université de BORDEAUX

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Physico-Chimie De La Matière Condensée

Par

Lauriane FAURE

Frittage par Cool-SPS de céramiques fonctionnelles sans plomb

---

Sous la direction de : Michaël JOSSE
Co-directeur : Mario MAGLIONE

Soutenue le 16 mars 2023

Membres du jury :

Mme Gaëlle DELAIZIR, Professeure ; IRCER - Université de Limoges	Rapportrice
Mr. Jacques NOUDEM, Professeur ; ENSICAEN – Université de Caen Normandie	Rapporteur
Mme Isabelle MONOT-LAFFEZ, Professeure ; GREMAN – Université de Tours	Examinatrice
Mme Laurence CROGUENNEC, Directrice de recherche ; ICMCB – CNRS	Présidente du jury
Mr. Michaël JOSSE, Maitre de conférence ; ICMCB – Université de Bordeaux	Directeur de thèse
Mr. Mario MAGLIONE, Directeur de recherche ; ICMCB – CNRS	Directeur de thèse
Mr. Bertrand HABERT ; Tuteur DGA-AID - Paris	Membre invité

Résumé

De nos jours, le contexte économique en environnemental induit que les entreprises et le domaine de la recherche portent de plus en plus leur attention sur la diminution des couts énergétiques et des empreintes carbone liés à la fabrication de matériaux. Cette problématique touche en particulier le domaine de l'électronique qui produit en masse, à l'échelle industrielle, des matériaux dont la composition chimique est souvent à base de plomb et dont les procédés de frittage sont souvent longs et réalisés à haute température. Ces travaux de thèse viennent ainsi se placer dans ce contexte économique et environnemental. En effet, le but est de fritter des céramiques de type pérovskites sans plomb, pour des applications diélectriques tout en réduisant les températures de frittage. Dans cette optique, l'approche Cool-SPS sera utilisée pour fritter une variété de matériaux. Ces céramiques sont des pérovskites fonctionnelles de complexité croissante.

Tout d'abord les travaux expérimentaux portent sur les céramiques de structure pérovskite simple de la famille des titanates : le titanate de baryum $BaTiO_3$, de calcium $CaTiO_3$ et de strontium $SrTiO_3$. Le système $BaTiO_3$ est étudié plus particulièrement dans la mesure où il permet de comprendre les mécanismes complexes de frittage entrant en jeu et d'apporter la connaissance nécessaire pour répliquer cette approche à des systèmes de plus en plus complexes. Les céramiques de la famille des zirconates ont aussi été étudiées, en particulier les zirconates de Baryum, calcium et strontium, respectivement de formules $BaZrO_3$, $CaZrO_3$ et $SrZrO_3$. Le frittage de ces céramiques particulières par Cool-SPS a permis d'investiguer le procédé et de déterminer si ce dernier est applicable à des céramiques réfractaires, qui sont conventionnellement frittées à très haute température. Dans un second temps, les pérovskites complexes sont étudiées via les systèmes $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BTZ). Le but de fritter ces deux pérovskites complexes est d'approcher le système BCTZ (obtenu à partir du diagramme binaire BCT et BTZ), qui représente un certain enjeu dans la mesure où c'est une céramique ayant le potentiel de remplacer les piézoélectriques à base de plomb du type PZT.

Pour chaque matériau, plusieurs étapes sont nécessaires. Une étape de préparation des précurseurs. Selon le système étudié, la préparation nécessite un ajustement particulier. La pureté et la réactivité des précurseurs de départ est primordiale pour le succès du frittage et l'obtention d'une céramique monophasée présentant des propriétés ferroélectriques. Ensuite, le frittage par Cool-SPS sera réalisé et doit conduire à l'obtention d'une pièce dense frittée présentant la phase voulue. Cette étape est cruciale et représente un réel défi dans la mesure où ces céramiques sont habituellement frittées à une température supérieure à 1200°C durant plusieurs heures, tandis que l'approche Cool-SPS se limite à 600°C en un temps ne dépassant pas plusieurs heures. Enfin, et en considérant que l'étape précédente a été réalisée avec succès, les propriétés diélectriques sont étudiées. Selon les systèmes, différentes propriétés sont attendues. L'objectif est de retrouver ces propriétés et les comparer à celles obtenues sur les mêmes céramiques frittées de façon conventionnelle. Ainsi, le but de ces travaux de thèse est de proposer une nouvelle approche, l'approche Cool-SPS, pour obtenir des matériaux de type pérovskites diélectriques de complexité croissante, présentant des propriétés ferroélectriques diverses et pouvant à long terme être utilisées dans des systèmes électroniques et produits à l'échelle industrielle. En conclusion, nous démontrerons que le Cool-SPS permet l'élaboration de telles céramiques avec succès et ouvre ainsi la voie vers des matériaux et des procédés de frittage plus durables.

Mots clés : Frittage basse température; Ferroélectricité ; Pérovskite ; Cool-SPS

Abstract

Nowadays, the economic and environmental context induces that companies and the research field focus more and more their attention on is the reduction of energy costs and carbon footprints related to the manufacturing of materials. This problematic affects in particular the field of electronics, which produces on an industrial scale, materials whose chemical composition is often lead-based and whose sintering processes are often long and carried out at high temperature.

This thesis work is placed in this economic and environmental context. Indeed, the goal is to sinter lead-free perovskite type ceramics for dielectric applications while reducing sintering temperatures. In this perspective, the Cool-SPS approach will be used to sinter a variety of materials. These ceramics are functional perovskites with an increasing complexity.

First of all, the experimental work focuses on ceramics of simple perovskite structure of the titanate family: barium titanate $BaTiO_3$, calcium titanate $CaTiO_3$ and strontium titanate $SrTiO_3$. The $BaTiO_3$ system is studied more particularly because it allows to understand the complex sintering mechanisms involved and to bring the necessary knowledge to replicate this approach to more complex systems. Simple perovskite ceramics of the zirconate family have also been studied, in particular the Barium, Calcium and Strontium zirconates, respectively of formulas $BaZrO_3$, $CaZrO_3$ and $SrZrO_3$. The sintering of these particular ceramics by Cool-SPS allowed to investigate the process and to determine if it is applicable to refractory ceramics, which are conventionally sintered at very high temperatures. In a second step, complex perovskites are studied via $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) and $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BTZ) systems. The goal of sintering these two complex perovskites is to approach the BCTZ system (obtained from the BCT and BTZ binary diagram), which represents a certain challenge as it is a ceramic having the potential to replace lead-based piezoelectrics such as PZT.

For each material, several steps are necessary. A preparation step of the precursors. Depending on the system studied, the preparation requires different adjustments and preparation techniques. The purity and reactivity of the starting precursors are essential for the success of the sintering and to obtain a single-phase ceramic with ferroelectric properties. Then, the sintering by SPS will be performed and must lead to obtain a dense sintered ceramic with the desired phase. This step is crucial and represents a real challenge since these ceramics are usually sintered at a temperature higher than 1200°C during several hours, while Cool-SPS approach limits itself to 600°C in a time not exceeding several hours. Finally, and considering that the previous step has been successfully performed, the dielectric properties are studied. Depending on the system, different properties are expected. The goal is to be able to observe these properties and compare them to those obtained on the same ceramics sintered in a conventional way.

Thus, the aim of this thesis is to propose a new approach, the Cool-SPS approach, to obtain dielectric perovskite materials of increasing complexity, presenting various ferroelectric properties and being able to be used in electronic systems and produced on an industrial scale. In conclusion, we will demonstrate that Cool-SPS allows the elaboration of such ceramics with success and opens the way to more durable materials and sintering processes.

Key words: Low temperature sintering; Ferroelectricity; Perovskites; Cool-SPS

Remerciements

Ces travaux de thèse, réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), ont été financés intégralement par le programme Agence Innovation Défense de la Direction Générale de l'Armement (AID-DGA). A ce titre, j'aimerai adresser mes sincères remerciements à l'AID pour nous avoir accordé son soutien et sa confiance.

Tout d'abord, je tiens à remercier Mme Laurence Croguennec, directrice de recherche, pour avoir accepté de présider ce jury de thèse. J'adresse mes sincères remerciements à Mme Gaëlle Delaizir et Mr Jacques Noudem de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ces travaux scientifiques ainsi qu'à Mme Isabelle Monot-Laffez d'avoir participé à ce jury entant qu'examinatrice.

J'aimerai maintenant remercier plus particulièrement mes directeurs de thèse. Tout d'abord, un grand merci à Michaël Josse, pour son soutien au cours de ces trois ans de thèse et pour toutes nos discussions qui ont permis de mener à bien ce projet de recherche, de consolider mes connaissances scientifiques et finalement de faire de moi une chercheuse. Merci d'avoir bataillé contre l'administration pendant 3 ans, de m'avoir donné l'opportunité de présenter mes travaux scientifiques en congrès tant de fois, et d'avoir toujours vu le côté artistique farfelu de mes images MEB. Mes chaleureux remerciements à Mario Maglione pour m'avoir accueillie au laboratoire et codirigé ma thèse. Je garderai toujours un très bon souvenir de nos discussions (scientifiques ou d'œnologie) ainsi que de nos nombreuses expériences de mesures diélectriques.
Je souhaite aussi remercier Bertrand Habert, pour avoir suivi mes travaux de thèse entant que tuteur AID-DGA.

Je tiens à remercier mes collègues du groupe 1 (groupe Chimie et Electrocéramique) pour leur accueil, leur aide quotidienne et leur bonne humeur. Merci plus particulièrement à Cathy Elissalde pour ses précieux conseils et sa bienveillance. Un grand merci à Matthew Suchomel, pour son aide si importante dans l'interprétation et les affinements des données de DRX (et analyses synchrotron) tout au long de mes travaux de thèse.

Le groupe 1 ne serait pas ce qu'il est sans le Papa et la Maman du groupe : Sébastien Fourcade et Laetitia Etienne. Un immense merci à Seb pour toutes nos conversations autour d'un café, pour son aide et son expertise si précieuse et pour son soutien sans faille dans tous les moments difficiles. Merci à Laetitia pour sa gentillesse, son aide quotidienne, ainsi que pour toutes les mesures d'ATG, de DSC, d'ICP et de granulométrie qu'on a pu réaliser ensemble.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux membres des services collectifs. Merci à Eric Lebraud et Stanislav Petchev pour les mesures DRX, leur patience et leurs précieux conseils. Merci à Sonia Buffière pour sa gentillesse et pour m'avoir transmis son expertise au MEB. Je souhaite aussi remercier Philippe Legros pour les analyses MEB-EDS à Placamat, Alexandre Fargues pour m'avoir formé à l'analyse FTIR, Martin Romanus pour l'ATR, Rodolphe Decourt pour les mesures PPMS et son expertise sur LabVIEW.

J’adresse mes remerciements aux (très nombreux) stagiaires qui ont travaillé de près ou de loin sur ce projet et plus particulièrement à Mine Kocatus, Amandine Greil, Morgane Carfantan, Léo Chautrand et Jules Ducos.

Je tiens à remercier chaleureusement mes amis doctorants, sans qui mon expérience de thèse n’aurait jamais été la même. Merci tout d’abord à Subhransu Bhoi pour avoir été là du début à la fin, pour sa bonne humeur, son humour et son amitié sans faille, qui je le sais, va perdurer pour la vie. Merci à mes amis Abdellatif Saadaldin (the coffee guy), Maneesha Varghese (my office mate), à Flora Molinari et Aurélie Achille (la râleuse en chef), qui m’ont fait sentir comme si nous étions amis depuis toujours, dès mon arrivée au laboratoire. Un grand merci à Yoan Denis, qui a rejoint l’équipe lors de la fin de ma thèse, mais sans qui j’aurais eu beaucoup de mal à terminer. Merci d’avoir rendu les soirées, les séances de badminton, les congrès mémorables et notre sortie en Belgique inoubliable. Un grand merci à Brandon Faceira (pose cette PVD de suite !), Elise Bonnet, Etienne Martin, Lucas Villate, Florian Calzavara, Alexandre Brillon, Hao Shen, Romuald Frugier, Christopher Castro, Ambreen, Louise Antoine, et bien sûr Anthony Maho : pour qui j’aurais toujours une pensée quand j’entendrai des chansons de Céline Dion. Encore merci à vous tous pour votre amitié, pour nos nombreuses soirées, nos matchs de badminton et nos sorties billard et bar.

Je souhaite aussi remercier mes amis hors du laboratoire pour leur soutien durant ces trois ans, pour leur vision extérieure et leurs encouragements. Merci en particulier à ma meilleure amie Mathilde Fiorillo, à Vincent Guillamot, Romain Dagnas, Paola Demairy, Florestan Vergnaud, Augustin Baudouin et François Boulanger.

Je tiens également à remercier toute ma belle-famille pour leurs encouragements constants, leur intérêt porté à mon projet de thèse et chez qui je me suis toujours bien sentie pour rédiger mon manuscrit. Un merci tout particulier à Léa Salvi pour son soutien sans faille et ses conseils de rédaction.

Pour finir, je souhaite dire un immense merci à ma famille, sans qui je n’aurais jamais réalisé avec succès ce projet de thèse. Merci à mes parents Isabelle et Pascal Faure (tu n’es plus le seul docteur de la famille maintenant !), à mes frères Ludovic et Mickaël, à ma tante Cathy et à ma grand-mère Denise. Votre soutien a été crucial tout au long de mon parcours et je suis très fière et honorée de pouvoir vous dédier ce travail.

Je vais terminer cette partie en remerciant la personne sans qui vous ne liriez probablement pas ce manuscrit, celui qui partage mon quotidien, l’amour de ma vie : Armel Carfantan.

À mon grand-père Paul, pour qui les piézoélectriques et les condensateurs céramiques n'avaient aucun secret,

À ma famille,

À mon Armel,

À mes amis,

Je vous dédie ce travail.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Introduction, état de l'art 5
I. Thermodynamique du frittage 5
I.1. Définitions et aspects généraux 5
I.2. Le frittage en phase solide : les différents mécanismes 7
I.2.1. Notion de porosité et de compacité 7
I.2.2. Etude dilatométrique : évolution de la densité et de la surface spécifique 8
I.2.3. Tension superficielle au frittage 10
I.3. Le frittage en phase solide : aspect thermodynamique à l'échelle atomique 11
I.3.1. Formation des ponts : diffusion en surface et en volume 11
I.3.2. Elimination de la porosité 13
I.3.3. Phénomène de dédensification 13
I.4. Le frittage en phase liquide 14
I.4.1. Le réarrangement des grains 14
I.4.2. Dissolution-Précipitation 15
I.4.3. Coalescence et grossissement des grains 15
I.5. Le frittage réactif 16
I.5.1. Mécanismes et différents types de frittage réactif 16
I.5.2. Les problèmes liés au frittage réactif 17
I.6. Le frittage sous charge 18
II. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) 21
II.1. Principe et mécanismes du frittage SPS 21
II.1.1. Description de la machine SPS 22
II.1.2. Principe de fonctionnement de la machine 23
II.1.3. Mécanismes de frittage et débats 24
II.1.4. Applications possibles du frittage SPS 25
II.1.5. Avantages et inconvénients du SPS 27
II.2. L'approche Cool-SPS 28
II.2.1. Définition de l'approche Cool-SPS 28
II.2.2. Application à $MnSO_4$: preuve de concept 31

II.2.3. Les conditions d'opération du Cool-SPS 32
II.3. Exemples d'autres techniques de frittage basse température 33
II.3.1. Le Cold Sintering Process (CSP) 34
II.3.2. Le frittage hydrothermal 35
III. Les céramiques diélectriques : structures et propriétés 37
III.1. La structure pérovskite 37
III.1.1. La structure pérovskite simple 37
III.1.2. La structure Pérovskite complexe 38
III.1.3. Classes cristallines et propriétés diélectriques 39
III.2. Les propriétés des matériaux diélectriques 40
III.2.1. La piézoélectricité 40
III.2.2. La ferroélectricité 43
III.2.3. Le comportement relaxeur 45
III.2.4. Mise en forme des céramiques et applications 46
III.3. Relation composition, structure, microstructure et propriétés dans les céramiques diélectriques : exemples de deux céramiques 48
III.3.1. Cas de $BaTiO_3$: influence de la taille des grains et du procédé 48
III.3.2. Cas de la solution solide $(Ba,Ca)TiO_3$-$Ba(Ti,Zr)O_3$: composition chimique et propriétés diélectriques 51
III.4. Etat de l'art : les pérovskites diélectriques frittées à basse température 53
III.4.1. Céramiques élaborées par CSP 54
III.4.2. Céramiques élaborées par frittage hydrothermal 55
IV. Objectifs de la thèse 57

Chapitre 2 : Préparation du précurseur de titane : exploration des paramètres de synthèse. Caractérisation des précurseurs commerciaux. 60
I. Introduction : état de l'art 60
II. Synthèse, caractérisation et préparation du précurseur de titane 62
II.1. Protocole de synthèse et techniques de caractérisation utilisées 62
II.2. Synthèse voie ammoniaque et soude 64
II.2.1. Caractérisations chimiques et structurales 64
II.2.2. Caractérisations thermiques et chimiques 66
II.3. Influence des paramètres de synthèse : cas de la synthèse voie ammoniaque 69
II.3.1. Variation de la température de synthèse 69

II.3.2. Variation du temps de maturation 71
II.3.3. Influence du lavage 72
III. Etude des précurseurs commerciaux 74
III.1. Précurseurs de Baryum et Calcium 74
III.1.1. Caractérisation chimique et structurale 74
III.1.2. Etude de la réactivité des précurseurs : cas du mélange Baryum-Titane 76
III.2. Précurseur de Zirconium 77
III.2.1. Caractérisation chimique et structurale 77
III.2.2. Réactivité du précurseur : un défi pour le frittage 78
IV. Conclusion du chapitre 80

Chapitre 3 : Frittage de $BaTiO_3$ par Cool-SPS : Compréhension des mécanismes, caractérisations structurales et diélectriques 83
I. Introduction du chapitre 83
II. Frittage de $BaTiO_3$ par Cool-SPS 84
II.1. Stratégie de frittage : les premières céramiques de $BaTiO_3$ 84
II.1.1. Mise en place du cycle de frittage réactif 84
II.1.2. Caractérisations des premières céramiques de $BaTiO_3$ 87
II.1.3. Contre expériences : influence des précurseurs 91
II.2. Optimisation du cycle de frittage 93
II.2.1. Cycle de frittage complexe : efficacité sur la densification 94
II.2.2 Caractérisations chimiques et microstructurales : influence sur la taille des grains et la DRX 96
II.3. Etude des mécanismes de frittage : expériences interrompues 100
III. Caractérisations diélectriques des céramiques 105
III.1. Paramètres physico chimiques et comportement diélectrique 105
III.1.1. Influence de la taille des grains 106
III.1.2. Influence du recuit 107
III.1.3. Influence de la phase secondaire 110
III.1.4. Etude de la température de transition ferroélectrique à paraélectrique dans les céramiques microstructurées 112
III.2. Cycle de polarisation 115
III.3. Mesure piézoélectrique 116
IV. Conclusion du chapitre 119

Chapitre 4 : Vers le frittage basse température de nouvelles pérovskites simples : application à la famille des titanates et des zirconates. 123
I. Introduction du chapitre 123
II. Frittage des titanates : $CaTiO_3$ et $SrTiO_3$ 125
II.1. Stratégie de frittage : précurseurs et cycles 125
II.1.1. Cas de $CaTiO_3$ 125
II.1.2. Cas de $SrTiO_3$ 126
II.2. Caractérisations chimiques et structurales 128
II.2.1. Analyse DRX 128
II.2.2. Imagerie MEB et compacité des céramiques 129
II.3. Caractérisations physiques 130
II.3.1. Mesures diélectriques 131
II.3.2. Mesures diélectriques à basse température : PPMS 132
II.3.3. Comparaison des données avec la littérature 133
III. Vers le frittage d'oxydes réfractaires : les zirconates 135
III.1. Etude du système $BaZrO_3$ 135
III.1.1. Cycle de frittage et influence sur la formation de la phase 135
III.1.2. Caractérisations microstructurales et compacité 138
III.2. Etude du frittage de $CaZrO_3$ 139
III.2.1. Stratégie de frittage et analyse DRX des phases obtenues 139
III.2.2. Caractérisations microstructurales des céramiques 141
III.3. $SrZrO_3$: vers la possibilité d'agrandir la famille des zirconates 143
III.4. Quelques données et applications des céramiques de zirconate 144

Chapitre 5 : Application du Cool-SPS au cas des pérovskites fonctionnelles complexes 148
I. Introduction du chapitre 148
II. Vers le frittage des pérovskites fonctionnelles complexes : Cas de $BaSrTiO_3$ 149
II.1. Précurseurs et cycle de frittage 149
II.2. Caractérisation des céramiques obtenues 151
III. Application aux systèmes complexes BCT et BTZ 154
III.1. Frittage à partir d'hydroxydes 154
III.1.1. Problématique de réactivité au frittage : cas de BCT 154
III.1.2. Problématique de réactivité au frittage : cas de BTZ 157
III.1.3. Tentative de préparation de précurseurs mixtes par chimie douce 159

III.2. Préparation des précurseurs par mécanosynthèse 160
III.2.1. Principe de la méthode 160
III.2.2. Préparation des poudres de BTZ : caractérisation et frittage 161
III.2.3. Tentative de préparation de poudres de BCT : caractérisation et frittage 163
III.3. Caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse 165
III.3.1. Caractérisations chimiques : DRX, mesures synchrotron et Raman 165
III.3.2. Caractérisations microstructurales : MEB et EDS 171
III.3.3. Caractérisation diélectrique : cas de BTZ 174
IV. Expériences préliminaires : vers le frittage Cool-SPS de BCTZ 178
IV.1. Stratégie des hydroxydes : Frittage et caractérisation chimique 178
IV.2. Préparation des précurseurs par mécanosynthèse 180
IV.2.1. Mécanosynthèse à partir d'oxydes et hydroxydes 180
IV.3.2. Mécanosynthèse à partir d'une poudre de BCTZ 182
IV.3. Frittage et caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse d'oxydes et d'hydroxydes 184
IV.3.1. Cycles de frittage 184
IV.3.2. Caractérisations DRX 185
IV.4. Frittage et caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse de BCTZ-Ti 187
IV.4.1. Cycles de frittage 188
IV.4.2. Caractérisations DRX et Spectroscopie Raman 189
IV.4.3. Microstructures et compacités 190
IV.4.4. Mesure diélectrique 192
V. Conclusion du chapitre et perspectives 195

Conclusion générale et perspectives 197

Annexes 202

Annexe 2.1 : Influence de la température dans le cas de la synthèse du précurseur de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$, en voie soude 202

Annexe 3.1 : Tableau de conversion Charge (kN) en Pression (MPa) en considérant en moule en carbure de tungstène de 10mm de diamètre. 203

Annexe 3.2 : Paramètres de l'affinement Rietveld, céramique de $BaTiO_3$ avec phase secondaire $BaCO_3$. Modèles de $BaTiO_3$ (P4mm) sous forme quadratique et de $BaCO_3$ orthorhombique (Pmcn) utilisés. 204

Annexe 3.3 : Paramètres de l'affinement Rietveld, céramique de $BaTiO_3$ lavée, sans phase secondaire $BaCO_3$. Modèle de $BaTiO_3$ (P4mm) quadratique utilisé. 204

Annexe 3.4 : Analyse EDS sur fracture de céramique de BT nanostructurée frittée à 600°C sous 300MPa (cycle à une pression) 205

Annexe 3.5 : Description et schémas des environnements de mesure diélectrique : cellules quartz et inox 206

Annexe 4.1 : Affinement Rietveld des données DRX sur céramique de $SrTiO_3$. Quantification de la quantité de phase secondaire $BaCO_3$. 208

Annexe 4.2 : Principe et illustration de la mesure diélectrique en environnement PPMS (Physical Property Measurement System) 209

Annexe 5.1 : Principe et montage des expériences de mécanosynthèse. 211

Annexe 5.2 : Essais de mécanosynthèse de précurseurs mixtes Ba/Ca et BCT 213

Annexe 5.3 : Affinement des données synchrotron (SDRX) sur BTZ (à partir de précurseurs issus de la mécanosynthèse) : conditions expérimentales et paramètres d'affinement 215

Annexe 5.4 : Paramètres d'affinement des données synchrotron (SDRX) sur BCT obtenu à partir de précurseurs issus de la mécanosynthèse 216

Annexe 5.5 : Caractérisations chimiques et microstructurales de la poudre de BCTZ utilisée pour la mécanosynthèse 217

Références bibliographiques 219

Introduction générale

La production de matériaux pour des applications en électronique connait un essor considérable depuis plusieurs dizaines d'années. En effet, de plus en plus de systèmes électroniques sont utilisés dans la vie courante, et ce par des millions de personnes. Cela entraine inévitablement une production industrielle en masse qui présente une empreinte environnementale très importante. A titre d'exemple, en France en 2019, l'industrie de l'électronique est responsable à elle seule de l'émission de 78 millions de tonnes de CO_2.

De nos jours, cette industrie s'engage de plus en plus dans des politiques de limitation de son empreinte environnementale. Cette limitation passe par le remplacement de certaines matières premières dangereuses (comme le plomb) ainsi que la modification des procédés de mise en forme et de frittage des produits. Cette démarche écologique induit ainsi des défis pour la recherche scientifique qui doit étudier et développer des solutions durables.

De nombreuses recherches portent donc sur le remplacement du plomb dans les compositions de céramiques pour des applications en électronique. De nombreuses pistes ont mené à la découverte de solutions solides sans plomb dont les propriétés physiques sont comparables à ce qui est employé jusqu'à maintenant, sans porter les mêmes dangers pour la santé humaine et l'environnement.

Un autre défi environnemental est le frittage de tels matériaux. En effet, des hautes températures sont toujours requises pour le frittage de telles compositions. Cela représente un coût énergétique important et une empreinte carbone non négligeable. De nombreuses études ont donc été réalisées dans le but de développer des procédés de frittage à basse température, et de produire des matériaux plus durables, possédant des propriétés physiques et structurales identiques à ceux frittés de façon conventionnelle. Depuis bientôt une décennie, les techniques de frittage à basse température telles que le CSP, RTF ou le frittage hydrothermal sont étudiées intensément par la communauté scientifique. [1]–[3] Ces techniques assistées par solvant, sont très prometteuses et ont prouvé récemment leur efficacité dans de nombreux domaines.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous proposons une nouvelle approche de frittage par Cool-SPS de matériaux fonctionnels sans plomb pour diverses applications en électronique. [4] Les matériaux de type pérovskites de complexité croissante vont ainsi être étudiés car ils présentent des propriétés intéressantes. Ces matériaux requièrent des températures de frittage de l'ordre de 1300°C en frittage conventionnel. Ici, nous proposons une approche de frittage

nommée Cool-SPS, pour laquelle la température ne sera pas supérieure à 600°C. Cette stratégie est possible grâce à des pressions plus élevées (jusqu'à 600MPa ici, contre 100MPa en SPS conventionnel), à la réactivité de précurseurs sélectionnés, voire synthétisés, et à l'expérience acquise dans l'ajustement des paramètres expérimentaux. Le but est donc de fritter ces matériaux à basse température en une étape et de retrouver leurs propriétés physiques.

Le premier chapitre de ce manuscrit est un état de l'art qui portera sur des principes scientifiques fondamentaux qui seront utilisés tout au long de ces travaux de thèse. La théorie thermodynamique du frittage sera abordée, de même que le principe du SPS et du Cool-SPS et les différentes techniques de frittage à basse température existantes. Diverses propriétés physiques des céramiques telles que la ferroélectricité seront aussi expliquées ainsi qu'un résumé portant sur les travaux existants sur le frittage à basse température de tels matériaux.

Le second chapitre portera sur la caractérisation des précurseurs utilisés lors de ces travaux de thèse. Le choix des poudres s'est porté sur des phases très spécifiques : des hydroxydes. Certain sont commerciaux, d'autres sont synthétisés au laboratoire. Ces précurseurs seront donc caractérisés chimiquement, structuralement, micro-structuralement et thermiquement dans le but de maitriser la phase de frittage réactif qui viendra par la suite.

Le chapitre 3 portera sur le frittage Cool-SPS et la caractérisation de la céramique de $BaTiO_3$, qui est typiquement utilisée dans les condensateurs et qui possède des propriétés physiques très intéressantes. L'étude de cette céramique va mettre en place toute une stratégie de frittage qui sera transposée à d'autres systèmes plus complexes.

Le chapitre 4 traitera le cas des céramiques $CaTiO_3$ et $SrTiO_3$ qui viendront compléter la famille des titanates. Leurs propriétés diélectriques particulières ont aussi été étudiées et comparées à des céramiques conventionnelles. Des essais préliminaires sur les zirconates, (céramiques réfractaires) viendront compléter la famille des pérovskites simples et permettront d'étendre la gamme de matériaux qu'il est possible de fritter par Cool-SPS.

Le chapitre 5 portera sur les pérovskites complexes à trois et quatre cations ainsi qu'une nouvelle approche de préparation des précurseurs (la mécanosynthèse) qu'il a été nécessaire de mettre en place pour obtenir de telles phases. A nouveau, les propriétés physiques de ces céramiques seront étudiées.

Nous montrerons donc dans ce mémoire de thèse l'efficacité de l'approche Cool-SPS dans le frittage basse température de matériaux de type pérovskite fonctionnelles de complexité croissante. Ce procédé sera appliqué à différentes familles de matériaux présentant de nombreuses applications dans l'électronique et ouvrira la voie vers des techniques de frittage plus respectueuses de l'environnement.

Chapitre I : Introduction, état de l'art

La compréhension de nos travaux de thèse passe par plusieurs principes scientifiques fondamentaux qu'il a été choisi d'expliquer dans ce chapitre. Dans un premier temps la théorie du frittage, son principe et ses aspects thermodynamiques vont être abordés. Les mécanismes mis en jeu dans les divers types de frittage existants permettront de mieux appréhender les phénomènes se produisant en Cool-SPS qui est au cœur de notre étude. Dans un second temps, le principe du frittage SPS et Cool-SPS sera expliqué ainsi que le montage utilisé et les paramètres critiques dans le cadre de ces travaux. Un point particulier sera aussi consacré aux diverses techniques de frittage à basse température existantes. Le cas des céramiques diélectriques sera ensuite traité. Tout d'abord d'un point de vue structural, avec l'étude des structures pérovskites et ensuite d'un point de vue propriétés physiques fondamentales comme la ferroélectricité, piézoélectricité etc... L'influence de la composition, de la structure et de la microstructure des céramiques sur leurs propriétés diélectriques sera aussi traitée via des exemples de céramiques telles que $BaTiO_3$. Enfin, un état de l'art sera présenté sur les travaux existants sur le frittage basse température de céramiques de type pérovskite fonctionnelles dans le but de situer nos matériaux dans un contexte scientifique international.

I. Thermodynamique du frittage

I.1. Définitions et aspects généraux

Pour produire des céramiques, il est indispensable de passer par une étape de frittage à la suite de la mise en forme des poudres. Au fil du temps, de nombreux écrits ont proposé une définition du terme frittage (ou « sintering » en anglais). Souvent associé à la consolidation et à la densification d'un échantillon pulvérulent ou d'une pièce compactée (un cru), le frittage en réalité, met en jeu de nombreux phénomènes physico-chimiques complexes et très spécifiques au procédé utilisé. [5] [6]

Didier Bernache-Assollant propose la définition suivante du frittage dans l'ouvrage « Chimie physique du frittage » : [7]

«[…] Nous définirons le frittage, dans un sens restrictif, comme le développement des liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré, par la diffusion d'atomes ou de molécules, sous l'action de contraintes superficielles et de la température[…] ».

Cette définition fait du frittage un phénomène thermiquement activé, mettant en jeu la diffusion en surface ou en volume, permettant de lier les grains, aux interfaces, dans le but

d'obtenir une pièce compacte et cohésive. L'explication physico-chimique de ce phénomène sera développée ultérieurement dans ce chapitre.

Il faut savoir qu'il existe plusieurs types de frittage d'un point de vue technologique : le frittage naturel, (ou conventionnel) qui implique seulement un traitement thermique et le frittage sous charge qui implique une contrainte extérieure (contrainte mécanique, pression appliquée). (Figure 1) [8] [9]

On trouve au sein de ces deux types de frittage, trois sous catégories portant sur les phénomènes physico-chimiques : le frittage en phase solide, le frittage en phase liquide et le frittage par flux visqueux.

- Le frittage en phase solide met en jeu des précurseurs qui restent solides au cours du traitement thermique. C'est un frittage monophasé ou polyphasé durant lequel les grains changent de forme. Ce type de frittage est grandement utilisé pour les céramiques techniques car il permet d'obtenir une grande pureté aux joints de grains.
- Le frittage en phase liquide met en jeu un liquide permettant le réarrangement des particules durant le procédé et la formation de ponts liquides entre les grains.
  C'est donc un frittage polyphasé et les céramiques ainsi obtenues vont présenter des propriétés qui dépendront de la phase liquide présente aux joints de grains. Ce type de frittage permet d'obtenir des pièces de grande dureté, résistantes à l'usure et à la température, mais nécessitant des températures de frittage très élevées. Il est mis en jeu, par exemple, pour les familles des Carbures ou encore des Nitrures.
- Le dernier type de frittage est le flux visqueux. Il très spécifique aux verres et ne sera pas traité en détail dans ce manuscrit. Il nécessite l'apparition d'un flux dont la viscosité est inférieure à 10^7 Poise, qui fixera la vitesse de frittage durant le procédé. Ce frittage concerne essentiellement les céramiques silicatées et les verres.

De plus, il est possible de réaliser un frittage non réactif ou réactif. Le frittage non réactif implique que la poudre de départ présente la même composition que la poudre finale (Produit A→ Produit A). Dans le cas du frittage réactif, les précurseurs de départ sont sous forme de mélange (à deux ou plusieurs constituants) et le nouveau composé formé présente une composition chimique différente de celle des précurseurs de départ (Produits A+B→ Produit C). C'est dans ce cadre-ci que les travaux de thèse vont s'inscrire, ce type de frittage sera développé ultérieurement dans ce chapitre.

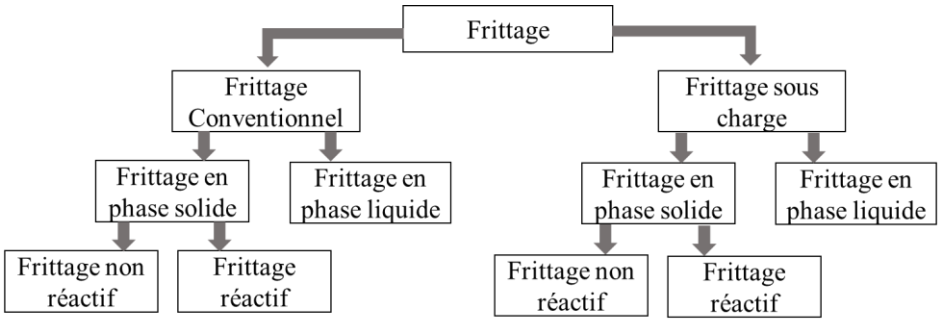


Figure 1 : Illustration des divers types de frittage (Figure issue de référence [8])

Dans la plupart des cas, il est nécessaire de contrôler les paramètres clés du frittage tels que la granulométrie de la poudre de départ, la morphologie des grains et leur empilement, la mobilité des espèces chimiques et leurs coefficients de diffusion. Le rôle de la poudre de départ étant crucial dans l'obtention d'une céramique cohésive, présentant la structure, la microstructure, les propriétés et la composition chimique désirée. (Figure 2)

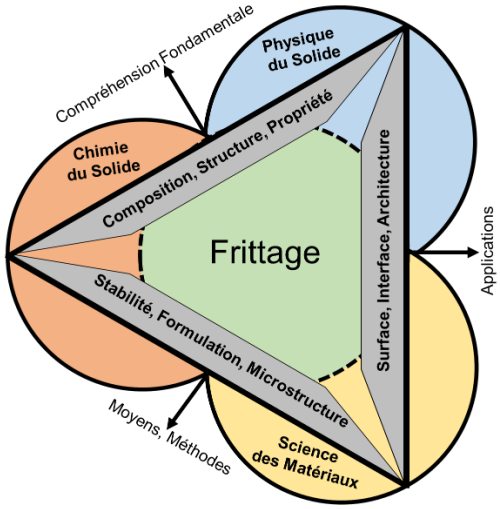


Figure 2 : Corrélation entre les principes scientifiques et les caractéristiques des matériaux densifiés par frittage

I.2. Le frittage en phase solide : les différents mécanismes

I.2.1. Notion de porosité et de compacité

Avant de détailler la densification lors du frittage, il est nécessaire de définir la notion de porosité. La porosité est une caractéristique cruciale de la céramique avant et après frittage. Celle-ci déterminera la microstructure finale du matériau et par extension, ses propriétés physiques. Il existe différents types de pores, qui sont des zones de gaz piégés à l'intérieur de la céramique. (Figure 3) On observe les pores intragranulaires, piégés à l'intérieur du grain et difficile à éliminer, ainsi que les pores intergranulaires qui eux sont présents aux joints de grains et sont éliminés facilement au frittage.

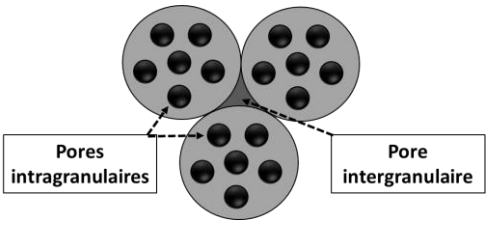


Figure 3 : Représentation schématique des différents types de porosité dans une céramique

La porosité est donc le rapport entre le volume des pores et le volume apparent ou total (équation 1.1).

$$\text{Porosité} = \frac{\text{volume des pores (ouverts+fermés)}}{\text{Volume apparent}} < 1 \quad (1.1)$$

C'est un nombre sans dimension, de valeur comprise entre 0 et 1. A cette grandeur est liée la densité relative (ou compacité) représentant le taux de densification de la céramique. Cette valeur s'écrit selon l'équation (1.2) :

$$\text{Compacité} = \frac{\text{volume théorique}}{\text{volume apparent}} = \frac{\rho_{\text{apparent}}}{\rho_{\text{théorique}}} \quad (1.2)$$

Le volume théorique correspond à un échantillon totalement dense et est propre au système chimique étudié. Le volume apparent (ou réel) de l'échantillon quant à lui est calculé ou mesuré par pycnométrie, porosimètre mercure, poussée d'Archimède ou encore par mesure géométrique.

I.2.2. Etude dilatométrique : évolution de la densité et de la surface spécifique

L'aspect principal du frittage se trouve au niveau de la densification, qui est l'objectif à atteindre. La densité du matériau à fritter évolue au cours du temps et passe par différentes étapes clés. Idéalement, il est préférable de partir d'une compacité initiale du cru d'au moins 50% avant frittage (dans la cadre d'une mise en forme au préalable). Le matériau sera ensuite chauffé à une température inférieure à sa température de fusion. Ainsi, les liaisons entre les grains vont être créées et entrainer la formation de joints de grains qui se traduit par une consolidation de la pièce (le frittage) suivie par un retrait (une diminution de volume).
Ainsi on observe 3 phénomènes caractéristiques. (Figure 4)

(1) Une dilatation des grains entrainant une augmentation légère de volume de l'échantillon
(2) Un retrait important qui traduit le frittage, durant lequel les porosités se ferment entrainant une diminution du volume de l'échantillon

(3) Une dilatation en fin de cycle thermique, qui peut entrainer une réouverture de la porosité. Il est ainsi important de ne pas dépasser un certain seuil de température de frittage.

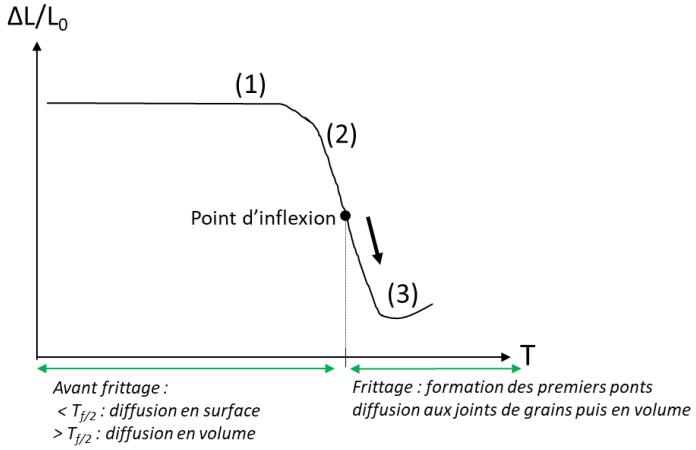


Figure 4 : Etude dilatométrique caractéristique d'un cru céramique

Durant l'étape n°(2), une fois le point d'inflexion de la courbe passé, de nombreux réarrangements et phénomènes chimiques se produisent : c'est le frittage. Tout d'abord une formation des ponts est observable, via la création des premiers points de contact entre les grains, aussi appelés « cous » de frittage, grâce à des phénomènes de diffusion. Vient ensuite l'étape d'élimination de la porosité ouverte, suivie de l'élimination de la porosité fermée permettant l'obtention d'un matériau dit « fritté ».

Il est aussi intéressant d'introduire la notion de surface spécifique, pouvant être définie comme la surface disponible de poudre par masse de produit (en considérant chaque particule ainsi que les porosités constituant l'échantillon). Cette grandeur peut être représentée en fonction de la densité durant l'étape de frittage, et peut évoluer selon différents chemins. (Figure 5)

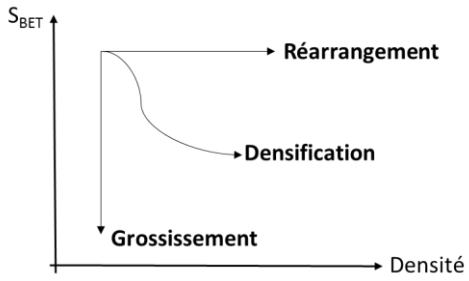


Figure 5 : Evolution de la surface spécifique (ou surface BET) en fonction de la densité de la pièce lors du frittage (Figure issue de référence [8])

Lorsque la surface spécifique reste constante et que le taux de densification augmente, un simple réarrangement des grains est observé. Si la densité reste constante mais que la surface spécifique diminue, il s'agit d'une simple consolidation de la pièce mettant en jeu des phénomènes de diffusion de surface, insuffisants pour entrainer un véritable frittage de la pièce. Un frittage parfait implique une diminution de la surface spécifique (correspondant à un retrait) ainsi qu'une réorganisation des grains et met en jeu des phénomènes de diffusion en volume et surfaciques.

I.2.3. Tension superficielle au frittage

Le frittage est un processus thermodynamique complexe qui nécessite l'introduction de grandeurs telles que la tension superficielle. Cette grandeur est le résultat de l'augmentation de l'énergie d'interface entre deux milieux. Dans le cas du frittage, ces deux milieux sont le solide (le grain) et le gaz. Cette variation d'énergie peut être exprimée selon la relation (1.3) :

$$dU = \gamma_S A_{SG} + \gamma_{JG} A_{JG} < 0 \quad (1.3)$$

Avec ; γ_S la tension inter-faciale solide/gaz, γ_{JG} la tension inter-faciale du joint de grains et A l'aire des interfaces (solide/gaz ou solide/solide).

Un système tend toujours vers un équilibre thermodynamique correspondant à une diminution de l'énergie superficielle. Cela s'explique par la courbure des interfaces solide-gaz entrainant des contraintes mécaniques au sein du système qui vont faire évoluer ce même système vers cet équilibre thermodynamique.

Ainsi, lors du frittage, deux chemins sont possibles dans le but d'abaisser cette énergie. (Figure 6) Le premier chemin consiste en la diminution de la grandeur A (l'aire des interfaces solide/gaz ou solide/solide) qui entraine une diminution du nombre de grain qui subissent seulement une croissance (ou grossissement). C'est le mûrissement d'Ostwald. Ce chemin n'est pas conseillé dans l'optique d'un frittage efficace, le mûrissement étant un phénomène qu'il est préférable d'éviter. Le second chemin consiste à nouveau en la diminution de l'aire des interfaces solide/gaz et à l'augmentation de l'aire solide/solide. Ce phénomène se traduit dont par une « soudure » des grains entre eux suivie d'une densification du système (fermeture de la porosité résiduelle). Dans ce second cas, il faut être vigilant à propos de la densification et du grossissement des grains. Il est préférable lors du frittage que la densification se produise avant le grossissement. Dans le cas inverse, il peut y avoir des conséquences sur la pièce finale, sa compacité et son caractère cohésif.

