



HAL
open science

Élaboration de céramiques sans ajouts de frittage par Spark Plasma Sintering pour application en électronique de puissance

Sélim Dagdag, Joël Alexis, Jacques-Alain Petit, Marc Ferrato, Jean Galy

► To cite this version:

Sélim Dagdag, Joël Alexis, Jacques-Alain Petit, Marc Ferrato, Jean Galy. Élaboration de céramiques sans ajouts de frittage par Spark Plasma Sintering pour application en électronique de puissance. *Matériaux et Techniques*, 2007, vol. 95, pp. 297-306. 10.1051/mattech:2008014 . hal-00840337

HAL Id: hal-00840337

<https://hal.science/hal-00840337>

Submitted on 9 Jul 2013

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.



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID: 6489

To link to this article: DOI:10.1051/mattech:2008014
<http://dx.doi.org/10.1051/mattech:2008014>

To cite this version:

Dagdag, Sélim and Alexis, Joël and Petit, Jacques-Alain and Ferrato, Marc and Galy, Jerome *Élaboration de céramiques sans ajouts de frittage par Spark Plasma Sintering pour application en électronique de puissance.* (2007) *Matériaux & Techniques*, vol. 95 (n° 4-5). pp. 297-306. ISSN 0032-6895

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator:
staff-oatao@inp-toulouse.fr

Élaboration de céramiques sans ajouts de frittage par Spark Plasma Sintering pour application en électronique de puissance

S. Dagdag^{1,2,4}, J. Alexis¹, J-A. Petit¹, M. Ferrato² et J. Galy³

¹ Laboratoire Génie de Production, ENI Tarbes, BP. 1629, 65016 Tarbes Cedex, France
e-mail : petit@enit.fr

² Boostec Industries, 65460 Bazet, France
e-mail : mferrato@boostec.com

³ Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales, 31055 Toulouse Cedex 4, France
e-mail : Jean.Galy@cemes.fr

⁴ Pearl Laboratory, 65600 Sémeac, France

Mots-clés :

SPS ; AlN ; SiC ; propriétés électriques ; propriétés mécaniques

Résumé – Des substrats en carbure de silicium et nitrure d'aluminium ont été élaborés par Spark Plasma Sintering en vue de réaliser des refroidisseurs pour l'électronique de puissance. La température et la pression lors de l'élaboration doivent être maximisées pour atteindre des densités relatives proches des densités théoriques de chaque matériau. Les comportements mécanique et électrique des céramiques ont été établis à l'aide d'une approche microstructures/propriétés. Les porosités jouent un rôle très important sur le comportement mécanique et électrique des matériaux. Il apparaît également que les propriétés électriques de l'AlN SPS sont supérieures à celles de l'AlN fritté conventionnellement montrant que le procédé d'élaboration SPS n'induit pas d'impuretés dans le matériau. Les propriétés électriques du SiC SPS sont largement inférieures à celle du SiC fritté conventionnellement avec du bore comme ajout de frittage indiquant le rôle important de la qualité chimique des poudres utilisées pour le frittage.

Key words:

SPS ; AlN ; SiC ; electrical properties ; mechanical properties

Abstract – Development of ceramics without additions by Spark Plasma Sintering for application in power electronics. Silicon carbide and aluminium nitride substrates were developed by Spark Plasma Sintering for power electronics coolers. The temperature and pressure during the sintering must be maximized to achieve relative densities close to the theoretical densities of each material. The study of the massive ceramics owes to establish some relations between microstructure and physical properties. The porosity play an important role in the electrical and mechanical behaviour of materials. It also appears that the electrical properties of AlN SPS are higher than those of conventionally AlN sintered showing that the SPS process does not involve impurities in the material. The electrical properties of SiC SPS are much lower than that of SiC conventionally sintered with the addition of boron as sintering indicating the important role of chemical powder used for sintering.

La recherche de nouveaux substrats à hautes propriétés diélectriques et thermiques pour l'isolation et le refroidissement des puces est indispensable pour l'électronique de puissance haute tension – haute température. La fonction de refroidisseur doit être assurée par des matériaux à fortes conductibilités thermiques et possédant une bonne rigidité mécanique afin d'assurer le bon fonctionnement des puces. Le carbure de silicium et le nitrure d'aluminium qui ont une conductibilité thermique voisine de 200 W/m.K, peuvent être envisagés pour cette application. Cependant les propriétés électriques du SiC et de l'AlN élaborés par frittage naturel à l'aide d'ajouts de frittage et de liants organiques possèdent une résistivité insuffisante en température. Il semble que la formulation utilisée et notamment les ajouts de frittage soient à l'origine des faibles propriétés électriques du SiC et de la forte chute en température des propriétés isolantes de l'AlN [1, 2]. C'est pourquoi un nouveau procédé d'élaboration a été mis en oeuvre : « le spark plasma sintering » afin d'obtenir des matériaux sans ajout de frittage. Les propriétés mécaniques et électriques des céramiques ont été étudiées selon une approche microstructures/propriétés.

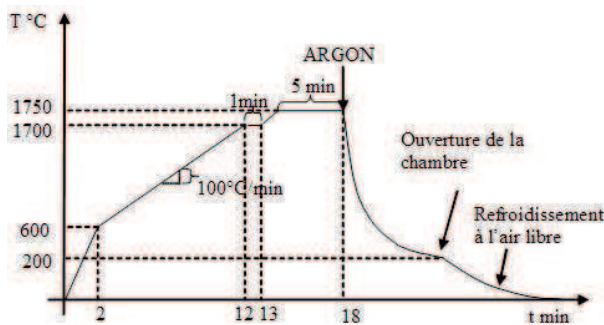


Fig. 1. Évolution de la température en fonction du temps lors d'un cycle de frittage par SPS.

Fig. 1. Temperature evolution according to time during a SPS sintering cycle.

