



**HAL**  
open science

## Caractérisation de céramiques massives et de couches épaisses préparées à partir des nanopoudres de BaTiO<sub>3</sub>.

Dinh Quang Nguyen, Thierry Lebey, Vincent Bley, Madona Boulos, Sophie Guillemet-Fritsch, Céline Combettes

### ► To cite this version:

Dinh Quang Nguyen, Thierry Lebey, Vincent Bley, Madona Boulos, Sophie Guillemet-Fritsch, et al.. Caractérisation de céramiques massives et de couches épaisses préparées à partir des nanopoudres de BaTiO<sub>3</sub>. European Journal of Electrical Engineering, 2006, 9 (4 - 5), pp.433-448. 10.3166/rige.9.433-448 . hal-03481662

**HAL Id: hal-03481662**

**<https://hal.science/hal-03481662v1>**

Submitted on 15 Dec 2021

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

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



## 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 : 2904

**To link to this article :**

URL : <http://dx.doi.org/10.3166/rige.9.433-448>

**To cite this version :** Nguyen, Dinh Quang and Lebey, Thierry and Bley, Vincent and Boulos, Madona and Guillemet-Fritsch, Sophie and Combettes, Céline ( 2006) [\*Caractérisation de céramiques massives et de couches épaisses préparées à partir des nanopoudres de BaTiO<sub>3</sub>\*](#). European Journal of Electrical Engineering, vol. 9 (n° 4 - 5). pp. 433-448. ISSN 1295-490X

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

---

# Caractérisation de céramiques massives et de couches épaisses préparées à partir des nanopoudres de BaTiO<sub>3</sub>

**Dinh Quang Nguyen\*** — **Thierry Lebey\*** — **Vincent Bley\***  
**Madona Boulos\*\*** — **Sophie Guillemet-Fritsch\*\***  
**Céline Combettes\*\***

*\* Laboratoire de génie électrique de Toulouse (LGET)*

*Bât. 3R3, Université Paul Sabatier*

*118, route de Narbonne*

*F-31062 Toulouse cedex 04*

*lebey@lget.ups-tlse.fr*

*\*\* Centre interuniversitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT)*

*Bât. 2R1, Université Paul Sabatier*

*118, route de Narbonne*

*F-31062 Toulouse cedex 04*

*guillem@chimie.ups-tlse.fr*

*RÉSUMÉ. Des poudres fines de BaTiO<sub>3</sub> (BT) sont synthétisées par la méthode hydrothermale à 250 °C pendant 7 heures. Deux mélanges précurseurs différents sont utilisés : TiCl<sub>3</sub> + BaCl<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub>. La taille des cristallites résultante est voisine de 20 nm indépendamment du mélange initial. Ces poudres sont alors employées pour préparer des céramiques massives (pastilles) et des couches épaisses déposées sur substrat plan. L'influence des précurseurs et du type de mise en œuvre est mise en évidence en étudiant la permittivité tant dans le domaine des températures que des fréquences.*

*ABSTRACT. BaTiO<sub>3</sub> fine powders were synthesized by hydrothermal method at 250°C for 7 hours. Two different starting mixtures were used TiCl<sub>3</sub> + BaCl<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> + BaCl<sub>2</sub>. The size of the resulting crystallites was close to 20 nm irrespective of the starting mixture. These powders are then used to prepare massive ceramics (pellets) and thick layers deposited on the flat substrate. The influence of precursors and of the material type on its properties in the field of the temperatures and the frequencies was studied.*

*MOTS-CLÉS : titanate de baryum, synthèse hydrothermale, céramique, couche épaisse, propriétés diélectriques.*

*KEYWORDS: barium titanate; hydrothermal synthesis, ceramic, thick layer, dielectric properties.*

## I. Introduction

L'intégration en électronique de puissance conduit au développement de nouveaux paradigmes mettant matériaux et interfaces dans une position centrale. L'intégration des composants passifs est l'un des principaux problèmes dans lequel un matériau doit exécuter plus d'une fonction. Dans ce domaine, les matériaux de permittivités élevées vont jouer un rôle primordial. Parmi ces matériaux, le titanate de baryum est considéré comme le candidat le plus sérieux. Il est utilisé depuis longtemps dans le domaine du génie électrique, les équipements électroniques (Wolmarans *et al.*, 2002) et d'autres applications dans lesquelles il est soumis à des variations importantes de température, de fréquence et de tension. Ceci est principalement dû à sa valeur de permittivité exceptionnelle et à son faible facteur de perte. Le titanate de baryum est essentiellement utilisé pour fabriquer des condensateurs multicouches (MLC) dans lesquels des couches épaisses de titanate de baryum sont placées en alternance avec des électrodes interdigitées. Le but recherché est d'obtenir une grande capacité grâce à l'utilisation d'une part, d'un matériau à permittivité élevée et d'autre part, d'une grande surface d'électrodes. Le tableau 1 résume les principales caractéristiques des matériaux utilisés jusqu'ici pour l'intégration de condensateurs.

Matériau	Permittivité ( $\epsilon'$ )	Capacité spécifique (nF/Cm <sup>2</sup> )
BCB	2.7	1.2
Poudre ferroélectrique dans une matrice époxy	50	1.8
SiO <sub>2</sub>	3.7	16
SiO	6	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	40
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24	110
TiO <sub>2</sub>	40	180
BaTiO <sub>3</sub>	2000	1800

**Tableau 1.** Principaux matériaux diélectriques candidats pour l'intégration des condensateurs

Dans le cadre de notre application, deux formes de titanate de baryum peuvent être mises en œuvre : les céramiques massives (épaisseur > 1 mm) ou les céramiques déposées en couches épaisses de 10  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ . Les céramiques massives sont

(Boulos *et al.*, 2005). Les couches (de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) peuvent être déposées sur des substrats à l'aide de différentes techniques. Les méthodes de dépôt au couteau (*doctor blade*), de coulage en bande (*tape casting*) ou de sérigraphie (*screen printing*) sont relativement simples et permettent de produire des couches épaisses jusqu'à quelques centaines de micromètre (Stojanovic *et al.*, 2004). Le tableau 2 présente ces différentes techniques pour différents matériaux.