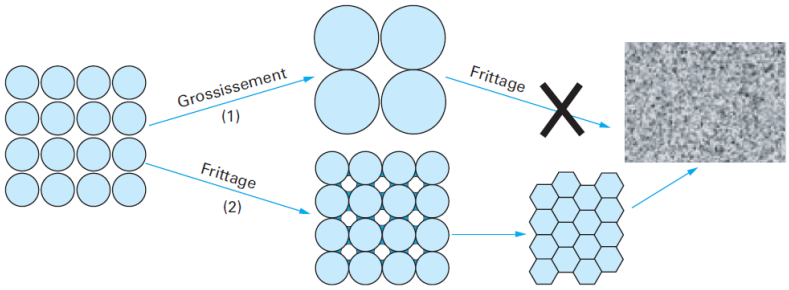


Figure 6 : Chemins thermodynamiques possibles lors du frittage (Figure issue de référence [8])

I.3. Le frittage en phase solide : aspect thermodynamique à l'échelle atomique

I.3.1. Formation des ponts : diffusion en surface et en volume

Le frittage en phase solide est employé dans le cas où aucun solvant n'est utilisé comme aide au frittage, mais seulement des poudres. Ces poudres sont en général mises en forme au préalable par diverses techniques telles que le pressage, l'injection, l'extrusion etc...

Comme expliqué brièvement dans la partie précédente, des phénomènes thermodynamiques précis entrent en jeu dans le cadre du frittage en phase solide et impliquent les tensions de surface des grains mais aussi de la diffusion.[10] [11]

La première étape du frittage consiste à créer les ponts (ou cous) qui sont la conséquence de la différence des rayons de courbure des grains.[12] Ces différences impliquent des gradients de contrainte et de pression dans les phases solides et gazeuses respectivement. En effet, la loi de Fick montre que les gradients au sein du système engendrent de la diffusion de matière vers la surface extérieure du grain en tension. De plus, si la poudre présente une granulométrie faible (grains nanométriques) alors les rayons de courbures seront plus faibles et le phénomène de diffusion sera plus rapide et significatif.

La diffusion entraine donc un déplacement de matière et un gradient de potentiel chimique noté μ. Ainsi, de nombreuses lois découlent de ceci, la loi de Thomson et Kelvin notée (1.4) :

$$\mu = \frac{\Delta P}{\Delta T} \quad (1.4)$$

où ΔP représente la variation de pression entre le grain et le milieu gazeux et ΔT la variation de température. Il en découle que lors de la formation des ponts, la matière se déplace vers les potentiels chimiques décroissants où le grain le plus petit transfère de la matière au grain le plus gros. En effet, ΔP est plus faible dans les gros grains que dans les petits car la courbure de

surface est plus importante et permet de relaxer la pression en jeu. C'est pour cela qu'il est conseillé de partir d'une poudre présentant une granulométrie bimodale.

La diffusion, au niveau atomique, peut être décrite comme une succession de déplacements déterminés par les sites libres du réseau lacunaire ou interstitiel. Ce transport de matière est régi par le potentiel chimique μ comme présenté précédemment. Cette grandeur dépend du nombre d'espèces qui pourront être déplacées et entraine la création de défauts (interstitiels ou lacunaires). À haute température, il y a donc migration des espèces en présence selon leurs coefficients de diffusion respectifs, la diffusion étant un phénomène thermiquement activé.

Le coefficient de diffusion d'un système cristallin peut être calculé selon la relation (1.5) :

$$D = \alpha \, \Gamma \, \delta l^2 \quad (1.5)$$

Avec α le facteur géométrique propre au système cristallin, Γ la fréquence de saut $\mathbf{\Gamma = N_v w}$ (N_v : le nombre de lacunes, w : la probabilité que l'agitation thermique fournisse l'enthalpie libre ΔG nécessaire pour franchir la barrière de potentiel) et δl la distance entre voisins (fonction du paramètre de maille du système cristallin).

Il existe deux types de diffusion lors du frittage en phase solide. La diffusion intergranulaire (en surface) et intragranulaire (en volume). Pour réaliser un frittage optimal, il est nécessaire d'activer de la diffusion en volume. (Figure 7-8) Cependant, il est important de ne pas dépasser un seuil de température au-delà duquel la diffusion en volume nuirait au frittage (grossissement anormal des grains par exemple, réouverture de la porosité ou encore dédensification). Au-delà de $T_f/2$ la diffusion en volume est activée et le frittage devient possible. Il est donc très important d'étudier les températures caractéristiques des composés utilisés pour réaliser un frittage efficace.

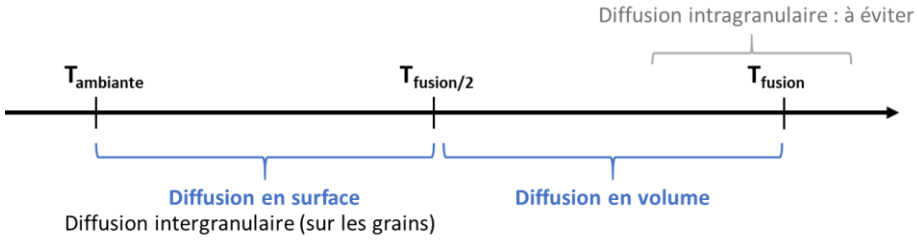


Figure 7 : Diffusion atomique en fonction de la température lors du frittage en phase solide



Figure 8 : Résumé des étapes liées à la création des premiers ponts entre les grains lors du frittage en phase solide

I.3.2. Elimination de la porosité

L'étape de l'élimination de la porosité vient seulement après la formation des ponts entre les grains. La pièce présente une compacité très faible et contient donc de la porosité ouverte et fermée. Ainsi plusieurs étapes sont nécessaires pour fermer ces deux types de porosités. Pour éliminer la porosité ouverte, une diffusion au joint de grain (ou en volume) est observable et de la matière est déplacée depuis le centre des faces vers les pores situés sur les arêtes des grains.

La porosité fermée est plus difficile à éliminer car il s'agit le plus souvent de gaz piégés à l'intérieur du grain. Cette porosité est éliminable seulement en fin de frittage, à plus haute température par diffusion en volume dans le solide. [10] [11] Cependant, la diffusion en volume pouvant favoriser la croissance granulaire, il est délicat d'éliminer toute cette porosité sans entrainer un grossissement anormal des grains qui empêcherait le frittage.

I.3.3. Phénomène de dédensification

La dédensification est un phénomène se produisant le plus souvent en fin de frittage lors du grossissement des grains et a été particulièrement étudié dans le cas des céramiques d'oxyde telles que l'alumine. [8] Ce phénomène peut entrainer une réouverture de la porosité allant jusqu'à 10%. La compacité étant un paramètre crucial pour des applications précises telles que la microélectronique ou les pièces mécaniques, il est important d'éviter ce phénomène.

Plusieurs facteurs peuvent en être à l'origine. Tout d'abord, une phase gazeuse peut se former dans le solide et entrainer un grossissement des pores. Cela est possible grâce à la réaction d'espèces au sein du solide sous atmosphère ambiante par exemple. Ensuite, un phénomène de coalescence de deux ou plusieurs pores peut se produire si deux pores entrent en contact à la suite d'un murissement d'Ostwald en fin de frittage. Enfin, dans le cadre du frittage réactif, qui est au cœur de ce sujet de thèse, il est possible d'observer une dédensification liée à l'effet Kirkendall. [13] [14] Cet effet concerne les mélanges réactifs à plusieurs constituants possédant chacun des coefficients de diffusion différents. Ce phénomène est en réalité surtout observé dans les métaux mais on peut le retrouver dans les céramiques. [15]

I.4. Le frittage en phase liquide

Le second type de frittage connu est le frittage en phase liquide. Il permet de fritter des céramiques techniques nécessitant une compacité finale élevée (donc une porosité quasi inexistante) et une haute résistance mécanique. Par exemple les nitrures, les carbures ou les borures. Ce procédé présente un grand interet car il permet de densifier des pièces rapidement. Les applications visées sont principalement pour l'aeronautique ou l'aérospatial, les outils de coupe, les pièces comlexes…

Lors de ce type de frittage, comme son nom l'indique, un liquide peut être introduit en plus de la poudre de départ, soit dans les précurseurs, soit par réaction en température. Ce liquide est bénéfique au frittage et permet une excellente cohésion entre les grains. Plusieurs mécanismes entrent en jeu ; tout d'abord un réarrangement des grains, une dissolution-précipitation et enfin une coalescence des grains.

I.4.1. Le réarrangement des grains

La première étape du frittage en phase liquide est le réarrangement des grains par mouillage par la phase liquide. Tout d'abord, les conditions de mouillage des grains par le liquide peuvent être déterminées via les tensions d'interface diverses dans le mélange de poudre. (Figure 9)

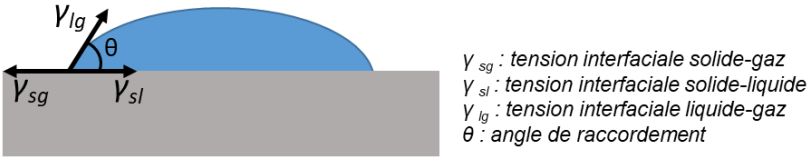


Figure 9 : Représentation des divers angles et tensions interfaciales notables dans un mélange de poudre au contact d'une phase liquide (Figure issue de référence [9])

Dans le cas où $\gamma_{sg} < \gamma_{sl}$,l'angle de raccordement θ sera supérieur à 90° et ainsi le liquide ne mouillera pas les grains. Dans le cas inverse où $\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$, cette fois-ci θ sera inférieur à 90° et on qualifiera le liquide de mouillant. Le liquide possède un rôle de lubrifiant, il permet aux particules de glisser les unes par rapport aux autres en les enrobant d'une couche plus ou moins épaisse. Ce phénomène de glissement se produit aussi grâce à des gradients de contrainte, de température et de pression dans l'empilement. Il résulte de cette étape une augmentation rapide de la densité du matériau, d'où la possibilité d'obtenir des pièces présentant une compacité de 99% et plus.

I.4.2. Dissolution-Précipitation

Cette seconde étape du frittage en phase liquide se produit juste à la suite du réarrangement des grains et se décompose elle-même en 3 sous étapes.

La première est la dissolution des grains à l'interface solide/liquide qui entraine un transport de matière vers les points de contact entre gaz, liquide et solide. Les espèces mobiles diffusent vers la phase liquide qui entoure les grains. Ensuite, les espèces dissoutes sont transférées dans le liquide par diffusion. Cette diffusion est favorisée aux joints de grains et permet aux espèces de se déplacer vers les surfaces les plus favorables à leur précipitation. Ainsi vient la dernière étape qui est la précipitation. Celle-ci est caractérisée par une variation du potentiel chimique dans le milieu réactionnel. La précipitation se produit sur les surfaces libres et entraine une disparition des courbures aux interfaces liquide/grain ce qui permet un certain rapprochement des grains et une modification de leur forme. C'est durant cette sous étape que la densification se produit. (Figure 10)

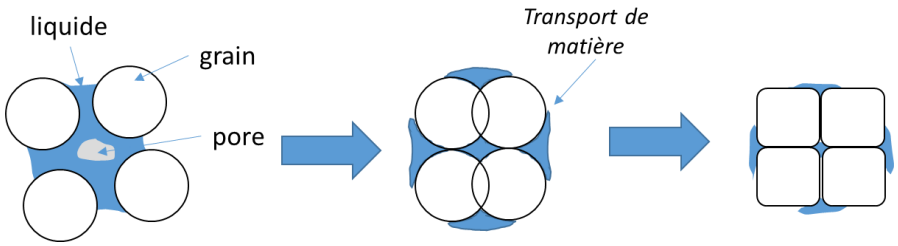


Figure 10 : Représentation schématique de l'évolution des grains, du liquide et de la porosité lors de l'étape de dissolution-précipitation

I.4.3. Coalescence et grossissement des grains

La dernière étape représente l'évolution microstructurale via la coalescence des grains. Un certain grossissement est observable à cette étape du frittage et a pour origine la dissolution-précipitation à partir des petits grains au profit des plus gros. Ce phénomène se produit donc par mûrissement d'Ostwald. La porosité va progressivement disparaitre au cours de ce processus et laisser place à une évolution de la microstructure (grossissement des grains et fermeture de la porosité fermée et ouverte).

En revanche, la phase liquide peut aussi disparaitre par une augmentation de la solubilité de ses constituants dans le solide qui précipite. Sans phase liquide résiduelle, le comportement chimique du grossissement des grains sera semblable à celui observé en frittage en phase solide et il sera nécessaire de contrôler le grossissement anormal potentiel.

I.5. Le frittage réactif

I.5.1. Mécanismes et différents types de frittage réactif

Aussi appelé frittage « réaction », [7, p. 214] [5] le frittage réactif sera au cœur de ces travaux de thèse. Cette méthode consiste à partir d'un mélange polyphasé (plusieurs phases en présence dans le mélange pulvérulent) et à obtenir, après traitement thermique, une phase différente des phases de départ. Ce procédé est très avantageux dans la mesure où il permet de réaliser la synthèse et la densification en une étape unique.

Classiquement, le frittage réactif peut être décrit comme *Phase A + Phase B → Phase C,* il s'agit d'une réaction solide-solide entrainant la formation d'un nouveau composé. Ce type de frittage est utilisé pour de la densification in situ et peut dans certain cas entrainer la formation d'un liquide transitoire durant le frittage. Néanmoins ce chemin réactionnel n'est pas le seul existant bien que le plus répandu. En effet il existe d'autres cas de frittage réactif, dont les principaux sont les suivants :

- *Phase A → Phase A' :* il s'agit d'un changement de structure cristalline mais d'une composition identique. Ce frittage s'appuie sur une transformation allotropique.
- *Phase A + Phase B → Phase C + Phase D* implique la formation d'une seconde phase D dépendant de la concentration en phase initiales A et B et de leurs solubilités en fonction de la température.
- *Phase A + Phase B → Phase C + Phase liquide :* un eutectique est formé lors de ce type de frittage. C'est un cas que l'on retrouve dans le cadre du frittage en phase liquide lors duquel l'ajout de fondant (élément chimique aidant au frittage) est nécessaire pour réussir à densifier la phase désirée. Par exemple le carbure de tungstène est fritté avec du cobalt.
- *Phase A + Phase gazeuse → Phase C* : très rarement utilisé, mais peut être mis en œuvre dans l'élaboration de céramiques poreuses.
- *Phase A + Phase liquide → Phase A' + Phase liquide :* il s'agit d'un changement de phase lors de l'étape de dissolution-précipitation du frittage en phase liquide.

Dans le cas dit « classique » *Phase A + Phase B → Phase C,* durant le frittage, les constituants de A peuvent diffuser vers B et inversement. La cinétique de réaction dépendra des coefficients de diffusion des différentes espèces et de la cinétique de germination de la phase cible. Dans l'idéal, il faut favoriser des phases ayant un coefficient de diffusion proche, pour ne pas engendrer d'effet Kirkendall.

Dans ce type de mélange de phase, on parle souvent de constituant principal et d'additif car l'une des phases sera, dans la majorité des cas, en quantité supérieure par rapport à l'autre. Ainsi, il est important de contrôler les solubilités des espèces ; si le constituant de base est soluble dans l'additif ; un fort retrait sera constaté au frittage. Dans le cas inverse où l'additif est soluble dans le constituant principal on observera un gonflement par augmentation de la porosité.

Il est aussi possible de souhaiter une réaction totale des constituants de départ. En effet, le frittage réactif ne repose pas toujours sur la formation de la phase cible à partir de ses précurseurs « primaires ». On peut observer parfois un frittage reposant sur une réactivité résiduelle à l'issue de la synthèse de la phase cible. [16] Ainsi, dans ce cas précis, il est crucial de partir d'une poudre de départ homogène et fine, en effet la taille des grains dans la pièce finale va dépendre de la distance entre les points de contact des grains des phases A et B dans la poudre initiale. Ces points de contact seront des sites de germination/croissance de la phase cible durant le frittage. La germination des nouveaux grains constitue précisément l'étape critique à contrôler pour un frittage réactif efficace.

I.5.2. Les problèmes liés au frittage réactif

Le frittage réactif implique malheureusement de nombreuses difficultés ce qui fait de lui une méthode peu utilisée et difficile à mettre en œuvre et à reproduire. Tout d'abord, cette méthode implique des risques importants d'inhomogénéités de microstructure (difficulté à contrôler la germination/croissance), de porosité ou même de phase dans le matériau obtenu (réaction incomplète), ce qui est un problème pour les applications visées. Des phases intermédiaires peuvent être piégées entre les grains et créer une inhomogénéité chimique aux joints de grains. Les précurseurs utilisés peuvent être altérés (dégradation dans le temps, réaction avec des constituants de l'atmosphère, hygroscopie…) et entrainer la formation de solutions solides non désirées. De même, la porosité (gaz piégés) peut s'évacuer difficilement du mélange et rester bloquée dans le matériau selon les cinétiques de réaction et de frittage. Il est aussi possible que, de par les phénomènes thermodynamiques entrant en jeu, des réactions exothermiques se produisent et aggravent les phénomènes d'inhomogénéités.

Un autre effet connu du frittage réactif (en particulier dans les mélanges métalliques) est l'effet Kirkendall décrit brièvement précédemment dans ce manuscrit. Dans ce cas précis, dans un mélange réactif, la diffusion va être régie par les coefficients de diffusion de chaque

espèce en présence ; si ces derniers présentent une trop grande différence alors l'effet Kirkendall va se produire. Les particules de poudre vont subir un gonflement important suivi d'une formation de lacunes puis de porosité ainsi qu'un faible retrait après frittage. Le frittage du mélange $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ a été étudié [17] par Kolar et Stadler et montre un comportement similaire au frittage réactif de métaux. Ces études sont d'intérêt direct dans la compréhension de nos travaux de thèse. En effet, il a été démontré que dans le cas de ce mélange d'oxydes, le coefficient de diffusion du baryum est plus important que celui du strontium et conduit à la formation de porosité dans les grains de $BaTiO_3$ et une augmentation de la taille des grains de $SrTiO_3$. Un autre problème engendré est la déformation des cous de frittage fraichement formés qui induit une mauvaise compacité finale de la pièce. Kolar et Stadler ont démontré que pour des « corps purs » de $BaTiO_3$ et $SrTiO_3$ il est possible d'obtenir une compacité très élevée (95% et plus) mais que pour un mélange 50%-50% des deux oxydes, il était impossible de dépasser 75% de compacité finale à conditions de frittage constantes. Le nombre de points de contact entre grains dans un mélange polyphasé est donc un paramètre critique pour le frittage et rend ce processus réactif complexe à maitriser et à comprendre.

Les problèmes liés au frittage réactif sont nombreux et ne peuvent pas tous être décrits. Ils sont néanmoins à prendre en compte dans ce travail de thèse qui consiste à utiliser ce frittage particulier pour densifier *in situ* et densifier des céramiques par Cool-SPS tout en s'appuyant sur les travaux existants pouvant expliquer les phénomènes observés par ce frittage.

I.6. Le frittage sous charge

Dans ce chapitre, différents mécanismes de frittage ont été traités. A présent, il est intéressant de présenter les particularités du frittage sous pression et ses différences significatives avec le frittage naturel. [18, p. 829-840]

J.F Roy définit le frittage sous charge de la façon suivante : « *Dans le cas du frittage sous charge, on active le frittage classique en appliquant une pression plus ou moins élevée sur les produits en début ou en cours de frittage. Ainsi, les forces en présence ne sont plus seulement dues à l'énergie de surface des particules que l'on rencontre en frittage naturel mais elles sont augmentées par la pression appliquée sur l'échantillon.* » [19]
Ce procédé, très complexe, présente de nombreux avantages, en effet, il permet le frittage de matériaux sans ajout d'additif ou encore d'abaisser les températures et les durées de frittage. Il est aussi connu que la combinaison du frittage réactif et sous charge est un procédé très efficace.

Il est difficile de décrire de façon précise les mécanismes entrant en jeu dans le cas du frittage sous charge. De manière générale, ce sont les mêmes qu'en frittage conventionnel, mais ils ne se produisent pas nécessairement dans le même ordre, ou peuvent encore se produire simultanément. De plus, l'application de la pression modifie totalement la cinétique de frittage, certaines étapes peuvent se produire plus rapidement que d'autres et ainsi favoriser un mécanisme de frittage par rapport à un autre. En effet, lors d'une compression à chaud, l'étape de réarrangement des grains se fera plus rapidement que par frittage naturel, dû à la contrainte mécanique appliquée. De plus, lorsqu'une pression uniaxiale est appliquée sur un solide, il y aura une compression de la matière sur les joints de grains de façon perpendiculaire à l'axe de pression. [7, p. 263]

De nombreux modèles mathématiques sont décrits pour expliquer les phénomènes du frittage sous contrainte. Il en découle de nombreux constats, mais le plus important est que la vitesse de densification varie de façon linéaire avec la pression appliquée et est inversement proportionnelle à la taille des grains. Ce phénomène sera aussi dépendant de la granulométrie de la poudre de départ.

L'équation (1.6) peut être utilisée pour exprimer la vitesse de déformation (densification) du solide lors du frittage sous charge :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A\frac{\sigma^n}{r^m} \quad (1.6)$$

Avec ; ε la déformation, t le temps, A une constante dépendant de la température, du cisaillement dans le solide et du coefficient de diffusion de ou des espèces, σ la contrainte et n l'exposant de contrainte, r le rayon de grain et m l'exposant de granulométrie.

La densification lors du frittage sous charge est régie par la cinétique et l'ordre dans lequel vont se produire les différents processus de diffusion et de réarrangement des grains. Si ces phénomènes se produisent simultanément ou de façon indépendante, il s'agira de mécanismes parallèles. En revanche si ces étapes se produisent l'une après l'autre on parle de mécanismes séquentiels. La densification se fera de manière différente selon l'état parallèle ou séquentiel de ces phénomènes, ce qui aura une influence directe sur la courbe de frittage. De plus, la pression, la température, la granulométrie vont fortement impacter la prédominance d'un mécanisme par rapport à un autre.

Ainsi les termes n et m prennent diverses valeurs selon le régime cinétique mis en place, et par extension le mécanisme de diffusion entrant en jeu. (Tableau 1) [20] [21] [22] [23]

Tableau 1: Valeurs des termes de contrainte n et de granulométrie m selon le mécanisme mis en jeu lors du frittage sous charge.

Mécanismes prépondérants	*Exposant de contrainte n*	*Exposant de granulométrie m*
Diffusion en Volume	1	2
Diffusion aux joints de grains	1	3
Réactions d'interface	2	1
Glissement grain/grain	2	1
Glissement des dislocations	>4.5	0
Montée des dislocations	3	0

Pour déterminer le mécanisme qui contrôle le frittage, il est donc intéressant d'étudier la vitesse de retrait et l'influence de la pression sur cette dernière.

En conclusion, le frittage sous charge induit ainsi des difficultés telles que le contrôle de la microstructure finale, l'homogénéité dans le solide et peut entrainer une texturation du matériau. L'état de départ de la poudre étant crucial pour un frittage sous charge efficace, en effet, l'agglomération des poudres peut inhiber le frittage de par la présence de pores en trop grande proportion dans le mélange pulvérulent. [7, p. 266]
Didier Bernache Assolant précise dans son ouvrage [7, p. 266] qu'une réflexion doit être faite en amont pour une bonne maitrise du procédé de frittage sous charge. En premier lieu, il est important de déterminer le mécanisme qui contrôle la densification, puis celui qui régit la croissance des grains. En dernier lieu, il est nécessaire d'étudier les facteurs inhibant ces mécanismes de densification et de croissance. Ces paramètres sont la pression appliquée, la température, les rampes programmées, les temps de palier, l'atmosphère de frittage et même la chimie des précurseurs de départ (phase liquide non désirée, mélange de phases).

II. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS)

Dans cette partie, le principe du frittage par SPS va être expliqué dans un premier temps. Cette technique de frittage sous pression assisté par courant est de plus en plus utilisée par la communauté scientifique (par exemple le Groupe Francophone de Densification de Matériaux par Frittage Assisté sous Champ Electromagnétique ; GFDM-FACE) grâce à la large gamme de matériaux et de température qu'il est possible d'explorer.

Nous détaillerons ensuite l'approche Cool-SPS qui est le cœur de cette thèse. Cette technique permet de fritter des céramiques à basse température ($T \leq 600°C$) en un temps record. Néanmoins, elle demande une grande maitrise des précurseurs utilisés et des séquences de frittage, ce qui rend l'appréhension de ce procédé complexe. En effet cette technique fait intervenir plusieurs types de frittage et de mécanismes détaillés en amont dans ce chapitre. Le Cool-SPS semble regrouper plusieurs mécanismes de frittage tout en ajoutant des paramètres propres à la technique dont le principal est la puissance électrique. Nous allons donc expliquer l'approche Cool-SPS, en l'état actuel des connaissances, et son intérêt pour le frittage de céramiques à basse température.

En dernière partie, nous présenterons quelques autres techniques de frittage basse température existantes afin de donner une vue d'ensemble sur ce qu'il est possible de faire de nos jours.

II.1. Principe et mécanismes du frittage SPS

Le premier SPS, ou Spark Plasma Sintering en anglais, a été développé et breveté en 1966 par Inoue [24] qui s'est lui-même inspiré d'idées brevetées par Taylor datant de 1930 [25]. Taylor proposait alors d'utiliser un courant continu pour fritter des céramiques, ce qu'Inoue a développé en utilisant cette fois-ci un courant pulsé. C'est seulement en 1990 que la société Sumitomo Coal Mining a développé le SPS tel que nous le connaissons aujourd'hui. [26, p. 10]

Aujourd'hui le SPS connait un essor considérable. Il est utilisé mondialement à l'échelle du laboratoire pour la recherche fondamentale mais aussi à l'échelle industrielle pour la production de masse. Il est utilisé pour fritter des pièces de petit et grand format (de 6mm à 30cm), de forme complexe ou non, en des temps de frittage allant de la minute à quelques heures. Ce procédé de frittage permet de produire une vaste gamme de matériaux, allant des métaux aux polymères, et des céramiques techniques aux composants fonctionnels. [27]

II.1.1. Description de la machine SPS

L'équipement SPS est, de manière simplifiée, composé d'un système de charge (application de la pression uniaxiale), d'un générateur de courant, d'un composant déterminant l'atmosphère et d'un système de refroidissement utilisant un circuit d'eau. Sur la figure 11, une photographie de la machine SPS du laboratoire ICMCB est reportée. Celle-ci est composée de 3 blocs ayant tous une fonction spécifique dans le fonctionnement de l'appareil. La première partie, située à gauche, comporte la chambre où l'échantillon est placé et l'atmosphère appliquée, ainsi que le système de charge. Le bloc du milieu est utilisé pour la programmation de la température et des paramètres de la machine lors du frittage (puissance, séquence de température, durée de cycle…), ainsi que le suivi des paramètres expérimentaux au cours de l'expérience. En effet, il est possible d'observer la valeur de courant et de tension, le niveau de vide dans la chambre (la jauge Pirani), le déplacement (caractéristique de la densification durant le cycle), de modifier la puissance, la séquence de température appliquée et la durée de cycle. A l'arrière de ce bloc central se trouve l'électronique de puissance qui fournit les courants pulsés. Enfin le dernier bloc à droite est dédié à la programmation de la force appliquée sur l'échantillon. On retrouve cette valeur en kN qui est ensuite convertie en une pression en MPa, en fonction de la géométrie du moule. De plus, un programme informatique permet de collecter en temps réel (monitoring) l'évolution des paramètres de la machine : la vitesse de déplacement, le niveau de vide, le courant, la tension, la température et la pression et enfin le déplacement.

De manière plus précise, le SPS permet d'atteindre des températures élevées rapidement par chauffage à l'aide du courant pulsé appliqué.[28] Cela rend possible le frittage de poudres sans dégrader leurs caractéristiques chimiques et/ou microstructurales originales. A l'intérieur de la chambre il est possible d'appliquer diverses atmosphères (vide, azote ou argon), bien que la majorité des expériences soient réalisées sous vide primaire. En général, l'environnement de frittage SPS est très réducteur, ce paramètre est donc à prendre en compte lors du choix de l'application d'une atmosphère dans la chambre.



Figure 11 : Machine Spark Plasma Sintering utilisée pour ces travaux de thèse, modèle Syntex system model SPS-5115/515S, Fuji - Laboratoire ICMCB Pessac

II.1.2. Principe de fonctionnement de la machine

Le mélange de poudre à fritter est introduit dans un moule généralement en graphite (le matériau le plus utilisé) et conducteur de courant électrique et thermique. La poudre ne doit pas obligatoirement être conductrice, elle peut aussi être isolante. Ce moule est bloqué et fermé par deux pistons de compression et est ensuite placé entre les deux électrodes : l'anode en bas de la colonne et la cathode en haut. La colonne doit être érigée entre ces deux électrodes à l'aide de « spacers » (des cylindres en carbone graphite généralement ou/et en carbure de tungstène) pour avoir une bonne répartition du courant mais aussi de la force qui est appliquée de part et d'autre des électrodes. (Figure 12).

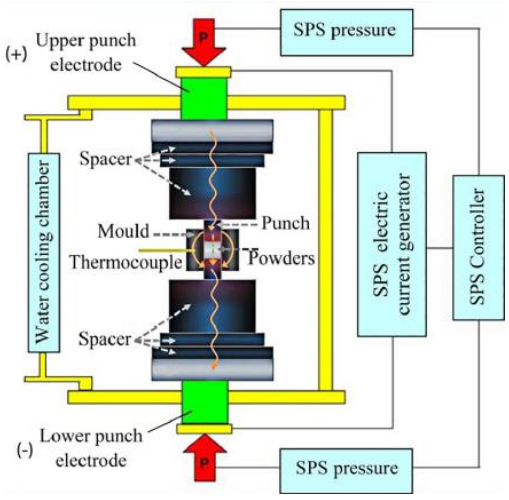


Figure 12 : Montage du moule contenant l'échantillon à fritter dans la chambre. (Figure issue de référence [28, p. 5])

La température peut être mesurée de deux façon différentes durant le cycle : à l'aide d'un thermocouple, ou à l'aide d'un pyromètre. Dans le cas du thermocouple, ce dernier doit être introduit au plus près de la poudre, en général une cavité dans le moule permet d'insérer le

thermocouple. Le mode thermocouple ne doit pas être utilisé à une température supérieure à 900°C. Le mode pyromètre est basé sur la détection du rayonnement thermique du moule. Ce dernier est placé devant une fenêtre à l'extérieur de la chambre du SPS et permet de mesurer la température lorsque celle-ci est supérieure à 600°C.

La régulation de la pression et de la température se fait via un système Proportionnel, Intégral, Dérivé appelé PID. Grâce à ce dernier, les rampes thermiques programmées sont respectées en modulant la puissance électrique appliquée. Le courant électrique appliqué est très souvent un courant pulsé avec une séquence 12 ON : 2 OFF, qui est programmée au préalable. Il est possible de fixer la durée et la séquence pulse (en seconde) et le temps de pause entre chaque pulse. Dans le cadre de nos travaux, la séquence 12 :2 a été utilisée dans toutes les expériences.

II.1.3. Mécanismes de frittage et débats

De manière générale, un cycle de frittage SPS se décompose en 4 étapes [29] :

- L'évacuation des gaz et le tirage sous vide de la chambre
- L'application de la pression et de la température
- Le palier en température
- Le refroidissement

Dans la communauté scientifique, le mécanisme physico-chimique de frittage par SPS reste discuté. En effet la théorie principale du frittage par SPS est basée sur la décharge électrique (ou arc) entre les particules de poudre qui génère un plasma entre celles-ci (Figure 13). Le plasma ainsi généré permet de créer les ponts par fusion de la surface des grains (par diffusion dans les joints de grains), grâce à une température locale très élevée entre les grains.[30] Cette théorie de formation de plasma est néanmoins toujours controversée.

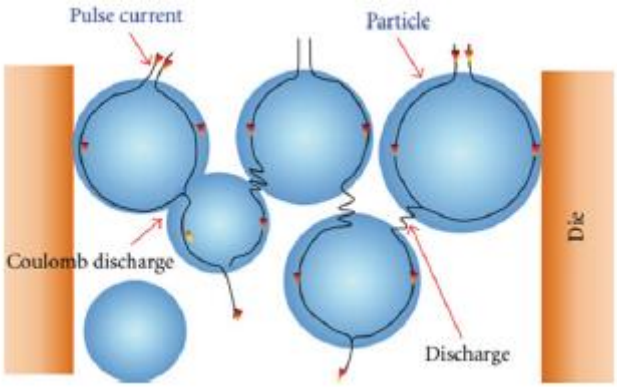


Figure 13 : Courant pulsé à travers les particules de poudre (Figure issue de référence [30])

Une autre partie de la communauté pense que le frittage s'effectue simplement par chauffage par effet Joule durant la montée en température, et lors du contact entre les particules et qu'aucun plasma n'est créé pendant le frittage. [31] Dans ce cas, le frittage recourt aux mêmes mécanismes thermiquement (voire mécaniquement) activés que d'autres types de frittage, tels que le Hot Pressing.

De plus, le mécanisme de frittage pourra varier selon la nature de la poudre. Si elle est conductrice, le courant électrique est susceptible de la traverser, ainsi que les électrodes, les pistons et le moule de façon uniforme. La température de l'échantillon sera alors plus haute que celle du moule. Au contraire, dans le cas d'une poudre isolante, le courant appliqué va chauffer la matrice et entrainera un chauffage de la poudre par les extrémités par transfert thermique. La figure 14 illustre ce phénomène de distribution de courant dans le moule et l'échantillon selon sa nature conductrice ou isolante.[32] Il est donc important d'utiliser un moule usiné dans un matériau présentant une bonne conductivité thermique et électrique dans le but de favoriser le chauffage de l'échantillon de la façon la plus homogène possible. En effet, ces gradients thermiques induits auront une grande influence sur la céramique finale. Ainsi, dans le cas d'une poudre isolante, il peut être observé un gradient d'inhomogénéité de microstructure voire de composition chimique allant de l'extérieur vers le cœur de la céramique frittée. [32]

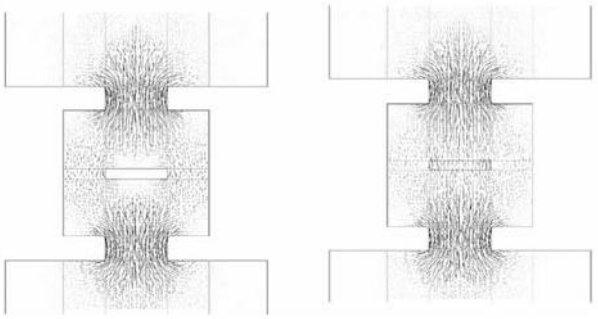


Figure 14 : Distribution des lignes de courant dans un moule lors du frittage SPS de l'alumine (à gauche) et du cuivre (à droite). (Figure issue de référence [33])

II.1.4. Applications possibles du frittage SPS

Le frittage par SPS permet un potentiel d'application très large, allant des céramiques aux polymères, aux métaux et aux composites. (Figure 15) On retrouve aussi dans le cas des céramiques, les matériaux transparents pour des applications en optique, des biomatériaux pour des applications dans le médical, des céramiques diélectriques et aussi des céramiques destinées à des conditions mécaniques et thermiques extrêmes (les carbures, nitrures et borures…).

Le SPS est aussi employé pour fritter des matériaux d'origine biologique comme par exemple par la société SINTERMAT (sinter-mat.com, située proche de Dijon) propose le frittage par SPS de végétaux, de cuir, de bois ou encore de coquille d'huitre.

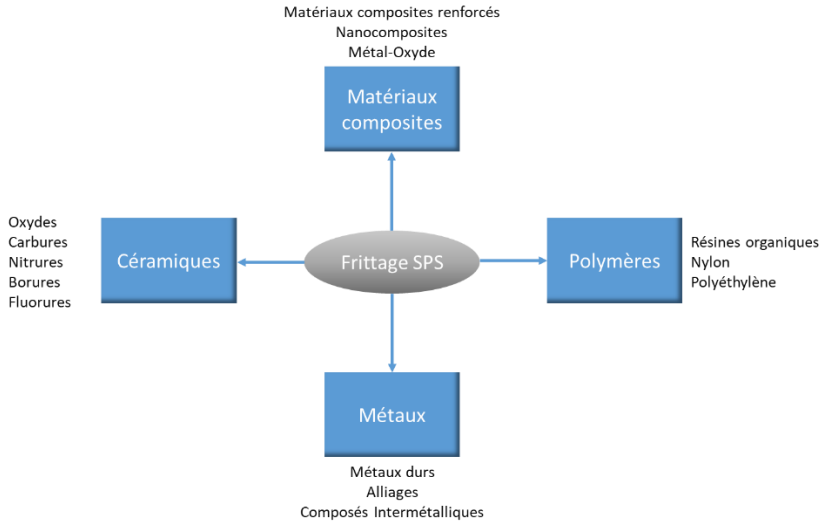


Figure 15 : Les possibles classes matériaux obtenus par frittage SPS (Figure issue de référence [33, p. 4])

Les conditions de frittage très spécifiques, (vitesses de chauffe, atmosphère, le courant pulsé etc…) permettent d'obtenir des matériaux avec des propriétés uniques. De plus, il est possible de contrôler la microstructure de ces matériaux et d'obtenir des matériaux frittés nanostructurés et même de stabiliser des phases thermodynamiquement instables en conditions conventionnelles. [34]

Il a aussi été montré récemment que des pièces de forme complexes peuvent être frittées par SPS en utilisant une matrice directement introduite dans le moule et frittée avec la poudre. [35] Néanmoins, cette technique induit des gradients de microstructure de par la rapidité du procédé et les températures extrêmes appliquées. Il est aussi possible de fritter des pièces de grande dimension (laboratoires SINTERMAT et MATEIS : mateis.insa-lyon.fr) en appliquant des pressions de l'ordre du Giga Pascal.

L'immense variété de matériaux, de formes et de tailles qu'offre le SPS est une des raisons pour laquelle celui-ci est grandement utilisé dans les laboratoires de recherche. Il existe aussi des SPS industriels pour la production de pièces en grand nombre, néanmoins, ces derniers sont assez rares. En effet, cette technique de frittage est assez récente et est toujours en étape de mise à l'échelle industrielle, à partir des études réalisées en laboratoire à petite échelle. De plus les entreprises mettant en œuvre le frittage à l'échelle industrielle disposent de lignes de production « traditionnelles » actives et rentables, ce qui ralentit encore la transition vers des

techniques comme le SPS. Finalement, cette technique étant très sensible à la moindre variation dans ses paramètres, la mise à l'échelle requiert un important travail de développement.

II.1.5. Avantages et inconvénients du SPS

La technique SPS possède bien plus d'avantages que d'inconvénients. Quelques-uns de ces avantages ont déjà été énoncés précédemment dans ce chapitre, tel que la grande variété de matériaux qu'il est possible de fritter, ou la stabilisation de phases métastables.

Les rampes de pression et températures appliquées pouvant être très rapides, la formation de phase secondaires non désirées par dégradation de l'échantillon est fortement limitée. De plus, les durées de frittage très courtes limitent la pollution du matériau par l'environnement de frittage (pollution de graphite venant du moule ou du revêtement par exemple). L'utilisation d'un courant pulsé est aussi bénéfique à la vitesse de diffusion des espèces chimiques ce qui augmente la densification lors du frittage. [36]

De même, il est possible de contrôler le grossissement des grains et la porosité dans le matériau de par la pression appliquée et la durée de palier. Plus la pression appliquée sera faible et le palier rapide, plus le matériau sera poreux. En effet, la pression va affecter la réactivité aux interfaces, soit indirectement via la déformation des grains et la modification des courbures, soit directement par des effets mécanochimiques au interfaces. La croissance granulaire va donc être limitée et la réactivité aux interfaces augmentée. Il en résulte une céramique avec une microstructure fine, possédant des joints de grains de bonne qualité et une résistance mécanique élevée (en matière de dureté et de résistance mécanique). De même, il est possible de fritter des nano-céramiques ou des nano-composites, des matériaux conducteurs ou isolants. Il est aussi possible de fritter des matériaux composites ou structurés par couche sans entrainer la fusion des diverses poudres introduites dans le moule. En effet, le courant et la pression ont un effet direct qui permet d'accélérer le frittage et de réduire sa durée ainsi que les réactions parasites aux interfaces.

Un autre avantage du SPS est la rapidité du procédé. En général, les paliers en température sont compris entre 5 et 15min, alors qu'en frittage conventionnel ces paliers peuvent durer plusieurs dizaines d'heures. D'un point de vue coût d'utilisation, un cycle de frittage par SPS représente 50 à 80% de frais énergétiques en moins en comparaison avec un cycle conventionnel. [37, p. 9]

Il existe aussi des désavantages au procédé. Par exemple, la forme limitée des pièces qu'il est possible de fritter. En effet, les pièces complexes ne sont faisables que depuis très récemment et à l'échelle du laboratoire, ces dernières présentent aussi des gradients d'homogénéité chimique qui sont très problématiques pour les applications visées (pièces d'usure mécanique, matériaux pour l'électronique…). Dans le cas de pièces de géométrie simple, il est aussi possible d'induire une densification non uniforme et une porosité localisée. Un autre inconvénient du procédé est l'utilisation de l'atmosphère réductrice dans le cas du frittage des oxydes, qui peut induire des post traitements des céramiques sous atmosphère oxydante.

D'un point de vue plus pratique, le coût de la machine SPS est élevé, en particulier le générateur de courant pulsé, de même que certains moules utilisés (comme les moules en carbure de tungstène). Le montage du moule peut aussi représenter un procédé fastidieux, il peut aussi se briser durant le frittage par usure, défaut dans la pièce ou simplement à cause d'une pression appliquée trop forte.

II.2. L'approche Cool-SPS

Dans cette partie, nous allons traiter du cas particulier du Cool-SPS, qui est au cœur de ces travaux de thèse. Le but du Cool-SPS est de diminuer les temps, températures et durées de frittage en exploitant la chimie des précurseurs, la thermodynamique et les conditions de frittage appliquées. Pour cela, les céramiques sont frittées en utilisant la machine SPS dans des conditions très spécifiques. Le Cool-SPS permet de produire des matériaux présentant une empreinte carbone moindre dans la mesure où des basses températures sont appliquées et les durées de frittage sont de moins de deux heures. Néanmoins, cette approche met en jeu des phénomènes complexes d'un point de vue frittage mais aussi physico-chimique. Nous allons donc, dans cette partie, expliquer l'origine, le principe de cette approche et ses particularités, ainsi que l'intérêt de cette méthode pour les travaux scientifiques menés dans ce projet.

II.2.1. Définition de l'approche Cool-SPS

Le Cool-SPS est développé au laboratoire ICMCB depuis 2012. C'est une approche représentant, initialement, une réelle opportunité pour fritter à basse température des matériaux dits « fragiles » d'un point de vue thermodynamique. Les stratégies suivies pour certains matériaux fragiles, recourant à des précurseurs convertis en la phase cible au cours du cycle de frittage, sont à l'origine des travaux qui seront présentés dans ce manuscrit. Le questionnement

sous-jacent est le suivant : « *Peut-on, en recourant à des précurseurs « fragiles », densifier par Cool-SPS à 600°C maximum, des matériaux requérant usuellement des procédés de frittage à température élevée ?* ».

Les précurseurs utilisés présentent une température de décomposition basse, sont souvent des phases hydratées et possèdent une morphologie et taille de grain spécifique qui maximise la réactivité au frittage. [4] [38] L'approche Cool-SPS mobilise ainsi de nombreux paramètres simultanément qui sont propres à la poudre à fritter et ses caractéristiques physico-chimiques et propres aux conditions environnementales de frittage.

La figure 16 est une figure hybride représentant les divers paramètres en jeu lors selon le type de frittage. Pour le frittage dit « conventionnel », seule la température le régit. Dans le cas du Cool-SPS, les trois paramètres intrinsèques au SPS interviennent : la température, la force appliquée et la puissance, auxquels s'additionne un quatrième paramètre : la réactivité chimique des précurseurs. Si la réactivité chimique est omniprésente et centrale dans le frittage en général, elle se limite le plus généralement à une réactivité aux interfaces. Même dans le cas d'un frittage réactif classique, comme explicité plus haut, la réaction sera initiée aux interfaces et sera promue par des précurseurs à grains fins (c'est-à-dire une plus forte densité d'interfaces), avant que la diffusion thermiquement activée permette la formation de la phase cible. L'utilisation de précurseurs « fragiles », et surtout leur conversion en la phase cible au cours du procédé Cool-SPS, va au contraire reposer sur une réactivité « en volume », en premier lieu. Le frittage va donc dépendre de la cinétique et thermodynamique de réaction induite par les conditions expérimentales et la chimie des précurseurs utilisés.