Élaboration des échantillons

Les matériaux étudiés ont été élaborés sur deux installations de frittage flash de chez Sumitomo Coal Company : la première est celle de l'université de Stockholm et la seconde, la plateforme nationale SPS du CNRS (PNF2) mise en place plus récemment au CIRIMAT à Toulouse. La chambre principale des appareils est constituée de deux poussoirs verticaux en graphite qui permettent d'appliquer une pression sur la poudre placée dans un moule en graphite. L'excellente conductivité du graphite permet de réguler rapidement la température grâce à un système de refroidissement à eau. Le chauffage est effectué grâce à la circulation d'un courant important au travers du moule en graphite tout en appliquant une pression mécanique pouvant atteindre plusieurs centaines de MPa. La température du moule est mesurée à l'aide d'un pyromètre qui pointe sur la surface extérieure du moule au niveau de la poudre. À cette température, seul le rayonnement est prépondérant.

Différents échantillons de carbure de silicium SiC et de nitrure d'aluminium AlN ont été réalisés. La taille des poudres ainsi que la granulométrie sont des paramètres importants pour l'élaboration. Les poudres de SiC et d'AlN proviennent respectivement de Norton Inc. et Atofina. La taille des poudres de SiC est environ égale à $0,5 \mu\text{m}$. La poudre d'AlN est formée d'agglomérat d'une taille comprise entre 1 et $2 \mu\text{m}$, mais la taille des particules avoisine $0,4 \mu\text{m}$. Afin de ne pas fritter ensemble la poudre et le moule, des feuilles de graphite jouent le rôle de lubrifiant solide. Le lubrifiant solide permet également aux poussoirs de pouvoir coulisser dans leur logement notamment lors de la dilatation thermique. L'ensemble est ensuite

pressé à l'aide d'une presse pneumatique manuelle. Une fois le moule placé dans la chambre, le cycle de frittage proprement dit peut commencer (Fig. 1).

Le vide est effectué jusqu'à atteindre $1,33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ($10^{-5} \text{ mmHg} = 10^{-5} \text{ torr}$). Le moule est rapidement chauffé jusqu'à 600°C avec une pente de $300^\circ\text{C}/\text{min}$. Au-delà de 600°C , la pente est égale à $100^\circ\text{C}/\text{min}$. Un maintien à température constante (50°C avant d'atteindre la température de frittage) est effectué pendant 1 minute pour ne pas dépasser la température consigne souhaitée pour le frittage. La pression est appliquée partiellement pendant toute la durée de montée en température. La pression finale souhaitée est appliquée juste avant d'atteindre le palier de frittage. Le temps de frittage est égal à 5 minutes pour chaque échantillon.

À la fin du palier de frittage, une injection d'argon couplée au système de refroidissement permet à l'échantillon d'atteindre la température de 200°C . À cette température, la chambre est ouverte, et l'échantillon est refroidi à l'air libre par convection. Les échantillons élaborés ont un diamètre de 30 mm. L'épaisseur est fonction de la densité du produit final. Dans tous les cas, la quantité de poudre a été la même pour tous les échantillons afin de mener une étude comparative. Cette quantité de poudre correspond à la masse nécessaire pour réaliser un échantillon dense à 100 % et ayant une épaisseur de 5 mm. Le graphite présent à la surface des échantillons bruts de frittage est enlevé par rectification ou par polissage. Les microstructures et les propriétés des matériaux élaborés par SPS sont présentées et discutées par comparaison à celles des mêmes matériaux de base élaborés par frittage naturel par Boostec Industries.

Microstructure & densité

Carbure de silicium

Trois échantillons de SiC massique ont été réalisés à partir de poudres sans ajouts de frittage ni liants organiques. La température d'élaboration a été le seul paramètre variable (1750°C , 1800°C et 1850°C) les autres conditions d'élaboration étant inchangées. La pression appliquée sur les poussoirs a été fixée à 100 MPa et le temps de frittage choisi égal à 5 minutes.

Le procédé SPS permet d'avoir une microstructure homogène sur toute la surface

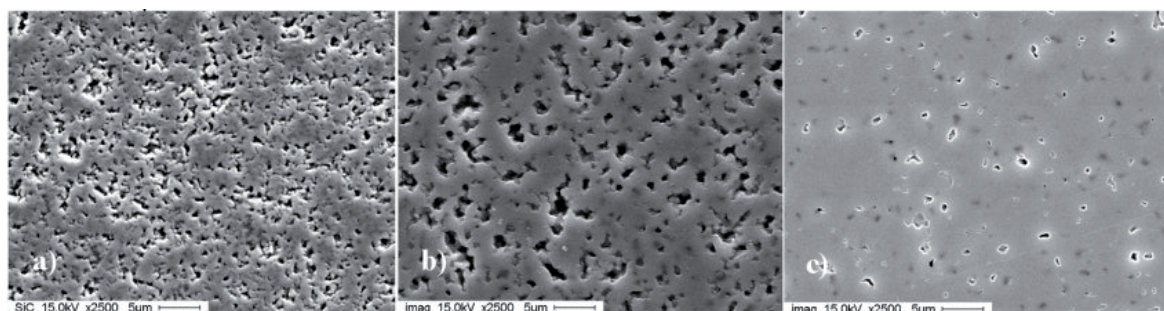


Fig. 2. Observations au MEB des échantillons SiC élaborés à a) 1750 °C, b) 1800 °C et c) 1850 °C.
Fig. 2. SEM observations of the SiC samples sintered at a) 1750 °C, b) 1800 °C and c) 1850 °C.

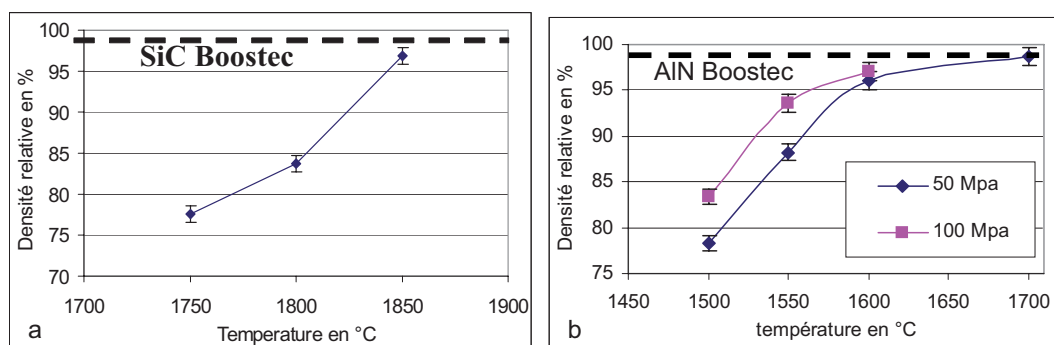


Fig. 3. Densité relative des échantillons en fonction de la température d'élaboration (a) SiC Boostec et SiC SPS pour $P = 100$ MPa et (b) AlN Boostec et AlN SPS.