	Projection aérosol	Dépôt électrophorétique	Micro stéréolithographique	Coulage en bande	sérigraphie
matériau	PZT, NiZn, TiO <sub>2</sub>	BaTiO <sub>3</sub> , PZT	PZT, alumine	BaTiO <sub>3</sub> , PZT	PZT, métaux
substrat	silicium, acier inox	alumine	silicium		alumine, silicium
épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	5-100	1-10	80-130 5-10	100-300	10-150
traitement thermique (tt)	600-800°C	900°C	700-800°C	900-1100°C	800-1000°C
inconvénients	appareillage complexe	vitesse dépôt lente faible ép	épaisseur	grande ép. collage tt à haute température	tt à haute température porosité
avantages	bonne densité	bonnes propriétés	d <sub>33</sub> qui peut atteindre 100 pC/N	propriétés sans substrat proches de celles des massifs	facilité, faible coût, propriétés correctes

**Tableau 2.** Comparaison des procédés d'élaboration des couches épaisses

Celles-ci sont ensuite frittées entre 850 °C et 1 200 °C. La température de frittage dépend de la barbotine et de la nature des matériaux d'électrodes utilisés. Le challenge concerne l'optimisation des propriétés de la poudre de titanate de baryum et des procédés de mise en œuvre de la céramique.

Quelles que soient les applications (céramique massive ou couche épaisse), le point de départ est toujours la synthèse de la poudre. Dans un travail précédent (Guillemet *et al.*, 2001), deux voies différentes de fabrication de la poudre ont été utilisées : la voie classique solide/solide et la méthode de la chimie douce (co-précipitation). Il a été montré que pour la céramique massive, l'utilisation de la chimie douce conduisait à des valeurs de permittivités plus importantes. Ce résultat a été attribué à un meilleur contrôle de la qualité des constituants de la poudre et de leur taille.

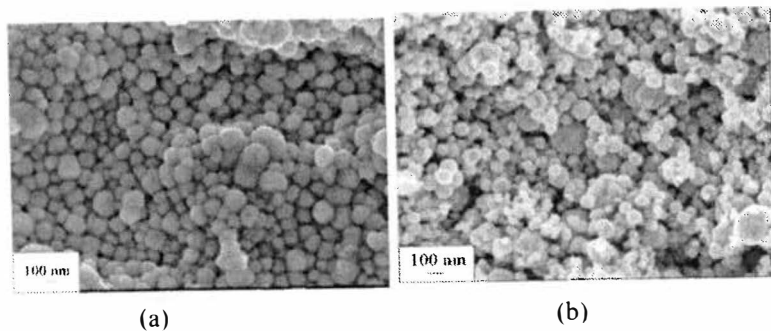
Dans ce travail, une autre méthode de chimie douce, permettant un meilleur contrôle de la qualité de la poudre, est utilisée. Deux sources de titane sont utilisées et l'influence de la source de titane et son impact sur les propriétés électriques finales des céramiques massives et couches épaisses sont présentés et discutés.

## 2. Expérimentations

### 2.1. Préparation des poudres BaTiO<sub>3</sub>

Les matières premières sont le chlorure de baryum (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Prolabo 99 %), TiCl<sub>3</sub> (Prolabo d = 1,20 % min = 15 %) et TiO<sub>2</sub> (anatase, Rhodia). Une solution aqueuse de baryum et de titane est obtenue en mélangeant 0,015 mole de TiCl<sub>3</sub> ou de TiO<sub>2</sub> et 0,024 mole de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O dans de l'eau dé-ionisée. Nos expériences ont montré que la formation de BaTiO<sub>3</sub> a été favorisée par un rapport molaire initial précurseur Ba/Ti = 1.6. Le pH de la solution est augmenté jusqu'à 13,5 par addition d'une solution de KOH sous agitation. La suspension obtenue est versée dans un autoclave cylindrique (Paar, en acier recouvert de Téflon de 600 ml, rempli à 2/3 du volume). L'autoclave est mis à l'intérieur d'une étuve dont la température est réglée. La réaction s'opère pendant 7 heures à 250 °C sous une pression autogène de 5 à 39 bars. Après la synthèse, la structure des poudres a été identifiée en utilisant un diffractomètre à rayon X (Siemens D 501 équipé d'un détecteur SiLi,  $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Les études microstructurales sont réalisées en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB (Jeol JSM 6700F SEM-FEG).

La surface spécifique des poudres est mesurée par la méthode de désorption d'azote suivant la méthode BET (Micrometric Desorb 2300A/Flow sorb II 2300). Les études du spectre de Raman sont réalisées à l'aide du spectrophotomètre Raman Dilor XY Micro avec un détecteur Princeton Instrument LD/CCD. La résonance paramagnétique électronique (RPE) est utilisée pour détecter la présence des ions Ti<sup>3+</sup> dans les échantillons en utilisant le spectromètre Bruker ESP 300 travaillant dans la bande X et à 100 kHz de modulation. Les paramètres les plus importants sont reportés dans le tableau 3.



### 2.2. Préparation de la céramique BaTiO<sub>3</sub>

La poudre est pressée dans une matrice métallique sous une pression de 250 MPa. L'épaisseur des pastilles cylindriques obtenues est de 1,5 à 2 mm et leur surface de 20 mm<sup>2</sup>. Les pastilles pressées sont frittées dans l'air à 1 250 °C avec une durée de pallier de 10 h. La vitesse de montée et de descente est de 80 °C/. Ils sont alors métallisés à l'argent sur leurs deux surfaces.

