European Ceramic Society*. 30 (2010) 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.024>.
- [115] C. Pecharromás, F. Esteban-Betegón, R. Jiménez, “Electric Field Enhancement and Conduction Mechanisms in Ni/BaTiO₃ Percolative Composites,” *Ferroelectrics*. 400 (2010) 81–88. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.505478>.
- [116] M. Saleem, J.S. Song, S.J. Jeong, M.S. Kim, S. Yoon, I.S. Kim, “Dielectric response on microwave sintered BaTiO₃ composite with Ni nanopowder and paste,” *Materials Research Bulletin*. 64 (2015) 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.024>.
- [117] H. Emoto, J. Hojo, “Sintering and Dielectric Properties of BaTiO₃-Ni Composite Ceramics,” *J. Ceram. Soc. Japan*. 100 (1992) 555–559. <https://doi.org/10.2109/jcersj.100.555>.
- [118] S. Yoon, C. Pithan, R. Waser, J. Dornseiffer, Y. Xiong, D. Grüner, Z. Shen, S. Iwaya, “Electronic Conduction Mechanisms in BaTiO₃–Ni Composites with Ultrafine Microstructure Obtained by Spark Plasma Sintering,” *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 4075–4080. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04011.x>.
- [119] K.H. Zuo, D.L. Jiang, Q.L. Lin, “Mechanical properties of Al₂O₃/Ni laminated composites,” *Materials Letters*. 60 (2006) 1265–1268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.11.010>.
- [120] H. Niimi, K. Mihara, Y. Sakabe, M. Kuwabara, “Preparation of Multilayer Semiconducting BaTiO₃ Ceramics Co-Fired with Ni Inner Electrodes,” *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 6715. <https://doi.org/10.1143/JJAP.46.6715>.
- [121] M. Zhang, Y. Zeng, H. Yang, X. Sun, “Interface control and mechanical properties of Al₂O₃–Ni laminated composites that were prepared through gel casting and hot pressing,” *J Mater Sci*. 57 (2022) 11684–11697. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07326-1>.
- [122] Z. Yan, C.L. Martin, O. Guillon, D. Bouvard, C.S. Lee, “Microstructure evolution during the co-sintering of Ni/BaTiO₃ multilayer ceramic capacitors modeled by discrete element simulations,” *Journal of the European Ceramic Society*. 34 (2014) 3167–3179. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.013>.
- [123] D.-J. Shin, D.-H. Lim, M. Saleem, S.-J. Jeong, “Fabrication and stability of base metal electrode (Ni) on a perovskite oxide co-fired multilayer piezoelectric device,” *Journal of Materials Chemistry C*. 9 (2021) 10101–10111. <https://doi.org/10.1039/D1TC02658E>.
- [124] R. Ghanavati, H. Naffakh-Moosavy, “Additive manufacturing of functionally graded metallic materials: A review of experimental and numerical studies,” *Journal of Materials Research and Technology*. 13 (2021) 1628–1664. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.05.022>.
- [125] M.A.F. Afzal, P. Kesarwani, K.M. Reddy, S. Kalmodia, B. Basu, K. Balani, “Functionally graded hydroxyapatite-alumina-zirconia biocomposite: Synergy of toughness and biocompatibility,” *Materials Science and Engineering: C*. 32 (2012) 1164–1173. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.03.003>.
- [126] E. Bódis, M. Jakab, K. Bán, Z. Károly, “Functionally Graded Al₂O₃–CTZ Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering,” *Materials*. 15 (2022) 1860. <https://doi.org/10.3390/ma15051860>.
- [127] L. Yongming, P. Wei, L. Shuqin, W. Ruigang, L. Jianqiang, “A novel functionally graded material in the Ti–Si–C system,” *Materials Science and Engineering: A*. 345 (2003) 99–105. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00400-8](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00400-8).
- [128] M. Nemat-Alla, M.H. Ata, M.R. Bayoumi, W. Khair-Eldeen, “Powder Metallurgical Fabrication and Microstructural Investigations of Aluminum/Steel Functionally Graded Material,” (2011). <https://doi.org/10.4236/MSA.2011.212228>.