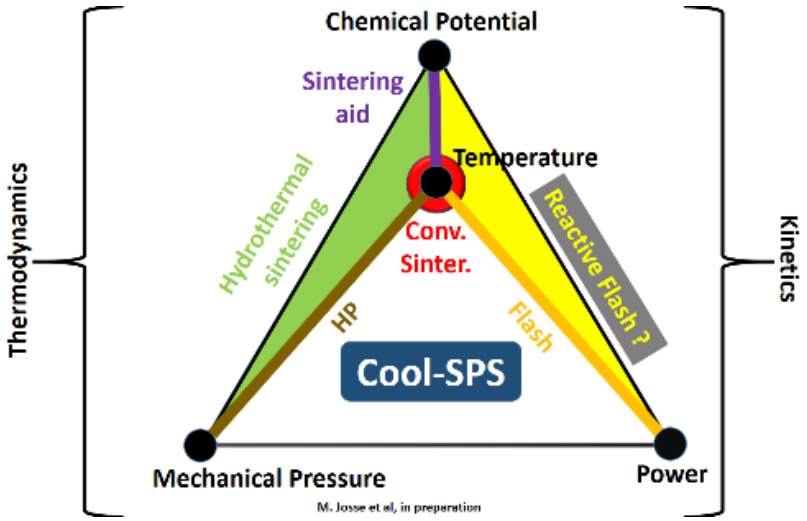


Figure 16 : Illustration des phénomènes mis en jeu dans le cadre du frittage Cool-SPS (Figure issue de M. Josse et al. En préparation)

Cet ajout de la réactivité chimique rend le comportement d'un système donné en conditions Cool-SPS peu prévisible. Ainsi lorsqu'un précurseur hydraté est utilisé pour obtenir une phase cible anhydre, l'application d'une pression repousse généralement la déshydratation à de plus hautes températures. [38] Pourtant le comportement opposé a été observé dans le cas du cupricarbonate de sodium où $Na_2Cu(CO_3)_2,H_2O$ est converti en une céramique de $Na_2Cu(CO_3)_2$. [39]

Il a aussi été observé, pour un même précurseur préparé selon le même protocole à l'exception d'une température de synthèse de 0°C ou 80°C, des comportements opposés en Cool-SPS. [40]

- Stabilité limitée en pression et bonne tenue en température (0°C)
- Stabilité limitée en température et bonne tenue en pression (80°C)

Ce qui a conduit à des paramètres Cool-SPS très différents en fonction du précurseur utilisé. L'expertise globalement acquise (via environ 1500 expériences réalisées au total) montre qu'il n'existe pas de paramètre prédominant en Cool-SPS, la température, la pression, ou encore la puissance électrique pouvant être le ou l'un des facteurs majeurs pour un système donné. Par extension, on ne peut réduire le Cool-SPS à un unique mécanisme de densification, puisque des mécanismes activés par la pression, le courant électrique et la réactivité chimique peuvent tout aussi bien prédominer qu'être quantité négligeable, d'un système à l'autre. Pour chaque système il est donc nécessaire d'identifier les paramètres expérimentaux les plus importants pour l'obtention de céramiques denses, sans aucun *a priori*. La problématique d'un expérimentateur Cool-SPS est donc d'évaluer :

- La stabilité du (ou des) précurseur(s) en conditions Cool-SPS
- Les leviers dont il dispose pour en contrôler la réactivité
- Les conditions Cool-SPS favorables à la conversion du (des) précurseur(s) en la phase cible
- Les conditions Cool-SPS favorables au frittage de la phase cible
- La reproductibilité du frittage

Les trois premières étapes requièrent un travail exploratoire spécifique à chaque système précurseur(s)/phase(s) cible(s), tandis que le succès du frittage repose sur un travail d'optimisation du cycle de frittage, qu'il faut ensuite consolider en établissant la reproductibilité du protocole mis au point. Les expériences réalisées ont montré que parcourir ces 5 étapes peut demander parfois moins de 10 expériences ($K_2Cu(CO_3)_2$), et parfois plus de 100 ($MnSO_4$).

Il faut noter que jusqu'à présent les travaux recourant à des précurseurs « fragiles » se sont limités à des systèmes « à un constituant » : un précurseur pour une phase cible. Les travaux présentés dans ce manuscrit visent la formation d'oxydes complexes (de 2 à 4 cations différents) qui représente, du point de vue des précurseurs et de leur réactivité, un défi d'ampleur.

Ainsi, à l'heure actuelle, il est possible de donner la définition suivante du Cool-SPS :

« Le Cool-SPS vise à combiner l'usage de la température, de la pression, de la puissance électrique, voire de la réactivité chimique de précurseurs spécifiques, pour élaborer des céramiques denses, à des températures où la diffusion à l'état solide, thermiquement activée, n'est pas mobilisée. Ces paramètres doivent être optimisés pour chaque système, afin d'activer à point nommé les différents mécanismes qu'ils peuvent induire et qui concourent au frittage de la céramique cible. »

II.2.2. Application à $MnSO_4$: preuve de concept

Les premiers travaux réalisés portaient sur la densification de la céramique $MnSO_4$, [4] [38] ces derniers ont permis de mettre en évidence la complexité du procédé et d'ouvrir la voie pour le frittage d'autres matériaux à partir de précurseurs spécifiques hydratés. Ainsi, dans ces travaux, une poudre hydratée de $MnSO_4.H_2O$ est utilisée comme précurseur. Le frittage a été réalisé à 400°C en 5min sous une pression de 400MPa et la céramique ainsi obtenue présentait une compacité de 95%. Un phénomène de déshydratation *in-situ* durant le frittage est à l'origine de la diminution considérable du temps et de la température de traitement. L'application de la pression joue aussi un rôle crucial dans la mesure où elle permet de modifier la cinétique de réaction et enclencher le processus de frittage de la céramique par rapprochement mécanique des grains. De plus, la phase $MnSO_4$ présente une transition réversible (β-$MnSO_4$) influençant la température de déshydratation sous pression et ainsi, modifiant les mécanismes de frittage. Ces travaux menés sur $MnSO_4$ ont pu mettre en évidence la complexité du frittage Cool-SPS et à quel point la physico-chimie des phases choisies ainsi que les conditions de frittage peuvent influencer la densification d'une telle céramique. De plus la reproductibilité des travaux ainsi que les éléments de preuve apportés quant aux propriétés magnéto-diélectriques de MnSO4, montrent la fiabilité de la méthode Cool-SPS. Cette dernière ouvre la voie vers des matériaux plus durables grâce aux temps, températures et durées de frittage moindre. L'approche et ses spécificités permettent d'espérer la transposer à d'autres systèmes que $MnSO_4$, en adoptant une stratégie adaptée aux phases ciblées et c'est dans ce cadre-ci que vont se situer ces travaux de thèses.

II.2.3. Les conditions d'opération du Cool-SPS

L'approche Cool-SPS consiste, de manière plus pratique, à utiliser le SPS à des pressions élevées (jusqu'à 900MPa) et des températures limitées (jusqu'à 600°C maximum) dans le but d'obtenir des céramiques densifiées en un temps très court (cycle de frittage de l'ordre de 1 à 2 heures). Un moule en carbure de tungstène est utilisé pour réaliser le frittage, car un moule en graphite ne supporterait pas de telles forces appliquées. Ce moule se décompose en plusieurs parties ; une ceinture externe, un moule interne en deux parties, et deux pistons (Figure 17). Le moule interne en deux parties (17-2) vient se glisser dans le moule externe (17-1), puis il est bloqué. Ensuite les pistons (17-3) peuvent être insérés de part et d'autre de la poudre. Le contact électrique s'effectue grâce à des feuilles de graphite (papyex) qui sont placées de manière à séparer le moule interne et les pistons en Carbure de la poudre.

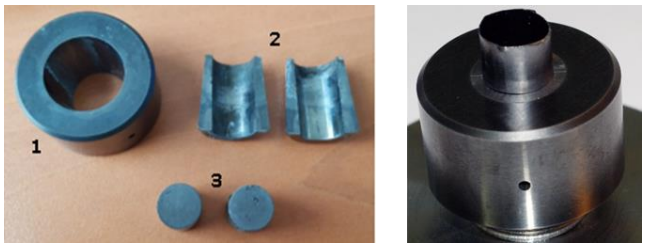


Figure 17 : Moule en Carbure de tungstène utilisé dans le cadre du frittage Cool-SPS. A gauche, les différentes parties du moule - à droite, le moule monté et prêt à être utilisé.

La figure 18 représente les conditions d'opération du Cool-SPS. Bien que le moule supporte une pression maximale de 900MPa, dans la pratique il est difficile de monter à une telle pression sans l'endommager. De manière générale, ces conditions n'excèdent pas 600°C pour la température et 600MPa pour la pression. En effet, pour pouvoir considérer le moule comme non déformable, une règle empirique veut que la somme de la pression en MPa et de la température en °C n'excède pas 1000. Par exemple, à une pression de 600MPa, la température appliquée de doit pas être supérieure à 400°C. En respectant cette règle, il est possible de prolonger la durée de vie du moule.

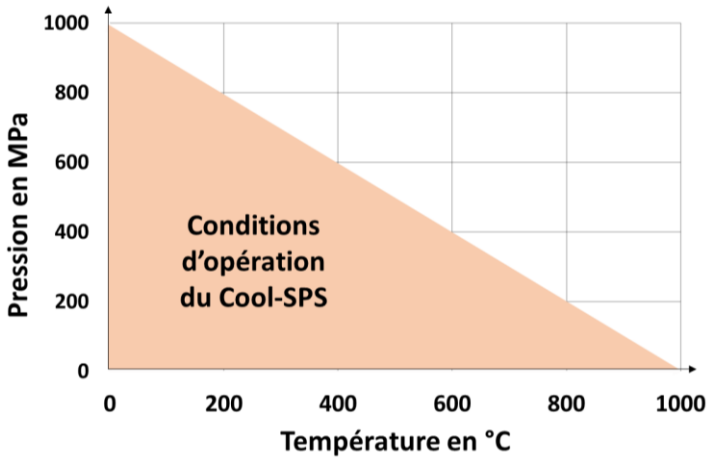


Figure 18 : Représentation schématique des conditions d'opération du Cool-SPS en fonction de la température et de la pression appliquée au frittage

Pour monter au-delà de 600°C, il sera nécessaire d'utiliser un moule en graphite, néanmoins la pression ne pourra pas excéder 100MPa (voire 150MPa pour des moules en graphite plus performants). Cependant, au-delà de 600°C, il est possible que la diffusion à l'état solide contribue à la densification. Ainsi, hors de ces conditions d'opération, il n'est généralement plus considéré que l'expérience se réalise en Cool-SPS.

II.3. Exemples d'autres techniques de frittage basse température

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'approche Cool-SPS seulement est utilisée expérimentalement. Néanmoins, il est important de présenter les autres techniques de frittage basse température récemment développées et se réalisant dans des conditions proches à celles employées en Cool-SPS. [41] Toutes ces techniques étant complémentaires et uniques.

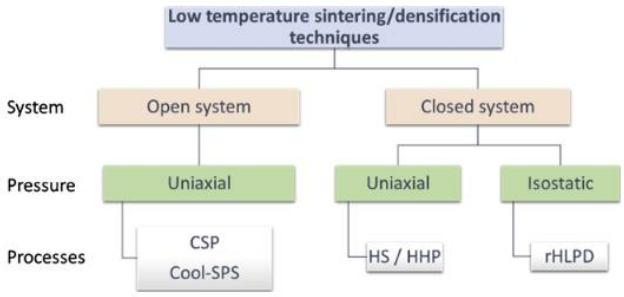


Figure 19 : Diverses méthodes de frittage basse température. CSP: Cold sintering process, HS: Hydrothermal sintering, HHP : hydrothermal hot pressing, rHLPD: reactive Hydrothermal Liquid phase densification. (Figure issue de référence [41])

La figure 19 représente les diverses techniques de frittage sous pression à basse température. Le Cool-SPS se situe dans la partie frittage sous pression uniaxiale dans un système ouvert aux côtés du CSP : le Cold Sintering Process. Dans la partie systèmes fermés

se situe le frittage hydrothermal. Ce dernier peut se réaliser sous pression uniaxiale : Hydrothermal Sintering et Hydrothermal Hot Pressing. De plus, sous pression isostatique, il existe le frittage réactif hydrothermal (reactive Hydrothermal Liquid Phase Densification). Ces procédés seront présentés plus en détail dans cette partie.

II.3.1. Le Cold Sintering Process (CSP)

Le Cold Sintering Process, ou CSP a été créé en 2016, c'est une technique très utilisée dans le frittage basse température d'un grand nombre de céramiques et est aussi prometteuse pour la fabrication de matériaux plus durables avec une empreinte carbone moindre. [42] [1]

Cette technique est un dérivé du Cold Sintering (CS), apparu auparavant en 1979. [43] En 2007, on voit même apparaitre le terme Cold Sintering Process dans un article scientifique. [44] Pour ce procédé, une poudre de départ est broyée et introduite dans un moule (le plus souvent en acier) entouré d'un collier chauffant. (Figure 20) Ce collier chauffant n'étant pas présent dans le Cold Sintering (CS). En CSP, une phase liquide est introduite en plus de la poudre, le plus souvent de l'eau. Le moule est placé dans une presse et la température du collier chauffant peut être programmée. Le frittage est donc réalisé sous pression (pression maximale dépendant de la capacité de la presse et du diamètre du moule) et sous température (en général n'excédant pas les 300°C).[45] Le frittage étant mené à la pression atmosphérique et sans l'assistance directe d'une puissance électrique, ces conditions entrainent une cinétique moins rapide et ainsi un cycle de frittage relativement long, les paliers en température pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines d'heures.

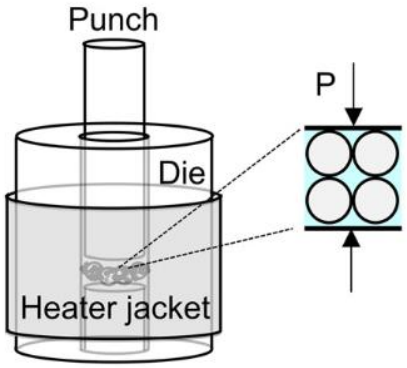


Figure 20 : Illustration Schématique du frittage CSP, représentation du moule (die), des pistons (punch) et du collier chauffant (heater jacket) (Figure issue de référence [46])

D'un point de vue thermodynamique, un cycle de frittage par CSP est généralement composé de deux étapes. La première consiste à presser à froid, permettant un réarrangement

des particules et une pré-compaction de la poudre. De par la présence d'une phase liquide, les grains glissent facilement les uns par rapport aux autres dans le but de maximiser les contacts entre les surfaces des grains. La seconde étape consiste à appliquer la séquence de pression pendant toute la fin du cycle de frittage et d'augmenter la température. Durant cette étape, les phénomènes de dissolution- précipitation et croissance des grains se mettent en place, principalement grâce à la présence et à l'évaporation de la phase liquide transitoire. Une déformation plastique peut également entrer en jeu sous l'effet de la pression. Les joints de grains peuvent ainsi être crées et la pièce consolidée. Ce frittage se place donc dans la catégorie « frittage en phase liquide » sous pression. La présence de la phase liquide et d'une pression appliquée permettent d'abaisser les températures de frittage.

Tout comme pour le Cool-SPS, les températures appliquées, les pressions, les rampes, la durée de palier en température et pression, sont des paramètres très importants en CSP. Ils déterminent le frittage et son efficacité. De plus ces deux techniques étant mises en œuvre en environnement ouvert, la cinétique des systèmes étudiés est prédominante, et on peut parler, dans une certaine mesure, de procédé « hors équilibre ».

Le plus souvent, les céramiques obtenues par CSP présentent une compacité comprise entre 60 et 90% selon les phases densifiées et il est parfois nécessaire d'effectuer un post traitement thermique de la céramique afin d'éliminer des phases résiduelles ou encore d'augmenter la compacité. [47] L'identification d'un solvant approprié est l'un des défi du CSP, puisque certaines phases peuvent présenter une dissolution non congruente, ce qui nuit à la re-précipitation de la phase ciblée. L'abaissement des températures de frittage a par contre permis l'élaboration de composites oxyde/polymère.

II.3.2. Le frittage hydrothermal

Le frittage dit « Hydrothermal », comme beaucoup de techniques de frittage, se décompose en plusieurs sous catégories. [41]

Initialement le frittage hydrothermal a été créé en 1976 et se nommait Hydrothermal Reaction Sintering (HRS). [48] Ce dernier consiste à utiliser une poudre métallique pré-compactée comme matériaux de départ. Cette poudre sera oxydée par un solvant supercritique chauffé à l'intérieur d'une capsule scellée en platine. Dans cette capsule, une pression de 100MPa peut être atteinte et une température de 1000°C. [49] Par la suite, deux dérivés sont apparus : le Hydrothermal Hot Pressing (HHP) et le Reactive Hydrothermal Liquid Phase sintering (rHLPS) (Figure 21). Le HHP est apparu en 1984 suite à une problématique naissante

d'encapsulation des déchets nucléaires. [50] Cette technique emploie un nouveau dispositif de chauffe autour d'un moule dans lequel une pression est appliquée grâce à des pistons et peut atteindre jusqu'à 300MPa. La poudre utilisée est humide (phase liquide introduite en amont) ce qui implique la présence de joints d'étanchéité en téflon et d'un espace dédié à la récupération du solvant.

Le Reactive Hydrothermal Liquid Phase Sintering (rHLPS) a été développé en 2007 et breveté par Riman. [51] Cette technique utilise une céramique poreuse pré-densifiée immergée dans un liquide dans des conditions hydrothermales. La matrice poreuse est donc infiltrée par un solvant défini qui permettra de libérer des cations ou anions réactifs. Le produit formé par la réaction va prendre petit à petit la place des pores et ainsi les combler pour densifier la céramique. La réaction se produit de manière générale à basse température (< à 400°C). Néanmoins, ce procédé est long (pouvant atteindre en moyenne jusqu'à 72h) et difficile à contrôler, en particulier d'un point de vue réactivité. Les céramiques ainsi obtenues présentent une compacité comprise entre 80 et 98%. [52]

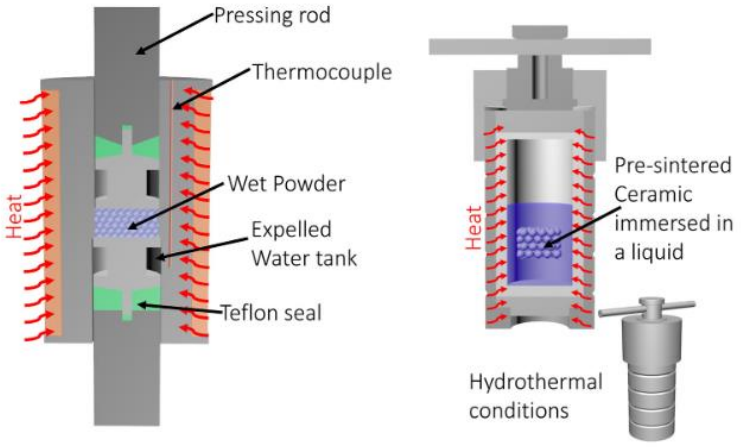


Figure 21 : Représentation schématique de montage de frittage hydrothermal. A gauche le Hydrothermal Hot Press HHP, à droite le Réactive Hydrothermal Liquid-Phase Densification rHLPS (Figure issue de référence [49])

Ces deux techniques, parce qu'elles sont conduites dans un environnement scellé, conduisent les systèmes étudiés dans un état thermodynamiquement stable, et peuvent offrir d'importantes opportunités pour la compréhension et la modélisation du frittage assisté par solvant.

III. Les céramiques diélectriques : structures et propriétés

Dans cette 3ème partie de chapitre, les propriétés diélectriques des céramiques vont être traitées. Dans un premier temps, la structure cristallographique appelée « pérovskite » sera présentée. En effet, cette dernière sera au cœur de ce sujet de thèse car seules des céramiques de cette structure seront étudiées car elles présentent les propriétés diélectriques recherchées. Les nombreuses autres propriétés physico-chimiques susceptibles d'apparaître dans des matériaux de structure pérovskites ne seront pas abordées ici.

Dans un second temps, les propriétés diélectriques fondamentales de ces céramiques vont être expliquées. Par exemple, les comportements de type ferroélectrique, relaxeur, piézoélectrique qui seront au cœur de ce sujet de thèse. Un état de l'art sera présenté sur la relation entre la structure de la céramique et son influence sur les propriétés finales. Plusieurs cas particuliers de céramiques de type pérovskite vont aussi être présentés plus en détails.

Enfin, la dernière partie portera sur le contexte scientifique de la thèse, en particulier sur les avancées en matière de frittage à basse températures de céramiques diélectriques. Le but de cette partie est de pouvoir placer les travaux de thèse dans un contexte scientifique international et de comparer les travaux existants à ceux réalisés lors de la thèse.

III.1. La structure pérovskite

III.1.1. La structure pérovskite simple

La structure pérovskite dite « idéale » a une formule du type ABX_3. La première Pérovskite, découverte par Gustav Rose en Russie, était un titanate de calcium de formule $CaTiO_3$. Elle doit son nom de « pérovskite » en hommage au minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Sa structure cristallographique type est décrite Figure 22.

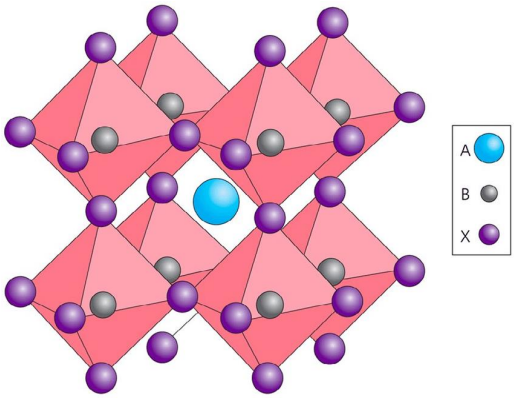


Figure 22 : Structure pérovskite typique ABX_3 (Figure issue de référence [53])

Dans le site A se trouve un cation, souvent un alcalino-terreux, électropositif présentant une taille supérieure au cation se trouvant en site B. Le cation présent en site B est généralement un métal de transition de petite taille. En site X, un atome d'oxygène est retrouvé dans la plupart des cas, mais dans de rares cas cet atome d'oxygène peut être remplacé par anion de la famille des halogènes (Fluor, Chlore, Brome, Iode). [54, p. 1] [55] [56] Dans ce type de structure, les anions X forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Les cations B sont présents aux centres de chacun de ces octaèdres et les cations A sont situés aux centres des cuboctaèdres présents entre ces octaèdres.

Une pérovskite idéale possède un réseau cristallin cubique de groupe d'espace Pm3m. Cette structure cristalline est centro-symétrique, c'est à dire que son groupe ponctuel comporte un centre d'inversion. De plus, les octaèdres doivent former un réseau non déformé pour que la pérovskite soit qualifiée d'idéale. Selon les cations A et B, la structure peut être distordue et entrainer une rotation des octaèdres conduisant à des pérovskites devenant complexes d'un point de vue réseau cristallin.

III.1.2. La structure Pérovskite complexe

Les pérovskites peuvent être qualifiées de complexes selon deux critères : la composition chimique (substitution atomique et solutions solides), ou le réseau cristallin, selon la nature et l'occupation des atomes en site A et B.

Dans le cas de la composition chimique, une substitution peut avoir lieu durant la synthèse de la céramique selon les atomes entrant en jeu et le diagramme de phase thermodynamique. On parle de solution solide de structure pérovskite. Dans ce cas précis, les sites A et B sont occupés par un seul type d'ion. Néanmoins, en site A ou B, un atome sur 2 aura une nature différente. Par exemple la céramique de PZT de formule $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ est une solution solide obtenue à partir du mélange binaire $PbTiO_3$ et $PbZrO_3$, et présente une structure pérovskite. La substitution se produit en site B avec les atomes de Zirconium et de Titane.

D'un point de vue réseau cristallin, le terme « pérovskite complexe » est surtout retrouvé pour évoquer l'occupation des sites A et/ou B par deux ou plusieurs ions différents simultanément. Cette occupation peut prendre la forme d'une distribution statistique de ces cations, qui préserve ainsi la symétrie de base de la structure pérovskite. La complexité est alors exclusivement liée à l'accommodation de multiples cations au sein de la structure cristalline. Par exemple la céramique $(Pb_{1-x}La_x)(Zr_yTi_{1-y})O_3$ répond à ces critères.

La complexité chimique peut également affecter la structure cristalline suite à des substitutions chimiques, causant des rotations des octaèdres selon un ou plusieurs axes. Ces rotations sont causées par l'occupation simultanée des sites A et/ou B par des atomes de nature significativement différente (taille, liaison chimique…). [57] On considère alors souvent une complexité liée aux spécificités structurales de ces pérovskites (qui sont déjà chimiquement complexes). On retrouve ainsi des pérovskites doubles, triples et même quadruples, dans lesquelles les rotations de la charpente octaédrique engendrent la formation de nouveaux environnements, mieux adaptés aux constituants de la pérovskite. Cette différenciation des sites A et/ou B se traduit dans la formulation d'une pérovskite double, par exemple, qui prend la forme de $A'A''B'B''O_6$ lorsque les substitutions sur les sites A et B engendrent deux environnements différents pour chacun de ces sites par une reconfiguration du réseau octaédrique. Un exemple remarquable de ce type de pérovskite est la solution solide $Ca_{2-x}Mn_xTi_2O_6$ dans laquelle les ions Mn^{2+} introduits en site A adoptent deux environnements de coordinence 4 et de géométries différentes (tétraédrique et carrée plane), conduisant à une pérovskite « quadruple » d'un point de vue structural. [58]

III.1.3. Classes cristallines et propriétés diélectriques

La structure pérovskite est étudiée depuis le début des années 1940 dans le cadre des matériaux diélectriques et de leurs nombreuses applications en électronique.

Ces matériaux sont par définition des isolants (large bande interdite) et présentent généralement une structure cubique non polaire et idéalement exempte de défauts ponctuels chargés. De plus, il existe des pérovskites déformées dans lesquelles les paramètres de maille, la symétrie et les forces de liaisons entre atomes peuvent être différents. Cela peut entrainer une mobilité importante du cation B à l'intérieur de l'octaèdre. Ce cation peut ainsi se décentrer et entrainer la formation d'une structure non centro-symétrique. Ce type de structure permet l'apparition d'une polarisation électrique qui, si elle est réversible, est caractéristique de la propriété tant recherchée : la ferroélectricité. Il est aussi possible d'obtenir des propriétés telles que la piézoélectricité ou la pyroélectricité par le biais d'un déplacement des centres des charges positives ou négatives dans le matériau par une action externe.

Parmi les 32 classes cristallines existantes, il est possible de les classifier du point de vue diélectrique comme illustré en Figure 23.

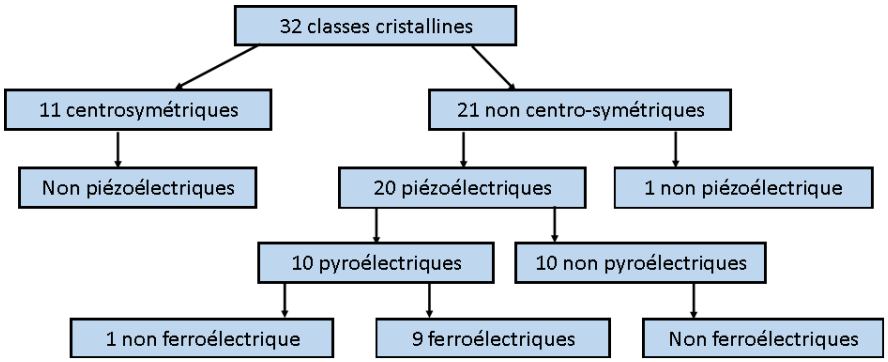


Figure 23 : Symétries et propriétés électrique (Figure issue de référence [59])

Les propriétés telles que la ferroélectricité et la piézoélectricité dépendent l'une de l'autre et sont déterminées par la symétrie de la maille cristalline. Un matériau de structure centro-symétrique ne pourra pas montrer de propriétés piézoélectriques. Les pérovskites piézoélectriques et ferroélectriques se retrouvent en revanche dans la partie droite de cet arbre en figure 23. Elles sont non centro-symétriques et présentent donc diverses propriétés physiques intéressantes.

Grâce à toute ces propriétés, il est possible d'utiliser ces matériaux pour une grande variété d'application en électronique et microélectronique comme par exemple dans la fabrication des condensateurs ou des transducteurs, dans la conversion de l'énergie, les capteurs de pression, les balances etc...

III.2. Les propriétés des matériaux diélectriques

Après avoir expliqué l'influence de la symétrie cristalline sur l'apparition de propriétés fonctionnelles, il est important d'expliquer en quoi consiste ces propriétés plus en détails. Dans cette partie, les phénomènes de piézoélectricité et ferroélectricité, vont être expliqués ainsi que le phénomène particulier du comportement relaxeur. Ces propriétés seront au cœur de ces travaux de thèse dans la mesure où l'objectif est de pouvoir observer ces mêmes propriétés sur les céramiques frittées par Cool-SPS.

III.2.1. La piézoélectricité

Parmi les 32 classes cristallines énoncées précédemment, 20 sont piézoélectriques. Dans la classe des 20 types de matériaux piézoélectriques, 10 classes cristallines sont dites « pyroélectriques ». Cela se traduit par une variation de la polarisation en fonction de la température. Les 10 autres classes sont non pyroélectriques.

Concernant la piézoélectricité, celle-ci peut être définie comme la capacité d'un matériau à se charger quand il est soumis à une contrainte de type mécanique. C'est l'effet piézoélectrique direct. Inversement, ce matériau peut se déformer lorsqu'il est soumis à un champ électrique ; c'est l'effet piézoélectrique inverse. [60] (Figure 24)

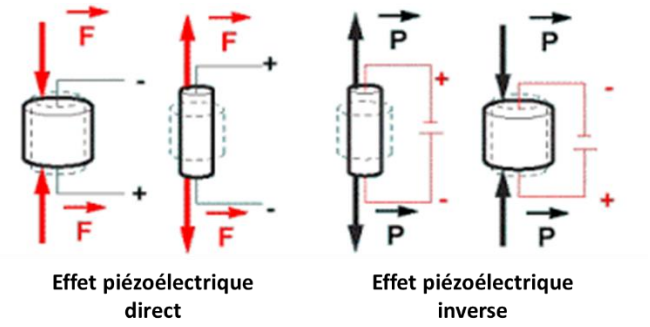


Figure 24 : Représentation des effets piézoélectriques direct et inverse

Pour l'effet direct, lors de l'application de la contrainte mécanique, la maille cristalline se déforme et entraine un déplacement des barycentres des charges qui se manifeste par l'apparition d'un dipôle électrique dans la maille ou la modification de celui-ci s'il préexiste. Les meilleurs matériaux piézoélectriques sont généralement obtenus à partir de matériaux ferroélectriques, car la polarisation a une contribution significative dans les coefficients piézoélectriques.

Pour quantifier la réponse piézoélectrique directe dans le cas précis d'un matériau ferroélectrique qui inclus des domaines, il est nécessaire de polariser l'échantillon. C'est-à-dire de lui appliquer un champ électrique statique suffisant (de l'ordre de quelques kV/cm usuellement) pour orienter les domaines dans un même sens. L'échantillon, lorsqu'on le soumet ensuite à un champ électrique oscillant de faible amplitude, va ainsi se déformer et générer des ondes acoustiques, correspondant à différents modes de vibration, selon la géométrie de l'échantillon. Lorsque la fréquence du champ électrique oscillant s'accorde à celle d'un mode de vibration donné, on observe une résonance dont l'analyse permet d'extraire les caractéristiques piézoélectriques du matériau. Dans le cas des céramiques, la géométrie idéale est de type cylindrique avec une faible épaisseur définie par rapport à la surface. Le mode de vibration le plus significatif dans le cas de cette géométrie sera radial.

Il existe de nombreuses façons de décrire mathématiquement l'effet piézoélectrique car celui-ci est le résultat d'un couplage électromécanique. Ainsi des grandeurs telles que le champ et le déplacement électrique E_i et D_i, et la contrainte et déformation mécanique T_{ij} et S_{ij} entrent

en jeu et dépendent de la thermodynamique du système. [61] [62] En effet, L'équation de l'énergie libre de Gibbs (1.7) permet de décrire le problème :

$$G(\theta, E, T)= U- \theta\sigma - T_{ij}S_{ij} – E_kD_k \quad (1.7)$$

Avec U l'énergie interne du système, σ l'entropie, et θ la température.

La dérivée seconde du potentiel thermodynamique permet de remonter aux constantes piézoélectriques exprimée par la relation (1.8) :

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial E_i \, \partial T_{jk}}\right)_{\theta} \quad (1.8)$$

De cette équation en est déduit les deux écritures possibles de l'effet piézoélectrique (1.9) :

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_{jk}}\right)_{\theta,E} = \left(\frac{\partial S_{jk}}{\partial E_i}\right)_{\theta,T} \quad (1.9)$$

Avec $\left(\frac{\partial D_i}{\partial T_{jk}}\right)_{\theta,E}$ la variation de polarisation entrainée par la contrainte appliquée : l'effet piézoélectrique direct. De même que $\left(\frac{\partial S_{jk}}{\partial E_i}\right)_{\theta,T}$ représente la déformation induite par l'application du champ électrique : l'effet piézoélectrique inverse.

Après intégration de ces relations, il est possible d'en déduire le système d'équations constitutives de la piézoélectricité notées :

$$\begin{Bmatrix} S_{ij} = s^E_{ijkl} T_{kl} + d_{ijk} E_k \\ D_i = d_{ikl} T_{kl} + \varepsilon^T_{ij} E_j \end{Bmatrix} \quad (1.10)$$

Grâce à la notation de Voigt permettant d'exprimer les propriétés électromécaniques sous forme de matrice carrée, il est possible d'en déduire un tenseur d'ordre 3 représentant le tenseur piézoélectrique noté : $S_{ij} = d_{kij} E_k$ [63]

Il existe en tout 18 coefficients différents permettant de caractériser totalement un matériau en terme de comportement piézoélectrique. Ces coefficients ne sont pleinement accessibles que par l'étude de monocristaux. Le plus important est de retenir que dans le cas d'une céramique pour laquelle les grains sont orientés de manière aléatoire, le champ électrique de polarisation définit un axe 3. [64]

Les matériaux piézoélectriques peuvent être sous forme de céramique et aussi de cristal. Historiquement, le cristal de quartz est le premier matériau piézoélectrique naturel découvert par Jacques et Pierre Curie en 1880. Dans des applications en électronique, le meilleur candidat en matière de piézoélectricité de nos jours est la céramique de PZT, $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, (découverte dans les années 1950) qui est une pérovskite chimiquement complexe.

III.2.2. La ferroélectricité

- *Le cycle d'hystérésis ferroélectrique*

Le premier matériau ferroélectrique naturel a été découvert au 17ème siècle et se nomme le sel de rochelle, de formule $KNaC_4H_4O_6.4H_2O$ (tartrate double de sodium et de potassium). La découverte de sa ferroélectricité date en revanche de 1920. Le phénomène de ferroélectricité est toujours très étudié de nos jours et constitue la base fondamentale des matériaux pour l'électronique. [65] [66] La ferroélectricité est un sous-groupe de la pyroélectricité et concerne les composés polarisables, non centro-symétriques. Dans les matériaux ferroélectriques, une polarisation non nulle est présente et ce même en l'absence d'application d'un champ électrique externe : c'est la polarisation rémanente. En revanche, lors de l'application d'un champ électrique externe suffisant, la polarisation rémanente peut être inversée : c'est le champ coercitif. Ces paramètres sont propres au phénomène de ferroélectricité et sont représentés sous forme de cycle d'hystérésis représentant la polarisation en fonction du champ électrique. (Figure 25)

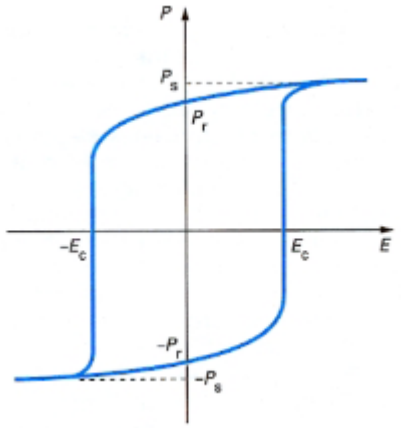


Figure 25 : Cycle d'hystérésis ferroélectrique. Avec E_c le champs coercitif, P_r la polarisation rémanente, P_s la polarisation à saturation. (Figure issue de référence [66])

Le cycle d'hystérésis ferroélectrique est similaire à celui observé dans les matériaux ferromagnétiques dans lesquels l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué

présente le même comportement non-linéaire. C'est donc par analogie que l'on nomme ces matériaux « ferroélectriques ».

- *Transitions de phase dans un matériau ferroélectrique*

Un matériau ferroélectrique présente une transition structurale caractéristique entre un état basse température et haute température. Cette température de transition se nomme T_c pour la température de Curie. [59] Au-delà de la T_c, la polarisation rémanente disparait et entraine le passage de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique (appelée aussi diélectrique linéaire). Lors de cette transition, un changement structural se produit et la structure devient non polaire. Par exemple dans le cas de $BaTiO_3$ trois transitions structurales sont observées. La première transition se produit à la température de Curie de 120°C (dans un monocristal) entre la phase cubique paraélectrique et quadratique ferroélectrique. Lors de cette transition, les ions Titane et Oxygène (Ti^{4+} et O^{2-}) se déplacent dans un sens contraire et entrainent ainsi l'apparition d'une polarisation spontanée.

Il existe plusieurs types de transition de phase dans les matériaux ferroélectriques ; les transitions displacives ou de type ordre désordre [59, p. Chap2] sont les plus fréquentes, mais on peut également rencontrer une ferroélectricité induite par les propriétés magnétiques ($MnWO_4$) ou par des modulations structurales apériodiques (nombreux oxydes de structures TTB). Les pérovskites telles que $BaTiO_3$ sont concernées par la transition de type displacive. C'est-à-dire qu'à une température inférieure à la T_c les ions de la maille cristalline se déplacent et adoptent de nouvelles positions d'équilibre par rapport à l'un des axes cristallins. Cela entraine donc une polarisation suivant l'axe de déplacement des ions.

- *Les domaines ferroélectriques*

D'un point de vue microscopique, des « domaines ferroélectriques » peuvent être observés en particulier dans les cristaux.[59, p. Chap4] Ce sont des régions possédant une polarisation homogène. Ces régions sont séparées par des murs appelés parois de domaines. Les domaines ferroélectriques sont eux-mêmes orientés dans des directions particulières comme par exemple dans le cas de $BaTiO_3$, où les domaines sont orientés différemment selon la phase en présence (quadratique, rhomboédrique etc.). Lors de l'application d'un champ électrique, les domaines alignés sur le champ vont s'étendre au détriment des autres, grâce aux mouvements des murs de domaines, et ainsi induire une polarisation macroscopique du matériau.

- *Caractérisation ferroélectrique*

Pour observer le comportement ferroélectrique d'un matériau, il est nécessaire de réaliser une mesure diélectrique et en extraire certains paramètres précis. L'échantillon est sous forme de pastille, chaque surface doit être recouverte d'une électrode conductrice. Le matériau doit avoir une conductivité électrique négligeable. La mesure diélectrique consiste à appliquer un champ oscillant de faible amplitude et à réaliser un balayage en fréquence (en général de 100Hz à 1MHz) et en température. La capacité du matériau et les pertes diélectriques sont enregistrées en fonction de ces deux paramètres. La capacité (Cp) représente la quantité de charges électriques stockées en fonction d'un potentiel électrique particulier, généralement exprimée en Farad (F). Les pertes diélectriques sont notées δ (ou tan(δ) pour qualifier l'angle diélectrique) et représentent l'énergie électrique dissipée. Celle-ci doit être la plus proche de 0 pour un bon matériau isolant.

A partir de ces deux grandeurs, il est possible de remonter par le calcul à la permittivité du matériau ε en fonction de la température et la fréquence. Celle-ci s'exprime en fonction de la géométrie de l'échantillon (sa surface S et son épaisseur e) ainsi que ε_0 la constante de permittivité du vide : $\varepsilon = \frac{Cp \times e}{\varepsilon_0 \times S}$. La constante ε est une quantité relative sans unités par rapport à la permittivité diélectrique du vide ε_0.

Ainsi, le comportement diélectrique d'un échantillon est toujours observé avec sa permittivité, les pertes diélectriques en fonction de la fréquence et la température.

III.2.3. Le comportement relaxeur

L'effet relaxeur a été décrit et définit sous ce terme pour la première fois par Cross en 1987. [67] L'effet avait cependant été observé auparavant par le groupe de G.Smolensky et al. en 1984. [68] Cross définit alors qu'un matériau dit ferroélectrique relaxeur doit remplir les trois conditions suivantes [69] :

- Le maximum de permittivité diélectrique (dépendant de la température) doit être un signal large et étalé.
- La température du maximum de permittivité diélectrique doit être dépendant de la fréquence : c'est la relaxation diélectrique qui apparait uniquement à basses températures. Ce phénomène est aussi visible dans le signal des pertes diélectriques. (Figure 26)

- Aucune brisure spontanée de symétrie à l'échelle macroscopique ne doit être observée en fonction de la température.

On peut ajouter que l'anomalie diélectrique se manifeste dans une gamme définie de températures, contrairement à une « simple » relaxation diélectrique.

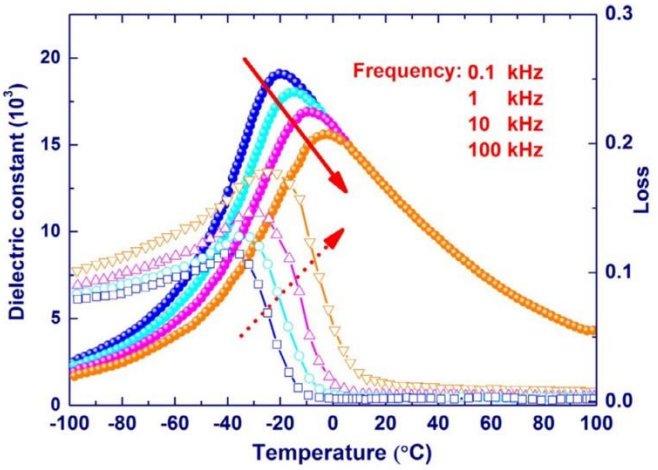


Figure 26 : Comportement relaxeur typique observé sur une solution solide de PMN ($Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) : dispersion en fréquence dans le signal de permittivité (constante diélectrique ε) et dans les pertes diélectriques en fonction de la température. (Figure issue de référence [70])

Ce phénomène est observé dans un certain nombre de pérovskite, solutions solides et de structure type bronze de tungstène. [60, p. Chap5] Il s'observe préférentiellement dans des matériaux où au moins deux cations occupent le même site cristallographique (comme les TTB). Cela induit un désordre chimique qui entraine des fluctuations locales de composition ou de charges (cas de PMN Figure 26). Il est aussi visible dans des solutions solides sans plomb à base de $BaTiO_3$ du type $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$. (BTZ) qui fera l'objet d'une étude durant ces travaux de thèse. La relaxation s'explique encore difficilement de manière précise mais divers modèles ont été proposés au fil du temps pour apporter des réponses concernant ce mécanisme. Par exemple le modèle de transition de phase diffuse, le verre dipolaire ou encore le modèle super-paraélectrique. [69]

D'un point de vue applications, ces matériaux sont très intéressants de par leur grande permittivité diélectrique permettant de les utiliser dans des systèmes électroniques tels que les condensateurs.