Précurseur	Température de synthèse (°C)	S <sub>w</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>r</sub> (nm)	d <sub>BET</sub> (nm)
TiCl <sub>3</sub>	250	13.5	21	74
TiO <sub>2</sub>	250	13.0	21	74

Tableau 3. Surface spécifique et taille de cristal des poudres BaTiO<sub>3</sub> synthétisées par la méthode hydrothermale

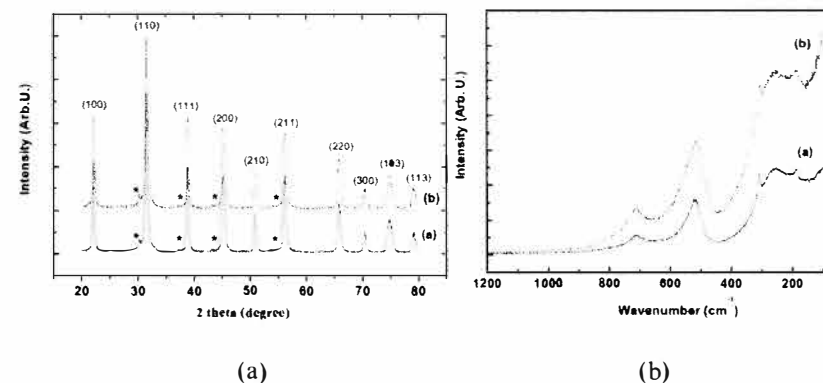


Figure 2. Résultat de diffraction - X (a) et Spectre Raman (b) des poudres de BaTiO<sub>3</sub> préparées à partir de TiCl<sub>3</sub> (a) et de TiO<sub>2</sub> (b) à 250 °C

### 2.3. Préparation des couches épaisses

Pour la réalisation des couches épaisses, la barbotine de BaTiO<sub>3</sub> doit être préparée soigneusement car son impact sur la qualité du produit final est très important. Pour les deux sources de titane, la poudre est frittée à la température de 800° C pour évacuer l'eau et pour réduire la surface spécifique jusqu'à 7 m<sup>2</sup>/g. La poudre de BaTiO<sub>3</sub> est broyée durant 48 heures dans un broyeur à billes contenant des additifs organiques constitués de produits adhésifs, de solvant et de dispersant. La viscosité dynamique de la barbotine est ajustée et considérée comme optimale à

Les couches sont alors déposées sur un substrat d'alumine. L'électrode inférieure est réalisée en platine (Pt) tandis que l'argent est utilisé pour l'électrode supérieure. La couche de Pt est frittée à la température de 850 °C. Le platine est choisi parce qu'il peut supporter les températures élevées rencontrés durant l'opération de frittage. Après le dépôt et avant le frittage, le titanate de baryum est traité thermiquement à 450 °C pour éliminer la matière organique et évaporer le solvant. L'échantillon est ensuite fritté à 1 200 °C dans l'air pendant 10 heures. Ensuite l'électrode en argent est déposée et frittée à 750 °C. Une micrographie en coupe de l'échantillon est donnée sur la figure 4c.

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1. Caractérisation des poudres

Pour les deux sources de titanes ( $\text{TiCl}_3$  ou  $\text{TiO}_2$ ), et pour une température de réaction de 250 °C, les résultats de l'analyse chimique montrent que le rapport molaire Ba/Ti est très proche de 1. La morphologie et la dimension des particules des poudres obtenues à partir de  $\text{TiCl}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  à 250 °C sont montrées dans la figure 1a, 1b. A ce stade, leur morphologie n'est pas très différente. La taille moyenne des cristallites, déterminée à partir des données de diffraction-X (figure 2a), est d'environ 20 nm pour les deux précurseurs (tableau 2). D'après l'analyse de diffraction X, la structure des deux poudres est de type pérovskite et ne contient pas d'impuretés. Les spectres Raman montrent la coexistence, à la température ambiante, de deux phases différentes: tétragonale et cubique (figure 2b). Deux grandes bandes sont visibles à 520 et 716  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la phase tétragonale avec quasiment les mêmes intensités et une plus grande bande différente à 707  $\text{cm}^{-1}$  typique de la phase cubique. On n'observe aucun signal de RPE pour les échantillons synthétisés à partir de  $\text{TiO}_2$ . Le spectre de RPE d'un échantillon préparé avec le précurseur  $\text{TiCl}_3$  montre que la faible quantité de  $\text{Ti}^{3+}$  détectée dans les poudres préparées à partir de  $\text{TiCl}_3$  résulte d'une oxydation non complète de  $\text{Ti}^{3+}$  à  $\text{Ti}^{4+}$  pendant la synthèse (Boulos et al. 2005). C'est l'une des différences entre les poudres préparées à partir de deux précurseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiCl}_3$ .

#### 3.2. Propriétés des céramiques massives et des couches épaisses

Dans le cas des céramiques massives, seule la phase tétragonale du  $\text{BaTiO}_3$  est observée (Park et al., 2003). La microstructure de la céramique  $\text{BaTiO}_3$  massive frittée à 1 250 °C pendant 10 h est donnée dans la figure 3a, et 3b respectivement pour les précurseurs  $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . La microstructure de ces céramiques est bimodale, constituée des gros grains angulaires (jusqu'à 60  $\mu\text{m}$ ) croissant dans une matrice de grains fins (1  $\mu\text{m}$ ). Une croissance anormale des grains est notée pour l'échantillon préparé à partir de  $\text{TiO}_2$ . La densité des échantillons frittés pendant