Fig. 3. Relative density samples according to the sintered temperature (a) SiC Boostec and SiC SPS $P = 100$ MPa and (b) Boostec AlN and AlN SPS.

pour un même échantillon. Cependant on observe des microstructures différentes d'un échantillon à l'autre.

Des observations au microscope électronique à balayage permettent de mieux estimer la densité des pores, ainsi que leur répartition (Fig. 2). Ainsi, lorsque la température de frittage augmente, la densité de pores diminue alors que la taille moyenne des pores augmente dans un premier temps pour ensuite diminuer dans un second temps pour laisser place à de la matière fortement dense. De plus, à 1750°, les porosités sont ouvertes alors qu'à 1800 °C elles sont fermées. La forme des porosités n'est pas définie, elle présente une taille très importante au centre avec de petites ramifications qui se perdent dans la matière. Ce sont les centres de ces grosses porosités que l'on retrouve à 1850 °C qui présente une porosité de forme sphérique et complètement fermée.

La mesure de densité a été effectuée à l'aide d'un pycnomètre. Avant chaque mesure de la masse, l'échantillon est placé à l'étuve pendant 2 heures à une température de 120 °C afin de s'affranchir de l'eau qui a pu être absorbée pendant les phases de polissage et de nettoyage de la surface.

Pour les échantillons de SiC dont la masse volumique théorique est égale à $3,21 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, les résultats de la mesure de la densité en fonction de la température d'élaboration sont présentés à la figure 3a.

Nous pouvons remarquer que la densité du matériau fritté est principalement dépendante de la température puisqu'elle varie de 77 % à 97 % lorsque la température augmente de 1750 °C à 1850 °C. La densité maximale obtenue est donc de 97 % pour un échantillon élaboré à 1850 °C sous une pression de 100 MPa alors que le carbure de silicium élaboré par Boostec atteint une densité de 98 %. Mais la pression semble jouer un rôle non négligeable dans la phase de compaction. En effet, un autre échantillon SiC a été réalisé à 1750 °C sous une pression de 50 MPa, avec une densité relative égale à 70 % ; il est nettement moins dense que celui élaboré à la même température sous une pression de 100 MPa de densité relative 77%. Ainsi, en doublant la pression, la densité relative augmente de 7 %.

L'identification des phases par diffraction X en mode θ - 2θ permet de conclure qu'il n'y a ni apparition ni disparition de pics de diffraction. Les phases en présence sont donc

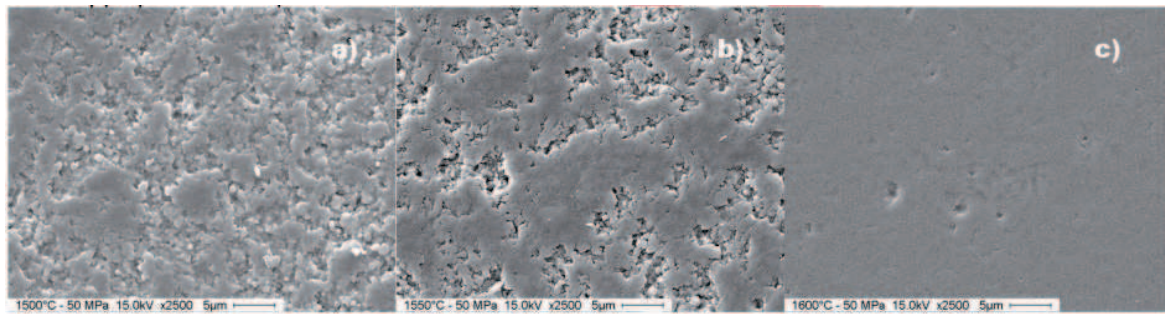


Fig. 4. Observations au MEB des échantillons AlN élaborés sous 50 MPa à (a) 1500 °C, (b) 1550 °C et (c) 1600 °C.
Fig. 4. SEM observations of AlN samples sintered under 50 MPa at (a) 1500 °C, (b) 1550 °C and (c) 1600 °C.

les mêmes pour la poudre et les différents matériaux élaborés. Donc, pour une pression donnée (100 MPa), la température de frittage SPS dans la gamme 1750–1850 °C ne modifie pas la nature des phases en présence qui est du carbure de silicium hexagonal.

Nitride d'aluminium

Pour le nitride d'aluminium, la plage des températures a varié de 1500 °C à 1700 °C. Deux valeurs de pression appliquée sur les poussoirs ont été utilisées : 50 MPa et 100 MPa.

La figure 4 montre l'évolution de la microstructure des échantillons AlN élaborés sous 50 MPa pour différentes températures de frittage. Elle permet d'apprécier l'état microstructural à différents stades du frittage. La densification s'effectue par la formation de petits îlots de matière entourés de particules interconnectées entre elles. La répartition de ces îlots est uniforme et leur taille est homogène sur l'ensemble de la surface. Au fur et à mesure que la densité augmente, ces îlots se rapprochent et leur taille augmente jusqu'à atteindre un stade où la porosité est quasiment nulle correspondant à un matériau fortement dense. Ces observations sont également vérifiées pour les échantillons élaborés avec une pression de 100 MPa. Par comparaison avec le carbure de silicium, l'AlN semble présenter une faible cohésion favorisant la formation de débris. En effet, sur les micrographies des échantillons élaborés à plus basses températures, il est encore possible de dissocier les particules élémentaires.