Références bibliographiques

- [129] A. Sanuddin, A. Ali, M.A. Hanim, “Fabrication of Al/Al₂O₃ FGM rotating disc,” *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. 5 (2012) 622–629. <https://doi.org/10.15282/ijame.5.2012.8.0049>.
- [130] M. Tokita, “Development of Large-Size Ceramic/Metal Bulk FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering,” *MSF*. 308–311 (1999) 83–88. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.308-311.83>.
- [131] C. Chenglin, Z. Jingchuan, Y. Zhongda, W. Shidong, “Hydroxyapatite–Ti functionally graded biomaterial fabricated by powder metallurgy,” *Materials Science and Engineering: A*. 271 (1999) 95–100. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00152-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00152-5).
- [132] X. Qian, D. Dutta, “Design of heterogeneous turbine blade,” *Computer-Aided Design*. 35 (2003) 319–329. [https://doi.org/10.1016/S0010-4485\(01\)00219-6](https://doi.org/10.1016/S0010-4485(01)00219-6).
- [133] A. Reichardt, A.A. Shapiro, R. Otis, R.P. Dillon, J.P. Borgonia, B.W. McEnerney, P. Hosemann, A.M. Beese, “Advances in additive manufacturing of metal-based functionally graded materials,” *International Materials Reviews*. 66 (2021) 1–29. <https://doi.org/10.1080/09506608.2019.1709354>.
- [134] M. Bhattacharyya, A.N. Kumar, S. Kapuria, “Synthesis and characterization of Al/SiC and Ni/Al₂O₃ functionally graded materials,” *Materials Science and Engineering: A*. 487 (2008) 524–535. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.040>.
- [135] X. Jin, L. Wu, Y. Sun, L. Guo, “Microstructure and mechanical properties of ZrO₂/NiCr functionally graded materials,” *Materials Science and Engineering: A*. 509 (2009) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.066>.
- [136] N. Nagarajan, P.S. Nicholson, “Nickel–Alumina Functionally Graded Materials by Electrophoretic Deposition,” *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (2004) 2053–2057. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06359.x>.
- [137] J. Zygmuntowicz, P. Wicińska, A. Miazga, K. Konopka, W. Kaszuwara, “Al₂O₃/Ni functionally graded materials (FGM) obtained by centrifugal-slip casting method,” *J Therm Anal Calorim*. 130 (2017) 123–130. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6232-5>.
- [138] F. Casari, M. Zadra, L. Girardini, A. Molinari, “Development of Al₂O₃-Ni FGMs Produced by Spark Plasma Sintering,” *Proceedings of the Korean Powder Metallurgy Institute Conference*. (2006) 87–88.
- [139] A. Pasha, R. B.m, “Functionally graded materials (FGM) fabrication and its potential challenges & applications,” *Materials Today: Proceedings*. 52 (2022) 413–418. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.077>.
- [140] Yu.V. Bykov, S.V. Egorov, A.G. Ereemeev, V.V. Holoptsev, I.V. Plotnikov, K.I. Rybakov, V.E. Semenov, A.A. Sorokin, “Temperature profile optimization for microwave sintering of bulk Ni–Al₂O₃ functionally graded materials,” *Journal of Materials Processing Technology*. 214 (2014) 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2013.09.001>.
- [141] M.I.A. Latiff, D.M. Nuruzzaman, S. Basri, N.M. Ismail, S.N.S. Jamaludin, F.F. Kamaruzaman, “Preparation and characterization of 6-layered functionally graded nickel-alumina (Ni–Al₂O₃) composites,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 342 (2018) 012063. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/342/1/012063>.
- [142] K.A. Bhaskararao, G.R. Janardhana, “Microstructure, hardness and flexural strength of Ni/Al₂O₃ FGMs by pressure-less sintering with different cooling rates,” *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 60 (2021) 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.03.012>.