frittage de 20 h à 1 250 °C (Boulos et al., 2005). Dans ce dernier cas cependant, il modifie également la taille du grain et sa distribution, particulièrement pour des poudres préparées à partir de  $\text{TiCl}_3$ . Les échantillons de poudres préparées par  $\text{TiO}_2$  montrent moins de gros grains dans la matrice de petits grains. La différence de microstructures des céramiques préparées à partir des poudres synthétisées en utilisant  $\text{TiCl}_3$  ou  $\text{TiO}_2$  peut être expliquée par la présence de  $\text{Ti}^{3+}$  dans la poudre initiale. Il est connu que la présence de  $\text{Ti}^{3+}$  dans la poudre initiale est à l'origine de la croissance des grains de la céramique (Sharma et al., 1981). Cette croissance s'explique en termes de dissolution-précipitation, analogue au « mûrissement d'Ostwald ». Ceci peut être la raison pour laquelle nous observons plus de nombreux gros grains dans la céramique préparée par  $\text{TiCl}_3$ . Les couches épaisses frittées à 1 200 °C sont homogènes en épaisseur, comme le montre la micrographie de la figure 4c. Les épaisseurs des différentes couches sont de l'ordre de 7  $\mu\text{m}$  pour l'électrode supérieure en argent, de 40  $\mu\text{m}$  pour la couche de  $\text{BaTiO}_3$ , de 10  $\mu\text{m}$  pour l'électrode platine et de 500  $\mu\text{m}$  pour le substrat  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La distribution des grains est homogène avec une taille de grains entre 0.2 et 0.5  $\mu\text{m}$  (pour le précurseur  $\text{TiCl}_3$ ) (figure 4a) et 0.5 et 1  $\mu\text{m}$  (pour le précurseur  $\text{TiO}_2$ ) (figure 4b). Dans les deux cas, la taille des grains de la couche  $\text{BaTiO}_3$  est inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Aucune croissance anormale de grains n'a été notée dans ce cas. Pour des couches  $\text{BaTiO}_3$  épaisses la croissance des grains a été attribuée dans la littérature à la présence de certaines impuretés telles que le Si, l'Al ou le Na (20-100 ppm), présentes dans les poudres de  $\text{BaTiO}_3$  commerciales non dopées (Yoon et al., 2004). Dans notre cas, le traitement de frittage des couches épaisses est réalisé à une température plus basse (1 200 °C) que celle choisie pour la céramique (1 250 °C). Il va de soi qu'une certaine porosité demeure comme le montre sur les images MEB de la surface et de la coupe des échantillons (figures 4a, 4b et 4c). On doit toutefois noter qu'aucune fritte de verre n'a été ajoutée à la poudre de  $\text{BaTiO}_3$ . Dans l'avenir, on pourra augmenter la densité en utilisant des fondants minéraux ou d'autres conditions de frittage. Il est aussi important de noter qu'on n'observe aucune fissure ni défaut. Ceci indique une relativement bonne compatibilité entre les différentes couches. Globalement, la qualité de la couche est acceptable. Un même résultat a été obtenu par Yoon et Lee (Yoon et al., 2004) qui ont examiné l'influence de charges différentes. Ils ont constaté que les paramètres tels que la densité et la constante diélectrique dépendent de manière significative du type des poudres et des conditions de frittage, plutôt que du type de charges.

La caractérisation électrique est réalisée dans la gamme de fréquence de 20 Hz à 10 MHz pour les différents types d'échantillons. Les variations de la partie réelle et imaginaire de la permittivité complexe [ $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$ , où  $\omega = 2\pi f$ ] sont mesurées en fonction de la fréquence à l'aide de deux appareils : un pont LCR HP 4284A et un Analyseur de Gain-et de Phase HP 4194 de Hewlett Packard. Les échantillons sont placés dans une étuve (HERAEUS HT7010) dont la température varie de -70 °C à 200 °C. Dans cet article, les mesures sont effectuées entre la température ambiante et 150 °C.

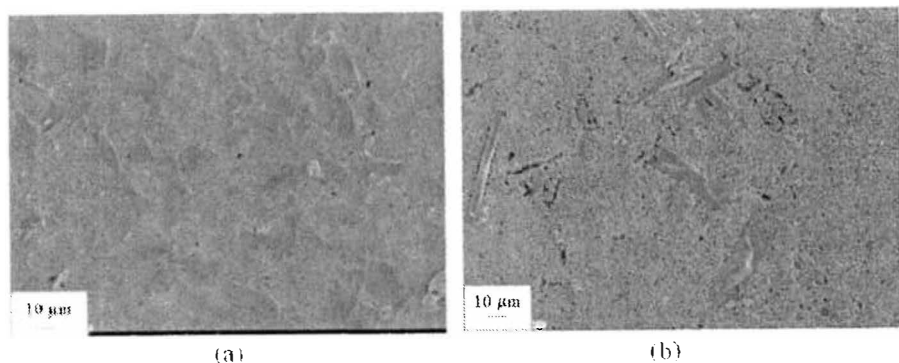


Figure 3. Images MEB des céramiques de  $BaTiO_3$  préparées à partir de  $TiCl_3$  (a) et  $TiO_2$  (b), frittées à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h

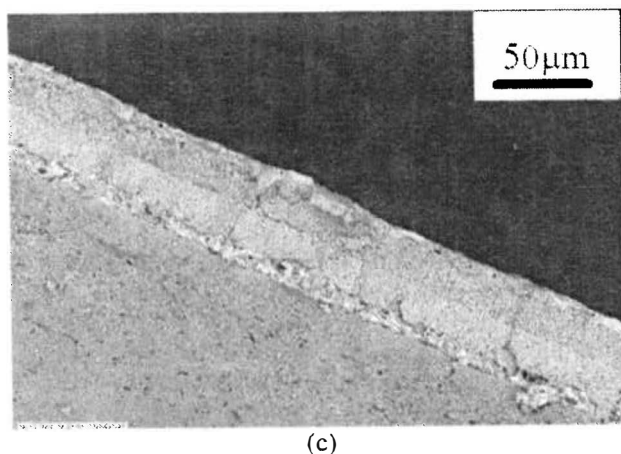
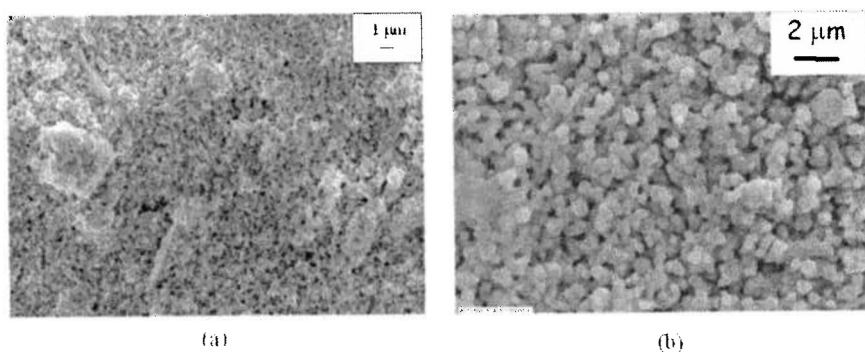


Figure 4. Images MEB des couches épaisses de  $BaTiO_3$  préparés à partir de  $TiCl_3$

Les figures 5a et 5b présentent les variations des valeurs de permittivité à différentes fréquences avec la température pour les deux types de céramiques préparées dans les mêmes conditions, et pour les différents des poudres initiales.