III.2.4. Mise en forme des céramiques et applications

Les céramiques diélectriques sont presque toujours préparées à l'échelle industrielle à partir de poudres, généralement des oxydes. Il existe tout de même d'autres procédés

particuliers tels que la synthèse chimique par co-précipitation. La préparation des poudres est une phase critique de l'élaboration de ces céramiques dans la mesure où les impuretés jouent un rôle crucial et peuvent détériorer les propriétés finales du matériau. [71]

Dans le cas des céramiques piézoélectriques, la poudre subit de nombreux traitements : les oxydes sont mélangés en voie liquide, séchés, calcinés, broyés au broyeur planétaire en voie liquide et séchés à nouveau. La poudre ainsi obtenue est mise en forme, souvent par pressage, puis frittée. La céramique est ensuite électrodée avec de l'or ou de l'argent selon l'application visée. L'étape de frittage est aussi très importante dans la mesure où la densité relative de la céramique va influencer les propriétés diélectriques. Dans le cas de céramiques de PZT, pour obtenir une densité approchant de 100%, il est nécessaire de réaliser le frittage sous atmosphère d'oxygène et d'ajouter un oxyde de plomb PbO comme aide au frittage pour compenser l'évaporation du plomb présent dans les précurseurs de base.[65] En matière d'applications, ces céramiques sont grandement utilisées pour les sonar, la génération d'ultrasons, les filtres électromécaniques ou encore les capteurs de pression. [72, p. Partie 27] La céramique de PZT est la plus utilisée et fabriquée industriellement, néanmoins elle représente un enjeu écologique et éco toxicologique de par la présence du plomb dans la composition initiale. De nombreuses règlementations (norme ROHS, commission européenne de 2016…) sont ainsi entrées en vigueur dernièrement sur la limitation de l'utilisation du plomb et ont entrainé l'apparition de nouveaux matériaux piézoélectriques sans plomb qui feront l'objet de cette thèse. Le défi est de retrouver des propriétés piézoélectriques pouvant rivaliser avec celles du PZT.

Il existe aussi des céramiques pour la fabrication de condensateurs multicouches. Ces dernières sont grandement utilisées dans la microélectronique et en particulier pour l'alimentation électrique, le stockage d'information ou encore le traitement du signal. Le frittage dans ce cas-ci est plus difficile à mettre en œuvre dans la mesure où la céramique est co-frittée avec le métal qui constitue les électrodes. Il faut par conséquent respecter les températures de frittage et de fusion des divers éléments en jeu et adapter les températures appliquées ainsi que l'atmosphère de frittage (souvent oxydante). Le frittage se réalise donc à basse température grâce à l'ajout de fondants classiquement utilisés dans l'industrie verrière comme par exemple LiF, B_2O_3 ou SiO_2. De plus, l'épaisseur de la couche céramique va conditionner les propriétés du condensateur.

Il est aussi possible de retrouver des couches minces possédant des propriétés ferroélectriques. En effet, les voies de synthèse par PVD (Physical Vapor Deposition) ou CVD (Chemical Vapor Deposition) permettent de retrouver ces propriétés et de diminuer grandement

l'épaisseur des matériaux finaux. Généralement, les grains obtenus par PVD ou CVD sont de très petite taille (nanométriques) et cela est critique pour l'observation d'un signal ferroélectrique. Il est donc nécessaire de mettre en place des post traitements ou des techniques de dépôt adaptées pour entrainer une croissance des grains. De plus, le dépôt se réalise toujours sur un substrat souvent métallique qui va aussi affecter les propriétés diélectriques. En revanche, les applications des couches minces ferroélectriques sont très variées. Elles peuvent être utilisées dans l'informatique et l'intelligence artificielle (mémoire ferroélectrique et réseaux neuronaux physiques), dans l'optique, l'électronique, les supra conducteurs ou encore l'electrochromisme. [73]

III.3. Relation composition, structure, microstructure et propriétés dans les céramiques diélectriques : exemples de deux céramiques

Dans les parties précédentes, les propriétés diélectriques de divers matériaux ont été expliquées. Néanmoins, il s'agit là de propriétés observées sur des cristaux ou des céramiques idéales avec une microstructure particulière et une mise en forme adaptée. Qu'en est-il maintenant de ces propriétés lorsque certains paramètres tels que la taille des grains, la composition chimique et la mise en forme sont différents ? Dans cette partie, le cas particulier des céramiques (frittées à hautes températures) va être traité dans la mesure où le projet de thèse porte sur le frittage de céramiques à basses température, ce qui peut modifier la nature et/ou la quantité de défauts rencontrés. Deux céramiques particulières vont être étudiées : $BaTiO_3$ et la solution solide $(Ba,Ca)TiO_3$-$Ba(Ti,Zr)O_3$ que l'on nommera BCTZ.

III.3.1. Cas de $BaTiO_3$: influence de la taille des grains et du procédé

$BaTiO_3$ est un composé piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique. Il possède trois transitions structurales : une à basse température (-90°C) entre la phase rhomboédrique et orthorhombique, une à 5°C entre la phase orthorhombique et quadratique. La dernière transition se produit à la température de Curie et est de 130°C dans une céramique de $BaTiO_3$ (120°C dans un monocristal) entre la phase quadratique ferroélectrique et cubique paraélectrique. (Figure 27)

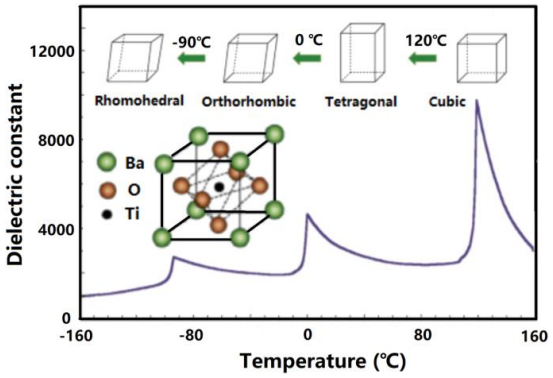


Figure 27 : Transitions de phase du matériau $BaTiO_3$ idéal. Représentation de la constante diélectrique en fonction de la température. (Figure issue de référence [74])

Le passage de chaque transition se manifeste par une augmentation de la permittivité diélectrique. Cette dernière étant la plus haute au passage de la dernière transition à 120°C, en général d'une valeur comprise entre 8000 et 10000 dans des céramiques de bonne qualité. Les pertes diélectriques doivent, quant à elles, être les plus faibles possible hors passage d'une transition.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'influence de la taille des grains sur les propriétés ferroélectriques de $BaTiO_3$, celle-ci étant étroitement liée au procédé de frittage employé. Il a été démontré que la constante diélectrique et les propriétés ferroélectriques dépendent fortement de la taille des grains. [75] [76] En effet, un élargissement, voire la disparition, du pic de transition est visible quand la taille de grain diminue et les valeurs de permittivité varient grandement. Sur la figure 28, des céramiques denses nanostructurées ont été élaborées par SPS dans le but de limiter le grossissement granulaire par l'action de la pression. [77]

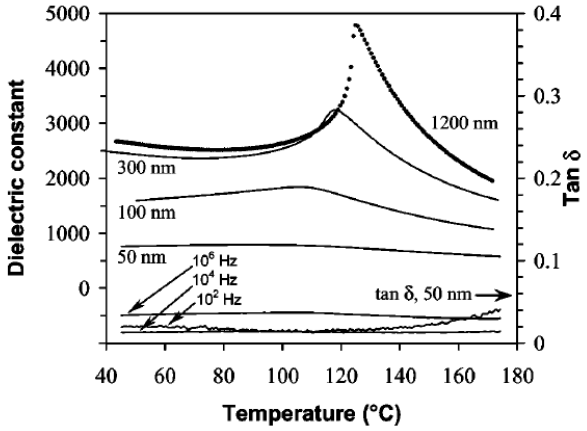


Figure 28 : Constante diélectrique et pertes en fonction de la température à une fréquence de 104 Hz de diverses céramiques de $BaTiO_3$ préparées par SPS possédant des tailles de grain de 1200, 300,100 et 50nm. (Figure issue de référence [77])

Plus la taille des grains diminue, plus la transition s'élargit et est difficile à observer. Cet effet de la taille de grains sur les propriétés ferroélectriques peut être expliqué par une variation de la distorsion de la phase quadratique et une modification de la polarisation spontanée. De plus, il est possible d'observer une couche non ferroélectrique aux joints de grains qui va entrainer une diminution de la permittivité. La taille de grain critique entrainant une suppression de la ferroélectricité a été fixée à 10-30nm. [78] De manière générale dans les céramiques à base de $BaTiO_3$, lorsque la taille de grain est trop petite, les domaines ferroélectriques deviennent instables. L'augmentation des contraintes de surface avec la diminution de taille entraine tout d'abord la disparition des domaines à 90° pour les tailles d'environ 500nm. Les domaines à 180° disparaissent ensuite pour des tailles plus faibles car la polarisation spontanée est compensée par les charges présentes aux joints de grains ou les gradients de polarisation. Tout cela entraine ainsi la modification des paramètres tels que la permittivité (sa valeur, l'élargissement de la transition) et les coefficients piézoélectriques. [79] [80]

Le procédé a donc un effet important sur la microstructure et par extension les propriétés ferroélectriques. Des études ont récemment montré que la pression appliquée durant le frittage pouvait aussi changer les propriétés des céramiques. En effet, plus la pression appliquée est élevée (de 5 à 500MPa) plus la transition quadratique à cubique va se produire à haute température et entrainer au fur et à mesure une suppression de la permittivité. En revanche, les deux autres transitions semblent moins affectées par la pression. [81]

Il est néanmoins difficile de préparer des céramiques nanostructurées par frittage conventionnel car une croissance des grains en fin de frittage est inévitable. Cependant il existe un procédé en deux étapes, sans pression appliquée, permettant d'empêcher la croissance des grains développé par Chen et Wang. [82] Ce procédé se base sur l'exploitation des différences en terme de cinétique de réaction entre la diffusion et la migration des espèces aux joints de grains. Ce procédé a été réutilisé pour fritter des céramiques de $BaTiO_3$ nanostructurées (grains de 8nm) caractérisées par la suite en terme de propriétés diélectriques. [83] (Figure 29)

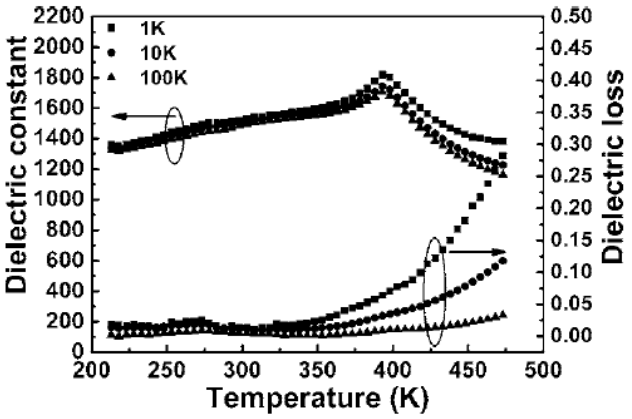


Figure 29 : Constante diélectrique et pertes en fonction de la température à des fréquences de 1 KHz à 1MHz de céramiques de $BaTiO_3$ préparées par SPS possédant des tailles de grain de 8nm. (Figure issue de référence [83])

Dans ce cas précis, la transition semble se produire à 390K et la constante diélectrique est de 1500 à température ambiante contre 1800 à la transition. Le procédé de frittage sans pression appliquée permet d'obtenir une transition plus marquée bien que la taille de grain soit de 8nm. En comparaison avec le frittage SPS où à partir de grains de 100nm, la transition n'est presque plus visible ou avec le frittage sous pression où celle-ci inhibe les propriétés de ferroélectricité.

Néanmoins, des études sont en cours pour réussir à obtenir des céramiques nanostructurées ayant des constantes diélectriques élevées par SPS.[84] Cela permettrait d'aller vers une miniaturisation pour des applications en micro-électronique. En effet, $BaTiO_3$ est grandement utilisé en tant que condensateur et sa fabrication se fait à l'échelle industrielle. Réduire la taille des grains et garder de bonnes propriétés diélectriques permettrait de réaliser des condensateurs multi couches de très petite taille (<1µm).

III.3.2. Cas de la solution solide $(Ba,Ca)TiO_3$-$Ba(Ti,Zr)O_3$: composition chimique et propriétés diélectriques

Le matériau BCTZ est une solution solide à base de $BaTiO_3$ (de structure pérovskite et chimiquement complexe) présentant des propriétés ferroélectriques dépendantes des taux de substitution cationique. En effet, ces propriétés peuvent être ferroélectrique classique mais aussi relaxeur. De plus, cette solution solide quaternaire peut présenter des propriétés piézoélectriques dépassant celles du matériau PZT classique selon sa composition.

Les propriétés diélectriques de BCTZ en fonction de la composition sont représentées par un diagramme ternaire qui a été réalisé par J. Ravez à l'ICMCB en 1999. Différentes zones y sont observées.[85] (Figure 30)

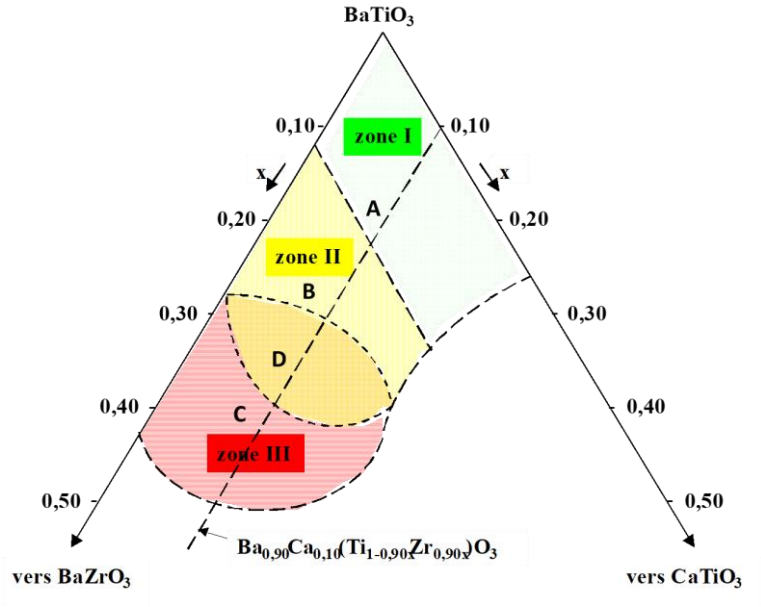


Figure 30 : Diagramme de phase ternaire schématique de compositions BT-BZ-CT. (Figure issue de référence [85])

Dans la zone 1 pour une composition proche de $BaTiO_3$, le comportement diélectrique sera très similaire à celui de $BaTiO_3$ avec la présence des trois transitions typiques (expliquée auparavant dans ce chapitre). En se déplaçant vers la solution solide de formule $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ appelée BCT, on observe la suppression de la première transition de phase rhomboédrique à orthorhombique. Dans toute la zone 1, les céramiques de cette composition présenteront des propriétés ferroélectriques.

Les compositions de la zone 2-B sont toujours ferroélectriques, néanmoins, la seule transition de phase présente (rhomboédrique à cubique) devient plus diffuse avec un large signal de permittivité. Cela s'explique en observant la zone 3-C pour laquelle les compositions sont proches de la solution solide $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (appelé BTZ). Dans cette zone, les céramiques ont un comportement relaxeur caractérisé par une dispersion de la permittivité en fréquence en fonction de la température. La zone intermédiaire D (zone 2 et 3) possède un comportement mixte.

Il est donc très intéressant de constater les différences de propriétés diélectriques selon la composition de BCTZ. Il a été mis en évidence qu'à une certaine composition, BCTZ montre des propriétés piézoélectriques exceptionnelles avec un d_{33} de 620pC/N (comparé à 590pC/N dans un PZT). Cette composition fixée à (1-x) $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ - x $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ avec x=0.5, notée BCTZ50, a été grandement étudiée dans les dernières années. [86] Ce haut d_{33} s'explique par la convergence des trois transitions de phase caractéristiques des pérovskites ferroélectriques dérivées de BT. Cette convergence engendre l'existence de différents types de

domaines, permettant une polarisation facile sous champ électrique externe. [87] Pour cette composition, trois anomalies diélectriques sont observables, deux mineures à 280 puis 310K suivies de la transition à 370K qui est bien plus basse que celle présente dans PZT et explique aussi les meilleures propriétés piézoélectriques [88]

De plus, de même que dans BT, il a été constaté que plus la taille de grain est importante dans ces céramiques, (>10µm) plus les propriétés piézoélectriques sont grandes et plus la phase ferroélectrique est stable. En dessous de 1µm, la céramique présente un comportement ferroélectrique relaxeur avec de faibles coefficients piézoélectriques .[89]

En matière d'applications, BCTZ est le matériau piézoélectrique sans plomb le plus prometteur pour le futur, et servira sur le long terme de substitut à PZT dans de nombreux systèmes électroniques. (Cf : Mise en forme et applications des pérovskites diélectriques)

III.4. Etat de l'art : les pérovskites diélectriques frittées à basse température

Dans les parties précédentes, les cas de BT et BCTZ, deux céramiques de type pérovskite diélectriques ont été étudiées. Ces céramiques sont obtenues dans l'industrie de façon conventionnelle via un traitement thermique d'en général 5 à 10 heures à 1250°C pour BT et 1400°C pour BCTZ. Le cycle de frittage étant crucial pour obtenir une microstructure micrométrique contrôlée et une qualité de céramique permettant l'obtention des propriétés de ferroélectricité et piézoélectricité voulues.

Cependant, de nos jours des études émergent sur l'obtention de telles céramiques par voies de frittage basse température comme le CSP, le frittage réactif hydrothermal, etc... Dans cette partie, les cas de pérovskites diélectriques sans plomb seront étudiés, en particulier les propriétés microstructurales et diélectriques de $BaTiO_3$ en fonction du procédé basse température employé. Le but étant de servir de référence de comparaison pour la suite des travaux de thèse où l'approche Cool-SPS sera utilisée sur le même type de matériau. En effet, la céramique la plus étudiée dans la littérature pour le frittage basse température est $BaTiO_3$ dans la mesure où c'est un système simple, connu et intéressant d'un point de vue propriétés. Bien qu'il existe de nombreuses techniques de frittage ou de synthèse à basse température, seules les techniques du CSP et hydrothermal seront traités dans cette partie. En effet, elles se rapprochent plus de l'approche Cool-SPS visée pour ces travaux de thèse, en terme de procédé.

III.4.1. Céramiques élaborées par CSP

La technique de frittage par CSP a été présentée précédemment dans ce chapitre d'un point de vue appareillage et mécanismes. Cette dernière est très employée dernièrement dans le frittage de composés à base de $BaTiO_3$ en particulier.

Ma et al., ont développé une approche pour fritter $BaTiO_3$ par CSP consistant en trois étapes dans le but d'obtenir une céramique satisfaisante d'un point de vue densité relative et phase obtenue. [47] Les précurseurs de départ TiO_2 et $Ba(OH)_2$, sont mis sous forme de barbotine (ajout d'eau dé ionisée) et pressés à froid sous forme de pastille à 430MPa. Cette préforme est ensuite « frittée » à 180°C pendant un temps variant de 15min à 120min (la meilleure céramique étant obtenue à 60 min de cycle de CSP). La pastille obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures et enfin recuite à 900°C pendant 3 heures. La céramique présente des grains de 120nm seulement. Il existe aussi des procédés en une seule étape par CSP pour le frittage de BT. Tsuji et al., [90] ont mis en place un procédé permettant d'obtenir des céramiques de BT à 300°C en une seule étape par CSP. Cependant ce procédé nécessite un temps de palier en température de 12 heures avec une pression maintenue à 520MPa. Dans ce cas-ci, la poudre de départ est directement $BaTiO_3$ sous forme nanométrique, mélangée à un flux d'hydroxyde $Ba(OH)_2$. A nouveau la microstructure des céramiques présente des grains de taille comprise entre 75 et 150nm. Dans le cadre de ces deux études, des mesures diélectriques ont été réalisées. Celles-ci sont reportées sur la figure 31.

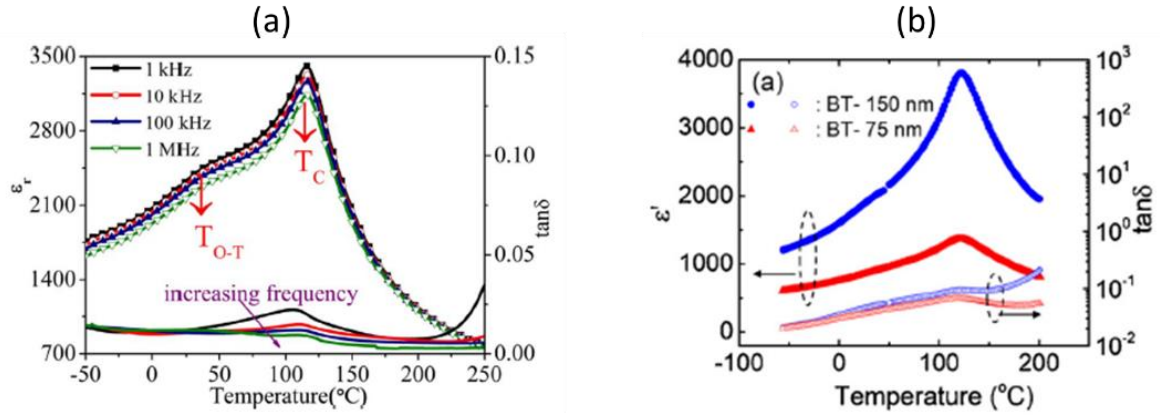


Figure 31 : Mesures diélectriques respectivement issues de l'étude de Ma et al. (a) et de Tsuji et al. (b) sur des céramiques de $BaTiO_3$. (Figures issues de références [47] et [90])

Dans les deux cas, la transition ferroélectrique à paraélectrique est large et diffuse. Les permittivités maximales atteintes sont de 3500 à 4000 ce qui est plus faible en comparaison avec un BT conventionnel (~20000). Dans le cas de la figure 31 (a), la seconde transition

orthorhombique à quadratique est visible mais élargie. Dans l'étude de Tsuji et al, on peut noter des pertes significatives (Figure 31 (b), tan δ atteint 0,1) qui sont probablement liées à des résidus de flux $Ba(OH)_2$. Cela est directement lié au procédé sous pression comme expliqué dans la partie précédente, où la croissance des grains est limitée et entraine toutes les conséquences déjà décrites sur la maille cristalline et la ferroélectricité qui en découle. Cependant, le fait que cette seconde transition soit visible dans le cas du procédé de Ma et non pas dans celui de Tsuji peut être expliqué par le recuit à 900°C, qui améliore grandement la compacité de la céramique et la qualité des joints de grains en induisant de la croissance granulaire difficile à obtenir lors du frittage CSP à si basse température (180°C). Ainsi dans cette dernière étude le procédé CSP s'apparente à un « pré-frittage », puisque la microstructure finale de la céramique n'est obtenue qu'après ce recuit à 900°C.

Parmi les procédés CSP en une seule étape, il existe une étude qui propose d'utiliser des précurseurs d'hydroxyde hydratés ($Ba(OH)_2.8H_2O$ et H_2TiO_3 pour le frittage de $BaTiO_3$ et de réaliser un frittage réactif par CSP. [91] Ces types de précurseurs sont ceux visés dans le cadre de ces travaux de thèse et ont déjà démontré par le passé leur compatibilité avec l'approche Cool-SPS. Diverses pérovskites ont pu être synthétisées par cette méthode CSP : $BaTiO_3$, $BaZrO_3$, $SrTiO_3$, et même la pérovskite complexe $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$. Le frittage a été réalisé à diverses températures variant de 150 à 300°C durant 2 heures de palier, sous une pression appliquée de 500MPa. Les grains présentent des tailles de 60 à 80 nm. En revanche, aucune caractérisation diélectrique n'a été faite dans le cadre de cette étude.

III.4.2. Céramiques élaborées par frittage hydrothermal

Parmi les voies de synthèse basse température, le frittage hydrothermal est très étudié dernièrement. Dans le cas de pérovskites diélectriques, il existe une étude réalisée sur le frittage hydrothermal réactif (rHLPS) de $BaTiO_3$ à 240°C pendant 72 heures. [92] Les précurseurs utilisés sont à nouveau des oxydes et hydroxydes hydratés avec TiO_2 et $Ba(OH)_2.8H_2O$. Ici, la réaction se fait entre une céramique de TiO_2 (mise en forme par pressage et déliantée à 400°C) et l'hydroxyde de baryum qui va incorporer le cru de TiO_2 et former $BaTiO_3$. La céramique obtenue présente trois phases par DRX, BT, TiO_2 et $BaCO_3$ (issu du précurseur d'hydroxyde de baryum). Les grains présentent une taille comprise entre 800 nm et 1 µm.

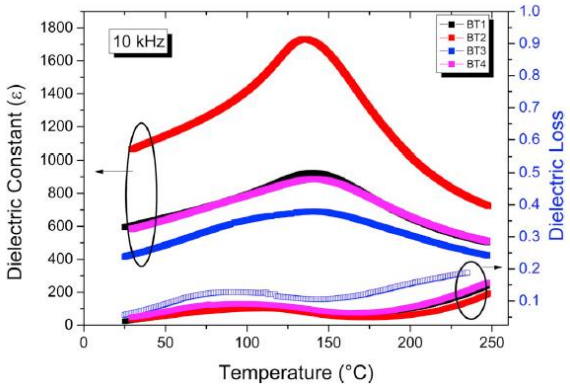


Figure 32 : Mesure diélectrique de BT fritté par synthèse hydrothermale réactive pour différents échantillons. La composition notable est celle de BT2 et correspond à celle contenant le plus de $BaTiO_3$ en % vol. (Figure issue de référence [92])

La mesure diélectrique obtenue à partir de ces céramiques présente un signal de permittivité très diffus et large et un maximum de 1800. (Figure 32) Cela s'explique par la présence de phase secondaire non désirée de $BaCO_3$ ainsi que d'un trop haut taux de TiO_2 dans la céramique qui n'a pas réagi (5% dans le cas de BT2). A nouveau, le procédé permet difficilement d'obtenir une propriété ferroélectrique du matériau comparable à celui fritté de façon conventionnelle.

Une combinaison du procédé de préparation des précurseurs pour voie hydrothermale et frittage CSP a aussi été étudiée dans le cas du frittage de BT. [2] Celle-ci se rapproche du procédé de Ma et al. Ici, une suspension composée de $Ba(OH)_2$ et TiO_2 à laquelle des nanoparticules de $BaTiO_3$ ont été ajoutées est versée directement dans un moule et frittée sous 430MPa par CSP à 180°C pendant 3 heures. A nouveau une seconde étape est nécessaire et consiste en un séchage à 200°C pour évacuer le solvant résiduel, puis un recuit à diverses températures de 700 à 900°C. les mesures diélectriques sont à nouveau très larges et diffuses en matière de permittivité pour les céramiques recuites à 700 et 800°C (avec respectivement une permittivité maximale de 600 et 1000). En revanche, pour la céramique recuite à 900°C, la permittivité maximale atteint la valeur de 3200 et le signal est beaucoup plus marqué.

Pour conclure, ces diverses méthodes exigent une préparation spécifique des précurseurs et souvent plusieurs étapes du procédé (comportant des recuits à plus haute température) dans le but d'obtenir des propriétés qui se rapprochent d'un BT conventionnel. Comme observé dans cette partie, les céramiques frittées en une seule étape présentent souvent des propriétés diélectriques très loin de ce qui est attendu. Le frittage à basse température requiert donc un contrôle sur les précurseurs de départ et une maitrise de la réactivité de ces derniers, ainsi qu'un contrôle du cycle de frittage.

IV. Objectifs de la thèse

De nos jours, le contexte économique en environnemental induit que les entreprises et le domaine de la recherche portent de plus en plus leur attention sur la diminution des coûts énergétiques et des empreintes carbone liés à la fabrication de matériaux. Cette problématique touche en particulier le domaine de l'électronique qui produit en masse, à l'échelle industrielle, des matériaux dont la composition chimique est souvent à base de plomb et dont les procédés de frittage sont souvent longs et réalisés à haute température.
Ces travaux de thèse viennent ainsi se placer dans ce contexte économique et environnemental. En effet, le but est de fritter des céramiques de type pérovskites sans plomb, pour des applications diélectriques tout en réduisant les températures de frittage. Dans cette optique, l'approche Cool-SPS présentée précédemment sera utilisée pour fritter une variété de matériaux. Ces céramiques sont des pérovskites fonctionnelles de complexité croissante.

Tout d'abord les travaux expérimentaux porteront sur les céramiques de structure pérovskite simple de la famille des titanates : le titanate de baryum $BaTiO_3$, de calcium $CaTiO_3$ et de strontium $SrTiO_3$. Le système $BaTiO_3$ sera étudié plus particulièrement dans la mesure où il permet de comprendre les mécanismes complexes de frittage entrant en jeu et d'apporter la connaissance nécessaire pour répliquer cette approche à des systèmes de plus en plus complexes. De plus, $BaTiO_3$ est une céramique présentant un intérêt en matière de propriétés ferroélectrique et aussi un intérêt industriel (utilisation dans les condensateurs). Les céramiques de pérovskite simples de la famille des zirconates seront aussi étudiées, en particulier les zirconates de Baryum, calcium et strontium, respectivement de formules $BaZrO_3$, $CaZrO_3$ et $SrZrO_3$. Le frittage de ces céramiques particulières par Cool-SPS permettra d'investiguer le procédé et de voir si ce dernier est applicable à des céramiques réfractaires, qui sont conventionnellement frittées à très haute température.
Dans un second temps, les pérovskites complexes seront étudiées via les systèmes $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BTZ). Le but de fritter ces deux pérovskites complexes est d'approcher le système BCTZ (obtenu à partir du diagramme binaire BCT et BTZ), qui représente un certain enjeu dans la mesure où c'est une céramique ayant le potentiel de remplacer les piézoélectriques à base de plomb du type PZT.

Pour chaque matériau, plusieurs étapes seront nécessaires.

- Tout d'abord, une étape de préparation des précurseurs. Ici, les précurseurs utilisés seront principalement des hydroxydes, certains synthétisés d'autres commerciaux. Selon le système étudié, la préparation nécessite un ajustement et des techniques de préparation différentes. La pureté et la réactivité des précurseurs de départ est primordiale pour le succès du frittage et l'obtention d'une céramique monophasée présentant des propriétés ferroélectriques.
- Ensuite, le frittage par SPS sera réalisé et doit conduire à l'obtention d'une pièce dense frittée présentant la phase voulue. Pour rappel, le Cool-SPS consiste à mettre en œuvre un frittage réactif. Ainsi, la céramique doit présenter la phase voulue, être dense et avoir une microstructure qui se prête à des applications ferroélectriques. Cette étape est cruciale et représente un réel défi dans la mesure où ces céramiques sont habituellement frittées à une température supérieure à 1200-1300°C durant plusieurs heures, et que l'approche Cool-SPS nous limite à 600°C en un temps ne dépassant pas plusieurs heures.
- Dans un troisième temps et en considérant que l'étape précédente a été réalisée avec succès, les propriétés diélectriques seront étudiées. Selon les systèmes, différentes propriétés sont attendues. L'objectif sera de retrouver ces propriétés et les comparer à celles obtenues sur les mêmes céramiques frittées de façon conventionnelle. En aucun cas il est attendu d'obtenir des propriétés meilleures que celles des céramiques conventionnelles.

Ainsi, l'objectif de la thèse est de proposer une nouvelle approche, l'approche Cool-SPS, pour obtenir des matériaux plus respectueux de l'environnement de par leur composition et leur procédé de frittage. Ces matériaux étant des pérovskites diélectriques de complexité croissante, présentant des propriétés ferroélectriques diverses et pouvant à long terme être utilisées dans des systèmes électroniques et produits à l'échelle industrielle.

Chapitre 2 : Préparation du précurseur de titane : exploration des paramètres de synthèse. Caractérisation des précurseurs commerciaux.

I. Introduction : état de l'art

Dans ces travaux de thèse, les précurseurs employés pour le Cool-SPS nécessitent une étude et caractérisation poussée en terme de microstructure et comportement thermique pour mieux contrôler et maitriser l'étape de frittage. Les précurseurs sélectionnés sont principalement des hydroxydes et oxyhydroxydes car leur conversion en une phase cible est une stratégie qui a déjà prouvé par le passé son efficacité dans le frittage réactif à basse température de céramiques telles que $MnSO_4$, ZrO_2 et d'autres systèmes mentionnés dans le chapitre 1.

En effet, ces derniers sont très réactifs et présentent une température de décomposition basse. De manière générale, dans la littérature, il est souvent retrouvé des composés tels que des isopropoxides [93] (par exemple de titane, pour des synthèses réactives en fluide supercritique), des acétates, des chlorures ou encore des nitrates pour le frittage basse température. Cependant, ces composés représentent un coût important et exigent en général un procédé de chimie fine pour leur synthèse. Ceci n'est pas compatible avec la stratégie des travaux de thèse qui visent à diminuer les coûts de frittage, le nombre et la difficulté des étapes ainsi que l'empreinte carbone du procédé complet.

Dans notre étude, les précurseurs choisis sont des poudres commerciales dans le cas du baryum, du calcium et du zirconium. Ce sont des hydroxydes hydratés (voire carbonatés dans le cas du zirconium) fréquemment utilisés comme intermédiaires de synthèse. Ici, ces précurseurs ont été choisis pour leur proximité par rapport au minerai dont ils ont été extraits. Le but est de limiter au maximum les procédés intermédiaires de traitement des poudres et d'obtenir un procédé plus respectueux de l'environnement, du point de vue des poudres commerciales choisies jusqu'au traitement thermique de frittage.

Le précurseur de titane a été synthétisé au laboratoire et est un oxyhydroxyde amorphe de formule $TiO(OH)_2.nH_2O$. La fabrication de ce composé est brevetée et il est généralement destiné à des applications de catalyse dans le cas de la désorption de CO_2 ou encore comme précurseur pour la synthèse de TiO_2. [94] [95] Le précurseur de base utilisé pour la synthèse est à nouveau la composition la plus proche du minerai, de formule $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$. Cet oxysulfate est un intermédiaire dans le traitement des minerais de titane. La synthèse se réalise

intégralement à température ambiante et s'inscrit ainsi dans la continuité de démarche écologique de ces travaux de thèse.

Cet oxyhydroxyde de titane est synthétisé au laboratoire dans la mesure où il est possible d'avoir un contrôle sur la microstructure, la pureté et la réactivité grâce au procédé de synthèse et de faciliter l'étape de frittage Cool-SPS qui vient ensuite. Il est aussi très difficile de trouver ce précurseur dans le commerce, et de manière générale ce dernier va présenter une pureté qui ne sera pas suffisante pour notre étude. En effet, la stœchiométrie des céramiques frittées est cruciale dans l'obtention des propriétés diélectriques et il est important de ne pas induire de défauts de composition ou de microstructure à un stade aussi précoce du procédé.

Ainsi dans ce chapitre, la synthèse, très sensible, du précurseur de Titane $TiO(OH)_2$ sera présentée. Divers paramètres de synthèse ont pu être testés dans le but d'étudier, de maitriser et d'améliorer les caractéristiques physico-chimiques de la poudre finale. Dans un second temps, les précurseurs commerciaux utilisés seront caractérisés dans le but de connaitre tous leurs paramètres physiques et chimiques. Une étude particulière sur le mélange de précurseur de Baryum et de Titane sera présentée, d'un point de vue réactivité du mélange avant frittage.

II. Synthèse, caractérisation et préparation du précurseur de titane

II.1. Protocole de synthèse et techniques de caractérisation utilisées

Comme énoncé précédemment, la synthèse du composé de titane est un procédé breveté. Il a néanmoins dû être adapté et optimisé dans le cadre de ces travaux de thèse. Pour notre étude, la synthèse se présente en deux étapes et se réalise à température ambiante. La première étape consiste à mélanger les différentes solutions et obtenir un précipité, la seconde est une étape de lavage. (Figure 33).

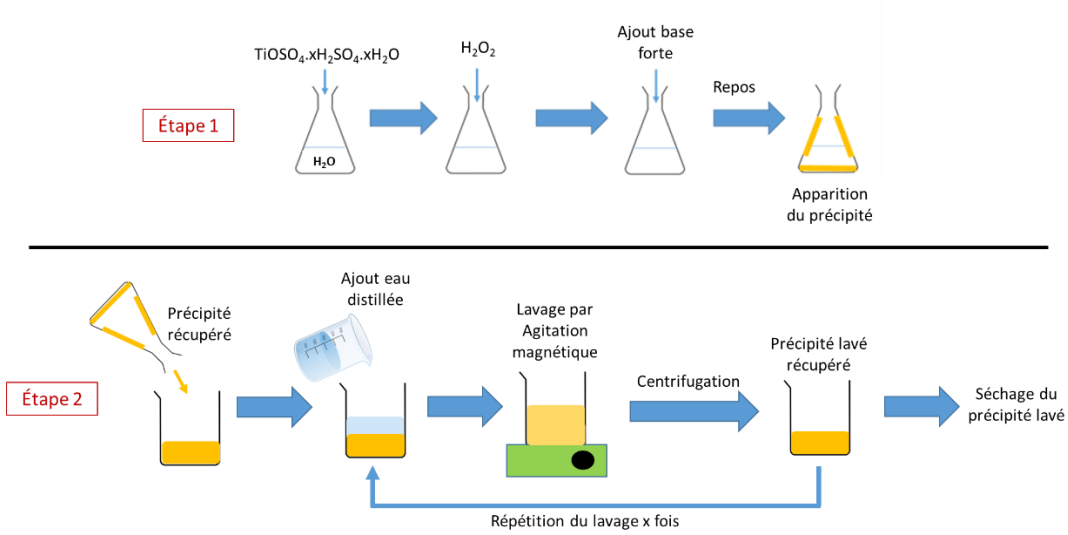


Figure 33 : Synthèse du précurseur de titane de formule $TiO(OH)_2$. nH_2O. Présentation des deux étapes de chimie en solution et de lavage.

Lors de la première étape le précurseur acide $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$ (sous forme de poudre) est mis en solution dans de l'eau distillée. Du peroxyde d'hydrogène est ajouté dans un second temps à la solution de $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$ pour l'hydrolyse du composé. Celle-ci réagit et se colore en rouge foncé ce qui correspond à la formation de complexes proches de $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$. Une fois cette étape réalisée, une base forte peut être ajoutée, en général de la soude (NaOH) ou de l'ammoniaque (NH_4OH). Ces bases sont très répandues et représentent un coût moindre. L'ajout de base forte entraine une réaction exothermique et a pour but de neutraliser le groupement sulfate présent dans le précurseur de départ ainsi que la condensation des complexes $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$ en $TiO(OH)_2$. Une fois cette étape réalisée, la solution reste au repos à l'air et température ambiante durant 48 heures. A l'issue de ce temps d'attente que nous appellerons « temps de maturation », un précipité jaune se forme.

L'étape 2 consiste ainsi à récupérer ce précipité, très basique, et à effectuer un lavage à l'eau distillée par agitation puis centrifugation. Cinq lavages sont nécessaires dans le but de

ramener la solution à un pH neutre. Le lavage consiste aussi à éliminer les groupements sulfates non désirés, toujours présents dans le précipité final en fin de maturation. Enfin, le précipité lavé est séché à 50°C dans une étuve. La poudre séchée obtenue est broyée légèrement au mortier et peut ensuite être utilisée telle quelle pour le frittage.

Cette synthèse peut être décrite comme un dérivé de chimie douce de la synthèse sol gel lors de laquelle un sol est formé par hydrolyse et condensation menant à la formation d'un gel dont la viscosité augmente avec le temps (étape de maturation). Néanmoins, ce type de synthèse se réalise généralement à partir de précurseurs moléculaires du type alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ où M est un métal possédant un degrés d'oxydation n et OR un alcool déprotonné, ce qui n'est pas le cas dans nos travaux. En effet, il a été choisi d'utiliser le précurseur de base $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$ qui est une poudre peu onéreuse, de composition très proche du minerai contrairement à l'alcoxyde de titane qui est le composé utilisé dans le brevet. 100 grammes de précurseur de $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$ coûte 39€ contrairement à l'alcoxyde de titane dont 100 grammes coute 530€. [96] [97]

La poudre obtenue par cette synthèse doit être caractérisée selon plusieurs techniques par la suite. Des analyses de Diffraction des rayons X (DRX) sont réalisées systématiquement sur les poudres pour vérifier leur caractère amorphe et l'absence de phase cristallisée résiduelle. Les données sont collectées à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre PANalatycal, X'pert pro MPD avec une source Cuivre ($\lambda K\alpha 1$= 1.5406 Å and $\lambda K\alpha 1$= 1.5444 Å). La géométrie utilisée est celle de Bragg Brentano et le domaine angulaire est de 8° à 80° (valeur de 2θ) avec un pas de 0.02°. Cette configuration sera celle utilisée tout le long de ces travaux de thèse.

Les poudres issues de la synthèse sont aussi caractérisées par Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), qui permet d'obtenir des informations plus précises sur les groupements et liaisons chimiques présentes. Les analyses FTIR sont réalisées avec un appareil Equinox 55 Bruker en mode réflexion diffuse en utilisant le Bromure de potassium (KBr) comme référence. La taille des particules est déterminée par mesure granulométrique (granulomètre laser Master Sizer 2000) en voie liquide. De plus, la microstructure de la poudre est observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Enfin, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont réalisées sur les poudres et donnent accès à la perte de masse (aux réactions chimiques de décomposition) en fonction de la température. Cette technique est très utile pour identifier les températures de réaction des divers précurseurs et exploiter au mieux ces dernières dans un objectif de frittage réactif. Ces diverses techniques donnent accès

aux paramètres chimiques, structuraux et thermiques qui sont primordiaux pour la compréhension du frittage Cool-SPS, venant dans un second temps dans ces travaux de thèse.

II.2. Synthèse voie ammoniaque et soude

Lors de la synthèse, la nature de la base ajoutée est déterminante pour les propriétés du produit final. Au cours de ces travaux de thèse, plusieurs types de base ont été testés. Les deux bases fortes ayant présentés les résultats les plus intéressants sont la soude et l'ammoniaque de pH respectifs de 13.1 et 11.6. Dans le cas de la synthèse en voie soude, la réaction est fortement exothermique en comparaison avec la voie ammoniaque. Ceci est lié aux variations de pH de chacune de ces bases. Ainsi, des différences de composition et de microstructures sont donc attendues. Ces différences sont même visibles macroscopiquement car à la fin de l'étape de maturation de la synthèse en voie soude, les grains formés semblent occuper un plus gros volume que ceux de la synthèse ammoniaque. Cela se confirme ensuite après les étapes de lavage et séchage des deux types de poudre. En effet, la poudre en voie ammoniaque est très fine et volatile alors que dans le cas de la voie soude, de petits cristaux transparents oranges sont obtenus.

Il est donc nécessaire de caractériser ces différences par analyses DRX, FTIR, granulométrie et en imagerie MEB.

II.2.1. Caractérisations chimiques et structurales

En sortie d'étuve, les poudres issues des synthèses voie soude et ammoniaque sont broyées au mortier. Les poudres sont analysées dans un premier temps par DRX et FTIR dans le but de déterminer la nature des composés obtenus. (Figure 34).

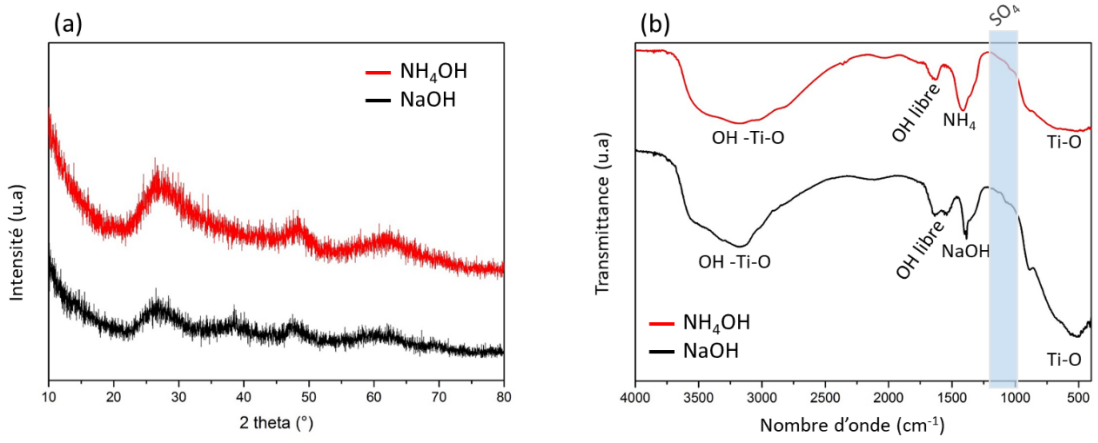


Figure 34 : Analyses chimiques des poudres issues des synthèses voies soude (tracé noir) et ammoniaque (tracé rouge). En (a) le diffractogramme de rayon X, en (b) l'analyse FTIR.