Pour les échantillons d'AlN dont la masse volumique théorique est égale à $3,26 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, la densité est dépendante non seulement de la température mais aussi de la pression (Fig. 3b). Elle varie de 78 % à 98,7 % lorsque la température passe de

1500 °C à 1700 °C. Comparé à d'autres procédés comme le HIP ou le frittage naturel, la température de frittage pour un matériau dense à 99 % est largement inférieure à celles utilisées dans les deux procédés les plus répandus (1800 °C pour le HIP et 2000 °C pour le frittage naturel). Qui plus est, les courbes de variation de densité peuvent être scindées en deux parties. En effet, la densité augmente très fortement jusqu'à 95 % puis sa croissance diminue pour tendre à un comportement asymptotique au voisinage de la densité théorique. La pression joue un rôle non négligeable dans les premiers instants de la densification. Comme pour les échantillons de carbure de silicium, le doublement de la pression peut faire augmenter la densité de 5 % jusqu'à ce que la densité atteigne 95 % de la densité théorique. Pour une même pression, la température doit être augmentée de 26 °C pour avoir une densité accrue de 5 %. Cependant, lorsque la densité relative est supérieure à 95 %, les pressions semblent avoir un effet moindre.

Dans ce cas également, la pression de frittage n'affecte pas les phases en présence, tous les pics de diffraction obtenus correspondent à du nitride d'aluminium hexagonal (fiche JCPDS : 00-065-3409). Seul le spectre de diffraction de l'AlN par frittage naturel présente des pics supplémentaires qui proviennent certainement de la formation de la phase YAG (Yttrium Aluminate Garnet : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) aux joints de grains. Ainsi, la nature chimique et cristallographique des matériaux élaborés par SPS est évidemment différente de l'AlN obtenu par frittage naturel.

Propriétés mécaniques

Carbure de silicium

Le module d'Young et la dureté ont été déterminés à partir d'essais de nanoindentation instrumentés à l'aide du nanoindenteur XP

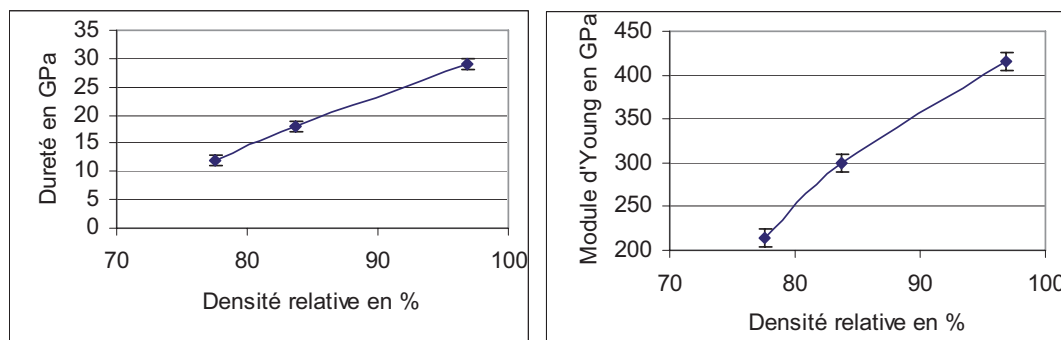


Fig. 5. Évolution de la dureté et du module d'Young des échantillons de carbure de silicium en fonction de la température et de la densité relative.

Fig. 5. Evolution of hardness and Young's modulus of silicon carbide samples according to the temperature and the relative density.

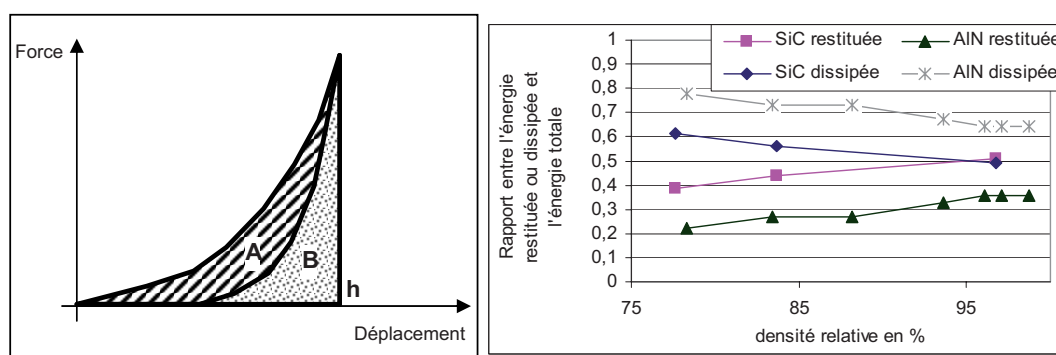


Fig. 6. (a) Énergie de la phase de chargement (A + B) et de déchargement (B), (b) comportement élastique global du SiC et de l'AlN en fonction de la densité relative du matériau.

Fig. 6. Energy from the loading phase (A + B) and unloading (B), (b) SiC and AlN elastic behaviour according to the relative density.

de chez MTS en mode dynamique. Les duretés obtenues sont fortement dépendantes de la température de frittage qui détermine avec la pression appliquée la densité du matériau (Fig. 5). Comme l'ont montré Gross et al. [3] et Gao et al. [4] pour d'autres matériaux poreux, lorsque le matériau devient de plus en plus dense, la dureté du matériau augmente fortement. La dureté augmente de 12 à 29 GPa lorsque la densité relative passe de 77 % à 97 % respectivement. Comme établi précédemment, la nature cristallographique des phases en présence ne changeant pas en fonction des conditions d'élaboration, c'est la microstructure qui est responsable des variations de dureté et notamment la porosité.

Le module d'Young suit exactement la même tendance, il augmente quand la porosité dans le matériau diminue. Cela indique que la rigidité du matériau change avec le pourcentage de pores dans l'échantillon. Dans le cas du carbure de silicium, il augmente de 220 à 415 GPa.

Pour apprécier correctement le comportement mécanique des matériaux, il est possible de quantifier les énergies mises en jeu lors d'un essai d'indentation à partir des courbes chargement-déchargement (Fig. 6).

Pendant la phase de chargement, nous fournissons une certaine énergie au système (A + B). L'énergie emmagasinée par plastification, notamment par les pores, est représentée par l'aire A sur le diagramme. L'aire B correspond à l'énergie élastique restituée pendant la phase de déchargement.