Les principales propriétés électriques sont les suivantes (tableau 4)

- la température de Curie ( $T_c$ ) dépend de la nature de la poudre initiale. Dans le cas de céramique massive,  $T_c$  est de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , et de  $125\text{ }^\circ\text{C}$  pour les poudres obtenues à partir de  $TiCl_3$  et de  $TiO_2$  respectivement. Pour les échantillons de couches épaisses,  $T_c$  est la même pour les poudres à base de  $TiO_2$  ( $125\text{ }^\circ\text{C}$ ). Aucune transition n'est observée pour l'échantillon en couche épaisse à base de  $TiCl_3$ . On observe une légère diminution de la permittivité pour des températures supérieures à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  (tableau 2),

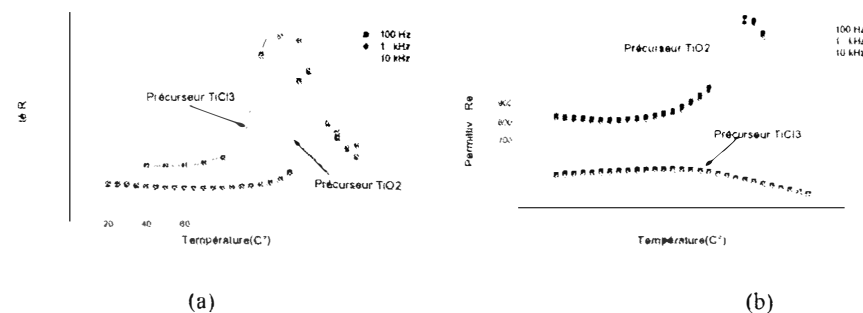


Figure 5. Variation de la permittivité en fonction de la température des deux types de matériaux de  $BaTiO_3$  préparés à partir des deux sources de titane, (a) céramique, (b) couche épaisse

- la valeur de la permittivité dépend de la nature de l'échantillon. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour les céramiques massives. On observe cette différence pour tous les types des matériaux et dans toute la gamme de température étudiée. Pour les couches épaisses (obtenues à partir de  $TiO_2$ ) par exemple, la permittivité à température ambiante est de 800 et atteint 1 360 à  $T_c$ . Cette valeur est un peu plus grande que les 1 100 rapportés par Stojanovic (Stojanovic *et al.*, 2004) pour deux couches d'épaisseur  $50\text{ }\mu\text{m}$ ,

- la valeur maximale de la permittivité à la température ambiante est obtenue pour la céramique à base de  $TiCl_3$  et une valeur supérieure à 11 000 est obtenue à la température de Curie pour les deux céramiques,

- pour les couches épaisses de titanate de baryum obtenues à partir des poudres initiales  $TiCl_3$ , la valeur obtenue est quasi constante ( $\sim 500$ ).

Enfin, la figure 6 montre les différents comportements entre les pastilles et les couches épaisses en fonction de la fréquence à température ambiante. La permittivité

changement dans la gamme de fréquences étudiées contrairement aux échantillons de couches épaisses dont la permittivité semble diminuer à des fréquences proches de la centaine de kHz.

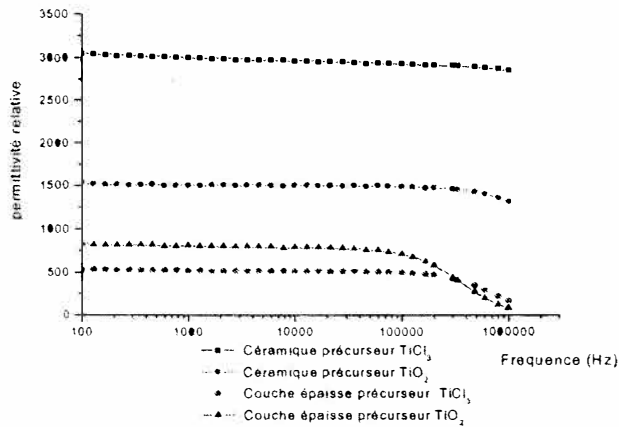


Figure 6. Variation de la permittivité en fonction de la fréquence des deux types de matériaux de BaTiO<sub>3</sub> préparés à partir de deux sources de titane

Type d'échantillon / Précurseur	$\epsilon'$ (40 °C)	$\epsilon''$ (Tc)	tg $\delta$ (40 °C)	tg $\delta$ (Tc)	Tc (°C)
Céramique massive/TiCl <sub>3</sub>	3007	11432	0.00984	0.00238	110
Céramique massive/TiO <sub>2</sub>	1520	11200	0.00434	0.00526	125
Couche épaisse /TiCl <sub>3</sub>	537	553	0.01545	0.0184	90
Couche épaisse /TiO <sub>2</sub>	820	1360	0.01601	0.0093	125

Tableau 4. Propriétés électriques des céramiques massives et des couches épaisses de BaTiO<sub>3</sub> à partir de poudres synthétisées par la méthode hydrothermale (1 kHz)

Afin de comprendre ces différences, les données peuvent être tracées dans un diagramme de type Argand qui résulte du modèle de Cole-Cole (Coelho *et al.*, 1993). D'après ce modèle la permittivité complexe peut être écrite :

$$\epsilon^* = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_m)^\gamma} ; 0 < \gamma = 1 - \frac{2\theta}{\pi} \leq 1 \quad [1]$$

où  $\epsilon'(\omega)$  est la partie réelle de la permittivité, et  $\epsilon''(\omega)$  est la partie imaginaire,  $\epsilon_\infty$  : la permittivité à la fréquence  $f$  la plus élevée (quand  $f$  tend  $\infty$ ),  $\omega = 2\pi f$ ,  $\epsilon(0)$  : la permittivité pour une fréquence  $f$  proche de 0,  $\gamma$  : un exposant,  $\theta$  : l'angle de décentrage de demi-cercle [rad] et  $\tau_m$  : le temps moyen de relaxation [s] (figure 7a).