La figure 34 (a), montre que les deux poudres sont essentiellement amorphes. De plus, ces diffractogrammes semblent conformes avec les résultats observés dans le brevet et dans la littérature. [98] Dans le cas de la synthèse par voie soude, un dôme amorphe supplémentaire est présent aux alentours de 38° et n'est pas visible dans le diffractogramme de la voie ammoniaque. N'étant pas en présence d'un composé cristallisé, il est impossible d'indexer ces pics et de déterminer avec certitude de quel composé il s'agit. Pour cela, l'analyse FTIR permet de compléter le résultat. (Figure 34 (b)). Sur les deux tracés, la liaison Ti-O est bien retrouvée ainsi que la signature d'un groupement OH lié à Ti-O. La signature de groupements OH libre est aussi visible et représente l'eau dans le composé. La signature du composé $TiO(OH)_2$ pur est bien retrouvée en accord avec les données bibliographiques. [99] En revanche, des groupements NH_4 et la signature de NaOH sont visibles dans les deux synthèses respectivement en voie ammoniaque et soude. Malgré les cinq lavages réalisés, ces groupements sont toujours présents. Une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma) a été réalisée dans le cas de la synthèse en voie soude, dans le but de doser le sodium dans les eaux de lavage. Le résultat montre qu'après trois lavages, le taux de sodium reste quasi constant, et les lavages suivants ne sont pas assez efficaces pour retirer toute la soude résiduelle qui est liée fortement aux particules de précurseur de titane formé. Dans un souci de rendement et de complexité de synthèse, nous n'avons pas cherché à éliminer tout le sodium ou l'ammoniaque de la poudre finale. En effet, il y a un risque de redissolution du précipité d'oxyhydroxyde de titane. De plus, ces phases secondaires se décomposent à basse température et pourraient être bénéfiques au frittage.

D'un point de vue taille de grains et microstructures, les deux synthèses présentent de grandes différences qui ont été quantifiées par analyse granulométrique et observées par imagerie MEB. (Figure 35).

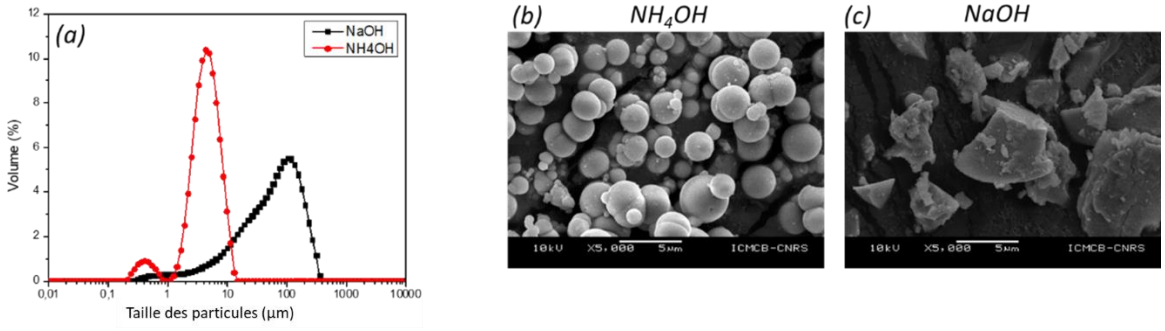


Figure 35 : Analyses microstructurales des poudres issues des synthèses voies soude et ammoniaque. En (a) l'analyse granulométrique, en (b) l'image MEB de la poudre issue de la synthèse voie ammoniaque et en (c) l'image MEB de la poudre issue de la synthèse voie soude

Les deux synthèses montrent en effet des caractéristiques de taille et de microstructure très différentes. Sur l'analyse granulométrique, dans le cas de la synthèse en voie ammoniaque, le D50 est de 4.61µm contre 67.61µm pour la voie soude. Cette très grande différence s'explique par la réaction de synthèse bien plus exothermique dans le cas de la soude, entrainant obligatoirement une croissance des grains plus importante que pour la voie ammoniaque. La courbe rouge (synthèse NH_4OH), montre un comportement bimodal qui est une très bonne caractéristique de la poudre dans la mesure où ce type de répartition facilite le processus de frittage (les petits grains alimentent les gros lors de la diffusion chimique). Dans le cas de la courbe noire (synthèse NaOH), la répartition est trimodale, mais les particules sont de plus grande taille que dans la synthèse ammoniaque. Il y a une hétérogénéité de taille importante dans cet échantillon.

L'analyse granulométrique est confirmée par les observation en imagerie MEB réalisées sur ces poudres. Les morphologies sont totalement différentes d'une synthèse à l'autre. En effet, dans le cas de la synthèse ammoniaque, les grains sont sphériques de taille relativement homogène. L'analyse granulométrique montre une répartition de taille allant de D10=2.12µm à D90=8.68µm. Cette morphologie est privilégiée pour un frittage efficace. En revanche, dans le cas de la synthèse en voie soude, les grains sont anguleux, avec des faces planes et des tailles très variables. La répartition de taille, ici est comprise entre un D10=8.76µm à D90=202.67µm.

II.2.2. Caractérisations thermiques et chimiques

Dans la continuité de l'étude de la synthèse du précurseur de titane, il est important de connaitre son comportement en température. L'analyse ATG donne de précieuses informations sur les températures types de décomposition du composé. Cette mesure a été réalisée de la température ambiante jusqu'à 1000°C (palier d'une heure) avec une rampe de chauffage et de refroidissement de 3°C/min, sous air. De plus, un palier de 3 heures à température ambiante est réalisé car le précurseur présente une perte de masse à température ambiante qui correspond au départ d'eau libre. Cela souligne l'importance des conditions de stockage de ce précurseur qui peuvent être critiques pour la suite du procédé et sa reproductibilité. Ainsi, ce palier permet la stabilisation de la masse avant la chauffe. (Figure 36)

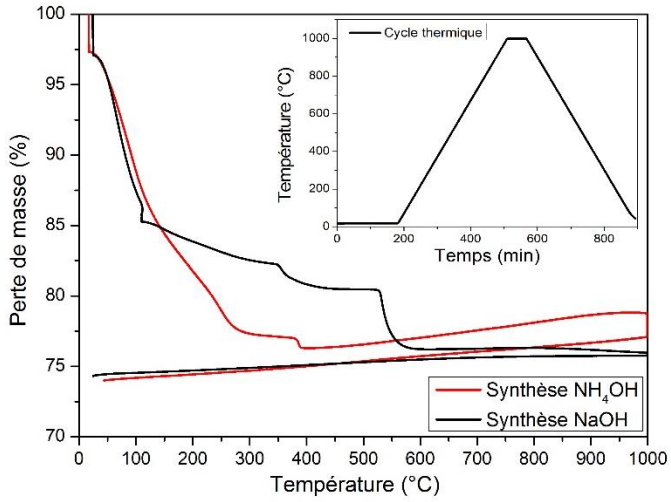


Figure 36 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des deux précurseurs de $TiO(OH)_2$ synthétisés par voie soude et ammoniaque. (Cycle thermique appliqué en insert).

Dans le cas de la synthèse ammoniaque, une importante perte de masse de 25% se produit entre la température ambiante et 250°C. Cette perte correspond probablement au départ de l'eau libre et liée présentes dans le précurseur. Le décrochage visible à 350°C correspond à la décomposition du précurseur en TiO_2.[100] La prise de masse en température est liée à un défaut de calibration de la ligne de base lors de la mesure. Les phénomènes de pertes de masse semblent s'arrêter avant 400°C ce qui signifie que le précurseur est fortement réactif à basse température et montre ainsi un avantage pour le frittage Cool-SPS. En revanche, dans le cas de la synthèse voie soude, divers phénomènes se produisent et persistent à plus haute température. La première perte de masse (de température ambiante à 100°C) correspond à nouveau à un départ de l'eau libre, la seconde à l'eau liée (à partir de 120°C). A nouveau, un décrochage à 350°C est visible et peut correspondre à une deshydroxylation et donc un début de décomposition du précurseur. Néanmoins, une perte de masse brutale est visible à 550°C ; il s'agit là probablement de la décomposition complète du composé. Dans le cas de cette voie de synthèse, les réactions se poursuivent jusqu'à 600°C environ ce qui est trop élevé en comparaison avec la voie ammoniaque pour notre application de frittage réactive qui vient ensuite.

De plus, des analyses DRX ont été menées sur les résidus d'ATG de chacune de ces poudres. Dans le cas de la voie ammoniaque, le produit final est du dioxyde de titane TiO_2 de structure anatase. La stabilisation de la forme Anatase à une température de 1000°C est surprenante, puisque d'après la littérature, la transformation allotropique anatase/rutile a lieu dans une gamme de température de 600-800°C. [101] En revanche, dans le cas de la voie soude, le produit final obtenu est un mélange peu cristallisé de phase mixtes sodium-titane ($Na_2Ti_3O_7$,

$Na_2Ti_6O_{13}$, $Na_4Ti_5O_{12}$) dont la position du pic principal correspond à celui identifié par DRX à 38° sur la Figure 34 (a) précédente.

Dans le but de compléter les observations obtenues par ATG, une mesure de DRX en température a été réalisée sur le précurseur voie ammoniaque. L'intérêt ici est de comprendre et d'observer in situ les réactions se produisant dans le précurseur et les phases formées en température. La mesure est représentée en Figure 37.

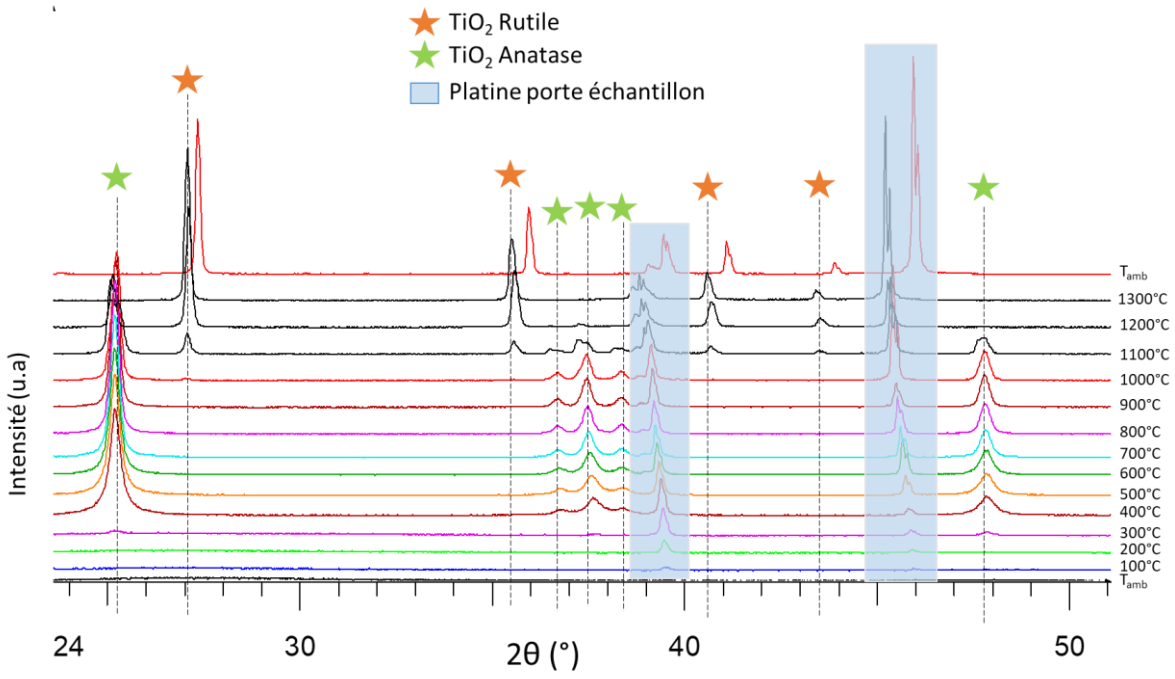


Figure 37 : Analyse DRX en température sur précurseur synthétisé en voie ammoniaque, tamisé à 40µm. Cycle thermique réalisé à 1°C/min avec scan tous les 100°C.

L'analyse a été effectuée sous air, en partant de la température ambiante, jusqu'à 1300°C avec un scan réalisé tous les 100°C, puis une mesure à température ambiante après refroidissement (sur laquelle un décalage des pics vers les hauts angles est visible par rapport à la mesure à 1300°C, lié à la dilatation thermique). Les premiers tracés représentent des diffractogrammes amorphes. Seul un pic correspondant au platine du porte échantillon est visible, car la poudre a subi une rétractation entre la température ambiante et 200°C due à la perte de masse observée en ATG (correspondant au départ des molécules d'H_2O). A partir de 300°C, la phase TiO_2 anatase apparait et persiste jusqu'à 1100°C. La température de transition de la phase anatase vers rutile étant de 700°C, il est intéressant de constater ce décalage dans le cas de notre précurseur. Cela peut s'expliquer par la taille des particules ainsi que le procédé de synthèse de la poudre en particulier le procédé sol-gel. [102] A 1100°C ; la phase rutile apparait en coexistence avec l'anatase jusqu'à 1200°C. A 1300°C, l'anatase disparait entièrement au

profit de la phase rutile, qui est retrouvée au refroidissement une fois la température ambiante atteinte.

Ces diverses caractérisations indiquent donc que la voie ammoniaque est la voie privilégiée pour l'étape de frittage Cool-SPS. En effet, cette synthèse donne lieu à des particules sphériques, homogènes et dont les tailles sont distribuées de façon bimodale. De plus, ce précurseur se décompose avant 400°C et est composé de la phase TiO_2 à partir de 300°C. Il semble donc que sa réactivité soit optimale à basse température. En revanche, le précurseur issu de la voie soude présente une microstructure facettée, avec des grains de très grande taille. Ses réactions de décomposition se produisent au-delà de 550°C, ce qui est problématique dans la mesure où la température limite de frittage Cool-SPS est fixée à 600°C. De plus, le sodium présent dans la poudre se lie fortement au titane et crée une phase secondaire qui pose problème dans l'obtention d'une céramique monophasée à l'issu du frittage.

II.3. Influence des paramètres de synthèse : cas de la synthèse voie ammoniaque

Dans un but de reproductibilité, il est important de connaitre et identifier les potentiels paramètres pouvant influencer la synthèse et les paramètres chimiques et microstructuraux de la poudre finale. Ces paramètres critiques ont été identifiés comme pouvant être la température, le temps de maturation ou encore le lavage. Ils ont été testés dans le cadre de la synthèse en voie ammoniaque.

II.3.1. Variation de la température de synthèse

Après avoir constaté de grandes différences de microstructures liées à l'utilisation de la soude, plus exothermique que l'ammoniaque, la question de l'influence de la température de synthèse s'est posée. Dans le brevet et dans diverses études, il est précisé que la phase $TiO(OH)_2.nH_2O$ peut être obtenue par une synthèse réalisée dans une gamme de température allant de l'ambiante à 100°C. En revanche, la microstructure de la poudre finale est très importante dans le cas de ces travaux de thèse et donc il est nécessaire de déterminer l'influence de la température de synthèse. Cette température pouvant légèrement varier dans notre laboratoire non climatisé, selon les conditions météorologiques (température et hygrométrie).

Ainsi, trois synthèses ont été réalisées à 5°C, 20°C et 50°C. Bien que la température limite fixée par le brevet soit de 100°C, il a été décidé de ne pas aller au-delà de 50°C pour rester en accord avec la problématique de thèse visant à réaliser un procédé complet à basse

température. Pour la synthèse à 5°C, l'objectif est de déterminer si des particules plus fines peuvent être obtenues à plus basse température, en restant au-dessus de 0°C (dans une optique de procédé simple à mettre en œuvre et peu couteux). Pour ces expériences, un montage en immersion dans de la glace a été mis en place et pour 50°C, une plaque chauffante a été utilisée. Les réactifs ne sont pas refroidis ou chauffés avant d'être introduits dans le mélange réactionnel pour ne pas dénaturer leur composition chimique.

Une analyse DRX a tout d'abord été réalisée sur les trois poudres issues des synthèses à 5°C, 20°C et 50°C. (Figure 38)

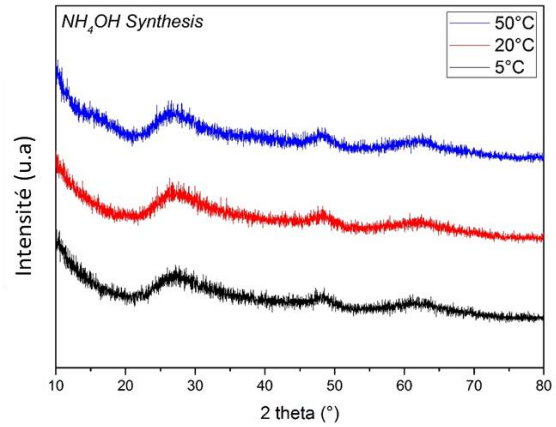


Figure 38 : Diffractogrammes sur poudre des trois synthèses voie ammoniaque réalisées à 5°C, 20°C et 50°C

Aucune différence notable n'est visible sur l'analyse DRX. Il n'y a pas de phase cristallisée secondaire formée, ce qui signifie que la structure n'est pas modifiée avec la température, ce qui est conforme avec le brevet d'invention. Ce constat est confirmé par analyse FTIR, où les trois spectres sont identiques.

Concernant la taille de grains et leur morphologie, des analyses granulométriques et de l'imagerie MEB ont été réalisées. Les résultats sont présentés en Figure 39.

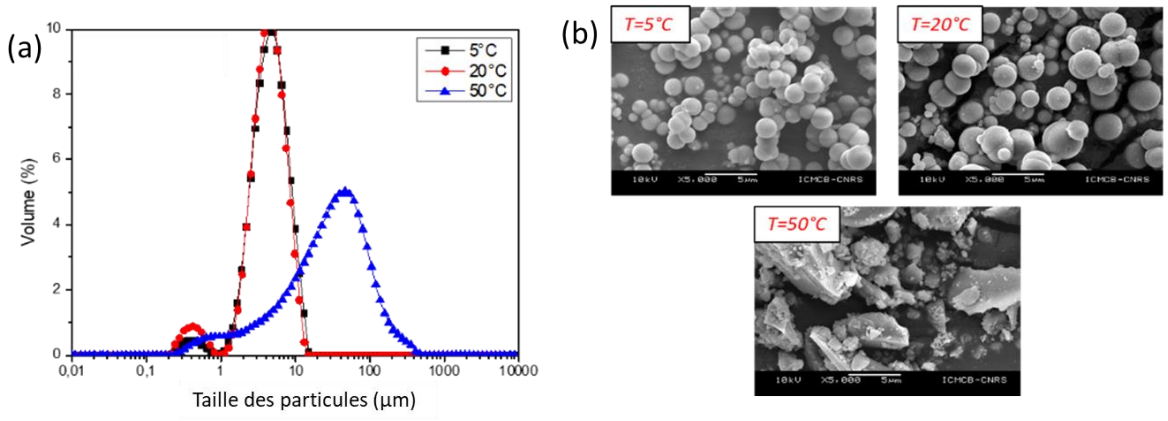


Figure 39 : Analyses microstructurales des poudres issues des synthèses voies ammoniaque à diverses températures. En (a) l'analyse granulométrique, en (b) les images MEB des poudres.

A 5°C et à température ambiante, les particules sont de taille quasi similaire avec une répartition bimodale presque superposable. La synthèse à 5°C présente un D50 de 4.84µm et celle à température ambiante possède un D50 de 4.61µm. En revanche, à 50°C, une croissance granulaire importante est visible, le D50 prend alors la valeur de 32.16µm. Elle se confirme avec les images MEB où des grains facettés de grande taille sont observables. Cette morphologie rappelle celle observée sur les grains issus de la synthèse en voie soude, ce qui confirme que cette croissance granulaire est activée thermiquement. Dans le cas de la synthèse en voie soude, elle est activée par la réaction exothermique entre la soude et la solution de titane, et dans le cas de la synthèse ammoniaque elle est activée tout simplement par la température. Il est donc préférable dans le cadre de ces travaux de ne pas dépasser la température ambiante pour cette synthèse, le but étant de garder des particules de petite taille et de préférence présentant une morphologie sphérique.

Les mêmes expériences à diverses températures ont été réalisées sur la synthèse en voie soude. Les résultats sont disponibles en Annexe 2.1 du présent chapitre, mais ne seront pas traités ici car la voie ammoniaque seulement a été retenue pour la préparation du précurseur de titane.

II.3.2. Variation du temps de maturation

L'étape de maturation permet la précipitation du mélange réactif et l'apparition progressive du composé de titane. Il a été déterminé que 48 heures sont nécessaires à l'apparition de cette phase et à sa sédimentation. Néanmoins, l'influence du temps de maturation a été testée dans le cas de la synthèse en voie ammoniaque. Des temps de maturation allant de 48 heures à 168 heures (7 jours) ont été réalisés et l'influence sur les propriétés chimiques, la réactivité, la taille des grains et leur morphologie a été observée.

Toutes les caractérisations ne seront pas présentées ici dans la mesure où aucune différence n'a été constatée selon le temps de maturation croissant. En effet, quelle que soit la durée, les diffractogrammes DRX sont similaires à ceux obtenus pour une synthèse conventionnelle, de même que l'analyse FTIR (Cf Figure 34). La morphologie des grains reste sphérique et la répartition de taille identique. La figure 40 montre l'analyse granulométrique de trois poudres dont le temps de maturation varie entre 2 et 4 jours.

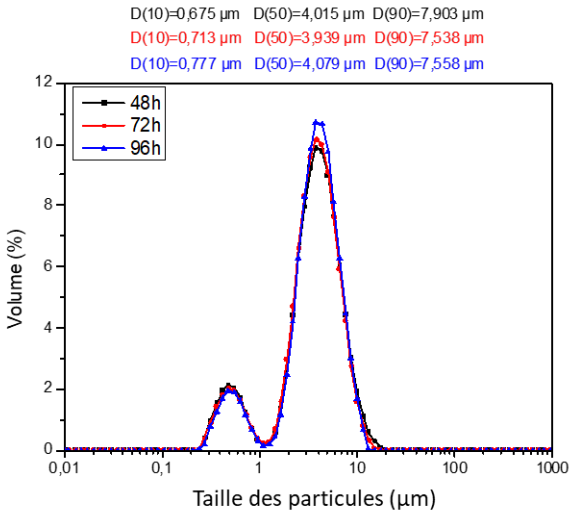


Figure 40 : Analyse granulométrique des synthèses du précurseur de titane en voie ammoniaque réalisées à différentes durées de maturation allant de 48 heures à 96 heures (2 à 4 jours).

Il est constaté que les courbes sont toujours bimodales et presque superposables, et il y a une excellente reproductibilité dans la valeur du D50. Ainsi, il est possible de conclure que la durée de maturation n'a aucune influence sur la structure et la microstructure de la synthèse à partir de 48 heures, temps correspondant à la durée minimale pour observer l'apparition du précipité. Ce constat indique une bonne reproductibilité de la synthèse.

II.3.3. Influence du lavage

L'étape de lavage est cruciale pour, dans un premier temps, éliminer les groupements sulfate résiduels, (provenant du précurseur $TiOSO_4.xH_2O.xH_2SO_4$) et dans un second temps ramener le pH du mélange à 7. Il a été déterminé que 5 lavages étaient nécessaires pour atteindre un pH de 7, néanmoins, il est intéressant de voir l'influence du nombre de lavage sur les caractéristiques physico-chimiques de la poudre. Cinq synthèses ont été réalisées, avec un nombre de lavage allant de 5 (procédé conventionnel de synthèse) à 1. Ces poudres ont été caractérisées par DRX et FTIR. (Figure 41).

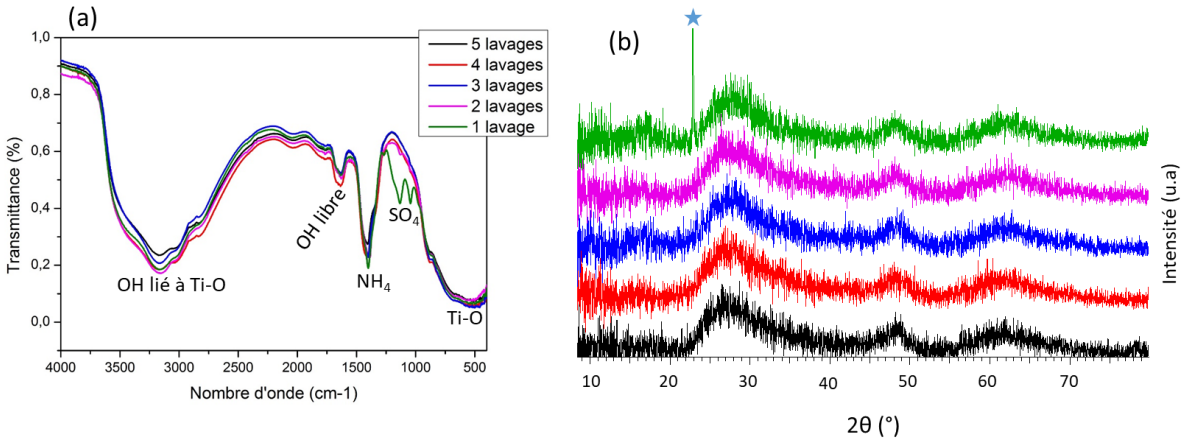


Figure 41 : Analyses chimiques des cinq synthèses ayant été lavées de 5 à 1 fois. En (a) l'analyse FTIR et en (b) le diffractogramme DRX. L'étoile bleue représente la phase $(NH_4)_2(SO_4)$ et la légende couleur s'applique aux deux graphiques.

Les groupements sulfate sous forme de $(NH_4)_2(SO_4)$, s'éliminent dès le second lavage et sont visibles directement sur l'analyse DRX (légende : étoile bleue) ainsi que sur l'analyse FTIR. L'abaissement du pH au fur à mesure des lavages peut s'expliquer par l'élimination progressive de la phase NH_4OH qui est présente en surface des grains. Les groupements NH_4 restent présents quel que soit le nombre de lavage effectué, car ils sont probablement liés au titane dans le précurseur. De plus, il n'y a aucune influence sur la morphologie des particules qui restent sphériques quel que soit le nombre de lavage. Les grains sont donc formés directement à l'issue de l'étape de maturation.

III. Etude des précurseurs commerciaux

Après avoir traité la synthèse du précurseur de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$ et ses spécificités, le cas des précurseurs commerciaux va être traité. Il est très important de connaitre les caractéristiques physico-chimiques des poudres, d'identifier les phases en présence et leur comportement en température dans le but d'établir de bonnes bases en vue d'un frittage réactif.

III.1. Précurseurs de Baryum et Calcium

Tout au long de ces travaux de thèse, les précurseurs de baryum et de calcium ont été utilisés. Ce sont des hydroxydes commerciaux Alfa Aesar de formule $Ba(OH)_2.8H_2O$ (baryum octahydrate) et $Ca(OH)_2$ (Hydroxyde de calcium). Des analyses DRX, imagerie MEB et ATG ont été réalisées sur ces poudres commerciales. Dans le cas du baryum, la poudre présente une pureté de 98+% et pour le calcium, la pureté est de 95%.

III.1.1. Caractérisation chimique et structurale

Les hydroxydes sont des composés connus, très réactifs qui ne sont pas toujours simples à caractériser de par cette forte tendance à évoluer selon les conditions extérieures. Dans le cas du précurseur de baryum, ce dernier peut voir sa composition chimique être modifiée par simple contact avec l'air avec le départ de molécules d'eau. De plus, les deux poudres commerciales présentent des impuretés qu'il faut déterminer. Ainsi, la première caractérisation à réaliser est la DRX. La figure 42 montre la DRX du précurseur de calcium.

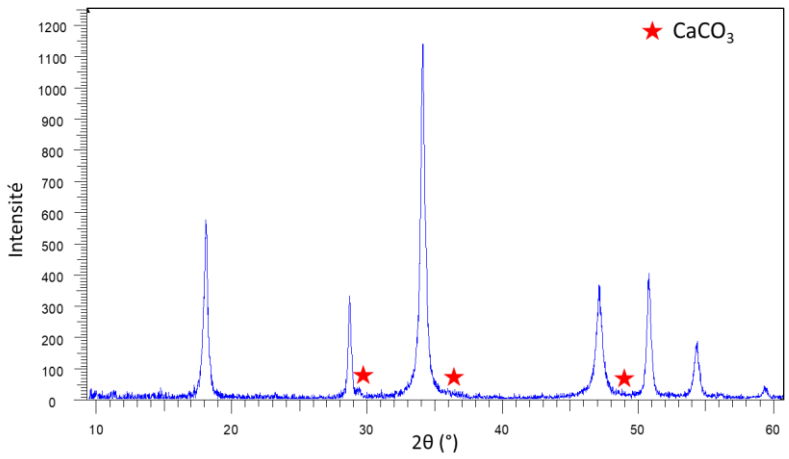


Figure 42 : Diffractogramme sur poudre de $Ca(OH)_2$ commerciale. La phase secondaire $CaCO_3$ est indexée par une étoile rouge, la phase principale est $Ca(OH)_2$.

La phase principale (non indexée) est bien l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ aussi appelée Portlandite. Une phase secondaire de carbonate de calcium $CaCO_3$ est aussi visible et provient probablement des impuretés de la poudre qui peuvent être de deux natures.

Ces impuretés peuvent être directement du carbonate de calcium, ou simplement un oxyde de calcium CaO qui se carbonate à l'air et qui provient du procédé d'extraction du minerai. La figure 43 montre le diffractogramme du précurseur de baryum.

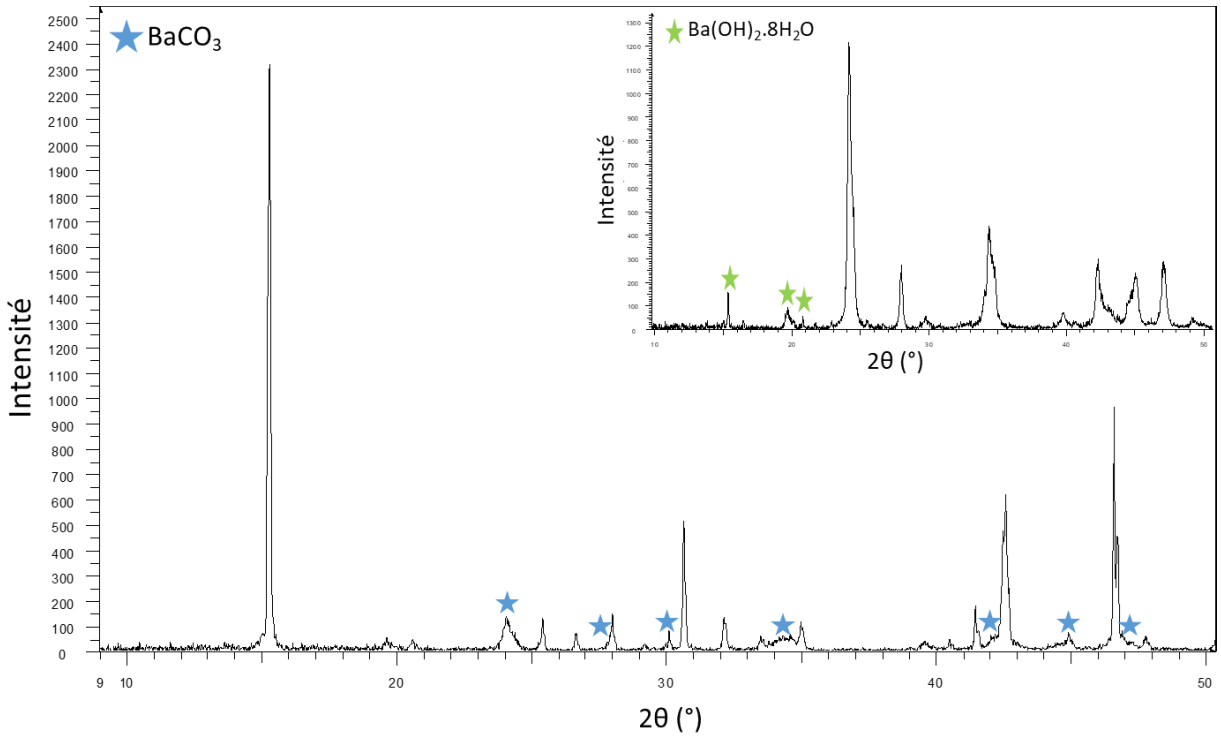


Figure 43 : Diffractogramme sur poudre de $Ba(OH)_2.8H_2O$ commerciale. La phase principale est $Ba(OH)_2.8H_2O$ et la phase secondaire est $BaCO_3$ (indexée par une étoile bleue). En insert de l'image, le diffractogramme sur le précurseur broyé avec comme phase principale $BaCO_3$ et phase secondaire $Ba(OH)_2.8H_2O$ (indexée par une étoile verte).

Ce dernier est très réactif et de nombreux tests ont été réalisés pour obtenir le diffractogramme réel de la poudre. En effet, la préparation d'un porte échantillon DRX exige un broyage de la poudre au préalable. Or ici, dès que la poudre est broyée, elle se transforme quasi intégralement en carbonate de baryum. (Cf. insert Figure 11). Une préparation particulière sans broyage a donc dû être réalisée pour observer le diffractogramme principal de la Figure 11. La phase principale $Ba(OH)_2.8H_2O$ est bien retrouvée avec en phase secondaire un carbonate de baryum, provenant à nouveau des impuretés de BaO présents initialement dans la poudre. De plus il est difficile de quantifier par DRX le nombre de molécules d'eau liées à l'hydroxyde de baryum dans la mesure où dès qu'il y a contact avec l'air, cette quantité diminue.

Les microstructures des poudres sont présentées en Figure 44.

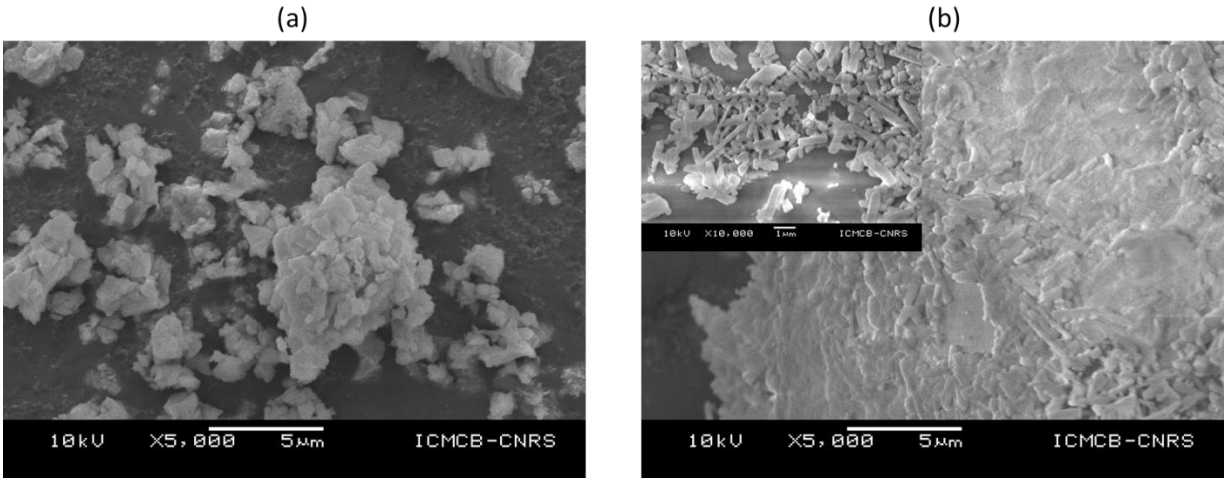


Figure 44 : Images MEB des précurseurs (sous forme de poudre) de calcium (a) et baryum (b). Grossissement de x5000, tension d'accélération de 10kV. En insert de l'image (b) se trouve un zoom sur les aiguilles de carbonate d'une autre zone (grossissement x10000).

La Figure 44 (a) montre les grains de précurseur d'hydroxyde de calcium. La morphologie semble être des feuillets agglomérés. L'analyse granulométrique révèle que le D50 de cette poudre est de 7.83µm avec une répartition bimodale adaptée au frittage. Dans le cas du précurseur de baryum, les grains sont de taille plus importante avec un D50 de 19.30µm. De plus des aiguilles de carbonate de baryum caractéristiques sont présentes en surface des grains d'hydroxyde ce qui est cohérent avec les résultats d'analyse DRX précédents. Cela montre que le phénomène de carbonatation de cette poudre semble surfacique par simple exposition à l'air.

III.1.2. Etude de la réactivité des précurseurs : cas du mélange Baryum-Titane

Dans le cadre des travaux de thèse, la phase $BaTiO_3$ est une des compositions visées. Pour cela, les précurseurs d'hydroxyde de baryum et de titane (synthèse voie ammoniaque) présentés précédemment seront utilisés. Des analyses ATG et de DRX en température ont permis de connaitre les températures types de décomposition du précurseur de titane, plus haut dans ce chapitre. Concernant le précurseur de baryum $Ba(OH)_2.8H_2O$, de nombreuses études ont été réalisées dans la littérature, notamment des analyses ATG décrivant sa décomposition. [103] Ce précurseur de déshydrate en deux étapes : entre 60 et 125°C, 7 molécules d'eau sont perdues correspondant à une perte de masse de 40%. Ensuite entre 125 et 150°C la dernière molécule d'eau est évaporée. Les deux précurseurs étant très hydratés, il est important de contrôler cette quantité d'eau pour chaque frittage. Ainsi, il a été choisi d'étuver à 100°C le mélange de précurseur avant chaque frittage dans le but de diminuer la quantité d'eau présente dans chaque poudre.

Avant chaque frittage, les précurseurs sont pesés dans les proportions stœchiométriques puis broyés ensemble légèrement au mortier. Ils sont ensuite étuvés à 100°C. Le mélange étuvé est analysé par DRX et présenté en Figure 45.

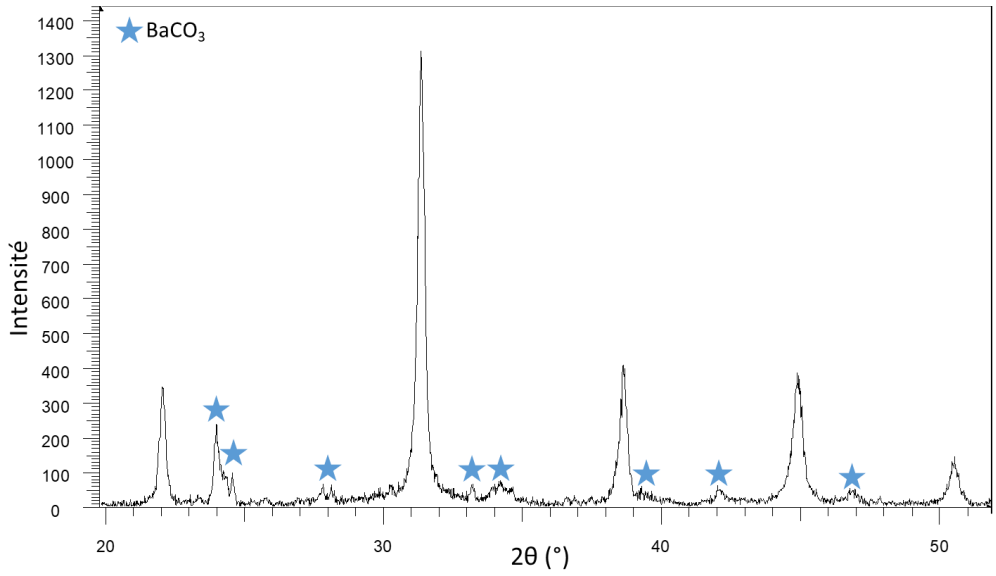


Figure 45 : Diffractogramme sur mélange des précurseurs de baryum et de titane étuvés à 100°C. La phase secondaire $BaCO_3$ est indexée par une étoile bleue, la phase principale est $BaTiO_3$.

Il est très intéressant de noter que la phase $BaTiO_3$ est déjà formée à 100°C par simple mélange et étuvage des précurseurs. Cela indique une grande réactivité à basse température qui présage une bonne réussite pour le frittage Cool-SPS. Une phase secondaire de carbonate de baryum est néanmoins présente et provient de la carbonatation de l'impureté présente dans le précurseur de baryum, qui est malheureusement inévitable. Le challenge sera donc de contrôler cette phase secondaire, voire de l'éliminer à l'issue du frittage.

III.2. Précurseur de Zirconium

Dans les compositions chimiques visées pour ce projet, le zirconium est essentiel. Néanmoins, il est difficile de trouver un précurseur réactif à basse température dans la mesure où le zirconium est un élément très réfractaire avec des températures de décomposition et fusion très élevées. Le choix du précurseur s'est donc porté sur un composé commercial d'oxyde carbonaté fortement hydraté de formule chimique : $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$.

III.2.1. Caractérisation chimique et structurale

Dans un premier temps ce précurseur a été caractérisé par analyse de diffraction des rayons X en Figure 46.

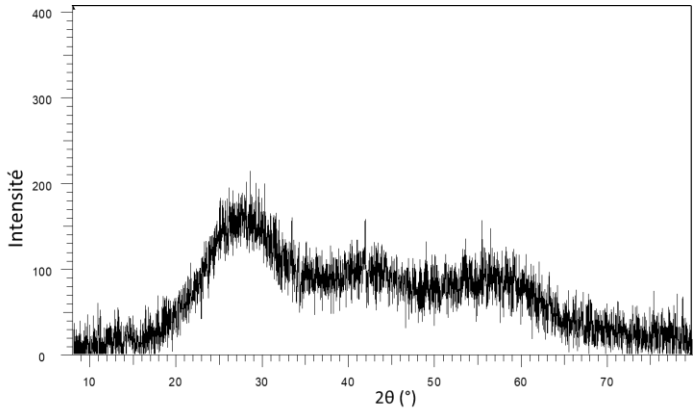


Figure 46 : Diffractogramme sur poudre de zirconium $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$.

Ce dernier est essentiellement amorphe, mais il est possible d'observer des dômes à 28,42 et 57° qui sont caractéristiques de la phase ZrO_2.

Dans un second temps, des images MEB ont été réalisées sur cette poudre. (Figure 47). Les grains semblent de morphologie plutôt sphérique mais sont agglomérés et présentent une taille comprise entre 1 et 10µm. Les phénomènes de charge électronique en surface de la poudre lors de la capture de l'image font qu'il est impossible d'obtenir une image à un plus fort grossissement avec cet appareil.

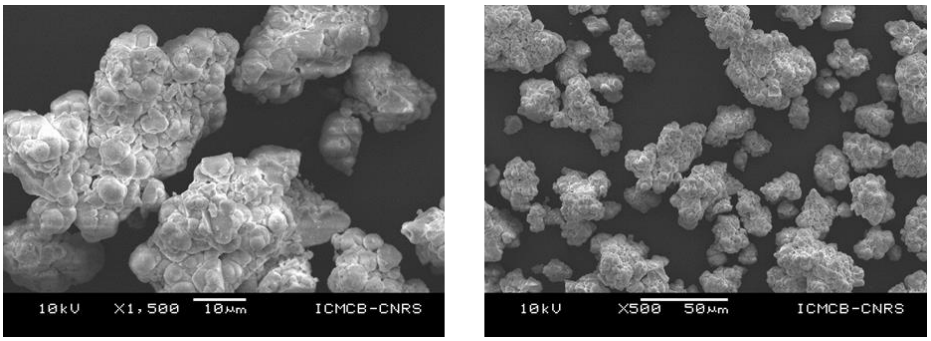


Figure 47 : Images MEB de précurseur (sous forme de poudre) de zirconium $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$. Grossissement de x1500 et x500, tension d'accélération de 10kV.