Il est alors possible d'extraire respectivement la proportion d'énergie élastique restituée ou dissipée sur l'énergie totale fournie au système : $E_{\text{restituée}} = \frac{B}{A+B}$ et $E_{\text{dissipée}} = \frac{A}{A+B}$.

Pour le carbure de silicium, le pourcentage d'énergie restituée passe de 38 à 51 % pour une densité relative variant de 77 à 97 %. Donc, lorsque la densité du matériau augmente, le pourcentage de l'énergie restituée pendant la phase de déchargement augmente. La dissipation énergétique est donc liée à la présence des pores.

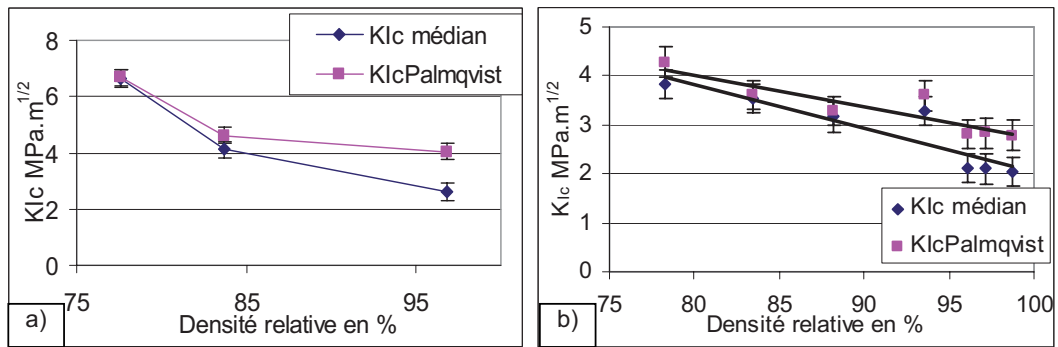


Fig. 7. Calcul du facteur d'intensité des contraintes en fonction de la densité relative des matériaux en considérant les deux modes de fissuration : a) SiC, b) AlN.

Fig. 7. Calculation of the stress intensity factor according to the relative density of the materials by considering the two methods of cracking: a) SiC, b) AlN.

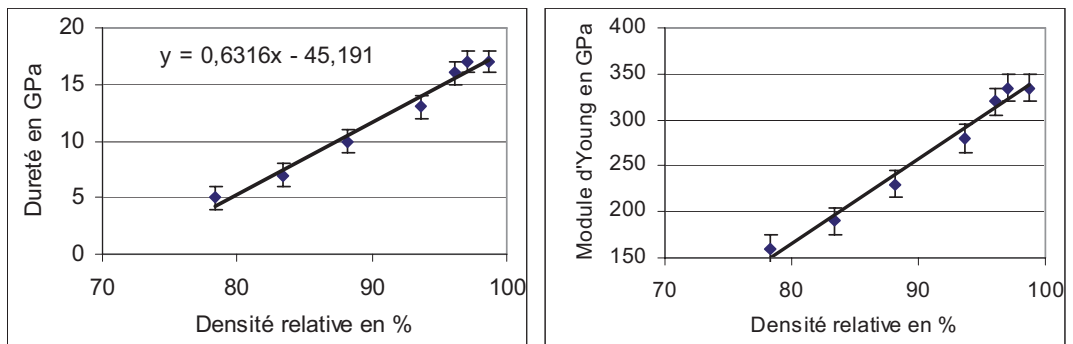


Fig. 8. Évolution de la dureté et du module d'Young des échantillons de nitrure d'aluminium en fonction de la densité relative.

Fig. 8. Hardness and Young's modulus evolution of aluminium nitride samples according to the relative density.

La ténacité des échantillons a été déterminée à partir de la mesure des fissures induites lors des essais de dureté Vickers. La figure 7 présente les résultats du calcul de la ténacité en fonction de la densité relative des matériaux en utilisant les équations généralistes des deux modes de fissuration (Palmqvist ou Half penny) données par Ponton et Rawlings [5].

Comme Gross et al. [3], nous observons tout d'abord que la ténacité diminue quand la densité du matériau augmente. Cela veut dire que pour une même charge appliquée sur l'indenteur, la fissure se propage plus facilement dans le matériau le plus dense que dans celui de plus forte porosité. Dans le cas de nos matériaux massiques et pour les charges appliquées, nous avons un mode de fissuration de type half-penny ou médian. Pour le carbure de silicium, la ténacité varie entre 6,5 et 2,7 MPa m^{1/2}. La ténacité peut donc être améliorée d'un facteur environ égal à 2,5 en augmentant la porosité.

Nitrure d'aluminium

Les variations des différentes propriétés mécaniques étudiées (dureté, rigidité, ténacité) en fonction de la densité sont identiques à celles constatées pour le carbure de silicium (Fig. 8). La dureté du nitrure d'aluminium qui est nettement moins dur que le carbure de silicium, évolue de 5 à 17 GPa sous l'effet d'une variation de densité relative de 78 % à 98 % respectivement. Nous remarquons un comportement quasiment linéaire pour des densités inférieures à 95 % (températures de frittage inférieures à 1600 °C). Pour des températures supérieures, le comportement asymptotique constaté pour la variation de densité est à nouveau observé ; nous tendons vers la valeur de 17 GPa qui est proche de la valeur de dureté de l'AlN fritté par HIP avec Y₂O₃ comme ajout de frittage.