La méthode des moindres carrés et les données expérimentales (Bertrandias *et al.*, 1990 ; Vera, 1967) sont utilisées pour tracer un demi-cercle et pour déterminer l'angle  $\theta$ . C'est une méthode simple et rapide pour obtenir des paramètres inconnus et pour estimer les paramètres d'incertitude. L'angle est lié à la distribution des temps de relaxation, il est maximum quand  $\theta = \pi/2$  et minimum quand  $\theta = 0$  (cas du modèle de Debye). Les distributions logarithmiques des temps de relaxation ( $f(s)$ ) (figure 7b) des matériaux céramiques et des couches épaisses sont calculées par les équations suivantes (Vera, 1967 ; Macdonald, 1987) :

$$f(s) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(1-\gamma)\pi}{\cosh(\gamma s) - \cos(1-\gamma)\pi} = g_{\theta, \tau_m}(\tau) \quad [2]$$

$$\text{où } s = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_m}\right) \text{ et } \int_{\tau=0}^{+\infty} f(s) d \ln \tau = 1 \quad [3]$$

Ensuite, le temps moyen de relaxation  $\tau_m$  est calculé de la manière suivante :

$$\tau_m = \left[ \prod_{k=1}^n \tau_{mk} \right]^{\frac{1}{n}} = \left\{ \prod_{k=1}^n \frac{1}{\omega_k} \left[ \frac{u_k}{v_k} \right]^{-\frac{1}{\gamma}} \right\}^{\frac{1}{n}} \quad [4]$$

où  $u_k = \sqrt{(\epsilon_k' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon_k''^2}$  et  $v_k = \sqrt{(\epsilon(0) - \epsilon_k')^2 + \epsilon_k''^2}$ ,  $n$  est le nombre de points de mesure sur le diagramme d'Argand de l'arc.  $\epsilon_k'$  et  $\epsilon_k''$  : la partie réelle et imaginaire de la permittivité mesurées au point  $k$  correspondant à la fréquence  $f_k$ .

Les figures 8a, 8b et 8c représentent les arcs respectivement pour les échantillons céramiques (8a et 8b) et les échantillons des couches épaisses (8c) préparés à partir des précurseurs TiO<sub>2</sub> et TiCl<sub>3</sub>. Pour les échantillons céramiques, les demi-cercles ont leur centre sous l'axe des abscisses. Les angles calculés à partir de l'équation [1] sont de 1.0761 rad et de 1.1387 rad respectivement pour les échantillons céramiques



échantillons de couches épaisses (0.04 pour  $\text{TiO}_2$  et 0.02 pour  $\text{TiCl}_3$ ). Ces résultats confirment que la microstructure des échantillons en céramique est moins homogène que celle de la couche épaisse (Laffargue *et al.*, 1994 ; Hensch *et al.*, 1990). Ceci est renforcé en traçant la distribution des temps de relaxation (figure 9). Cette distribution pour les échantillons massifs est plus large (figure 9a) que celle obtenue pour les échantillons de couches épaisses (figure 9b). Cela signifie une distribution des temps de relaxation associée au type et à la taille des espèces relaxantes (Hensch *et al.*, 1990). Les valeurs moyennes du  $\tau_m$  sont  $2.2438 \cdot 10^{-7}$  s et  $5.2545 \cdot 10^{-7}$  s pour les échantillons de couches épaisses correspondant aux poudres préparées à partir de  $\text{TiCl}_3$  et  $\text{TiO}_2$  respectivement. Pour les échantillons massifs, ces valeurs sont de  $8.5731 \cdot 10^{-9}$  s et  $3.7699 \cdot 10^{-10}$  s. Ces valeurs expliquent les résultats observés sur la figure 6 concernant les variations de permittivité des couches épaisses quand la fréquence augmente jusqu'à 1 MHz.

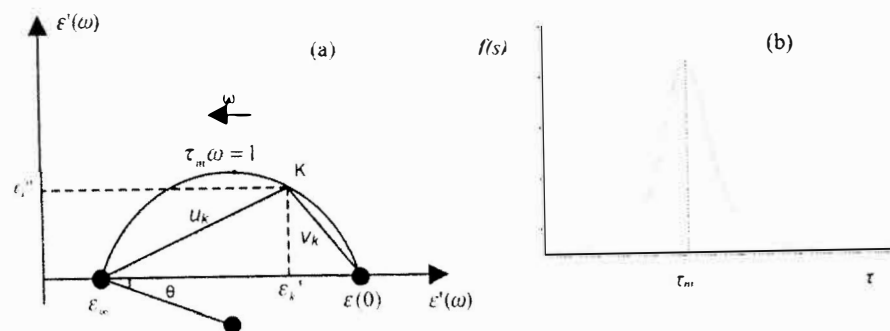


Figure 7. Définition des paramètres dans un digramme de Cole-Cole

Le temps moyen de relaxation des couches épaisses diélectriques est relativement grand. Il signifie que l'inertie des dipôles dans des couches épaisses est plus grande que dans les échantillons céramiques. Ainsi la durée de la polarisation sera plus longue. Quand la fréquence augmente, la polarisation d'orientation dipolaire n'a pas assez de temps pour s'effectuer, la composante du vecteur polarisation du dipôle sur l'axe parallèle au champ appliqué n'est pas maximum. C'est la cause de la diminution de la permittivité des couches épaisses à hautes fréquences. Ce processus physique est montré clairement avec l'expression de la relation entre la constante diélectrique et le temps d'application de la tension  $t$  (Coelho *et al.*, 1993) :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 - \exp(-t/\tau_m)] \quad [5]$$