III.2.2. Réactivité du précurseur : un défi pour le frittage

Le précurseur de zirconium utilisé dans ces travaux représente un immense challenge en terme de contrôle de réactivité. En effet, ce dernier est très hydraté. Après seulement un contact avec l'air ambiant, il subit une perte de masse importante. De plus, lors d'essais de perte au feu, il perd environ 40% de sa masse après un traitement thermique à 100°C. Il a donc été nécessaire de réaliser une analyse ATG dans le but de déterminer les pertes de masses caractéristiques de ce composé. (Figure 48)

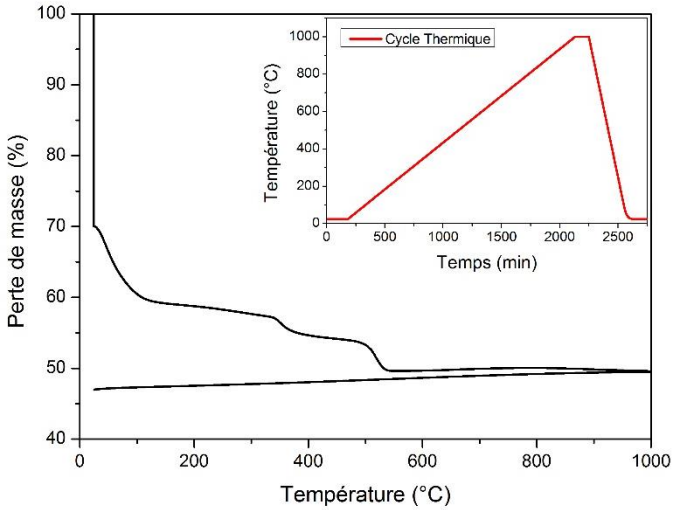


Figure 48 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du précurseur $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$. (Cycle thermique appliqué en insert).

Un palier à température ambiante en début d'expérience a été réalisé et révèle une perte de masse brutale de 30% correspondant au départ de l'eau libre. Lors de la chauffe, une perte de 10% massique supplémentaire se produit avant 120°C et correspond au départ des molécules d'eau libre ainsi qu'un départ de gaz de CO_2 (confirmé par une mesure de spectrométrie de masse). Entre 120°C et 550°C, deux pertes de masses sont observables et sont attribuées à l'élimination de l'eau libre résiduelle et liée. La dernière perte de masse se produit à 550°C environ et correspond à la perte du CO_2 final et à la cristallisation de la phase ZrO_2 quadratique. Des analyses présentées dans la littérature confirment ces hypothèses et montrent de plus, qu'à 600°C, la phase quadratique est remplacée progressivement par la phase monoclinique. [104] [105]

A nouveau, ce précurseur montre un comportement en température très prometteur pour activer les réactions de formation de composés à base de zirconium, à basse température par frittage Cool-SPS. Néanmoins, sa forte réactivité et sa tendance à perdre des molécules d'eau à température ambiante pourrait représenter un frein dans l'activation du frittage et entrainer un surplus de réactivité à trop basse température. Il peut aussi compromettre la préparation de mélange stœchiométrique de précurseurs pour former les pérovskites visées. Il sera donc nécessaire de contrôler la stœchiométrie en H_2O de ce précurseur avant frittage, en réalisant un étuvage et en éliminant la plupart des molécules d'eau libre présentes dans la poudre de départ.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, divers précurseurs utilisés pour ces travaux de thèse ont été présentés et caractérisés chimiquement et d'un point de vue structural. Il s'agit d'hydroxydes commerciaux et d'un hydroxyde synthétisé au laboratoire dans le cas du titane.

Pour le composé de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$, une synthèse dérivée de la voie sol-gel a été utilisée. Cette méthode de synthèse provenant d'un brevet est simple à mettre en œuvre et met en jeu un produit de départ à base de titane dont la composition est proche du minerai d'extraction, ainsi que des solutions très simples telles que des bases fortes et du peroxyde d'hydrogène. Des expériences de variation des paramètres de la synthèse (tels que le temps de maturation de la solution, la température de réaction ou encore le nombre de lavages) ont été réalisées dans le but d'identifier de manière précise les paramètres pouvant modifier la physico-chimie de la poudre finale. Grâce à ces expériences, un procédé de synthèse reproductible, facile à mettre en œuvre et fiable à température ambiante a été mis en place. Diverses solutions basiques ont été utilisées dans le cadre de cette synthèse et il a été montré que la voie ammoniaque est à privilégier. En effet, par cette voie, la composition chimique de la poudre et sa morphologie se prêtent bien à un frittage réactif efficace car les particules sont sphériques, avec une distribution bimodale et aucune phase secondaire n'est présente. De plus, la température de décomposition de cette poudre a été vérifiée par ATG et se situe à une température inférieure à 400°C et entre parfaitement dans les conditions de frittage Cool-SPS visant à appliquer des températures inférieures à 600°C.

Les précurseurs de baryum $Ba(OH)_2.8H_2O$ et de calcium $Ca(OH)_2$ ont aussi été caractérisés chimiquement, structuralement et thermiquement. La très forte réactivité de l'hydroxyde de baryum, ainsi que sa pureté, présentent des défis pour la maitrise de la formation d'une phase carbonatée avant et après frittage. En effet, ce précurseur a tendance à former une phase de carbonate de baryum surfacique par simple contact avec l'air ambiant. Néanmoins, il semble très prometteur pour le frittage de $BaTiO_3$ dans la mesure où par simple mélange et étuvage du précurseur de titane avec cet hydroxyde, la phase $BaTiO_3$ est déjà formée. Cette problématique de carbonatation se retrouve aussi plus légèrement, dans le précurseur de calcium : $Ca(OH)_2$. Dans ce cas-ci, cela vient de la carbonatation d'une phase secondaire CaO présente dans la poudre commerciale de départ (dont la pureté est de 95%). Le but sera donc, lors du frittage, de prendre en compte cette carbonatation et de tenter de la limiter. D'un point de vue analyse thermique, des mesures ATG ont permis de déterminer les températures de

décomposition des précurseurs de calcium et baryum, ces dernières étant, à nouveau, plutôt basses ; entre 350 et 400°C. Un précurseur de strontium de composition $Sr(OH)_2.8H_2O$, non présenté dans ce chapitre, sera aussi utilisé dans ces travaux de thèse et présente un comportement analogue à celui des hydroxydes de baryum et de calcium.

Le précurseur de zirconium $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$ employé dans ces travaux de thèse est celui représentant le plus de problématiques de par sa réactivité accrue. Des mesures ATG ont permis de déterminer et d'expliquer les fortes pertes de masses déjà visibles à température ambiante. Ce précurseur étant très hydraté et instable, un étuvage constant de la poudre sera nécessaire avant frittage pour retirer le maximum d'eau libre dans le produit. En effet, cette eau libre pourrait entrainer un excès de réactivité au frittage et empêcher la formation de la phase désirée et même le frittage. Dans ce précurseur, la cristallisation du composé ZrO_2 se produit à la très basse température de 450°C ce qui est très prometteur pour un oxyde réfractaire tel que la zircone.

Comme présenté en chapitre 1, le but des travaux de thèse est de former des phases de type pérovskites (simples et complexes) par frittage réactif des précurseurs d'hydroxydes présentés et caractérisés tout au long de ce chapitre 2. Les titanates et zirconates de baryum, de calcium et de strontium seront frittés dans un premier temps. Ensuite, les pérovskites complexes $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (BCT) et $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (BTZ) seront étudiées dans le but de fritter par la suite la céramique complexe BCTZ. Pour chaque système, les précurseurs d'hydroxydes nécessaires à la formation de la phase visée, seront mélangés en proportions stœchiométriques.

A titre d'exemple, pour fritter la céramique $BaTiO_3$, un mélange à deux constituants composés des précurseurs de titane et de baryum sera fritté pour réagir en température et former la phase $BaTiO_3$ in situ selon la réaction : $Ba(OH)_2.8H_2O + TiO(OH)_2.nH_2O \rightarrow BaTiO_3 + xH_2O$. Dans le cas d'une pérovskite plus complexe comme BTZ, un mélange de trois constituant sera utilisé comme poudre de départ (et quatre constituants dans le cadre de BCTZ). Ainsi, l'étude thermique réalisée en amont sur chaque précurseur sera d'une très grande importance. En effet, lors du frittage, le but sera de jouer sur les températures de décomposition des divers précurseurs du mélange et de faire coïncider au maximum ces dernières pour réussir à former et densifier la phase désirée.

Chapitre 3 : Frittage de $BaTiO_3$ par Cool-SPS : Compréhension des mécanismes, caractérisations structurales et diélectriques

I. Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, l'élaboration de la céramique $BaTiO_3$ par Cool-SPS va être abordée. Cette céramique représente un intérêt industriel majeur dans la mesure où elle est utilisée et produite entant que matériau pour condensateur pour l'électronique. Ici, cette céramique va être densifiée par frittage réactif à partir des précurseurs d'hydroxyde hydratés de titane et de baryum décrits et caractérisés dans le chapitre précédent. Ces précurseurs ont démontré une très grande réactivité à basse température, qui est même observable à seulement 100°C. Diverses approches ont été mises en place dans le but de fritter cette céramique.

Dans un premier temps sera décrite la stratégie de frittage employée dans ce projet et les divers résultats obtenus. Pour cela, de nombreuses expériences de frittage avec une variation de multiples paramètres expérimentaux ont été réalisées. Environ 70 échantillons de $BaTiO_3$ ont été réalisés dans le cadre de ces travaux de thèse. Des premiers tests seront présentés et auront permis de mettre en place une certaine compréhension des précurseurs et des mécanismes en jeu lors du cycle de frittage. Ensuite, l'optimisation du cycle de frittage sera présentée ainsi que son influence sur les propriétés physico-chimiques finales. Des expériences de frittage interrompues seront aussi présentées et permettront de formuler des hypothèses sur les mécanismes de frittage entrant en jeu. Les matériaux seront caractérisés par DRX, dans le but de déterminer les phases en présence et valider la formation de $BaTiO_3$. Des affinements de type Rietveld seront aussi présentés dans le but de déterminer les paramètres de maille, la pureté ainsi que la structure du matériau. De l'imagerie MEB permettra d'identifier la microstructure et la forme des grains ainsi que leurs tailles. La seconde partie du chapitre portera sur les mesures des propriétés diélectriques des céramiques ainsi obtenues. L'influence de la microstructure, de la phase, et autres paramètres physico-chimiques sera étudiée. Des mesures diélectriques en température seront présentées, ainsi que des mesures de polarisation et aussi des essais de résonnance piézoélectrique. Ces mesures seront comparées à ce qui est attendu sur un $BaTiO_3$ conventionnel ainsi que ce qui se trouve dans la littérature sur le frittage de cette céramique à basse température. Le but de ces comparaisons sera de positionner les performances diélectriques de nos matériaux par rapport à ce qui existe de nos jours.

II. Frittage de $BaTiO_3$ par Cool-SPS

II.1. Stratégie de frittage : les premières céramiques de $BaTiO_3$

Après une étude détaillée du précurseur d'hydroxyde de baryum hydraté et du précurseur de titane issu de la synthèse dérivée de sol-gel, il est possible de mettre en place une stratégie de frittage réactif dans le but de former la céramique de $BaTiO_3$ par Cool-SPS. Dans un premier temps, les analyses thermiques présentées dans le Chapitre 2 permettront de poser les bases du cycle de frittage à mettre en place pour observer une réaction et une densification du matériau. Les premières céramiques de $BaTiO_3$ issues de ces premiers essais de frittage seront présentées et caractérisées, par la suite. Des contre-expériences de frittage seront aussi présentées dans le but de montrer l'importance, l'influence sur la densification et la réactivité, résultant du choix des précurseurs spécifiques dans le frittage en voie Cool-SPS.

II.1.1. Mise en place du cycle de frittage réactif

Dans le cadre du frittage de $BaTiO_3$, le précurseur de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$ synthétisé par voir ammoniaque a été sélectionné pour réagir avec l'hydroxyde de baryum octahydrate ($Ba(OH)_2.8H_2O$). Le précurseur a été analysé par ATG au cours du chapitre 2 et a montré une très forte réactivité de la température ambiante jusqu'à 200°C associée à une perte d'eau libre, suivie d'une décomposition en TiO_2 à 350°C (confirmée par DRX en température). Dans le cas du précurseur de baryum, la littérature a montré que sa perte de masse principale liée au départ de 7 molécules d'eau se produit entre 60 et 125°C. Il est donc attendu d'observer une très forte réactivité entre la température ambiante et 200°C lors du frittage de ce mélange de deux précurseurs. Cette réactivité se manifeste lors des expériences SPS par un dégazage fort observé via le niveau de vide dans la chambre. Ce niveau de vide est normalement fixé entre 5 et 15 Pa, mais il peut augmenter fortement lorsque des gaz sont relâchés durant la réaction. Ce paramètre est un bon indicateur des réactions entre les précurseurs se produisant en fonction de la température et de la force appliquée, dans la chambre du SPS.

Un premier cycle de frittage a donc été réalisé. Le mélange de poudre a été placé dans un moule en carbure de tungstène de 10mm de diamètre avec un revêtement en carbone graphite appelé papyex. Cette configuration de moule sera celle utilisée tout au long de ces travaux de thèse dans la mesure où les moules en graphite ne sont pas adaptés à une configuration Cool-SPS. (Cf. Chapitre 1) Un tableau de conversion de la force appliquée en kN en pression en MPa (en considérant le diamètre du moule de 10mm) est présenté en annexe 3.1. Un frittage est

réalisé à 600°C, avec une pression de 300MPa appliquée pendant le palier en température. Le palier à 600°C est de 5 minutes et le cycle complet est de 95 minutes.

Les premiers tests ont démontré une très forte extrusion de poudre à basse température, rendant impossible toute densification et frittage. La Figure 49 montre la courbe (noire) obtenue par monitoring lors du frittage SPS sur un mélange de précurseurs de baryum et titane non étuvé.

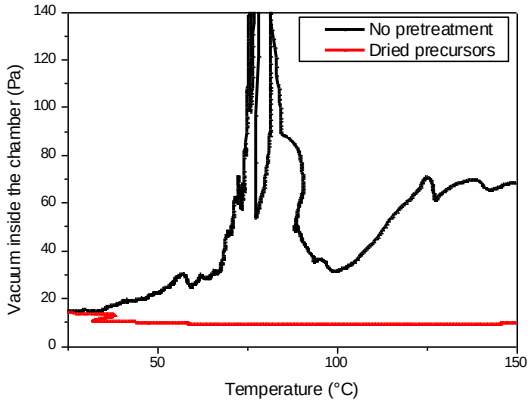


Figure 49 : Courbes de dégazage in situ lors du frittage SPS de BaTiO3. En noir, la courbe de dégazage issue des précurseurs de titane et baryum non étuvés, en rouge la courbe de dégazage issue des précurseurs de titane et baryum étuvés à 100°C avant le cycle.

Le niveau de vide augmente très fortement entre 60 et 100°C, dépassant même la limite de détection de la sonde de mesure (Pirani 145Pa). Cette augmentation est associée à un départ important de poudre par les extrémités du moule. Après 100°C, un fort dégazage reste observable. Ces observations sont en parfait accord avec les analyses thermiques réalisées en amont sur les deux précurseurs qui ont pu mettre en évidence de fortes pertes de masse aux mêmes températures. Il est donc préférable d'étuver le mélange de précurseur avant frittage, dans le but d'éliminer le maximum d'eau et empêcher une trop forte réactivité à trop basse température. La courbe rouge de la Figure 49 montre le niveau de vide pour un même cycle de frittage, mais dans le cas de l'utilisation d'un mélange de précurseurs étuvés à 100°C pendant 24h. Dans ce cas-ci, aucun fort dégazage n'est observable en dessous de 150°C. Cette voie de traitement des précurseurs avant frittage est donc choisie et sera appliquée pour chaque expérience de densification de $BaTiO_3$ par Cool-SPS.

Un premier type de cycle de frittage a donc été déterminé à partir des observations faites sur la réactivité des précurseurs. Le cycle est présenté en Figure 50. Il est traduit sous forme de monitoring, où non seulement la force appliquée et la température sont observables, mais aussi les paramètres de la machine lors du frittage tels que le courant, la tension, le niveau de vide et le déplacement en fonction du temps.

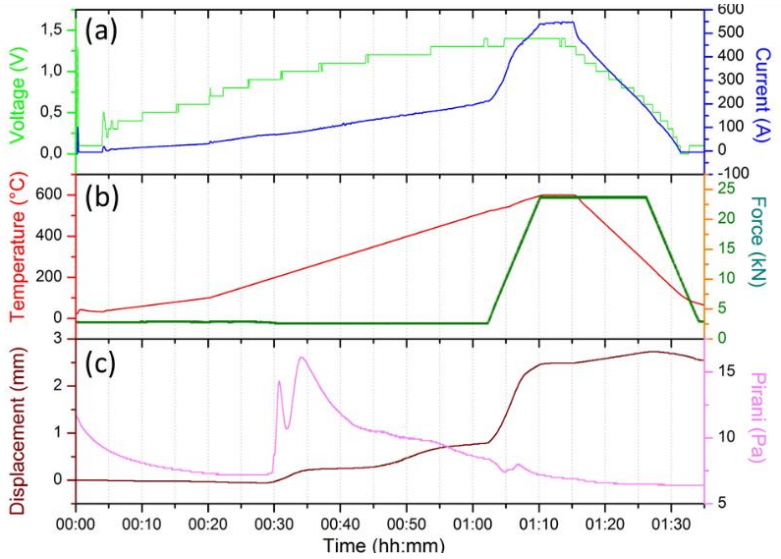


Figure 50 : Monitoring SPS lors du frittage de $BaTiO_3$ à partir de précurseurs étuvés. En (a) sont représentés la tension en Volt et le courant en Ampère. En (b) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (c) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en heures : minutes.

Suite aux à l'extrusion observée sur un mélange de précurseur non étuvés, il a été décidé d'appliquer une rampe thermique de 5°C/min de la température ambiante à 100°C. Le but était de laisser la poudre se stabiliser sous l'application du champ électrique et aussi de limiter l'extrusion possible liée aux molécules d'eau pouvant être encore présentes après étuvage. La seconde rampe en température de 100°C à 600°C se fait à 10°C/min. Un palier à 600°C de 5 minutes est appliqué. La pression est augmentée pendant 10 minutes à partir de 500°C et est maintenue à 300MPa jusqu'au refroidissement pour ne pas entrainer une ouverture de porosité en fin de frittage par un grossissement incontrôlé des grains qui ne seraient plus sous contrainte. Durant ce cycle de frittage, il est possible d'observer les courbes de dégazage (rose) et de déplacement des pistons (marron). La courbe de dégazage montre deux évènements à 190 et 230°C et des réactions persistantes jusqu'à 400°C environ. Ces évènements sont associés à une densification observable via la courbe de déplacement. Cette dernière est un indicateur du frittage ou de la dilatation de la poudre durant le cycle. Quand le déplacement augmente il s'agit d'une densification et s'il diminue ; une dilatation. Ainsi il semblerait que les réactions provoquent une certaine densification. Cette densification étant la plus notable lors de l'application de la pression, sans surprise étant donné que la densification augmente linéairement avec la pression dans le cas d'un frittage sous charge. (Cf. Chapitre 1). Les courbes de tension et de courant donnent aussi un indicateur de la réactivité des poudres face à l'application du courant. Ici, un changement de pente avant le palier en température est observable, et traduit certainement une variation de la résistivité de la colonne (par exemple un

changement de régime du côté de la porosité, la finalisation de la réaction chimique ou de la croissance granulaire réduisant la densité d'interfaces).

Ainsi, le cycle présenté en Figure 50 aura permis de synthétiser de premières céramiques de $BaTiO_3$ qui seront par la suite caractérisées dans ce chapitre.

II.1.2. Caractérisations des premières céramiques de $BaTiO_3$

- *DRX et affinements*

Pour rappel, la première étape après le frittage est de déterminer si la phase $BaTiO_3$ a bien été formée et en quelle proportion. Ainsi, des analyses de DRX ont permis de mettre en évidence les phases formées par frittage réactif. (Figure 51).

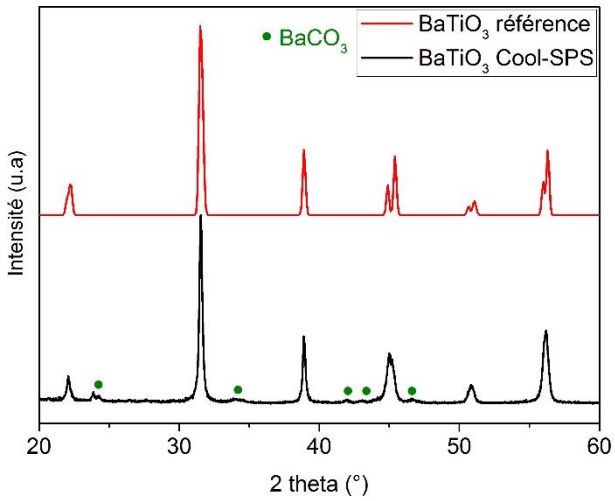


Figure 51 : Diffractogramme obtenu sur une céramique de $BaTiO_3$. La courbe noire représente le résultat obtenu sur l'échantillon Cool-SPS, la courbe rouge représente le diffractogramme de la céramique de référence (frittée à 1300°C,24 heures à partir de $BaCO_3$ et TiO_2.).

La Figure 51 montre le diffractogramme obtenu sur une céramique Cool-SPS. La phase principale présente bien la signature de la pérovskite $BaTiO_3$ et une phase secondaire de carbonate de baryum $BaCO_3$ est identifiée. La phase a donc bien été formée par frittage réactif à seulement 600°C en 95 minutes. L'indexation des pics de $BaTiO_3$ indique que la phase correspond bien à une pérovskite de structure quadratique P4mm (99). Néanmoins, les pics semblent larges, ce qui pourrait indiquer un manque de cristallisation de la phase. Une séparation, caractéristique de la ferroélectricité, des raies (002) et (200) à 45° est attendue, mais n'est pas visible ici (possiblement en raison de l'élargissement des pics). De plus, une phase secondaire de carbonate de baryum est présente, il est donc important de déterminer en quelle proportion, car celle-ci peut aussi être problématique dans l'obtention de propriétés diélectriques cohérentes.

L'étape suivante consiste donc à réaliser un affinement de type Rietveld sur les données DRX. Cet affinement permettra de déterminer la proportion de phase secondaire. Pour cela, les modèles de $BaTiO_3$ (P4mm) sous forme quadratique et de $BaCO_3$ orthorhombique (Pmcn) sont utilisés. La mesure est réalisée sur une céramique broyée en poudre et tamisée à 10µm. Un scan plus long est réalisé dans le but d'obtenir une résolution plus satisfaisante. L'affinement est réalisé à l'aide du logiciel Topas32-v6 (Profil Pseudo-Voigt) et est tracé en Figure 52.

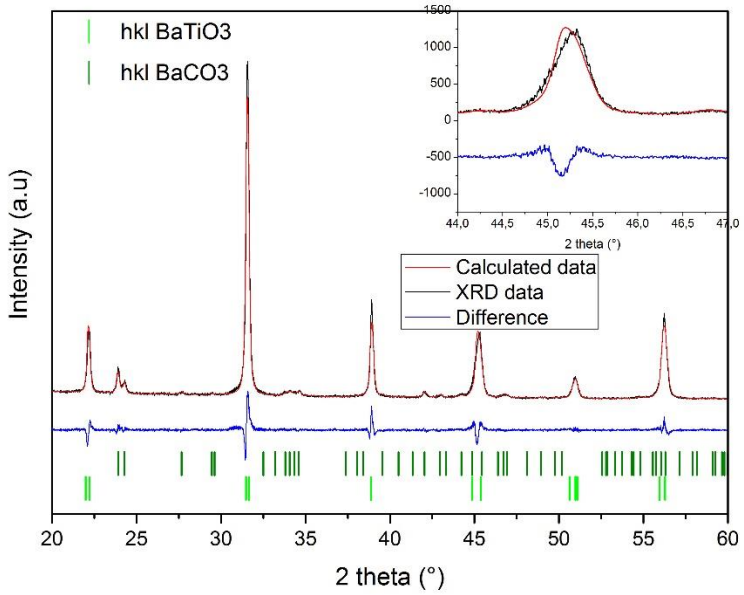


Figure 52 : Affinement sur céramique de $BaTiO_3$ broyée. Utilisation des modèles $BaTiO_3$ quadratique et $BaCO_3$ (Witherite) orthorhombique.

Le modèle montre qu'il s'agit bien d'une pérovskite de $BaTiO_3$ (de paramètres de maille a=b=4.0120 et c=3.9951) et souligne à nouveau l'efficacité du choix des précurseurs du procédé pour former la phase par frittage réactif. (Les paramètres de l'affinement sont détaillés en Annexe 3.2.) En revanche, l'affinement révèle une proportion de phase secondaire de 6.40% de carbonate de baryum. Celle-ci est faible mais problématique pour la suite de ces travaux dans la mesure où elle peut influencer négativement les propriétés ferroélectriques de la céramique. Elle provient probablement d'un excès de baryum lié à la pureté du précurseur de baryum, qui contient du BaO se carbonatant à l'air. De plus, ce précurseur se déshydrate spontanément à l'air. Ainsi lorsque l'on prélève $Ba(OH)_2.8H_2O$, on prélève en réalité un précurseur contenant une proportion significative de $Ba(OH)_2$. H_2O, qui engendre un excès de baryum par la suite.

Une solution a donc été mise en place dans le but de retirer les carbonates qui semblent se former en surface des grains essentiellement. Un lavage à l'acide phosphorique H_3PO_4 a été réalisé sur céramique et sur poudre. La Figure 53 montre les résultats d'un tel lavage sur la

DRX et l'affinement d'une céramique de $BaTiO_3$ après lavage. Les paramètres d'affinement sont à nouveau présentés en Annexe 3.3.

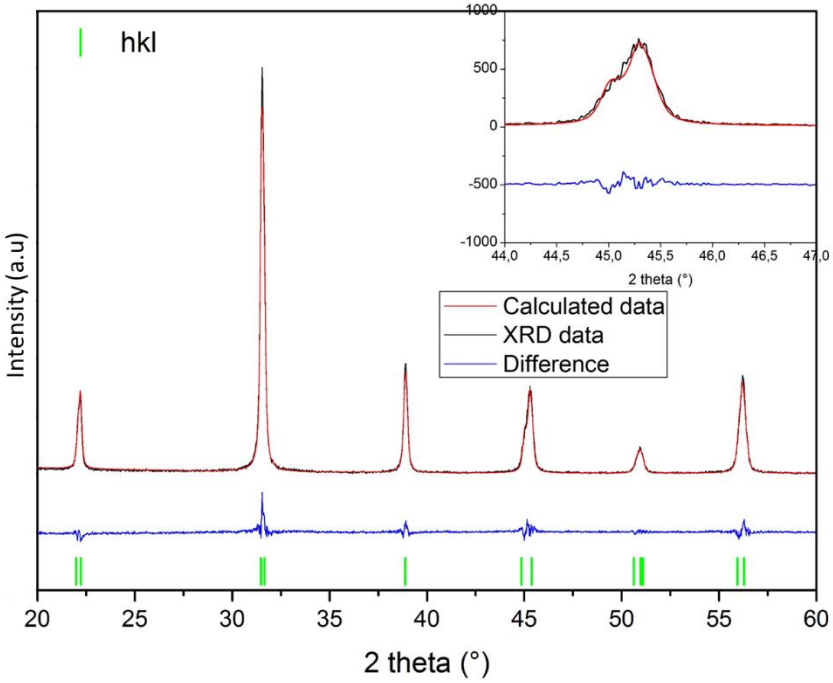


Figure 53 : Affinement sur céramique de $BaTiO_3$ lavée à l'acide phosphorique. Utilisation du modèle $BaTiO_3$ quadratique.

L'affinement montre que la phase $BaTiO_3$ est présente à 100%. Aucune phase secondaire de carbonate résiduel n'est visible. De plus, il est possible d'observer un début de séparation de la raie à 45°, qui n'était pas observable avant lavage. Cela est lié à la contribution de $BaCO_3$ observable à 45° sur le diffractogramme en Figure 52. Le lavage est donc efficace pour retirer les carbonates, il sera donc intéressant de voir son influence sur les compacités et les mesures diélectriques des céramiques.

- *Compacité et imagerie MEB*

La seconde étape consiste à déterminer la compacité de la céramique et à observer sa microstructure. Les compacités des céramiques sont déterminées par mesure géométriques. La surface est calculée via le logiciel ImageJ pour une meilleure précision. L'épaisseur est mesurée au pied à coulisse, 50 mesures sont réalisées et la moyenne est calculée. La pastille est ensuite pesée pour obtenir sa masse exacte. La masse volumique expérimentale peut ainsi être calculée et la compacité obtenue par rapport entre la masse volumique théorique et expérimentale. L'incertitude sur la valeur de compacité est déterminée à environ ±2%. La Figure 54 montre trois exemples de céramiques de $BaTiO_3$ frittées par Cool-SPS selon le même cycle de frittage.

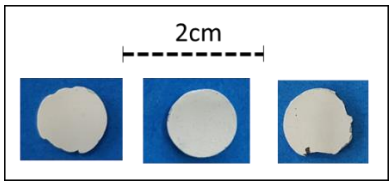


Figure 54 : Photographies de céramiques de $BaTiO_3$ frittée par Cool-SPS à 600°C sous 300MPa en 95 minutes. Les céramiques présentent un diamètre de 10mm.

Les céramiques présentées ci-dessus ont des compacités de 85 à 90%. Leurs surfaces exactes ont été déterminées par traitement numérique des images. Cette valeur est très encourageante car elle atteste d'une densification lors du frittage et non pas d'une simple compaction par pressage mécanique. Les bords des céramiques ne semblent néanmoins pas cohésifs, il est difficile d'obtenir une céramique entière lors du démoulage. Cela vient potentiellement de l'état de surface des pistons du moule ou encore d'une mauvaise distribution de courant dans la poudre qui entraine un manque de cohésion local. Cependant, la densification de 90% est encourageante pour la possibilité de mesurer les propriétés diélectriques de la céramique, car cette mesure demande une compacité seuil (généralement fixée à 90%).

La plus dense de ces céramiques a été fracturée dans la tranche dans le but de l'analyser par imagerie MEB. L'échantillon a été électrodé par dépôt d'or avant mesure. (Figure 55).

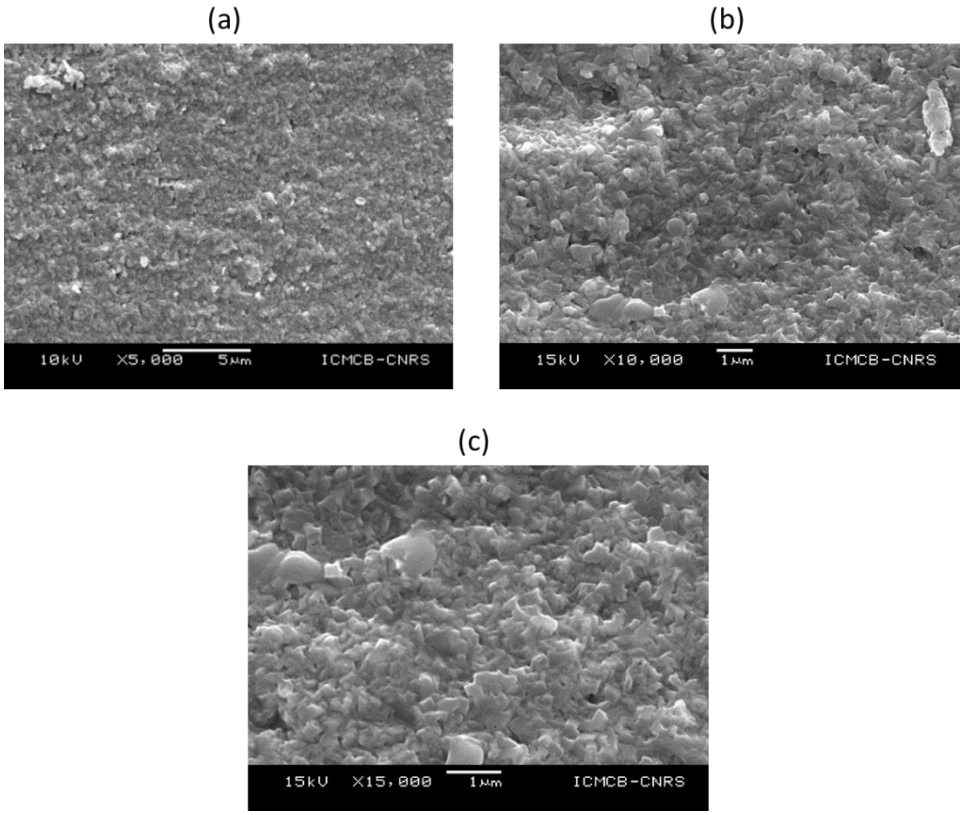


Figure 55 : Images MEB d'une fracture de céramique de $BaTiO_3$ brute de frittage présentant une compacité de 90% prises à trois grossissements de x5000, x10000 et x15000. La tension d'accélération est de 15kV.

La Figure 55 montre trois images prises sur une même fracture de céramique de $BaTiO_3$ à différents grossissements. La microstructure semble dense avec peu de porosité apparente et homogène en terme de taille de grains. Cette microstructure est en accord avec la valeur de compacité de 90% déterminée géométriquement pour cette céramique.

De plus, les grains semblent mesurer entre 0.6 à 1µm avec des joints de grains visibles qui attestent de la bonne densification de la céramique. Néanmoins, cette taille de grain relativement faible pourrait influencer les mesures diélectriques en élargissant potentiellement le signal de permittivité d'après les études bibliographiques réalisées.

Ces caractérisations sur ces premières céramiques de BT montrent néanmoins, qu'il est possible de densifier avec succès cette céramique à seulement 600°C, en 95 minutes en adoptant une stratégie précise d'un point de vue cycle de frittage et précurseurs utilisés.

II.1.3. Contre expériences : influence des précurseurs

Il est donc maintenant intéressant de montrer l'influence du couplage précurseurs-procédé de frittage. En effet, dans cette partie, des contre-expériences de frittage vont être présentées dans le but de mettre en évidence la spécificité du frittage Cool-SPS.

Pour cela, dans un premier temps, les précurseurs d'hydroxyde utilisés en Cool-SPS ont été frittés de façon conventionnelle. C'est-à-dire que ces précurseurs ont été mis en forme classiquement par pressage de la poudre (ou pastillage) puis frittés à 1300°C selon un cycle thermique classique de $BaTiO_3$ (rampe de montée et descente de 5°C/min et palier à 1300°C de 8h).

La Figure 56 montre la comparaison des diffractogrammes obtenus sur les deux céramiques frittées par Cool-SPS et conventionnellement.

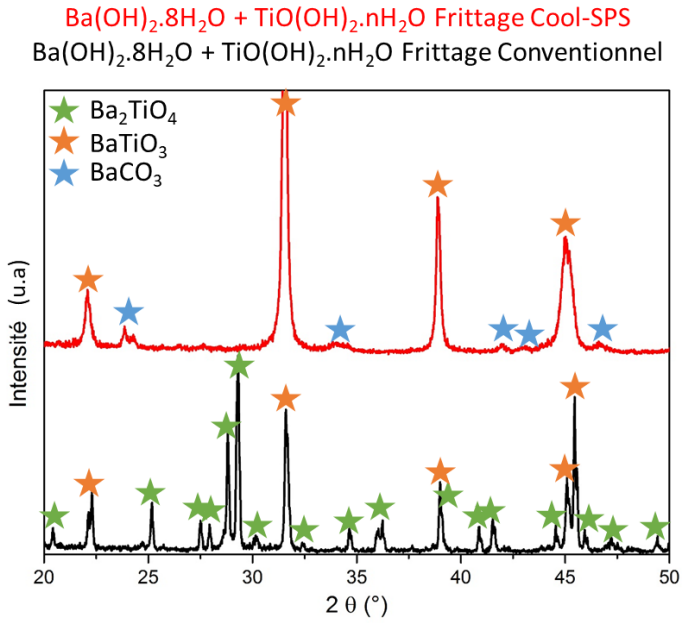


Figure 56 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées par Cool-SPS (courbe rouge) et conventionnellement (courbe noire) à partir des précurseurs d'hydroxyde.

La courbe rouge (ayant déjà été présentée en Figure 51) représente la DRX obtenue sur la céramique de BT frittée par Cool-SPS, où la phase principale est $BaTiO_3$ et la phase secondaire $BaCO_3$. En noir, la DRX obtenue après frittage conventionnel du même mélange de précurseurs d'hydroxyde. Il est très intéressant de noter que la phase principale formée par frittage conventionnel est Ba_2TiO_4 et que $BaTiO_3$ n'est présente qu'en phase secondaire. De plus, la céramique obtenue n'est pas densifiée et à peine cohésive, elle présente une cavité en son centre probablement dû à un excès de réactivité. Ces précurseurs ne sont donc pas adaptés à un frittage conventionnel et montrent leur bonne compatibilité avec le procédé Cool-SPS.

La contre expérience suivante consistait à fritter différents mélanges par Cool-SPS selon le cycle de frittage employé classiquement et présenté plus haut dans ce chapitre (600°C, 300MPa et 95 minutes). Pour cela, deux nouvelles compositions de précurseurs ont été frittés et comparées à ce qui est obtenu sur un BT classique par Cool-SPS. Tous les mélanges de poudre ont été étuvés avant frittage dans un souci de reproductibilité et de comparaison. (Figure 57)

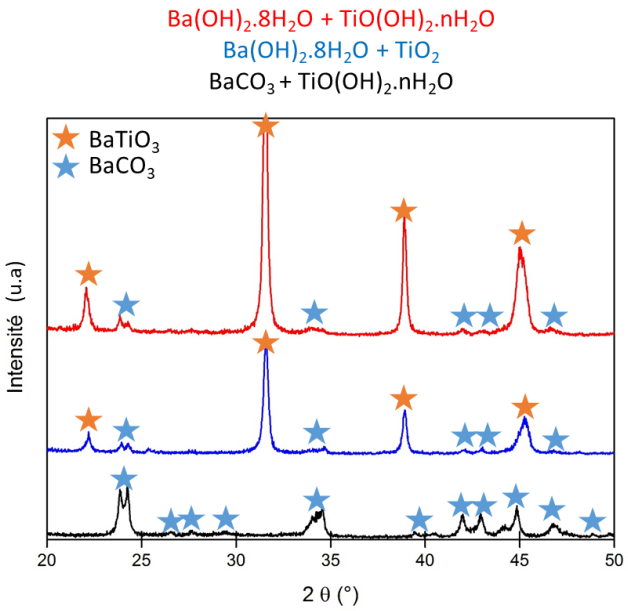


Figure 57 : Diffractogrammes RX des céramiques frittées par Cool-SPS pour diverses compositions chimiques de précurseurs.

La céramique représentée par la courbe bleue a été frittée par Cool-SPS à partir d'un mélange d'hydroxyde de baryum et de dioxyde de titane TiO_2. La phase $BaTiO_3$ est bien formée principalement après frittage. Une phase secondaire de carbonate de baryum est encore visible et prouve donc bien que celle-ci provient du précurseur de baryum et de ses impuretés. En revanche, la compacité de cette céramique est de 65±2% seulement ce qui atteste à nouveau de la pertinence du choix des précurseurs pour le Cool-SPS.

La courbe noire représente la céramique obtenue à partir d'un mélange de carbonate de baryum $BaCO_3$ et d'oxyhydroxyde de titane. Dans ce cas-ci, la phase $BaTiO_3$ n'est pas formée, seule une phase de carbonate de baryum est visible.

Le matériau final étant très peu cristallisé, il est difficile de dire si le dioxyde de titane TiO_2 est présent. A nouveau, la compacité de cette céramique n'est que de 60±2%, ce qui n'indique aucun argument en faveur du frittage durant cette expérience. Le carbonate de baryum n'est pas un bon choix pour un frittage réactif en dessous de 850°C, qui est sa température de décarbonatation. Par conséquent, ces contre expériences montrent bien que les précurseurs d'hydroxyde sont la voie de chimie à privilégier pour obtenir une densification par Cool-SPS, avec succès.

II.2. Optimisation du cycle de frittage

Les céramiques obtenues précédemment dans ce chapitre ont toutes été frittées selon le même cycle. Dans ce cycle, des réactions de dégazage sont visibles entre 180 et 400°C et durant

cette phase de réaction, aucune pression n'était appliquée pour éviter un excès de réactivité. La stratégie de frittage s'est donc tournée vers une application de la pression au moment de ces mêmes épisodes de dégazage, dans le but d'augmenter la densification et favoriser le frittage.

Appliquer la pression durant les réactions nécessite une adaptation du montage du moule dans le but de contenir la réactivité. Pour cela, des spacers épais de papyex (carbone graphite) ont été placés de part et d'autre de la poudre pour limiter l'extrusion tout en permettant le départ des gaz rejetés depuis l'enceinte du moule. Ce montage, combiné à un étuvage du mélange de précurseurs à 100°C et une rampe de montée lente, représente une voie prometteuse dans l'obtention de céramiques de meilleure qualité et sera présenté dans la suite de ce chapitre.

II.2.1. Cycle de frittage complexe : efficacité sur la densification

La Figure 58 montre les cycles à simple et complexes réalisés sur le mélange d'hydroxyde en vue du frittage de $BaTiO_3$. Il a été choisi d'appeler « cycle complexe » une séquence de frittage lors de laquelle deux pressions sont appliquées, tôt dans le cycle.

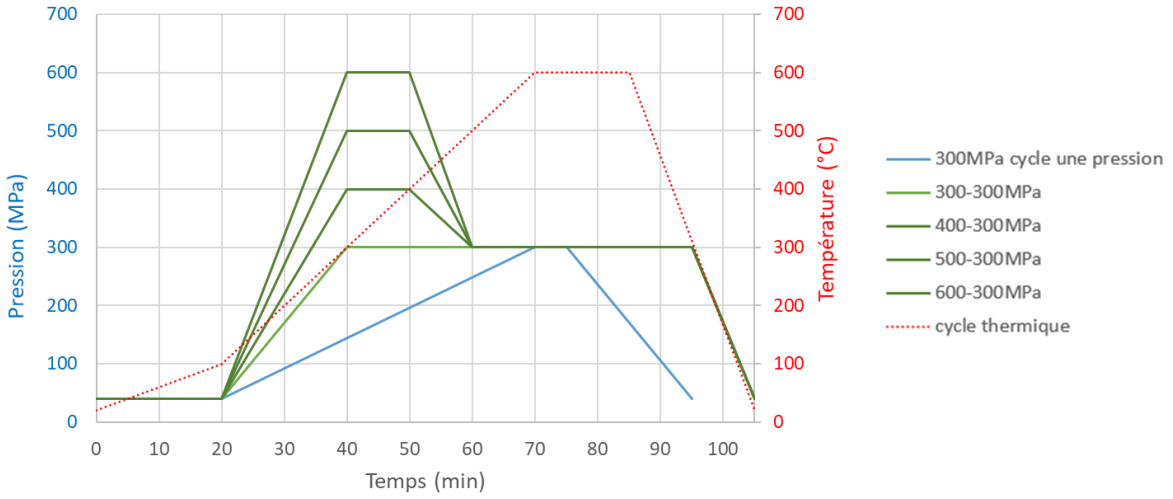


Figure 58 : Cycle thermique (courbe rouge) et cycles complexes (courbes vertes) appliquées pour le frittage des céramiques de BT. La courbe bleue représente la séquence de pression appliquée dans le cadre du frittage à une pression, présenté précédemment.

Quatre nouvelles séquences ont été testées : une séquence (représentée en vert clair), où la pression de 300MPa est appliquée plus tôt en début de cycle et maintenue durant toute la durée du frittage. Cette séquence sera nommée 300-300MPa et a pour but d'être comparée avec la séquence tracée en bleue représentant le cycle employé jusqu'à présent. Il sera notamment intéressant d'observer l'influence de l'application de la pression plus tôt dans le cycle sur la céramique et ses propriétés.

Les trois courbes tracées en vert foncé représentent les cycles complexes réalisés sous 400-300MPa, 500-300MPa et 600-300MPa. A noter que les rampes sont différentes selon les valeurs de pressions appliquées, car le but de ces expériences est d'atteindre la pression maximale à la température précise des réactions chimiques. Ainsi, pour les cycles complexes, celle-ci est appliquée en début de cycle à partir de 100°C. Le palier de pression est appliqué à une température inférieure à 400°C, puis relâchée si nécessaire jusqu'à 300MPa. Cette pression de 300MPa est maintenue jusqu'en fin de cycle thermique. Le palier en température est cette fois-ci de 15 minutes.