Le module de Young augmente quant à lui de 160 à 335 GPa lorsque la densité augmente. Le pourcentage d'énergie restituée pendant la phase de déchargement varie de

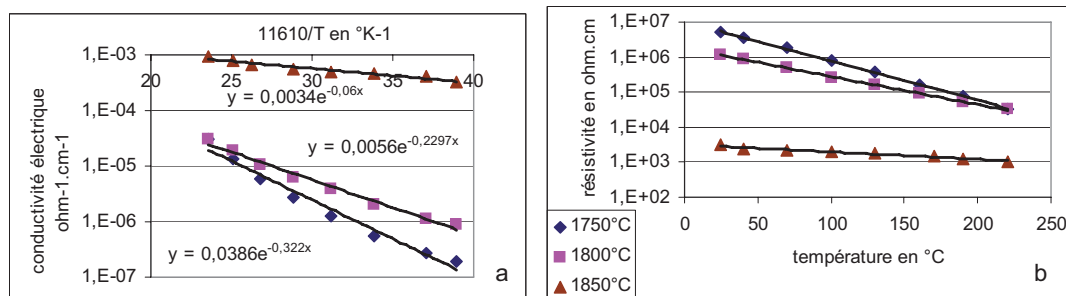


Fig. 9. (a) Résistivité en fonction de la température des échantillons de SiC SPS élaborés à 1750 °C, 1800 °C et 1850 °C ; (b) résistivité en fonction de la température des échantillons SiC SPS en utilisant le modèle d'Arrhenius.

Fig. 9. Resistivity according to the temperature of SPS SiC samples sintered at 1750 °C, 1800 °C and 1850 °C, (b) resistivity according to the temperature of SiC SPS samples using the Arrhenius model.

22 à 37 % lorsque la densité relative augmente de 78 à 98,7 % respectivement. Il semble donc que les valeurs d'énergie restituée soient plus grandes pour le carbure de silicium que pour le nitrure d'aluminium. Enfin, la ténacité du nitrure d'aluminium diminue de 4 à 2 MPa m^{1/2} lorsque la densité augmente.

Propriétés électriques

Carbure de silicium

La figure 9 présente la mesure de la résistivité réalisée en courant continu. Nous constatons dans un premier temps que la résistivité des échantillons à température ambiante diminue lorsque la densité augmente. De plus, en fonction de la température, le mode de conduction semble être différent puisque les droites ne sont pas parallèles. À noter que la résistivité du SiC SPS 1850 °C dont la densité relative est très proche de celle du SiC fritté naturellement est largement inférieure à celle de ce dernier. À température ambiante, la résistivité du SiC fritté naturellement est 1000 fois supérieure à celle du SiC SPS 1850 °C. À 225 °C, leur résistivité sont égales et avoisine la valeur de 10³ Ω cm.

Afin de comprendre l'origine de cette faible conductivité, il est nécessaire de tracer cette variation de résistivité avec la température en introduisant le modèle d'Arrhenius pour déterminer les énergies d'activation (Fig. 9b). Les énergies d'activation varient de 0,06 à 0,32 eV lorsque la densité relative diminue de 97 % à 77 %.

La réponse à un échelon de tension en fonction de la température montre que le carbure de silicium élaboré par SPS et le carbure de silicium fritté naturellement présentent des modes de conduction différents.

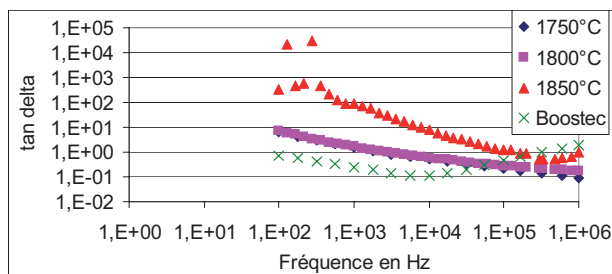


Fig. 10. Facteur de dissipation diélectrique des échantillons SiC SPS et du SiC Boostec.

Fig. 10. Dielectric dissipation factor of the SiC SPS and SiC Boostec samples.

La poudre utilisée étant la même, il se produit dans le matériau des transformations responsables de ces changements de propriétés électriques lorsque la densité du matériau augmente. Le processus de densification est certainement responsable de ces changements de propriétés électriques. Il est probable que les impuretés migrent aux joints de grain pour former des composés responsables de cette faible résistivité, notamment pour le matériau le plus dense.

La figures 10 et 11 présentent les résultats obtenus pour le calcul de la constante diélectrique et du facteur de dissipation diélectrique des échantillons de SiC élaborés par SPS. La constante diélectrique est élevée mais reste inférieure à celle du carbure de silicium fritté naturellement. Par contre, le facteur de dissipation diélectrique est plus grand que celui du SiC fritté naturellement jusqu'à 100 kHz. Le phénomène de relaxation mis en évidence pour les hautes fréquences dans notre gamme n'est pas présent pour les échantillons SPS. Seul le SiC SPS 1850 °C semble présenter un phénomène de relaxation situé vers les hautes fréquences dans notre gamme. Contrairement

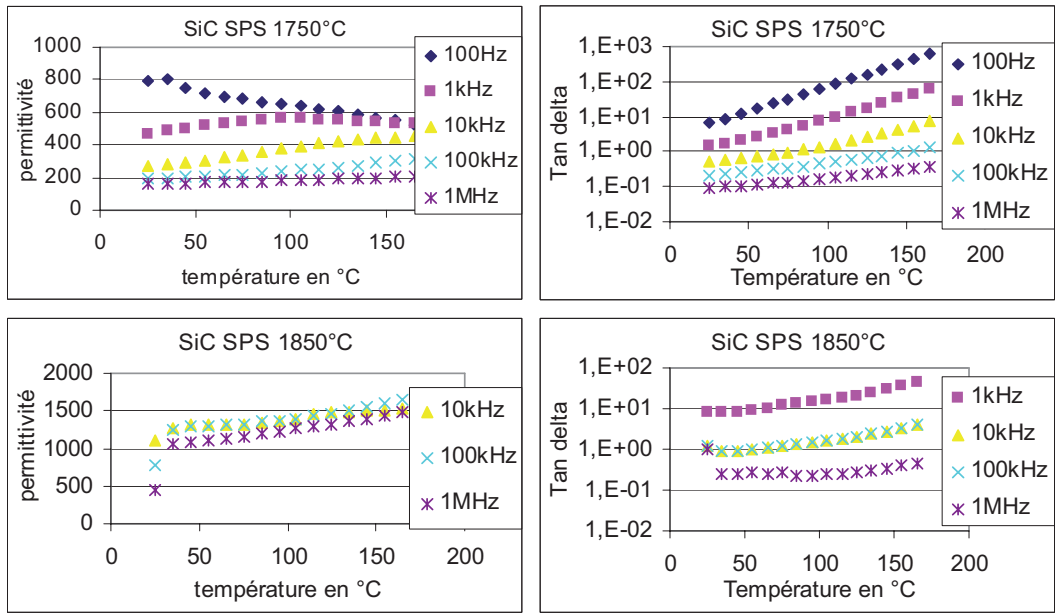


Fig. 11. Permittivité et $\tan \delta$ pour les échantillons de SiC élaborés à 1750 °C et 1850 °C.