- [143] S.N.S. Jamaludin, M.I.A. Latiff, D.M. Nuruzzaman, N.M. Ismail, S. Basri, “Investigation on microstructure and hardness of nickel-alumina functionally graded material,” *Materials Today: Proceedings*. 29 (2020) 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.644>.
- [144] K.H. Zuo, D.L. Jiang, Q.L. Lin, Y. Zeng, “Improving the mechanical properties of Al₂O₃/Ni laminated composites by adding Ni particles in Al₂O₃ layers,” *Materials Science and Engineering: A*. 443 (2007) 296–300. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.055>.
- [145] K. Kikuchi, Y.-S. Kang, A. Kawasaki, “Optimization and Fabrication of Ni/Al₂O₃/Ni Symmetric Functionally Graded Materials,” *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*. 47 (2000) 347–352. <https://doi.org/10.2497/jjspm.47.347>.

Références bibliographiques

- [146] B. Saidani, J. Cedelle, J. Petit, D. Bregiroux, J. Zghal, I. Bruant, “Caractérisation expérimentale des propriétés physiques et mécaniques de FGPM Ni/BaTiO₃” *Nantes, France*, 2022. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03768978>
- [147] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat Methods*. 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [148] C. Voisin, “Mise en forme et élaboration par Spark plasma sintering de nanocéramiques à base de BaTiO₃ : étude du processus de recuit, de la diffusion de l’oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées,” thesis, *Toulouse 3*, 2013. <http://www.theses.fr/2013TOU30009>
- [149] S. Dupuis, “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,” Thèse, *Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2015. <http://thesesups.ups-tlse.fr/4698/>.
- [150] S. Lee, Z.-K. Liu, M.-H. Kim, C.A. Randall, “Influence of nonstoichiometry on ferroelectric phase transition in BaTiO₃,” *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 054119. <https://doi.org/10.1063/1.2710280>.
- [151] K.Z. Rajab, M. Naftaly, E.H. Linfield, J.C. Nino, D. Arenas, D. Tanner, R. Mitra, M. Lanagan, “Broadband Dielectric Characterization of Aluminum Oxide (Al₂O₃),” *Journal of Microelectronics and Electronic Packaging*. 5 (2008) 2–7. <https://doi.org/10.4071/1551-4897-5.1.1>.
- [152] D. Kenfaui, Z. Valdez-Nava, L. Laudebat, M.-L. Locatelli, C. Combettes, V. Bley, S. Dinculescu, C. Tenailleau, P. Dufour, S. Guillemet-Fritsch, “Innovative ceramic-matrix composite substrates with tunable electrical conductivity for high-power applications,” *Science and Technology of Advanced Materials*. 23 (2022) 735–751. <https://doi.org/10.1080/14686996.2022.2137695>.
- [153] S. Ryu, J. Park, C.S. Lee, J. Lee, S. Ahn, S. Oh, “Experimental Measurement of Coefficient of Thermal Expansion for Graded Layers in Ni-Al₂O₃ FGM Joints for Accurate Residual Stress Analysis,” *Materials Transactions*. advpub (2009) 0905150776–0905150776. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009028>.
- [154] “Coefficients of Linear Thermal Expansion,” *MSE Supplies LLC*. (n.d.). <https://www.msesupplies.com/pages/list-of-thermal-expansion-coefficients-cte-for-natural-and-engineered-materials>.
- [155] J.-H. Jeon, “A Tailored Investigation for (Ba,Sr)TiO₃ FGMs,” (n.d.) 2.
- [156] C. Manière, L. Durand, A. Weibel, C. Estournès, “Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes,” *Acta Materialia*. 102 (2016) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.003>.
- [157] W. Wang, “Etude des mécanismes de recristallisation de nouveaux alliages à base de Ni,” phdthesis, *Université Paris Sud - Paris XI*, 2014. <https://theses.hal.science/tel-01024285>.