Le but de ces expériences est de déterminer la compacité des céramiques obtenues après ces divers cycles de frittage. Il sera intéressant d'observer l'évolution de la compacité des matériaux en fonction de l'augmentation de la pression. Pour chacun de ces cycles, seule la séquence de pression varie. La séquence de température reste identique pour chaque céramique. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Influence du cycle de pression appliquée lors du frittage sur les densités relatives finales des céramiques de $BaTiO_3$

Température (°C)	***Pression (MPa)***	***Densité relative (compacité) (%)***
600	600-300	99% ± 2%
600	500-300	95% ± 2%
600	400-300	95% ± 2%
600	300-300	93% ± 2%
600	300	92% ± 2%

Les résultats obtenus sur les valeurs de compacité des céramiques issues de cycles de frittage complexes, montrent qu'appliquer la pression plus tôt dans le cycle est bénéfique à la densification. En effet, il est constaté que plus la pression appliquée augmente, plus la compacité de la céramique finale sera haute. Une valeur de 99±2% de compacité a pu être atteinte en réalisant un cycle complexe à 600 et 300MPa. Il semble aussi que le cycle à 300-300MPa ne présente pas de grande différence avec le cycle à une pression de 300MPa. En effet, les céramiques présentent seulement 1% de différence de compacité finale. Par conséquent, dans le cadre d'un frittage sous 300MPa, la séquence d'application de la pression ne semble pas ou peu affecter la compacité finale. Néanmoins, il est clair qu'une pression plus importante, appliquée à un moment stratégique du cycle entraine un bénéfice indéniable pour le frittage.

II.2.2 Caractérisations chimiques et microstructurales : influence sur la taille des grains et la DRX

A présent il est important de vérifier l'influence de ce cycle complexe sur les propriétés chimiques et microstructurales des céramiques. Dans un premier temps, des images MEB seront présentées sur des fractures de céramiques obtenues après frittage selon le cycle complexe. Ensuite, des analyses DRX sur ces céramiques seront présentées.

- *Imagerie MEB : Microstructure et taille de grains*

La Figure 59 représente les images MEB réalisées sur les fractures de céramiques de BT issues de cycles de frittage complexes.

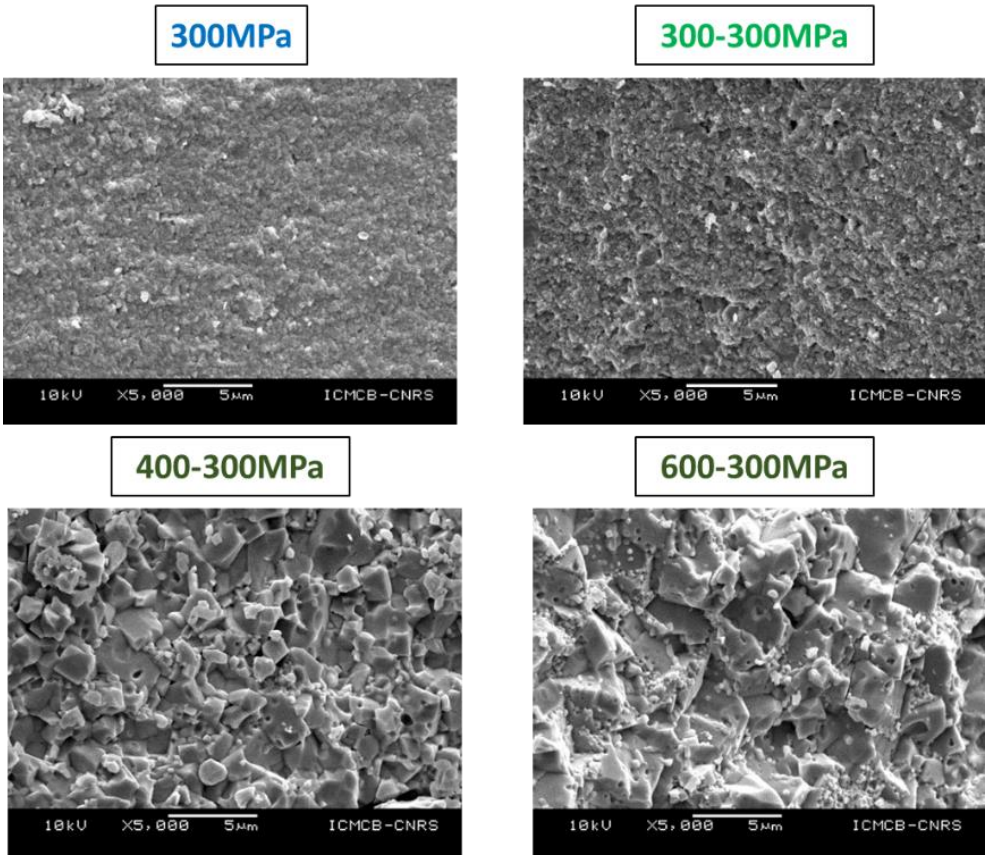


Figure 59 : Images MEB de fractures de céramiques de $BaTiO_3$ frittées selon différents cycles de frittage à une pression et cycles complexes. Les images sont prises à un grossissement de x5000. La tension d'accélération est de 10kV.

Il est très intéressant de constater que le cycle complexe a une influence sur la microstructure des céramiques. En effet, pour les céramiques frittées à 400-300MPa et 600-300MPa, il ne s'agit plus de grains nanométriques mais de grains micrométriques. Il est net qu'une croissance cristalline a eu lieu durant le frittage menant à une densification importante en accord avec les valeurs de compacité finales trouvées en Tableau 2.

Des joints de grains nets sont visibles ainsi que de la porosité intragranulaire qui ne semblait pas présente dans les céramiques frittées par un cycle simple (à une pression). Il semble que la rapidité du cycle n'ait pas permis la parfaite élimination des gaz (issus de la synthèse ou piégés lors des premiers stades du frittage), entrainant cette porosité intragranulaire.

Ce constat montre qu'il reste des marges d'optimisation du procédé concernant le contrôle de la microstructure finale (qui n'était pas un objectif de ce travail). Ces observations de porosité posent néanmoins un questionnement sur les valeurs de compacité déterminées précédemment par mesure géométrique et montrent les limites de cette technique.

Dans le cas des autres céramiques, les microstructures sont très semblables à celles observées jusqu'à présent dans le cadre d'un cycle à simple pression. Ces grains nanométriques de 0.6 à 1µm semblent obtenus pour une pression de 300MPa quelle que soit la séquence d'application de cette dernière. Néanmoins, pour la séquence 300-300MPa, une porosité plus importante liée à un manque d'homogénéité de taille des grains est observable. On peut donc conclure que l'application d'une pression plus élevée en début de cycle, durant la phase réactionnelle, favorise la croissance granulaire, au contraire de ce qui est observé dans un frittage sous charge *non réactif*, où la pression limite la croissance des grains. Il est également possible que la pression de 300MPa soit la pression seuil d'obtention de grains micrométriques dans le cas de BT, et qu'il est par conséquent nécessaire d'augmenter la force appliquée pour obtenir une microstructure micrométrique.

- *Analyse DRX*

De premières analyses par DRX ont été réalisées précédemment dans ce chapitre sur des céramiques de BT frittées par un cycle à simple pression et présentant une microstructure nanométrique. Il est donc intéressant de les comparer avec les diffractogrammes obtenus sur les céramiques de structures micrométriques et noter les différences. (Figure 60).

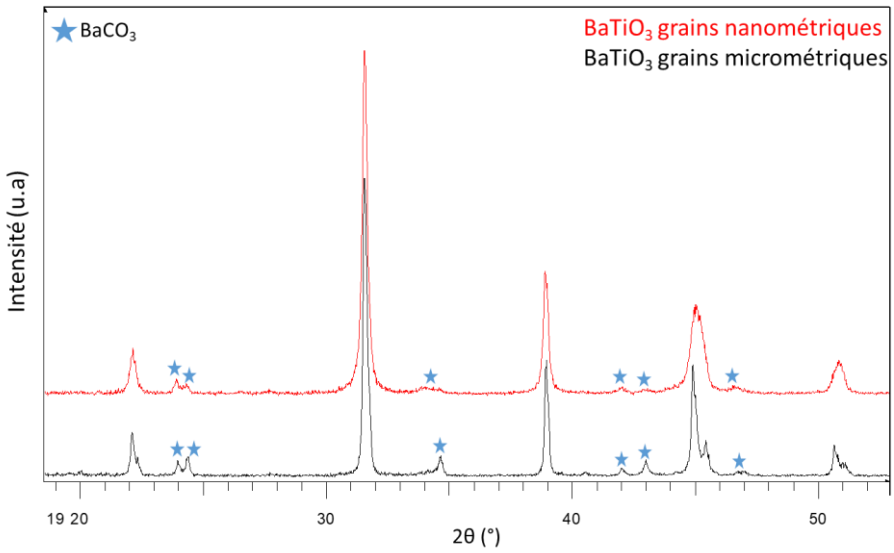


Figure 60 : Diffractogrammes des céramiques de $BaTiO_3$ brutes de frittage présentent des microstructures nanométrique (en rouge) et micrométrique (en noir). La phase secondaire de carbonate de baryum $BaCO_3$ est indiquée par une étoile bleue.

Les céramiques micrométriques sont plus cristallisées que les nanométriques et par conséquent, les pics sont mieux définis en DRX. La phase secondaire de carbonate de baryum est à nouveau présente dans les deux diffractogrammes car aucun lavage n'a été réalisé après frittage. On constate de plus, que la raie caractéristique de la ferroélectricité à 45° est bien séparée dans le cas des céramiques à grains micrométriques. Ainsi, une meilleure signature diélectrique est attendue sur cette céramique en comparaison avec la céramique à nano grains. Néanmoins, les intensités des pics semblent inversées sur ces raies (002) et (200) (à respectivement 44.8 et 45.3°) où la raie (002) est deux fois plus intense que la (200). Cela pourrait être dû à la contribution de défauts de surface (texturation).

Dans la littérature, D. Balzar a montré qu'en augmentant l'énergie des rayons X incidents lors de la mesure, il est possible d'augmenter la longueur de pénétration et les diagrammes deviennent moins sensibles à la surface. [106] La mesure qui en découle montre bien une raie (200) deux fois plus intense que la raie (002) comme attendu sur un BT conventionnel. Les intensités de ces raies sont très importantes car elles sont caractéristiques de la symétrie quadratique et donc des axes d'orientation des domaines ferroélectriques. Le diffractogramme de la céramique à micro grains est donc très encourageant en ce qui concerne les propriétés diélectriques de ces céramiques.

- *Analyse EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy)*

Une analyse EDS a été effectuée sur une céramique microstructurée frittée à 600°C sous 600-300MPa dans le but de vérifier quantitativement l'homogénéité et la stœchiométrie de la phase $BaTiO_3$ formée. L'expérience a été réalisée avec un microscope Jeol Evo Zeiss et les

échantillons sont des fractures de céramiques qui ont été métallisés à l'or. Les données sont collectées sur une zone mesurant 24.7 sur 21.9µm, la tension d'accélération a été fixée à 20kV, l'angle d'émergence est de 38.8° et le temps d'acquisition des données de 100 secondes. Les données sont présentées en Figure 61 ci-dessous.

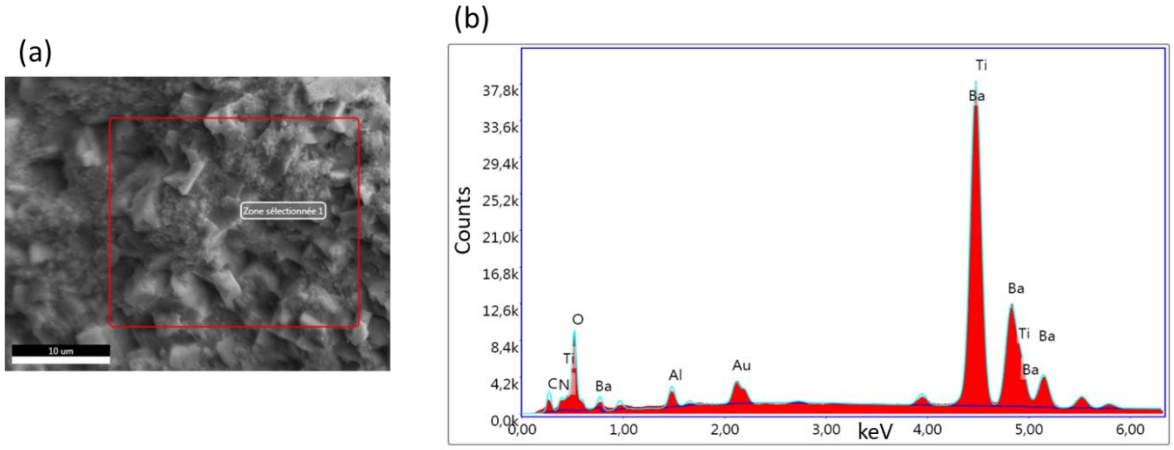


Figure 61 : Analyse EDS d'une céramique microstructurée de BT. En (a) l'image des grains obtenue par un grossissement x3000 avec la zone sélectionnée en rouge pour l'analyse EDS. En (b) le spectre EDS obtenu sur cette zone (traduisant l'intensité en fonction de l'énergie en keV)

L'analyse quantitative du baryum et du titane révèle des pourcentages atomiques respectifs de 51% et 49% ce qui est très cohérent avec la stœchiométrie visée. Lorsque l'on quantifie les quatre éléments principaux simultanément (le baryum, le titane, l'oxygène et le carbone) les résultats du ratio Baryum/Titane restent cohérents. (Tableau 3).

Tableau 3 : Résultats quantitatifs de l'analyse EDS associée à la Figure 61 ci-dessus.

Elément	% de masse	% atomique	Erreur %
C (K)	2.50	**11.82**	7.40
O (K)	9.87	**34.99**	9.09
Ba (L)	65.61	**27.11**	1.75
Ti (K)	22.02	**26.09**	2.19

En effet, les pourcentages atomiques respectifs du baryum et du titane sont de 27 et 26% ce qui ramène à environ un rapport de 1 entre ces deux éléments. Quant à l'oxygène et au carbone, l'incertitude sur les pourcentages atomiques de ces deux éléments est trop importante pour qu'il soit possible d'exploiter ces valeurs avec précision. Cette expérience reste une preuve supplémentaire du succès du frittage réactif de la céramique $BaTiO_3$, qui présente donc une stœchiométrie cohérente lorsque l'on considère les rapports cationiques. La stœchiométrie du matériau étant un paramètre très important pour observer des propriétés diélectriques satisfaisantes.

La même expérience a été réalisée sur des céramiques nanostructurées. Le ratio baryum/titane est à nouveau retrouvé dans le cas de ces céramiques. Les résultats sont disponibles en Annexe 3.4. Cette observation montre donc que la phase cible, $BaTiO_3$, est formée très tôt dans le procédé, comme suggéré par son apparition dès l'étuvage des précurseurs. Le fait que la taille des grains n'ait aucune influence sur la stœchiométrie, et cela quelle que soit la séquence de frittage appliquée (un cycle simple ou complexe), montre également qu'il est possible d'obtenir une croissance granulaire en condition Cool-SPS. Au final, il est possible d'obtenir une céramique présentant la phase $BaTiO_3$, une densité relative élevée (>92%), et une microstructure propice à l'expression des propriétés diélectriques.

De plus, il a été mis en évidence, que le vieillissement des précurseurs était critique dans l'obtention de grains micrométriques, en particulier pour le précurseur de titane. En effet, il a été observé que le précurseur de titane synthétisé fraichement, entrainait un bénéfice de réactivité en comparaison avec une même poudre synthétisées plusieurs dizaines de mois auparavant. Ce phénomène a été mis en évidence par l'impossibilité de reproduire des céramiques microstructurées, à cycle de frittage similaire et à l'aide des mêmes précurseurs, plusieurs mois après le frittage des premières céramiques. Les céramiques ainsi obtenues présentaient une microstructure de nanograins comme celles obtenues sur les cycles à simple pression. De plus, la base utilisée dans la synthèse joue un rôle crucial car il a aussi été constaté que celle-ci se dégrade avec le temps. Ainsi, selon la date et les conditions de synthèse de ce précurseur, pour un même cycle de frittage, il est possible ou non d'observer un grossissement des grains en fin de frittage. Cela s'explique par l'extrême sensibilité du frittage réactif de $BaTiO_3$ par Cool-SPS à la qualité des précurseurs. Il est d'ailleurs possible que l'évolution du précurseur de titane dans le temps soit reliée à la présence de phase liquide et de groupements ammoniaquée résiduels à l'issue de la synthèse. Ce paramètre est donc à prendre en compte pour de futurs travaux sur cette céramique, dans la mesure où il y a une volonté de contrôler la microstructure.

II.3. Etude des mécanismes de frittage : expériences interrompues

L'origine de la croissance granulaire observée lors des cycles de frittage complexes reste difficile à expliquer. Dans cette partie, des expériences interrompues sur un cycle à 600-300MPa ont été réalisées dans le but d'identifier l'étape du cycle lors duquel le grossissement des grains est susceptible de se produire. La Figure 62 illustre les 5 expériences interrompues réalisées, la 6ème étant un cycle de frittage complet non interrompu. Dans chaque cas, le mélange

de précurseur de départ est le même et a été traité identiquement. Le cycle et les paramètres de frittage sont aussi identiques pour chaque expérience et l'interruption se fait simplement par arrêt total de l'application du courant, de la température et par relâchement immédiat de la pression appliquée.

Les interruptions ont été réalisées à des moments stratégiques du cycle dans le but d'observer l'évolution de la microstructure en fonction des divers évènements. La 1ère expérience est interrompue à la fin du premier épisode de dégazage. La seconde au début du palier en pression correspondant aussi au second épisode de dégazage. La 3ème expérience a été arrêtée lors du relâchement de la pression de 600MPa vers une pression de 300MPa, le but étant d'identifier si ce relâchement est compatible avec une croissance granulaire. La 4ème expérience est réalisée au début du palier en température de 600°C et la 5ème à la fin de ce même palier (c'est-à-dire 15min plus tard), car le grossissement des grains peut être observé au cours du palier lorsque la température est la plus élevée. La 6ème expérience est une céramique ayant subi un cycle complet sans interruption et sert de référence.

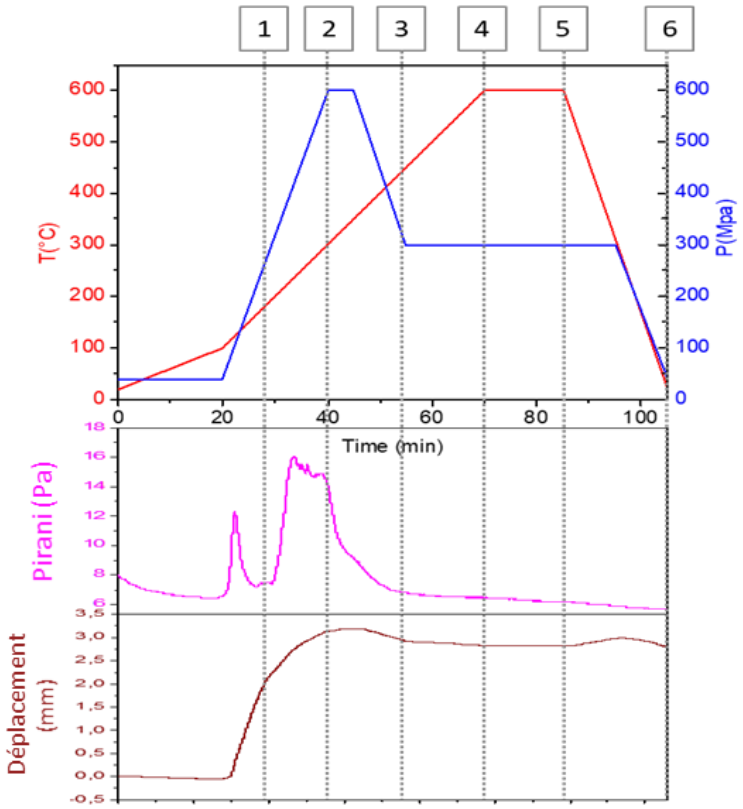


Figure 62 : Figure hybride représentant les expériences interrompues sur un cycle de frittage complexe de 300-600MPa sur une céramique de BT. La partie haute représente le cycle thermique et de pression, la courbe rose représente les dégazages et la courbe marron la densification tout deux observés sur un cycle non interrompu. Les numéros représentent chaque échantillon issu de ces interruptions de cycle de frittage.

A ces expériences interrompues sont associées des images MEB réalisées sur les matériaux obtenus à chaque étape. Il s'agit de fractures des céramiques, ces dernières étant représentées en Figure 63.

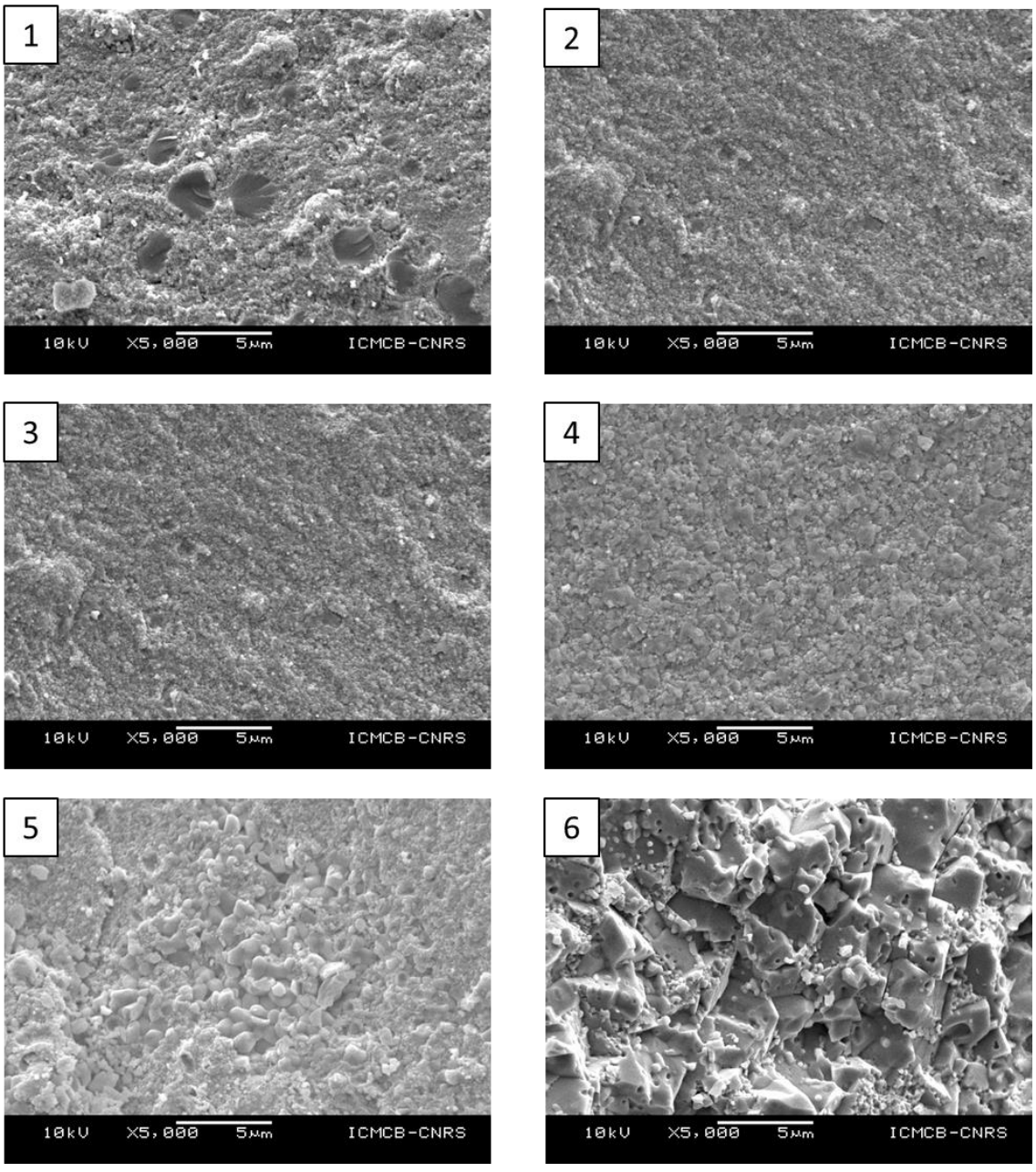


Figure 63 : Images MEB de fractures de céramiques de $BaTiO_3$ issues des expériences de frittage interrompues. Les images sont prises à un grossissement de x5000. La tension d'accélération est de 10kV.

Les images MEB montrent des microstructures très différentes et spécifiques, dépendant de l'étape du cycle à laquelle l'expérience a été interrompue. Dans le cas des images 1 et 2, il est possible d'émettre l'hypothèse que le dégazage entraine une homogénéisation de la microstructure. En effet, l'image 2 correspond à l'expérience interrompue après le second

épisode de dégazage et il est possible de voir que les agglomérats sphériques de 3µm visibles en image 1 ne sont plus observables sur l'image 2.

De plus, la microstructure semble devenir plus dense. L'image 3 correspond à la fin du premier palier en pression à 600MPa et il semblerait que des joins de grains soient en cours de formation avec certaine macroporosité toujours observable. Dans le cas de l'image 4, aucun grossissement de grain n'est visible pour l'instant mais les joints de grains sont clairement visibles, la microstructure s'homogénéise et la porosité se ferme. C'est donc certainement à cette étape que le frittage se produit. L'image 5 est obtenue en fin de palier en température, il est évident ici que le grossissement des grains a été enclenché depuis le début du palier en température. Néanmoins, cette microstructure reste très différente de celle obtenue en image 6 lorsque le cycle de frittage est réalisé sans interruption.

L'hypothèse est que le phénomène de croissance des grains pourrait avoir lieu en deux étapes : c'est-à-dire lié d'abord en lien avec à la température de palier de 600°C, mais aussi lors du refroidissement et en particulier du relâchement complet de la pression et de la température en fin de cycle. Si les expériences 2 à 5 montrent indéniablement l'existence d'une croissance granulaire sous pression, en particulier lors du palier, le cycle complet (expérience 6) conduit à une augmentation spectaculaire de la taille des grains. On peut faire l'hypothèse que malgré l'application d'une pression de 300MPa, la réactivité du système est suffisamment importante pour engendrer une croissance lors du palier. Néanmoins la pression appliquée inhibe partiellement cette croissance, qui est réactivée lors de la décompression, à des températures inférieures à 300°C. Si cela peut paraître surprenant, il convient de noter que les principaux dégazages en début d'expérience ont lieu en dessous de 300°C, ce qui montre qu'il existe une réactivité significative à ces températures. Cette hypothèse pourrait être soutenue par la courbe de densification observée en Figure 62. En effet, une densification est observable et pourrait intervenir en fin de cycle, lorsque la température et la pression décroissent. De plus, elle pourrait être associée à un grossissement des grains par relâchement des contraintes thermiques, de pression, voire de puissance électriques. Néanmoins cette signature peut également être due, partiellement ou totalement, à la contraction thermique de l'échantillon (et de la colonne de frittage) au cours du refroidissement.

Il est très difficile de conclure sur le mécanisme exact de densification entrant en jeu dans le cadre de ce frittage par Cool-SPS. Néanmoins, ces expériences interrompues montrent qu'une réaction a bien eu lieu en dessous de 300°C, puis qu'une croissance granulaire est intervenue, dès 400°C, mais de manière plus marquée au palier, à 600°C.

Cette seconde observation démontre qu'un frittage se produit et il est donc évident qu'une étape de diffusion chimique a lieu vers 600°C dans cet intervalle de températures. Ainsi, bien que le Cool-SPS repose sur de multiples paramètres (température, pression, réactivité chimique, cycle de frittage et puissance électrique…), on y retrouve les différents stades généralement associés au frittage.

Il est aussi important de noter que ces expériences de frittage sont reproductibles en terme de microstructure et de phases obtenues sur les céramiques finales. Ces cycles complexes mettent donc en évidence la possibilité d'aller vers un contrôle de la microstructure des céramiques. Ceci étant très prometteur dans le cas de céramiques ferroélectriques telles que $BaTiO_3$, pour lesquelles les propriétés diélectriques sont sensiblement liées à la taille des grains et au degrés de densification.

III. Caractérisations diélectriques des céramiques

Dans cette troisième partie, les propriétés diélectriques des céramiques de BT frittées par Cool-SPS vont être étudiées. Il a été mis en évidence auparavant dans ce chapitre que le cycle de frittage peut influencer la microstructure des céramiques, en particulier d'un point de vue cristallinité et taille des grains. Les analyses DRX ont indiqué un caractère ferroélectrique de la céramique. Les matériaux présentent aussi une phase secondaire de carbonate, pouvant être éliminée. Il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ces multiples paramètres sur les mesures diélectriques. L'objectif est de retrouver des propriétés cohérentes avec ce qui est observé sur BT dans la littérature.

De premières mesures diélectriques ont été réalisées sur des échantillons présentant différentes tailles de grains (nanométriques et micrométriques). Les céramiques ont ensuite subi un recuit dans le but de comparer les mesures diélectriques à celles de la littérature en matière de frittage à basse température (par exemple par CSP) de BT, car dans ce cas, de tels recuits post-frittage sont obligatoires. [91] L'influence de la phase secondaire a aussi été étudiée via la mesure de céramiques lavées à l'acide après frittage. Enfin, la littérature mentionne des cas de décalage de transition ferroélectrique sur des céramiques de BT frittées à haute pression. [81] Cette transition pouvant être décalée vers les hautes températures. Il sera donc intéressant de déterminer les températures exactes de transition des échantillons Cool-SPS.

III.1. Paramètres physico chimiques et comportement diélectrique

Pour rappel, une mesure diélectrique est une analyse de la réponse diélectrique d'un échantillon en fonction de la fréquence et de la température. Ce dernier est électrodé sur chaque face et doit être isolant dans la tranche. Les valeurs mesurées sont la capacité (Cp) et les pertes diélectriques (tanδ), à partir desquelles il est possible de remonter à la permittivité ε (parties réelle et imaginaire). Les transitions de phase sont indiquées par un maximum de la partie réelle de la permittivité qui s'accompagne d'une augmentation des pertes diélectriques.

Les mesures ont été réalisées dans un premier temps à l'aide de deux montages basés sur une cellule quartz et une cellule inox. Cette dernière cellule permettant une meilleure précision sur la détermination des températures de transition. Les montages sont décrits en annexe 3.5.

III.1.1. Influence de la taille des grains

Dans un premier temps, des mesures diélectriques ont été réalisées sur deux céramiques présentant des nanograins et des micrograins. Leurs compacités sont respectivement de 92 et 99± 2%. Les mesures ont tout d'abord été réalisées de la température de l'azote liquide à 196°C (77K) jusqu'à 180°C (450K) dans la cellule quartz. Les valeurs de température de transition trouvées présentent un delta T d'approximativement +10°C de par la position du thermocouple de mesure. Des mesures précises de température de transition seront présentées ultérieurement dans ce chapitre. Les plus hautes fréquences de mesures de 10kHz, 100kHz et 1MHz ont été sélectionnées car à plus basse fréquence, les données étaient trop bruitées pour exploitation. La rampe de montée en température est de 1K/minute. La Figure 64 montre ainsi les résultats obtenus sur ces deux matériaux aux tailles de grains différentes.

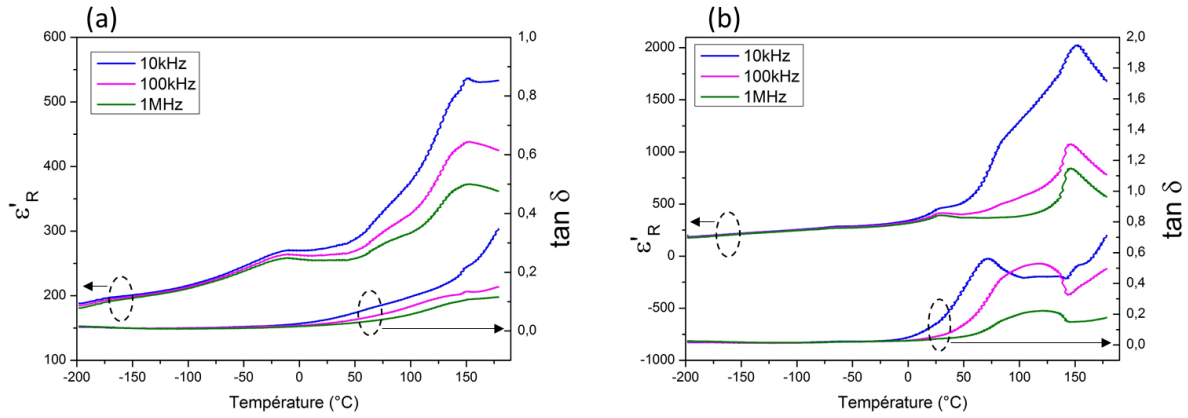


Figure 64 : Mesures diélectriques réalisées en cellule quartz sur deux céramiques. En (a), une céramique nanostructurée, en (b) une céramique microstructurée. Les fréquences tracées sont de 10kHz, 100kHz et 1MHz. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont tracées en fonction de la température.

Sur la Figure 64 (a), un signal de permittivité diffus et large est observable à haute température. Néanmoins, il est possible d'observer un maximum de ce dernier à une température d'environ 140°C qui pourrait correspondre à une transition du type quadratique à cubique (ferroélectrique à paraélectrique). La valeur de permittivité atteinte à la supposée transition est de 550 à une fréquence de 10kHz, ce qui est faible en comparaison avec une céramique de BT nanostructurée dont la permittivité se situe aux alentours de 1000-1500. [83] Un autre maximum de permittivité à -25°C est observable et pourrait correspondre à la transition quadratique/orthorhombique de BT. Cependant, ce signal pourrait aussi correspondre à un signal lié à de l'eau condensée en surface d'échantillon fréquemment observé dans cet environnement expérimental. Les pertes diélectriques (tan δ) sont très faibles à basse température (en dessous de 0°C) mais augmentent à une valeur de 10 à 40% à plus haute

température selon la fréquence décroissante. Cette valeur de perte étant élevée il est possible que le signal qui en découle inhibe les propriétés diélectriques et par conséquent affecte la permittivité. Ces pertes peuvent être liées à la présence d'une phase secondaire, une mauvaise qualité de joints de grains ou à de la porosité dans la céramique.

Dans la figure 64 (b), le signal de permittivité montre bien la transition ferroélectrique de $BaTiO_3$ à 140°C à nouveau. Le maximum de permittivité pour une fréquence de 10kHz est de 2000 ce qui se rapproche bien plus des valeurs obtenues sur cramiques conventionnelles qui vont généralement jusqu'à 10000 pour les meilleurs matériaux. [107] A environ 20°C, un autre maximum de permittivité est visible et cette fois-ci pourrait correspondre à la seconde transition orthorhombique à quadratique du matériau. Le niveau de perte ici est plus élevé que dans la figure 64 (a) avec des valeurs de 80% atteintes à la transition T_c et sont à nouveau inférieures à 1% en dessous de 250K.

Il est donc possible d'affirmer que la microstructure de grains micrométrique est bénéfique aux propriétés diélectriques, en accord avec les données bibliographiques énoncées en chapitre 1. En effet, les transitions semblent plus marquées, avec une possibilité d'observer la seconde transition orthorhombique à quadratique qui est signe de la bonne qualité des joints de grains et de la céramique en général. Les permittivités sont aussi augmentées en comparaison avec les céramiques nanostructurées. Ces observations sont très encourageantes et sont cohérentes avec les caractérisations précédentes, notamment en matière de DRX sur laquelle il était possible d'observer une séparation des raies (002) et (200) sur les céramiques microstructurées. Les matériaux sont donc sans le moindre doute des céramiques ferroélectriques de $BaTiO_3$. Néanmoins le niveau de perte reste élevé dans les céramiques à grains micrométriques. Ces pertes masquent le signal réel de permittivité de la céramique car elles sont trop importantes. Il a dont été choisi dans la suite de ces travaux de thèse de réaliser un recuit dans le but de diminuer les pertes diélectriques.

III.1.2. Influence du recuit

L'environnement de frittage SPS est un environnement très réducteur pouvant être néfaste au frittage réactif et pouvant entrainer une importante concentration de lacunes d'oxygène dans les matériaux finaux qui peuvent être comblés lors d'un recuit. [108] D'un point de vue macroscopique, les céramiques de BT présentaient un aspect bleuté caractéristique d'une réduction. Ce constat a été confirmé par les mesures diélectriques présentées précédemment sur les matériaux bruts de frittage, pour lesquels le niveau de perte est très élevé.

Il a donc été décidé de réaliser un recuit des céramiques sous oxygène dans le but de les ré-oxyder. Ce recuit s'effectue dans un four tubulaire à 600°C, pour ne pas dépasser la température de frittage initiale, sous atmosphère d'oxygène. Les deux céramiques présentées dans la partie précédente (Figure 64) ont donc été recuites sous oxygène puis analysées à nouveau par mesure diélectrique. En sortie de four, ces céramiques présentent des compacités légèrement diminuées. Dans le cas de la céramique nanostructurée, sa compacité passe de 92±2% avant recuit à 90±2%. Dans le cas de la céramique microstructurée, sa compacité passe de 99±2% à 96±2%. Ces valeurs restent acceptables pour la mesure des propriétés diélectriques.

Ainsi, les deux céramiques ont été mesurées en cellule quartz, dans les mêmes configuration et conditions que précédemment. Les résultats sont montrés en Figure 65.

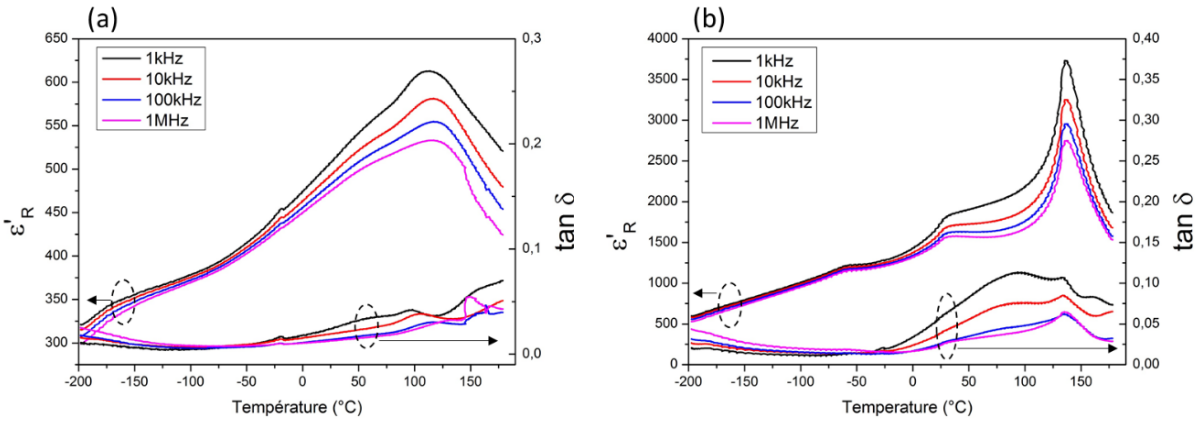


Figure 65 : Mesures diélectriques réalisées en cellule quartz sur deux céramiques recuites sous oxygène à 600°C. En (a), une céramique nanostructurée, en (b) une céramique microstructurée. Les fréquences tracées sont de 1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont tracées en fonction de la température.

Sur la Figure 65 (a), le niveau de perte est grandement diminué en comparaison avec le niveau de perte observé avant recuit sur la même céramique nanostructurée. Ce dernier est inférieur à 10% quelle que soit la fréquence et la température ce qui est très encourageant sur l'effet bénéfique du recuit sous oxygène. Il est possible d'observer une transition ferroélectrique à la T_c, mais le signal de permittivité est élargi et diffus comme attendu dans une céramique nanostructurée. Aucune autre transition n'est observable à plus basse température. De plus, la permittivité est faible, avec une valeur de 625 maximum à la transition pour une fréquence de 1kHz. Cette mesure diélectrique rappelle ce qui a été obtenu par Tsuji et al. sur des céramiques de BT nanostructurées frittées par CSP à partir d'un mélange de poudres de $BaTiO_3$ et d'un flux d'hydroxyde $Ba(OH)_2$. Le signal de permittivité possède en effet la même tendance et une transition élargie. (Chapitre 1) [90]

La Figure 65 (b) montre cette fois-ci, la mesure diélectrique d'une céramique microstructurée après recuit sous oxygène. Les trois transitions attendues dans BT sont observables, les pertes sont à nouveau diminuées et il y a peu de dispersion de la permittivité en fonction de la fréquence. La transition à T_c est fine et abrupte et présente un maximum de permittivité de plus de 3500 ce qui est très élevé pour une céramique frittée à seulement 600°C. La mesure diélectrique est ici très semblable à ce qui est obtenu sur un BT conventionnel. La Figure 66 montre ainsi la comparaison du signal diélectrique entre ces résultats et ceux obtenus sur une céramique frittée conventionnellement à 1300°C pendant 12 heures (palier en température). Cette céramique servant de référence présente une compacité de 93±2%.

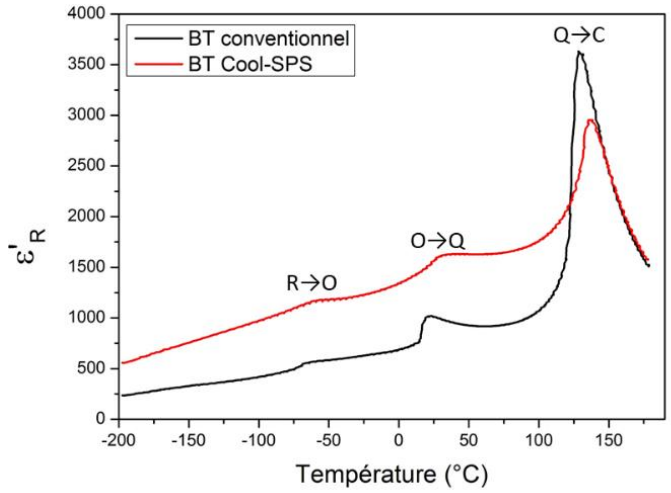


Figure 66 : Comparaison de la réponse diélectrique (à 100kHz) de la céramique microstructurée frittée par Cool-SPS (et recuite sous oxygène) avec une céramique de BT de référence frittée conventionnellement. Les mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions. La permittivité relative ε'_R est tracée en fonction de la température, les pertes diélectriques ne sont pas tracées.

Cette mesure montre qu'après frittage à 600°C en moins de deux heures et après recuit sous atmosphère oxydante, il est possible d'obtenir une céramique de BT ferroélectrique dont les propriétés sont comparables à celles d'un BT fritté conventionnellement. De plus les permittivités obtenues sur la céramique frittée par Cool-SPS semblent supérieures à ce qui est obtenu par frittage basse température CSP ou hydrothermal. [47],[90],[92],[91] Ce résultat atteste aussi de la pureté chimique, de la bonne qualité microstructurale et de la bonne densification de la céramique et permet de valider l'efficacité du frittage dans l'obtention d'une céramique de BT ferroélectrique.

Le recuit sous atmosphère oxydante est donc très bénéfique pour obtenir des céramiques de BT présentant des propriétés diélectriques semblables à une céramique frittée conventionnellement, dans le cas d'une céramique microstructurée. Malheureusement, il est difficile d'éviter une atmosphère réductrice lors du frittage par SPS, ainsi ces lacunes d'oxygène

risquent d'être retrouvées pour chaque céramique frittée. Le recuit sous oxygène semble de plus, moins améliorer le signal de permittivité des céramiques nanostructurées, mais seulement leur niveau de perte. Cela est cohérent avec les observations de la littérature sur les propriétés diélectriques des céramiques de BT présentant des grains de petite taille. Enfin, la Figure 66 montre que les céramiques microstructurées ont une permittivité environ deux fois plus élevée que les céramiques conventionnelles sur une gamme de température étendue autour de la température ambiante. Il est donc préférable de travailler sur les céramiques microstructurées pour la suite des investigations des propriétés diélectriques des céramiques.

III.1.3. Influence de la phase secondaire

Les lacunes d'oxygène ont été identifiées comme étant à l'origine du fort niveau de perte diélectrique observé, néanmoins, la présence d'une phase secondaire de $BaCO_3$ peut aussi impacter négativement les mesures diélectriques. En effet, cette phase peut impacter non seulement le niveau de perte mais aussi le signal de permittivité et rendre l'observation des transitions impossible. Ainsi dans cette partie, il a été décidé d'étudier l'influence du lavage à l'acide sur la réponse diélectrique des céramiques de BT. Pour cela, deux céramiques nanostructurées et microstructurées ont été lavées à l'acide ortho phosphorique dans le but de retirer les carbonates présents en phase secondaire.