Fig. 11. Permittivity and $\tan \delta$ for SiC samples sintered at 1750 °C and 1850 °C.

à ce qui a été envisagé précédemment, il serait possible que ce phénomène de relaxation ne soit pas lié au grain, mais plutôt à la polarisation interfaciale puisque le bore n'est pas présent dans les échantillons SPS. Les deux échantillons de SiC de faible densité présentent des courbes d'angle de pertes qui se superposent indiquant que le comportement électrique du matériau est identique. Par contre, pour le SiC SPS haute densité, le facteur de dissipation diélectrique est largement supérieur aux autres échantillons moins denses. Même si la constante diélectrique et $\tan \delta$ augmentent lorsque la température augmente, l'échantillon SPS haute densité présente un comportement électrique très différent des autres. L'augmentation de la température induit une augmentation des pertes diélectriques par conduction.

Même si certaines corrélations ont pu être établies entre le SiC SPS faible densité et le SiC fritté naturellement, à densité identique, le SiC fritté naturellement présente une résistivité largement supérieure à celle du SiC SPS haute densité. Le bore que nous avons désigné comme étant à l'origine des faibles propriétés diélectriques du SiC fritté naturellement s'avère en fait bénéfique par rapport au SiC SPS haute densité réalisé sans bore. Le caractère très conducteur du SiC SPS n'a pas trouvé d'explication. Cependant, nous pensons que des transformations au niveau des impuretés présentes

dans les matériaux sont à l'origine de ces faibles propriétés électriques. Ces impuretés pourraient se regrouper aux joints de grain et former un composé responsable du phénomène de polarisation à haute fréquence dans notre gamme, ce phénomène de polarisation n'étant présent que pour les échantillons de forte densité comme le SiC fritté naturellement ou l'échantillon SPS réalisé à 1850 °C.

Nitride d'aluminium

Les moyens mis en place pour la caractérisation du carbure de silicium ne sont pas assez sensibles pour caractériser le nitride d'aluminium qui est un matériau très résistif. Les mesures ont donc été réalisées à l'aide de l'électromètre KEITLEY 6517A sous une tension de 1000 V. Le calcul de résistivité s'effectue lorsque le régime de conduction pure est atteint (Fig. 12). Le champ appliqué est environ égal à 2,7 kV/cm. Ce champ correspond encore à un type de régime ohmique et non à un régime de conduction de type Pool-Frenkel qui intervient pour des champs plus importants. Avec ce champ appliqué sur la métallisation, la résistivité volumique calculée atteint la valeur de $10^{16} \Omega \text{ cm}$.

La figure 13 présente les résultats obtenus en courant alternatif pour les échantillons AlN élaborés à différentes températures sous une pression de 50 MPa. Comme pour le carbure de silicium, la

densité influence fortement les propriétés électriques.

L'augmentation de la densité conduit à une diminution de la valeur de la constante diélectrique aux basses fréquences qui atteint la valeur de 12 pour l'échantillon le plus dense. Pour les échantillons de faible densité qui ont un pourcentage important de porosité, la permittivité est très élevée mais diminue quand la fréquence augmente. Les matériaux de faible densité sont sensibles aux basses fréquences. Dans certains cas, la constante diélectrique présente un pic pour des températures avoisinant les 100 °C. Il est possible que ces échantillons contiennent de l'eau ayant été absorbée par la porosité dite « ouverte » malgré les précautions prises lors de l'étuvage. La permittivité de l'eau est en effet voisine de 80. La présence d'eau est particulièrement sensible à basse fréquence où différents phénomènes (phénomènes du type Maxwell-Wagner) peuvent prendre naissance.

Lorsque la densité du matériau augmente et devient proche de la densité théorique du nitrure d'aluminium, les propriétés électriques se stabilisent. La permittivité est affectée par la température mais pas par la fréquence. Il est très intéressant de noter que la constante diélectrique reste identique jusqu'à une température de 125 °C au-delà de laquelle celle-ci augmente sensiblement. Nous constatons que la permittivité diminue lorsque la densité du matériau augmente. En effet, elle passe respectivement de 15 à 12 lorsque la température de frittage passe de 1600 °C à 1700 °C. Cette différence peut trouver une explication dans la taille des grains. Par exemple, l'étude de l'influence de la taille de grain sur la permittivité relative de BaTiO₃ établit que la permittivité augmente fortement jusqu'à une taille de grain de 1 µm au-delà de laquelle elle diminue [6]. Khor et al. [7] montrent que pour des échantillons d'AlN SPS, la constante diélectrique est fortement dépendante de la densité du matériau, elle augmente lorsque la densité augmente. Elle avoisine la valeur de 8,5 qui est éloignée des valeurs que nous avons obtenues alors que le temps de palier est identique et que les températures sont du même ordre de grandeur.

Le facteur de dissipation, $\tan \delta$, est fortement affecté par la fréquence. Par contre, il varie faiblement avec la température. Un phénomène de relaxation semble apparaître vers 1 MHz. Cependant la chute de permittivité liée à ce phénomène de

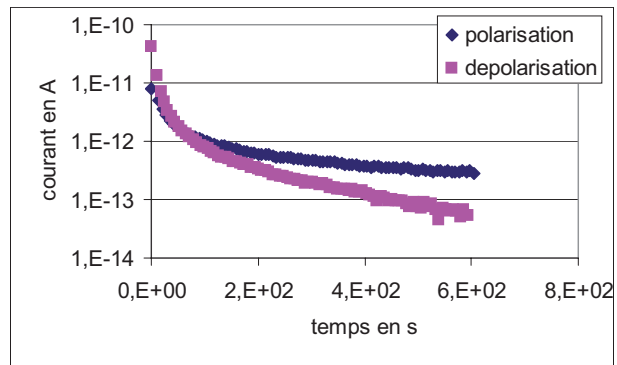


Fig. 12. Courbes de polarisation et de dépolarisation pour le nitrure d'aluminium élaboré par SPS en fonction du temps.