- [158] V. Gavrilenko, T. Kohler, P.-E. Vidal, R. Raïsson, S. Guillemet, P. Dufour, L. Pecastaing, “Étude de la rigidité diélectrique de matériaux céramiques à base de titanates pour l’électronique de puissance” 2023. <https://univ-pau.hal.science/hal-04071263>
- [159] G. Philippot, M. Albino, R. Epherre, G. Chevallier, Y. Beynet, C. Manière, A. Weibel, A. Peigney, M. Deluca, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, C. Estournès, “Local Distortions in Nanostructured Ferroelectric Ceramics through Strain Tuning,” *Adv. Electron. Mater.* 1 (2015) 1500190. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500190>.
- [160] J.-P. Ma, X.-M. Chen, W.-Q. Ouyang, J. Wang, H. Li, J.-L. Fang, “Microstructure, dielectric, and energy storage properties of BaTiO₃ ceramics prepared via cold sintering,” *Ceramics International*. 44 (2018) 4436–4441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.044>.
- [161] T.H. de Beauvoir, S. Dursun, L. Gao, C. Randall, “New Opportunities in Metallization Integration in Cofired Electroceramic Multilayers by the Cold Sintering Process,” *ACS Appl. Electron. Mater.* 1 (2019) 1198–1207. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.9b00184>.
- [162] J. Li, B. Cui, H. Wang, Y. Lin, X. Deng, M. Li, C. Nan, “The Effects of Spark-Plasma Sintering (SPS) on the Microstructure and Mechanical Properties of BaTiO₃/3Y-TZP Composites,” *Materials (Basel)*. 9 (2016) 320. <https://doi.org/10.3390/ma9050320>.

Références bibliographiques

- [163] K.L. Meena, D.B. Karunakar, “Development of alumina toughened zirconia nanocomposites using spark plasma sintering,” *Materials Today: Proceedings*. 5 (2018) 16928–16935. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.04.096>.

Résumé : Cette thèse est axée sur la miniaturisation des dispositifs d'électronique de puissance et l'élaboration de composants multifonctionnels. L'objectif principal est de développer des matériaux avec des propriétés électriques spécifiques pour réduire la taille des systèmes, en mettant l'accent sur les modules de puissance. Les travaux se concentrent sur la réalisation d'un substrat fonctionnalisé avec une fonction de condensateur interne au boîtier. L'étude démarre par la définition du cahier des charges du substrat fonctionnalisé, en envisageant une architecture capable d'intégrer un condensateur de découplage. Le choix se porte sur un condensateur monocouche à base de titanate de baryum fritté par SPS en raison de sa permittivité élevée. L'alumine est sélectionnée comme matériau de substrat, pour les zones nécessitant un matériau aux bonnes propriétés de tenue au champ de rupture, mécaniques et thermiques. Le nickel est choisi comme matériau métallique pour la métallisation. La thèse explore les différentes formes de cofrittage, notamment les composites cermet, les multicouches et les matériaux à gradient de fonction (FGM) pour les couples de matériaux BaTiO_3/Ni et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$. La maîtrise des différentes étapes de la synthèse de la poudre nanométrique de BaTiO_3 est démontrée, et les paramètres de frittage sont optimisés pour obtenir des céramiques de haute densité avec des propriétés diélectriques contrôlées. Les différentes géométries pour le cofrittage céramique/céramique sont examinées, en prenant en compte les avantages et les défis du cofrittage selon l'application de la pression. L'étude pointe une géométrie en T qui apparaît comme le choix à privilégier en raison des interconnexions électriques nécessaires entre les constituants du boîtier. Les essais de cofrittage des multicouches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ mettent en évidence des contraintes aux interfaces. L'utilisation d'un gradient de composition à base de cermet permet l'obtention du multicouche. Parallèlement, deux sous-ensembles BaTiO_3/Ni et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sont réalisés afin de réaliser les caractérisations diélectriques. Un FGM BaTiO_3/Ni a été développé avec l'ajout d'une couche composite intermédiaire. Aucune diffusion ni formation de phase n'est visible pour ce système. L'usage d'un matériau sacrificiel au cours du frittage a démontré son intérêt pour obtenir un frittage reproductible, limiter le fluage du nickel et le gradient en température au sein du moule de frittage. Un FGM de diamètre 15 mm et de 2 mm d'épaisseur présente des permittivités proches de 10^5 avec des pertes inférieures à 10%, et ce de manière reproductible. La capacité associée est supérieure à 100 nF. Ces paramètres correspondent aux valeurs ciblées en début de projet. Il est