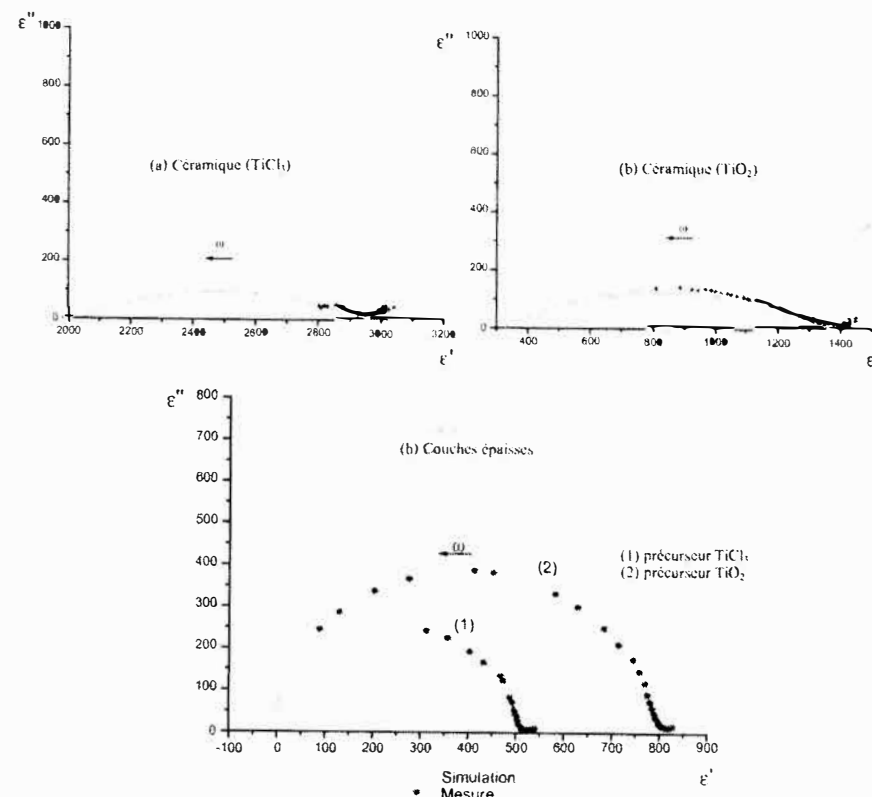


Figure 8. Diagramme d'Argand des deux types de matériaux, (a) céramique à base  $\text{TiCl}_3$ , (b) céramique à base  $\text{TiO}_2$ , (c) couches épaisses à base  $\text{TiCl}_3$  (1) et  $\text{TiO}_2$  (2)

Tous ces résultats peuvent être directement reliés à la microstructure des échantillons et, en particulier, à la taille des grains et à la densité. (Kinoshita *et al.*, 1976 ; Wangs *et al.*, 2003) ont montré que si la taille des grains est grande, la permittivité est faible. Cela vaut particulièrement pour les tailles des grains s'étendant de  $1 \mu\text{m}$  au  $10 \mu\text{m}$  (le maximum étant obtenu pour  $1 \mu\text{m}$ ). Cette valeur de  $1 \mu\text{m}$  peut être considérée comme égale au  $0.9 \mu\text{m}$  proposé par Wang, ou au  $0.8 \mu\text{m}$  proposé par (Niepce *et al.*, 1994), des  $1 \mu\text{m}$  suggéré par (Duran *et al.*, 2002) ou des  $1,4 \mu\text{m}$  proposé par (Hirata *et al.*, 1996). Ce comportement est attribué à une augmentation de la densité des parois des domaines et à une augmentation des contraintes résiduelles internes. La formation des domaines à  $90^\circ$  au-dessous de  $T_c$  est le moyen de réduire au minimum cette énergie interne. Néanmoins, si les tailles de grains sont trop faibles (les largeurs des domaines à  $90^\circ$  étant proches de  $1 \mu\text{m}$ )

diminuée. Cette dernière raison peut expliquer les faibles valeurs de permittivité et les comportements observés pour les couches épaisses de céramique dont le précurseur est  $TiCl_3$  puisque la taille des grains s'étend entre 0.2 et 0.5  $\mu m$ . Au contraire, pour les couches épaisses utilisant un précurseur  $TiO_2$ , la taille des grains est homogène et autour de 0.5-1  $\mu m$  et la permittivité augmente. La taille des grains dans les couches épaisses est plus faible que celle de la céramique massive. Ceci peut être expliqué par une température de frittage inférieure (1 200 °C pour les couches épaisses et 1 250 °C pour les céramiques massives). Cependant, la permittivité des couches épaisses est plus faible que celle des céramiques. Ces valeurs plus faibles de la permittivité dans les couches épaisses peuvent être aussi reliées à la porosité ou à des couches d'interfaces. Enfin, il faut également rappeler que  $BaTiO_3$  peut présenter un effet dit de « core shell » qui s'explique par des gradients de concentration. Toutes ces hypothèses doivent être examinées afin de mieux expliquer les comportements observés.

Les céramiques étudiées peuvent être considérées comme bimodales puisqu'on observe une distribution des grains présentant deux maximum, un centré près de 0.5-1  $\mu m$  (pour les deux poudres) et l'autre autour de 10-20  $\mu m$  et 50-60  $\mu m$  pour  $TiCl_3$  et pour  $TiO_2$  respectivement. La valeur de la permittivité à la température ambiante dépend de la quantité de petits grains et de leur distribution. Par conséquent, la valeur de la permittivité sera plus grande pour la céramique à base de  $TiCl_3$ .