Fig. 12. Polarization and depolarization curves for the aluminium nitride developed by SPS according to time.

relaxation est très faible ; elle passe de 14,3 à 13,8. La valeur minimale du facteur de dissipation diélectrique que nous obtenons se situe à 20 kHz et vaut 0,002.

Conclusion

L'étude des propriétés mécaniques montre l'influence de la densité et le rôle des porosités sur la réponse du matériau à une sollicitation mécanique de type indentation. Le module d'Young et la dureté augmentent linéairement avec la densité relative du matériau. La ténacité quant à elle diminue quand la densité augmente. Les caractéristiques obtenues pour les matériaux proches de la densité théorique présentent des propriétés identiques à celles du carbure de silicium et du nitrure d'aluminium élaborés par des procédés plus conventionnels à l'aide d'ajouts de frittage. Le comportement mécanique global des céramiques est fortement affecté par la porosité ou particule molle dans la matrice. Ces dernières sont responsables de la grande quantité d'énergie emmagasinée lors de l'essai d'indentation dont l'énergie est dissipée sous forme de déformation. Par contre pour des matériaux denses, la fissuration est le moyen préférentiel de dissipation d'énergie. L'énergie restituée est constante quelle que soit la densité du matériau pour une charge donnée, c'est la quantité d'énergie emmagasinée et donc dissipée qui diminue lorsque la densité augmente.

L'étude des propriétés électriques des échantillons de SiC SPS laisse apparaître que la densité finale du matériau influence les propriétés électriques du matériau. La permittivité, le facteur de dissipation

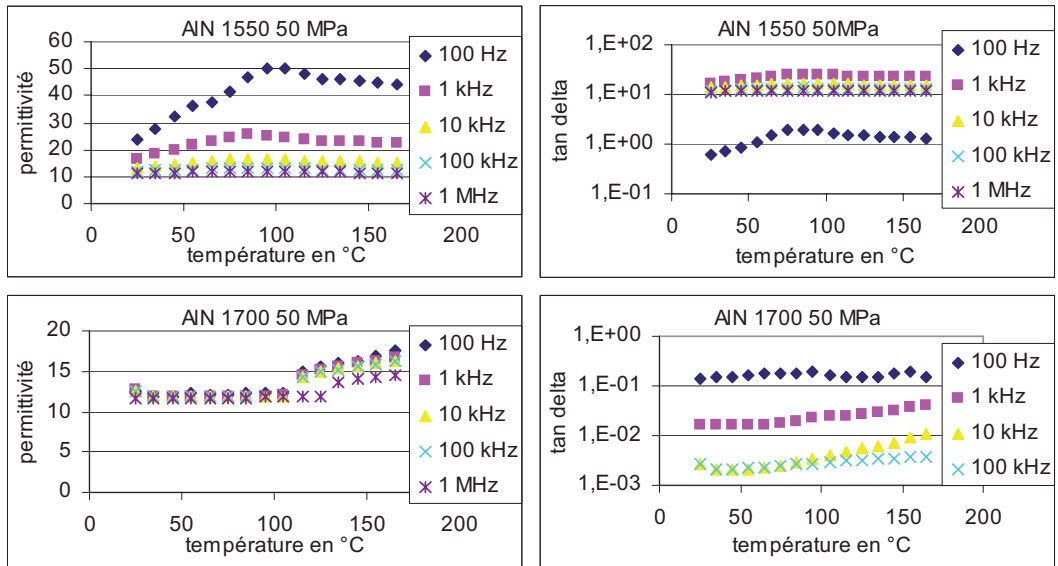


Fig. 13. Permittivité et facteur de dissipation diélectrique pour les échantillons d'AlN de densité croissante élaborés à 1550 °C et 1700 °C sous une pression de 50 MPa.

Fig. 13. Permittivity and dielectric dissipation factor for the AlN samples of increasing density sintered at 1550 °C and 1700 °C under a 50 MPa pressure.

diélectrique et la résistivité augmentent lorsque la densité du matériau diminue. L'augmentation de la température abaisse les propriétés d'isolation électrique des matériaux. La permittivité et $\tan \delta$ augmentent quand la température augmente. Ceci montre que lorsque la température augmente, les propriétés diélectriques sont affaiblies traduisant le caractère majoritairement conducteur des matériaux.

Contrairement au carbure de silicium élaboré par SPS dont les propriétés diélectriques sont très faibles, celles du nitrure d'aluminium SPS sont très élevées. Ce peut être un avantage important par rapport à l'AlN massif élaboré par frittage classique à l'aide d'ajouts de frittage, si elles ne diminuent pas fortement quand la température augmente. De plus, les résultats obtenus pour l'AlN SPS indiquent que le procédé d'élaboration SPS ne peut pas être tenu pour responsable des faibles

propriétés diélectriques du SiC SPS fortement dense.

Références

- [1] R.W. Francis, W.L. Worrell, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 430-433
- [2] J.S. Park, *Handbook of high-temperature materials: materials index* by Peter T.B. Shaffer, Plenum Press, New York, OCLC Number: 7374346, 1964
- [3] K.A. Gross, L.M. Rodriguez-Lorenzo, *Biomaterials* **25** (2004) 1385-1394
- [4] L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre, *J. Eur. Ceram. Soc.* **20** (2000) 2149-2152
- [5] C.B. Ponton, E.D. Rawlings, *Mater. Sci. Technol.* **5** (1989) 865-872
- [6] P. Boch, *Propriétés et applications des céramiques, MIM*, Hermès Science Publications, ISBN 2-7462-0192-5, 2001
- [7] K.A. Khor, K.H. Cheng, L.G. Yu, F. Boey, *Mater. Sci. Eng. A* **347** (2003) 300-305