possible d'obtenir un FGM $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ mais, pour limiter l'épaisseur et améliorer la capacité de dissipation thermique du système, une approche multicouche est plus adaptée. Un sandwich $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ a été développé en utilisant des feuilles de nickel et une poudre d'alumine sacrificielle. Cette approche a mis en évidence la formation d'une zone d'accroche entre les deux matériaux. Le frittage de ce dispositif est reproductible et les propriétés diélectriques des systèmes sont proches de l'alumine pure. L'assemblage des sous-systèmes est réalisé par brasage et bonding, et un prototype « condensateur-substrat » est obtenu avec des propriétés mécaniques, à l'arrachage et au cisaillement, satisfaisantes. En conclusion, la thèse démontre la possibilité d'aller de la synthèse des poudres, jusqu'au prototype à intégrer dans un module de puissance, tout en optimisant chacune des étapes pour garantir autant le fort degré d'intégration des solutions que les propriétés désirées

Abstract : This thesis focuses on the miniaturization of power electronics devices and the development of multifunctional components. The main objective is to develop materials with specific electrical properties to reduce system size, with particular emphasis on power modules. The work focuses on the production of a functionalized substrate with a capacitor function inside the package. The study begins by defining the specifications for the functionalized substrate, and considering an architecture capable of integrating a decoupling capacitor. A single-layer capacitor based on SPS-sintered barium titanate was chosen for its high permittivity. Alumina was chosen as the substrate material, for areas requiring a material with good fracture field, mechanical and thermal properties. Nickel is chosen as the metallic material for metallization. The thesis explores different forms of co-sintering, including cermet composites, multi-layers and function gradient materials (FGM) for the BaTiO_3/Ni and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ material couples. Mastery of the various stages in the synthesis of nanometric BaTiO_3 powder is demonstrated, and sintering parameters are optimized to obtain high-density ceramics with controlled dielectric properties. Different geometries for ceramic/ceramic co-sintering are examined, taking into account the advantages and challenges of co-sintering depending on the application of pressure. The study points to a T-shaped geometry as the preferred choice, given the electrical interconnections required between the housing components. Co-sintering tests on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ multilayers revealed stresses at the interfaces. A cermet-based composition gradient was used to obtain the multilayer. At the same time, two BaTiO_3/Ni and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sub-assemblies were produced for dielectric characterization. A BaTiO_3/Ni FGM was developed with the addition of an intermediate composite layer. No diffusion or phase formation is visible in this system. The use of a sacrificial material during the sintering process has demonstrated its value in achieving reproducible sintering, limiting nickel creep and the temperature gradient within the sintering mould. An FGM with a diameter of 15 mm and a thickness of 2 mm reproducibly exhibits permittivities close to 10^5 with losses of less than 10%. The associated capacitance is greater than 100 nF. These parameters correspond to the values targeted at the start of the project. It is possible to obtain a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ FGM, but to limit thickness and improve the system's heat dissipation capacity, a multilayer approach is more appropriate. A $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sandwich was developed using nickel foil and sacrificial alumina powder. This approach demonstrated the formation of a bonding zone between the two materials. The sintering of this device is reproducible, and the dielectric properties of the systems are close to those of pure alumina. The sub-systems were assembled by brazing and bonding, and a "capacitor-substrate" prototype was obtained with satisfactory mechanical properties, both in terms of pulling and shearing. In conclusion, the thesis demonstrates that it is possible to go from powder synthesis to the prototype to be integrated into a power module, while optimizing each stage to guarantee both the high degree of integration of the solutions and the desired properties.