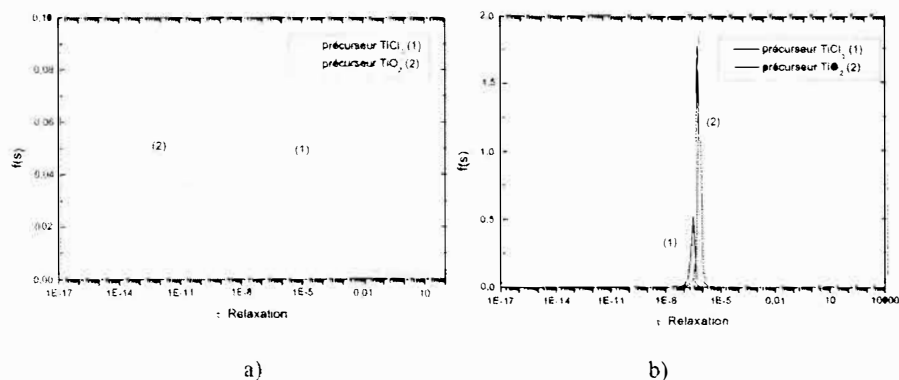


Figure 9. Distribution de temps de relaxation de céramiques massives (a) et de couches épaisses (b) préparées à partir des précurseurs différents

#### 4. Conclusion

Des poudres  $BaTiO_3$  préparées à partir de deux sources de titane différentes,  $TiCl_3$  et  $TiO_2$ , ont été synthétisées par la méthode hydrothermale. Elles ont été utilisées pour préparer des céramiques massives et des couches épaisses. Les deux types d'échantillons présentent des microstructures et des propriétés électriques

tandis que les couches épaisses présentent une taille de grains plus homogène mais des tailles et des densités plus faibles. La différence dans la distribution des temps de relaxation met en évidence une différence entre les deux types d'échantillons étudiés du point de vue de leur microstructure. Une telle méthode peut être utile pour le calcul des dimensions des composants.

Les valeurs de permittivité de la céramique massive sont plus élevées que celles déterminées sur des couches épaisses. Cependant, on peut atteindre une valeur de l'ordre de 1 000 qui est très prometteuse pour les applications envisagées. D'autre part, le comportement en fréquence (comme démontré par la détermination moyenne de temps de relaxation) de la couche épaisse peut être une limitation pour des applications dans une gamme de fréquence inférieure à 100 kHz.

Maîtriser le matériau et les procédés de mises en œuvre devrait permettre à terme de tendre vers l'intégration des composants passifs. C'est en ce sens que se poursuivent nos travaux.

#### 5. Bibliographie

- Bertrandias F., Bertrandias J.P., *Mathématiques pour les sciences de la nature et de la vie*, Presses Universitaires de Grenoble, 1990.
- Boulos M., Guillemet-Fritsch S., Mathieu F., Durand B., Lebey T., Bley V., "Hydrothermal synthesis of nanosized  $BaTiO_3$  powders and dielectric properties of corresponding ceramics", *Solid State Ionics*, vol. 176, 2005, p. 1301-1309.
- Coelho R., Aladenize B., *Les diélectriques*, Paris, 1993, p. 123-145.
- Duran P., Gutierrez D., Tartaj J., Moure C., "Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure  $BaTiO_3$  prepared by thermal decomposition of (Ba, Ti)-citrate polyester resins", *Cera. Inter*, vol. 28, 2002, p. 283-292.
- Guillemet S., Lebey Th., Costa F., "Study of some ferroelectric materials in view of passive components integration in power electronics", *IEEE Int. Symposium on Electrical Insulating Materials*, 2001, p. 292-296.
- Hirata Y., Nitta A., Sameshima S., Kamino Y., "Dielectric properties of barium titanate prepared by hot isostatic pressing", *Materials letters*, vol. 29, 1996, p. 229-234.
- Hench L.L., West J.K., *Principles of Electronic Ceramics*, Wiley, 1990.
- Kinoshita K., Yamaji A., "Grain size effect on dielectric properties in barium titanate ceramics", *J. Appl. Phys.*, vol. 47, n° 1, 1976, p. 371-373.
- Laffargue J.M., Loubiere A., Bui A., "A characterisation method of varistor degradation based on complex plan analysis CPA", *Proc. 4<sup>th</sup> International Conference on Electronic Ceramics & Applications, Aachen (Germany)*, 1994, p. 619-622.
- MacDonald J.R., *Impedance spectroscopy, emphasising solid materials and systems*, Wiley, New York, 1987.

- Niepcz J.C., Wascr R., Hoffmann S., Bonnenberg D., Hoffmann, "Permittivity of fine grained BaTiO<sub>3</sub>", *Elec. cera*, 01, 1994, p. 29-39.
- Park M.B., Hwang S.J., Cho N.H., "Effect of the grain size and chemical features on the phase transition and physical characteristics of nano-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics", *Mater. Sci. Eng.*, B99, 2003, p. 155-159.
- Sharma R.K., Chan N.H., Smyth D.M., "Solubility of TiO<sub>2</sub> in BaTiO<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 64, n° 8, 1981, p. 448.
- Stojanovic B.D., Foschinic C.R., Pejovic V.Z., Pavlovic V.B., "Electrical properties of screen printed BaTiO<sub>3</sub> thick films", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2004, p. 1467-1471.
- Vera V. D., *Dielectric Relaxation*, Academic Press London and New York, 109, 1967.
- Wang X. H, Chen R.Z, Gui Z.L, Li L.T. "The grain size effect on dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> based ceramics", *Mater. Sci. and Eng.* B99, 2003, p. 199-202.
- Wolmarans P.J., Van-Wyk J.D, Van-Wyk Jr J.D., Campbell C.K., "Technology for integrated RF-EMI transmission line filters for integrated power electronic modules", *EEE-Industry-Applications Conference 37<sup>th</sup> IAS Annual Meeting Cat-No. 02CH37344.*, vol. 3, 2002, p. 1774-1780.
- Yoon D.-H., Lee B.I., "Processing of barium titanate tapes with different binders for MLCC applications-Part I: Optimization using design of experiments. Part II: Comparison of the properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, 2004, p. 739-752.