Le lavage à l'acide entraine, tout comme le recuit sous oxygène, une perte importante de densité relative de la céramique. Dans le cas d'une céramique microstructurée, la compacité passe de 95±2% à 90±2% et pour une céramique nanostructurée de 92±2% à 81±2%. Dans le cas de la céramique microstructurée, il est toujours possible de l'analyser par mesure diélectrique, en revanche dans le cas de la céramique nanostructurée, la compacité ne se prête pas à cette mesure. En effet, l'attaque acide entraine la création de chemins de porosité importants au sein de la microstructure et conduit à des effets de conduction et de pertes diélectriques importantes, rendant la mesure impossible.

Ainsi, une mesure diélectrique a été réalisée sur une céramique microstructurée lavée à l'acide dont les résultats sont présentés en Figure 67.

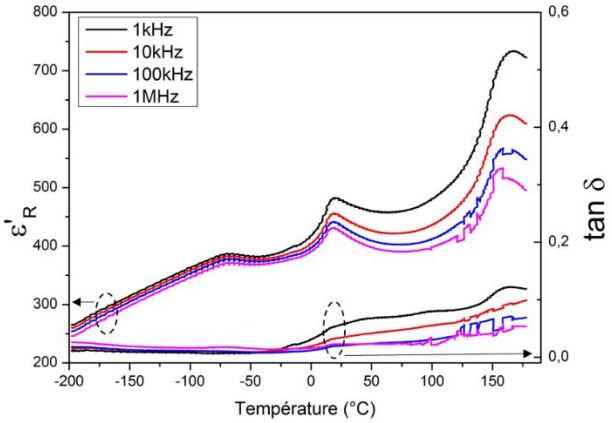


Figure 67 : Réponse diélectrique d'un échantillon de céramique de BT lavée à l'acide ortho phosphorique, obtenue en cellule quartz. Les fréquences tracées sont de 1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont tracées en fonction de la température.

Sur la Figure 67, les signaux de permittivité montrent, quelle que soit la fréquence, la présence des trois transitions structurales. Les deux premières (rhomboédrique à orthorhombique et orthorhombique à quadratique) sont très marquées et comparables à ce qui est obtenu sur une céramique microstructurée ré-oxydée. En revanche, la transition ferroélectrique à la T_c n'est pas aussi évidente que dans le cas de la céramique ré-oxydée. Cette dernière est large et diffuse. D'un point de vue général, les permittivités atteintes à la transition ne sont pas très élevées, seulement une valeur de 750 est atteinte à basse fréquence. Les pertes sont d'environ 15% au-dessus de l'ambiante.

Cette mesure diélectrique met en évidence l'influence de la phase secondaire sur la détection des transitions structurales. Il faut noter qu'un simple lavage acide (ou une ré-oxydation comme montré précédemment) permet l'exploitation de la gamme de fréquence 1-10 kHz, trop bruitée dans les céramiques brutes de frittage. Ici, la présence de phase secondaire impacte beaucoup plus l'observation des deux premières transitions à basse température que la transition à la T_c. Cela est en accord avec les études réalisées sur BT dans la littérature, montrant que les deux premières transitions sont plus sensibles à la qualité de la céramique d'un point de vue composition, stœchiométrie et pureté. Cependant, le lavage ne modifie pas significativement la transition ferroélectrique qui présente une permittivité comparable à celle observée dans la céramique brute de frittage (Figure 64.b). Cela vient principalement d'un effet de compacité de la céramique. L'effet des porosités est d'autant plus important que la permittivité des grains est élevée. Ainsi, la compacité de 92% a un effet négatif beaucoup plus fort près de la première transition, ce qui est moins le cas pour les deux autres transitions quadratique/orthorhombique et orthorhombique/rhomboédrique.

Cependant, il est intéressant de pouvoir observer les trois transitions de BT sur cette céramique, frittée à 600°C en 105 minutes et ayant seulement subi un traitement chimique de 30 minutes à température ambiante après frittage. Les performances diélectriques d'un BT conventionnel ne sont pas retrouvées (comme cela est le cas après ré-oxydation), en revanche, les propriétés ferroélectriques sont bien à nouveau observables. Il semble donc que le carbonate de baryum contribue au pertes diélectriques de la céramique brute, et masque les transitions de plus faible amplitude. En éliminant $BaCO_3$, le lavage acide offre ainsi une meilleure vision du comportement diélectrique de la céramique à l'issue du frittage. Par extension, il est possible d'en déduire que le recuit sous oxygène, au-delà d'une ré-oxydation de la céramique, améliore globalement sa qualité, puisque la permittivité augmente très significativement, de ~500-750 (1MHz-1kHz) à ~2700-3750 (1MHz-1kHz). Le recuit fait donc plus que corriger les défauts compositionnels, une telle amélioration des propriétés diélectriques faisant certainement intervenir d'autres facteurs microstructuraux.

Ces constats ouvrent donc des perspectives encourageantes concernant l'obtention de céramiques ferroélectriques de BT en une seule étape, via notre procédé de frittage plus respectueux de l'environnement.

III.1.4. Etude de la température de transition ferroélectrique à paraélectrique dans les céramiques microstructurées

Les études précédentes montrent que les propriétés diélectriques semblent être les meilleures dans le cas des céramiques microstructurées, en particulier celles ré-oxydées. Pour ces céramiques, la transition ferroélectrique à paraélectrique est bien observable et a été mise en évidence via les mesures réalisées en cellule de mesure quartz. Cependant, un certain décalage des transitions vers les hautes températures est observable. Ce décalage est lié soit à l'environnement de mesure non optimal, soit à un effet de la pression appliqué lors du frittage. En effet, il a été reporté dans la littérature des cas de décalage de transition ferroélectrique sur des céramiques de BT soumises à de hautes pressions (500MPa) pendant la mesure diélectrique vers des plus hautes températures. [81] Schader et al ont mis en évidence que la pression uniaxiale pouvait entrainer un décalage, un élargissement important de la transition, voire même une suppression de cette dernière. Ils ont aussi mis en évidence le fait que les deux premières transitions sont bien moins sensibles à la pression appliquée. On pourrait donc imaginer que le fait que les céramiques aient été à la fois synthétisée et frittée sous pression engendre des contraintes susceptibles d'affecter la transition ferroélectrique. Pour éventuellement appliquer

un tel modèle à nos céramiques, il est important d'exclure un effet expérimental lié au contact thermique entre la sonde de température et l'échantillon dans la cellule quartz.

Il a donc été choisi de mesurer à nouveau ces échantillons dans un autre environnement de mesure détaillé en annexe 3.5 appelé la cellule « inox ». La mesure sera effectuée sur une gamme de température allant de l'ambiante à 170°C, visant à observer seulement la transition ferroélectrique à paraélectrique à la T_c. Une sonde platine de mesure de la température est placée au contact direct de l'échantillon et assure ainsi l'enregistrement d'une température très précise. Les mesures diélectriques ainsi obtenues sont représentées en Figure 68.

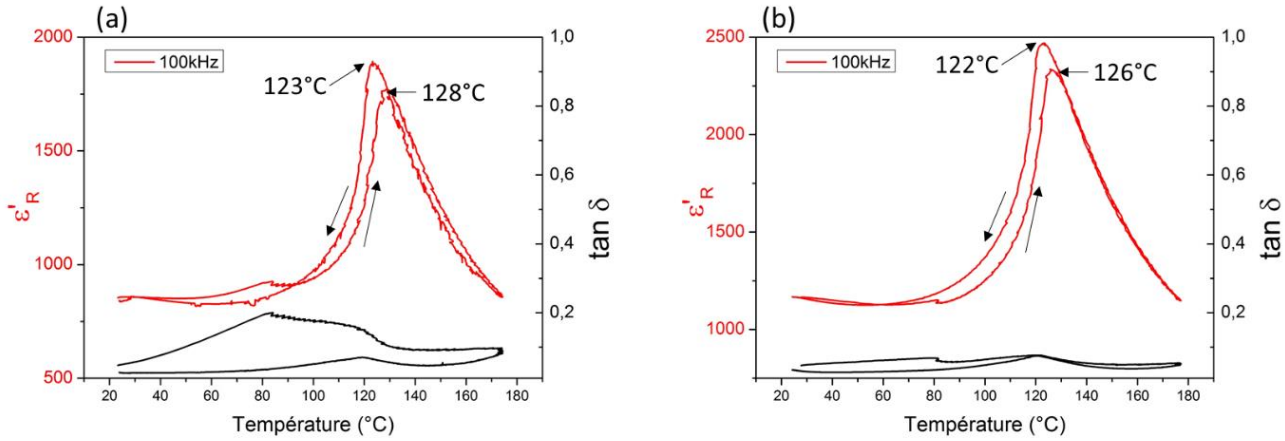


Figure 68 : Mesures diélectriques réalisées en cellule inox sur deux céramiques de BT microstructurées. En (a), une céramique non ré-oxydée, en (b) une céramique ré-oxydée à 600°C. La fréquence tracée est de 100kHz. La permittivité relative ε'_R (rouge) et les pertes diélectriques tan δ (noir) sont tracées en fonction de la température.

Les données de permittivités obtenues en chauffe et au refroidissement sont tracées sur les Figures 68 (a) et (b). Dans le cas de la céramique (a) non recuite, la transition T_c à la chauffe à lieu à 128°C et à 123°C au refroidissement. Pour la céramique (b) recuite, les températures de transitions sont de 126°C en montée et 122°C en descente. Les valeurs obtenues sur ces deux échantillons sont donc totalement comparables d'un échantillon à l'autre. Cependant, en comparaison avec les valeurs obtenues en cellule quartz, il existe bel et bien un décalage de plus de 10°C entre les deux environnements de mesure qui est lié au gradient thermique entre la sonde thermique et l'échantillon dans la cellule quartz.

Ainsi, les valeurs de transition à la chauffe et au refroidissement sont totalement en accord avec la littérature dans le cas d'une céramique de BT. [109] La pression importante de 600MPa appliquée lors du frittage n'entraine pas de décalage de cette transition vers les hautes températures. De plus, il semble que la température de transition ne soit pas dépendante du post-traitement de la céramique, ce qui renforce l'idée que les bénéfices d'un recuit se situent au niveau de la ré-oxydation (limitation des pertes) et de la microstructure (amélioration de la

permittivité) de la céramique. Il est donc très encourageant de pouvoir observer ce phénomène sur une céramique brute de frittage (Figure 68 (a)), et de pouvoir constater que ses températures de transitions sont en parfaite cohérence avec la littérature.

Pour appuyer les observations, une expérience de DRX en température sur céramique microstructurée brute de frittage a été réalisée. Le but est de pouvoir observer la phase cubique au-delà de la température de transition et la phase quadratique en dessous de celle-ci. Les résultats sont tracés en Figure 69.

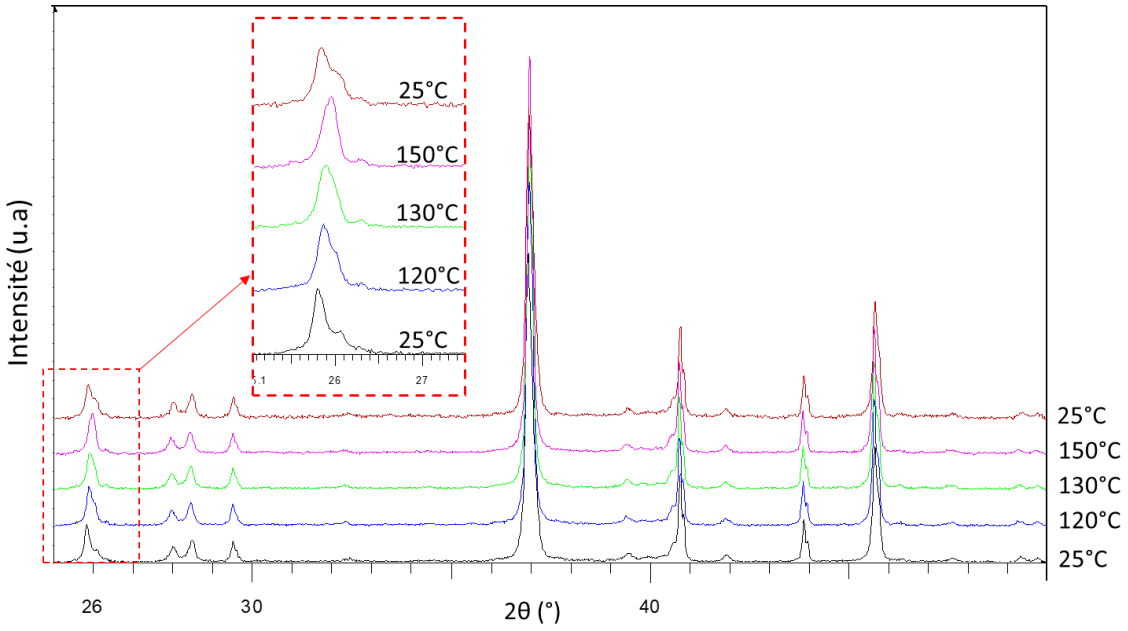


Figure 69 : DRX en température sur céramique de BT microstructurée brute de frittage (source cobalt). Scans effectués à température ambiante, 120, 130, 150°C, puis à température ambiante au refroidissement. En insert, un zoom sur la première raie (001) (100).

Un décalage important est visible sur l'axe x (domaine angulaire 2θ), lié à une mauvaise calibration de la platine de mesure et ne sera donc pas pris en compte ici. Nous avons choisi de nous concentrer sur la raie (001) (100) dans la mesure où la résolution est meilleure aux plus bas angles. En observant cette raie (en insert de la Figure 69), une séparation est observable à température ambiante avant la chauffe et est caractéristique de la phase quadratique de $BaTiO_3$. Lors de la chauffe, une fois la température de curie dépassée à 130°C et 150°C, la raie n'est plus dédoublée et correspond donc à la phase cubique de $BaTiO_3$. Au refroidissement, la température de transition est franchie à nouveau et la structure reprend sa forme quadratique. Cette expérience montre que la ferroélectricité est observable aussi d'un point de vue structural et vient appuyer les températures de transitions déterminées précédemment par mesure diélectrique en cellule inox car la structure reste cubique à 130°C.

Ces diverses expériences valident donc le procédé de frittage Cool-SPS et permettent de conclure qu'il est tout à fait possible de produire des céramiques ferroélectriques de $BaTiO_3$ en sortie de frittage. Ces céramiques présentent des propriétés diélectriques et structurales totalement comparables à un BT conventionnel une fois recuites. Pour rappel, la fabrication d'une céramique de BT nécessite un frittage à 1200-1300°C pour une durée de 12 heures minimum à haute température. Dans le cas du frittage mis en place dans ces travaux de thèse, ces céramiques ont pu être synthétisées à 600°C en 105 minutes. Il est important de souligner que grâce au Cool-SPS, la température et la durée nécessaire à la fabrication de céramiques ferroélectriques de BT ont été divisées par 2.

III.2. Cycle de polarisation

Dans la continuité des mesures diélectriques, des mesures de cycle d'hystérésis ferroélectrique ont été réalisées. Obtenir un cycle représente un défi dans la mesure où les céramiques Cool-SPS présentent de fortes pertes diélectriques pouvant entrainer de la conduction. Les échantillons microstructurés (ré-oxydés) présentant un faible niveau de perte diélectrique ont donc été sélectionnés pour ce type de mesure.

L'échantillon est électrodé par dépôt d'or et placé dans une cellule dédiée aux mesures de cycles ferroélectriques. Les cycles sont obtenus par application de très hautes tensions pouvant aller jusqu'à 2000V, à des fréquences assez basses (25 à 100Hz). Un oscilloscope HP54602B permet d'observer le signal en temps réel. Dans un premier temps le cycle de courant est observé, traduisant l'intensité de courant en fonction du champ électrique appliqué. Le cycle de courant permet de régler le circuit de compensation dans le but d'observer uniquement la réponse de l'échantillon. Ensuite le cycle ferroélectrique peut être visualisé en traçant la polarisation en fonction du champ électrique.

Une céramique microstructurée ré-oxydée a donc été mesurée. Une tension de 500V maximum a pu lui être appliquée, au-delà, un phénomène de claquage s'amorçait (sans altération de l'échantillon grâce à un interrupteur rapide sur le dispositif de mesure). La mesure est rendue difficile par l'instabilité du système en raison des pertes diélectriques encore trop élevées qui engendrent des courants de fuite et déclenchent l'interrupteur rapide. Des difficultés peuvent aussi être rencontrées car l'échantillon évolue sous l'application du champ électrique. Il faut alors attendre sa stabilisation pour collecter les données. Néanmoins, il a été possible d'obtenir le cycle de polarisation tracé en Figure 70.

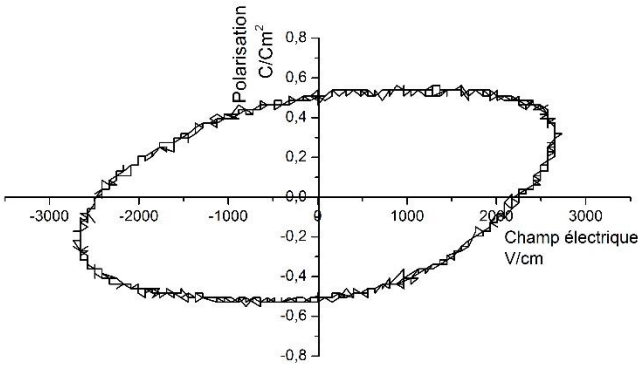


Figure 70 : Cycle de polarisation d'une céramique de BT frittée par Cool-SPS, ré-oxydée et présentant une microstructure micrométrique. La tension appliquée est de 500V, la mesure représente la polarisation (en C/cm²) en fonction du champs électrique (en V/cm).

Le cycle obtenu en Figure 70 est très loin de ceux obtenus sur un BT conventionnel dans la littérature. Les caractéristiques physico-chimiques de nos céramiques ne permettent pas d'observer un cycle de polarisation cohérent. Il est impossible d'observer la polarisation à saturation, traditionnellement observée sur un BT. De plus, la polarisation ici est de l'ordre de 0,5µC.cm², soit vingt fois moins qu'un tel matériau fritté conventionnellement.

Néanmoins, il a été possible d'appliquer une tension de 500V sur la céramique, qui a été cyclée plusieurs fois, sans dégradation visible. La possibilité de polariser l'échantillon et d'observer un cycle reste un constat encourageant pour le futur.

III.3. Mesure piézoélectrique

Lorsque l'on étudie la céramique $BaTiO_3$, il est intéressant d'évaluer ses propriétés piézoélectriques. Dans le cas des céramiques frittées à basse température, après les mesures de cycles de polarisation il est difficile de s'attendre à un signal piézoélectrique important. Néanmoins, la possibilité d'observer un tel signal, même faible, représente un argument concernant la qualité cristallographique et chimique de nos matériaux. Par conséquent, des mesures d'observation de la conductance et de la susceptance ont été réalisées. Pour cela, la céramique a été électrodée à l'or, puis fixée dans une cellule de mesure suspendue aux électrodes. En effet, pour une observer une réponse optimale de l'échantillon (une déformation), il ne faut pas de surface de contact, l'échantillon doit être « libre » et non contraint. La céramique a été polarisée directement dans la cellule, en appliquant une tension générée par une alimentation électrique haute tension (appareil Stanford Research, modèle PS350/5000V-25W).

L'opération de polarisation consiste à appliquer une tension électrique à l'échantillon porté au-delà de la température de Curie, et à la maintenir au refroidissement lors du franchissement de T_c. Cela permet de maintenir l'orientation des dipôles (parallèlement au champ électrique) après retour à la température ambiante et diminution de la tension appliquée.

Plusieurs essais de polarisation ont été réalisés sur des céramiques nanostructurées, mais aucune d'entre elle n'a montré de réponse positive. Aucun signal piézoélectrique n'a pu être observé quelle que soit la tension appliquée (1000-2300V). Il a donc été décidé de se concentrer à nouveau sur les céramiques microstructurées en particulier celles recuites sous atmosphère oxydante. En effet, un faible niveau de perte est nécessaire pour pouvoir polariser l'échantillon. Si ces dernières sont trop élevées, des ponts de conductions vont se créer lors de l'application de la tension (même faible). Il sera donc impossible de polariser l'échantillon et donc d'observer une quelconque réponse piézoélectrique.

Parmi les multiples échantillons microstructurés frittés et ré-oxydés, seul peu d'entre eux ont pu être polarisés avec succès. Néanmoins, il a été possible d'observer un faible signal piézoélectrique sur l'un d'entre eux. Ce dernier a été polarisé à 1120V à une température de 305K. Le signal de conductance et susceptance qui en résulte est tracé Figure 71.

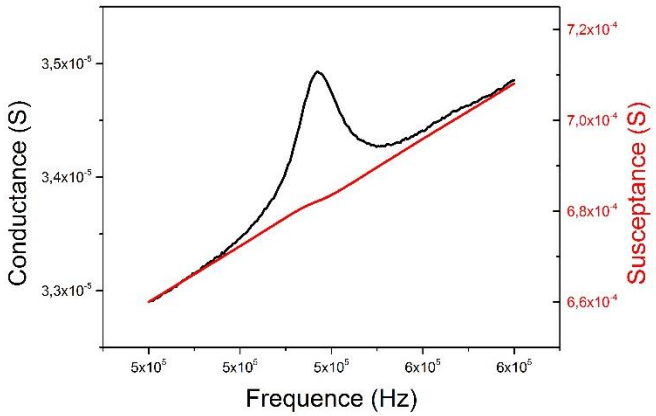


Figure 71 : Mesure piézoélectrique obtenue sur une céramique obtenue par Cool-SPS, microstructurée et ré-oxydée. La polarisation électrique a été réalisée en appliquant une tension de 1120V, à une température de 305K. En noir la courbe de conductance (en Siemens) et en rouge la susceptance (en Siemens).

Un signal piézoélectrique de faible amplitude a pu ainsi être observé après polarisation à une fréquence de 540kHz. Cette résonance se manifeste par un maximum de la conductance. A la même fréquence, la susceptance passe par une variation en « S » attendue lors d'une résonance piézoélectrique. Cette variation est très faible par rapport à l'évolution de la ligne de base qui est proportionnelle à la fréquence, comme attendu pour une capacité. La résonance piézoélectrique est donc de très faible amplitude.

Cette observation reste néanmoins très encourageante dans la mesure où la polarisation et l'obtention de la résonance sont reproductibles et stables sur cette céramique.

De nombreuses études restent à être effectuées dans le but d'optimiser les céramiques et permettre de retrouver des propriétés piézoélectriques plus importantes. Il serait notamment très intéressant de déterminer les coefficients d_{33} des céramiques. Pour l'instant, tant qu'il sera difficile de polariser les matériaux, il sera compliqué d'aller plus loin dans la quantification des paramètres piézoélectriques.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le cas du frittage de la céramique de $BaTiO_3$ a été traité. Il a été démontré qu'il est possible de fritter ce matériau à 600°C en moins de deux heures, en utilisant l'approche Cool-SPS. Cela représente un gain de temps et d'énergie considérable en comparaison avec un $BaTiO_3$ fritté de manière conventionnel, à 1250-1300°C durant plusieurs heures. Différents cycles de frittage, notamment de pression, ont été réalisés et ont mis en évidence une certaine influence sur les propriétés microstructurales des céramiques obtenues. Dans le cas des cycles de frittage à simples à une pression de 300MPa, une microstructure nanométrique de grains de taille comprises entre 600nm et 1000nm est obtenue. Dans le cas des cycles complexes, le pressage à plus basse température lors des épisodes réactionnels des précurseurs entraine un bénéfice de diffusion et un grossissement des grains menant à une microstructure de grains micrométriques. Ces expériences montrent qu'il est possible, en plus de fritter cette céramique à 600°C seulement, de contrôler aussi la microstructure des matériaux. Des expériences de frittage interrompues ont été réalisées dans le but de déterminer l'étape du cycle lors de laquelle le grossissement se produit. Il semblerait que ce dernier se produise en fin de cycle lors du refroidissement et du relâchement de la pression, ne contraignant plus les grains mécaniquement et thermiquement.

Les céramiques obtenues après frittage présentaient une phase principale $BaTiO_3$ et une phase résiduelle de carbonate de baryum provenant des impuretés du précurseur de baryum $Ba(OH)_2.8H_2O$. Cette phase peut être éliminée par lavage à l'acide orthophosphorique. D'un point de vue compacité, les céramiques frittées par un cycle simple présentent des compacités supérieures à 90 ±2%. Celles frittées par des cycles complexes montraient des compacités plus élevées allant jusqu'à 99 ±2%. Les travaux effectués sur le frittage et les caractérisations des céramiques obtenues ont donc mis en évidence qu'il est possible de fritter et densifier une céramique de $BaTiO_3$ à 600°C, sous pression maximale de 600MPa pour une durée de cycle de 105 minutes maximum.

Tous les paramètres physico-chimiques des céramiques sont donc compatibles avec l'obtention de propriétés physiques comparables à celles obtenues sur un BT conventionnel. Des mesures diélectriques ont été réalisées et ont mis en évidence une certaine cohérence avec les caractérisations disponibles dans la littérature en particulier concernant les céramiques microstructurées. La transition quadratique à cubique a pu être observée sur des céramiques brutes de frittage microstructurées a des températures similaires à un BT conventionnel. De

plus, les trois transitions structurales ont pu être observées dans le cas d'une céramique microstructurée ré-oxydée à 600°C après frittage, ainsi que des valeurs de pertes et de permittivités cohérentes. Le recuit semble donc donner les meilleures propriétés diélectriques sur une gamme de température et de fréquence étendue. Ces trois transitions sont aussi visibles dans le cas d'une même céramique lavée à l'acide dans la mesure où les deux transitions à basse température sont sensibles à la pureté de la céramique. Dans le cas des céramiques nanostructurées, les mesures diélectriques après recuit montrent une transition à Tc très élargie et des pertes encore significatives. La littérature ayant mis en évidence l'influence négative des nano grains sur les signaux de permittivités des céramiques, ce résultat était attendu.

Des mesures de cycles ferroélectriques ont été réalisées sur des matériaux microstructurés ayant un niveau de perte faible, c'est-à-dire les céramiques ré-oxydées. La mesure n'a pas été concluante, néanmoins il a été possible par la suite de polariser la céramique ce qui atteste de sa qualité cristallochimique. Un signal piézoélectrique a pu être observé sur cette céramique polarisée, ce qui est très encourageant pour la suite des études. Des mesures pyroélectriques ont aussi été réalisées mais n'ont pas été fructueuses dans la mesure où un problème d'amplitude du signal pyroélectrique par rapport à la limite de détection de l'appareil persistait lors des essais. Les paramètres issus de caractérisation telles que les cycles d'hystérésis, les mesures piézoélectriques et pyroélectriques sont généralement évalués sur des matériaux frittés conventionnellement et présentant une pureté et une qualité cristallographique irréprochable. Il est donc très encourageant de pouvoir réaliser ces mesures sur nos céramiques Cool-SPS et d'observer un signal, même si ce dernier est faible. Cela prouve qu'il serait intéressant d'aller plus loin dans le procédé et de l'optimiser afin d'obtenir de meilleures propriétés dans le futur en particulier en obtenant un meilleur contrôle de la croissance granulaire. Au final, les céramiques préparées par Cool-SPS présentent :

- La phase $BaTiO_3$ avec un rapport Ba/Ti de 1
- Une microstructure propice à l'expression des propriétés diélectriques
- Un taux de densification supérieur à 90%
- Les trois transitions diélectriques caractéristiques de $BaTiO_3$
- Une signature piézoélectrique (de faible amplitude)

Il s'agit là, qualitativement, de toutes les caractéristiques attendues d'une céramique de $BaTiO_3$.

Le procédé Cool-SPS a donc été validé avec succès dans le cas du frittage de la céramique $BaTiO_3$. Les expériences menées tout au long de ce chapitre permettent de mettre en place une stratégie de frittage qui pourra être transposée à d'autres systèmes. $BaTiO_3$ étant le

système le plus simple parmi les matériaux visés dans ces travaux de thèse, il était important de bien comprendre les phénomènes entrant en jeu lors du frittage et de maitriser la chimie et la réactivité des précurseurs pour obtenir une céramique densifiée à si basse température. Les caractérisations microstructurales et diélectriques auront aussi permis d'adapter les environnements de mesure et de prédire les comportements des prochains matériaux. Ainsi, les études réalisées vont servir à la compréhension et au succès du frittage des autres céramiques telles que les pérovskites simples (titanates et zirconates) et les pérovskites complexes qui seront étudiées dans les chapitres suivants.

Chapitre 4 : Vers le frittage basse température de nouvelles pérovskites simples : application à la famille des titanates et des zirconates.

I. Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, l'approche Cool-SPS employée pour le frittage de $BaTiO_3$ va être transposée à d'autres types de pérovskites simples. Deux nouveaux matériaux sont visés dans un premier temps ; le titanate de calcium $CaTiO_3$ (CT) et le titanate de strontium $SrTiO_3$ (ST). Ces deux céramiques ont été étudiées pour leurs propriétés diélectriques particulières, le comportement paraélectrique quantique. Dans le cadre de cette étude, il était important d'étudier d'autres pérovskites simples à base de titane dans le but de valider cette approche pour des compositions chimiques différentes et ainsi ouvrir une plus large gamme de céramiques qu'il est possible de fritter par Cool-SPS. Il s'agit également d'une première étape avant l'étude des solutions solides qui sera abordée au chapitre suivant. Le but ici, contrairement à l'étude réalisée sur BT, n'était pas de réaliser une étude détaillée sur l'influence des cycles de frittage sur les céramiques, mais plutôt de prouver la faisabilité de fritter ces deux céramiques par Cool-SPS. De nombreux cycles de frittage ont été testés sur chacun de ces deux systèmes, et ne seront présentés que les plus pertinents ou ceux qui ont permis d'obtenir les meilleures céramiques en terme de compacité et de pureté.

Ainsi, les titanates de calcium et strontium vont être présentés dans un premier temps. La stratégie de frittage sera étudiée, suivie des caractérisations chimiques et structurales des céramiques. Enfin, les propriétés diélectriques ont été mesurées dans deux environnements différents, la cellule quartz (Cf. Chapitre 3) et une cellule de mesure diélectrique en environnement PPMS. Ces expériences permettant d'explorer une large plage de température jusqu'à 2K, où les propriétés de ces matériaux sont les plus intéressantes.

La seconde partie du chapitre portera sur les pérovskites simples à base de zirconium. Les matériaux visés sont des zirconates de baryum, de calcium et de strontium. Ce sont des céramiques dites réfractaires, conventionnellement frittées à très haute température (supérieure à 1500°C) et possédant des points de fusion très élevés (>2300°C). A nouveau, cette partie consistera principalement à montrer la faisabilité de former la phase désirée par Cool-SPS et non à optimiser le procédé pour ces céramiques.

Ainsi, les problématiques de frittage et de réactivité seront traitées dans un premier temps. Ensuite, les céramiques seront à nouveau caractérisées par analyse DRX, imagerie MEB et mesures de compacité.

Quelques éléments portant sur le frittage de ces céramiques réfractaires en conventionnel et les applications de ces dernières seront apportés en fin de cette seconde partie.

Pour chaque système (titanates et zirconates), les précurseurs utilisés seront les hydroxydes présentés dans le chapitre 2. Les stratégies de frittage réactif seront adaptées à chaque système et seront basées sur les connaissances acquises grâce aux études sur $BaTiO_3$.

II. Frittage des titanates : $CaTiO_3$ et $SrTiO_3$

II.1. Stratégie de frittage : précurseurs et cycles

De nombreux tests de frittage ont été réalisés dans le but d'obtenir des matériaux denses et monophasés. Les expériences menées ont mis en évidence que chaque système est différent et qu'il n'est pas possible d'appliquer un cycle de frittage universel pour chacun des matériaux de la famille des titanates. Ainsi il a été nécessaire d'adapter les précurseurs utilisés ainsi que le cycle de frittage dans le but de densifier $CaTiO_3$ et $SrTiO_3$.

II.1.1. Cas de $CaTiO_3$

Le frittage de CT a été réalisé à partir des précurseurs d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et du précurseur de titane synthétisé au laboratoire $TiO(OH)_2.nH_2O$ selon la réaction (avec x=n+2) :

$$Ca(OH)_2 + TiO(OH)_2.nH_2O \rightarrow CaTiO_3 + xH_2O \quad (4.1)$$

Contrairement à $BaTiO_3$, où la voie de synthèse ammoniaque du précurseur de titane a été privilégiée, c'est la voie soude qui a été sélectionnée pour le frittage de CT. En effet, les céramiques de CT frittées à partir du précurseur synthétisé en voie ammoniaque ne présentaient ni la phase voulue, ni de densification notable. Cela s'explique par les différences de températures de décomposition entre les deux précurseurs du mélange. L'hydroxyde de calcium se décompose à environ 500°C et l'oxyhydroxyde de titane en voie ammoniaque à 350°C. L'écart de températures dans ces conditions est trop important pour former la phase CT par Cool-SPS. En revanche, le précurseur de titane synthétisé en voie soude se décompose à 550°C, ce qui est beaucoup plus proche de la température de décomposition de l'hydroxyde de calcium.

La poudre d'oxyhydroxyde de titane synthétisé en voie soude a donc été privilégiée pour le mélange initial de précurseurs en vue d'un frittage réactif optimal. Les précurseurs sont à nouveau étuvés à 100°C avant frittage, pour éviter l'excès de réactivité à basse température lié à la présence de molécules d'eau. Les conditions de montage du moule sont similaires à ce qui a été réalisé sur le système $BaTiO_3$ (moule en carbure de tungstène, spacers en carbone graphite épais). D'un point de vue cycle de frittage, il sera nécessaire d'appliquer une température de 550°C minimum dans le but d'initier les réactions de formation de la phase CT. Il a donc été choisi d'appliquer une séquence de frittage similaire aux cycles simples sur BT. Environ 20 échantillons de CT ont été frittés par Cool-SPS pour approcher le cycle de frittage le plus optimisé. Ce dernier est présenté en Figure 72.

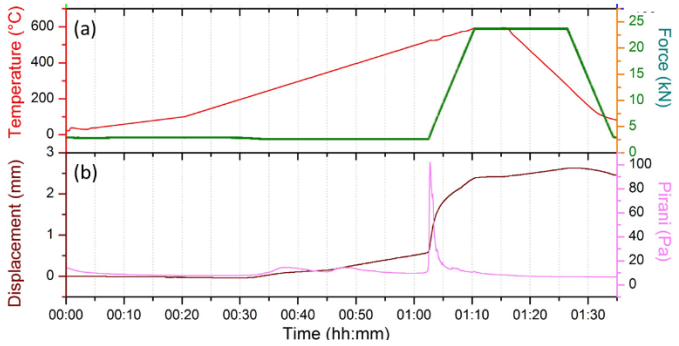


Figure 72 : Monitoring SPS lors du frittage de $CaTiO_3$ à partir de précurseurs étuvés. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Une première rampe de montée en température douce (5°C/min) est réalisée depuis l'ambiante jusqu'à 100°C. En effet une rampe plus rapide induit l'application d'une puissance électrique plus importante, qui peut déclencher une réactivité non désirée à basse température. Ensuite une rampe de 10°C/min est appliquée jusqu'à 600°C et un palier de 5 minutes est réalisé. La pression est appliquée de manière simultanée aux épisodes de dégazages liés à la réaction de formation de la phase CT à 500°C environ. Cette pression est fixée à 300MPa (soit 23.7kN), car une pression trop importante entraine un excès de réactivité et une extrusion de la poudre. Ainsi, les réactions de décomposition des précurseurs et de formation de CT, ainsi que l'application de la pression se produisent en même temps. Cela entraine une densification et une formation de la phase en simultané, rendant le frittage de la céramique possible à si basse température (avec des compacités variant de 90 à 97%).

Des cycles complexes (similaires à ceux effectués sur BT) ont aussi été testés. Néanmoins, ils ne sont pas adaptés pour obtenir une céramique aussi satisfaisante qu'à partir du cycle présenté ci-dessus en Figure 72. Il semblerait que le pressage à basse température, avant les réactions de formation de la phase à 550°C, ne soit pas indiqué pour densifier CT. En effet, cette étape de pré-pressage a tendance à piéger de la porosité, qu'il n'est plus possible de refermer dans la suite du cycle. Les céramiques finales ne présentaient pas une aussi haute compacité que précédemment (entre 70 et 80%). Il est donc intéressant de constater qu'il est nécessaire d'adapter la stratégie de frittage en fonction de la composition des poudres du mélange de départ. Chaque famille de céramique doit donc être traitée indépendamment.

II.1.2. Cas de $SrTiO_3$

Le second système de la famille des titanates étudié est $SrTiO_3$. Cette céramique est étudiée du point de vue académique pour ses propriétés diélectriques très particulières (matériau paraélectrique quantique) et considérée dans d'autres applications potentielles, il était donc

intéressant d'étudier la possibilité de la fritter à basse température.[110] [111] On les retrouve aussi comme substrats pour le dépôt de couches minces d'oxyde. Les précurseurs utilisés dans ce cas sont très similaires à ceux employés pour BT. Le précurseur de strontium de formule $Sr(OH)_2.8H_2O$ présente la même composition chimique que le précurseur de baryum $Ba(OH)_2.8H_2O$ et sera combiné au précurseur de titane synthétisé en voie ammoniaque. Les réactions de décomposition de ces deux précurseurs se produisent à basse température (entre 150 et 400°C), et ont un comportement analogue au mélange de précurseur employé pour le frittage de BT. A nouveau, le mélange de poudre est étuvé à 100°C avant le frittage pour éliminer la grande quantité de molécules d'eau présente. La séquence de frittage appliquée est présentée en Figure 73.

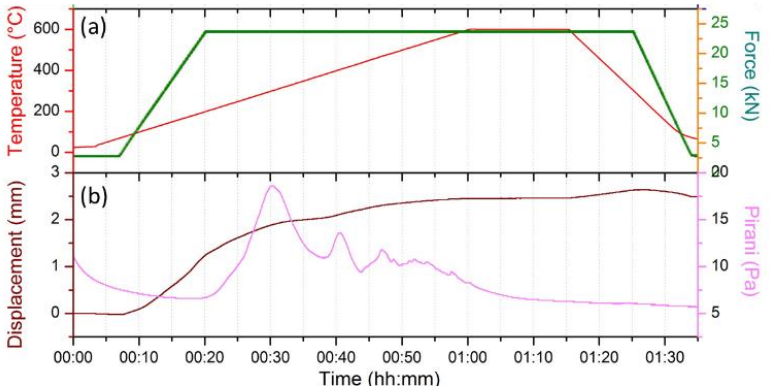


Figure 73 : Monitoring SPS lors du frittage de $SrTiO_3$ à partir de précurseurs étuvés. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Le cycle présenté en Figure 73 est celui sélectionné pour le frittage de la céramique de ST. Il consiste à appliquer la pression en début de cycle (300MPa) et la maintenir jusqu'au refroidissement. La température maximale est à nouveau de 600°C avec un palier de 15 minutes et une rampe de montée de 10°C/min. La même stratégie de densification que dans le cas de CT est appliquée. Elle consiste à appliquer la pression lorsque les réactions de formation de la phase se produisent, c'est-à-dire entre 150 et 400°C. Des essais ont été réalisés avec un cycle complexe, mais il a été mis en évidence qu'au-delà de 300MPa, la poudre subit une extrusion hors du moule. Il est donc important à nouveau de contrôler la pression appliquée et ne pas dépasser un certain seuil (à savoir 300MPa). Ces observations mettent, à nouveau, en évidence que les frittages de BT et ST sont différents, malgré le fait que les précurseurs utilisés présentent des compositions chimiques similaires.

II.2. Caractérisations chimiques et structurales

La suite de ce chapitre portera sur les caractérisations des céramiques obtenues d'un point de vue chimique et microstructural. Des analyses DRX, des mesures de compacité et de l'imagerie MEB seront présentés. Les résultats obtenus seront très importants pour la suite des caractérisations de ces céramiques qui sont les analyses diélectriques. En effet, il a été observé sur la céramique BT, que les propriétés physiques sont très sensibles à la physico-chimie des matériaux.

II.2.1. Analyse DRX

Les céramiques ont été analysées dans un premier temps par DRX. Dans le cas de CT, la mesure a été effectuée sur une pastille, pour ST la pastille a été réduite sous forme de poudre pour affiner les données par la suite. Dans les deux cas, les données collectées sur les céramiques Cool-SPS ont été normalisées en terme d'intensité pour être comparées avec les modèles de référence. Les résultats sont présentés en Figure 74.

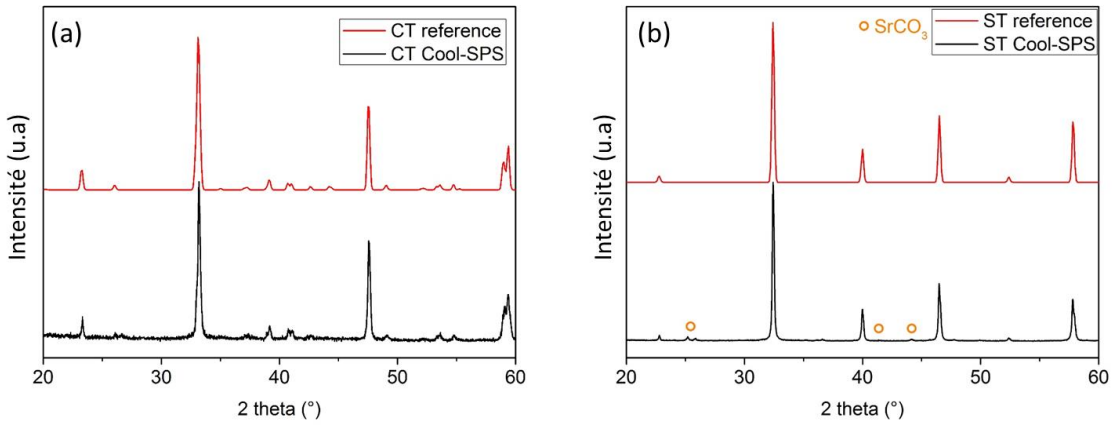


Figure 74 : Diffractogrammes obtenus sur une céramique de $CaTiO_3$ (en (a)) et sur une céramique broyée de SrTiO3 (en (b)). Les courbes noires représentent les résultats obtenus sur échantillons Cool-SPS, les courbes rouges représentent les spectres des céramiques de références.

Dans le cas de $CaTiO_3$, l'analyse DRX obtenu sur céramique frittée par Cool-SPS correspond à ce qui est obtenu sur une céramique frittée conventionnellement. Il s'agit d'un matériau de structure pérovskite orthorhombique de groupe d'espace Pnma (62). De plus, aucune phase secondaire résiduelle ne semble visible. Cela indique donc que les précurseurs ont réagi entièrement et que la céramique présente probablement la stœchiométrie attendue (soit un ratio Ca/Ti de 1). Il est donc possible d'obtenir une céramique monophasée de CT par Cool-SPS.

Dans le cas de $SrTiO_3$, les résultats sont à nouveau comparables à ce qui est obtenu sur un échantillon de référence. La structure correspond à une pérovskite cubique de groupe d'espace Pm-3m (221). Une phase secondaire de carbonate de strontium est cependant observable et semble présente à 5% d'après l'affinement des données. L'affinement est détaillé en Annexe 4.1. Tout comme dans le système BT, elle correspond à une carbonatation liée au précurseur d'hydroxyde de strontium. Ce dernier présente les mêmes impuretés et réactivité à l'air que l'hydroxyde de baryum utilisé précédemment, il est donc cohérent d'observer cette phase secondaire dans la céramique de ST. Ces analyses montrent donc qu'en effectuant un cycle Cool-SPS adapté, il est également possible de former les phases CT et ST par frittage réactif à seulement 600°C en 95 minutes. Il est donc maintenant intéressant de caractériser plus en profondeur ces céramiques en particulier d'un point de vue compacité et microstructure.

II.2.2. Imagerie MEB et compacité des céramiques

Les mesures de compacité (par mesure géométrique) ont mis en évidence des hauts taux de densification de ces céramiques. En effet dans le cas de CT, la compacité obtenue après frittage est de 97±2%. Pour ST, elle est de 90±2%. L'obtention d'une compacité si élevée, en particulier dans le cas de CT, est une preuve de plus de l'efficacité du frittage Cool-SPS dans les conditions réalisées et décrites précédemment.

Des images MEB ont été réalisées pour compléter les mesures de compacité et apporter des éléments supplémentaires sur l'état de densification (observation de joints de grains) ainsi que sur la taille et la morphologie des grains. Il s'agit de fractures de céramique, par conséquent, une porosité plus importante que dans le cadre d'un matériau poli sera observable. En effet, la fracture se réalise toujours dans une zone de fragilité de l'échantillon, en suivant un certain chemin de porosité. Les images sont présentées en Figure 75.

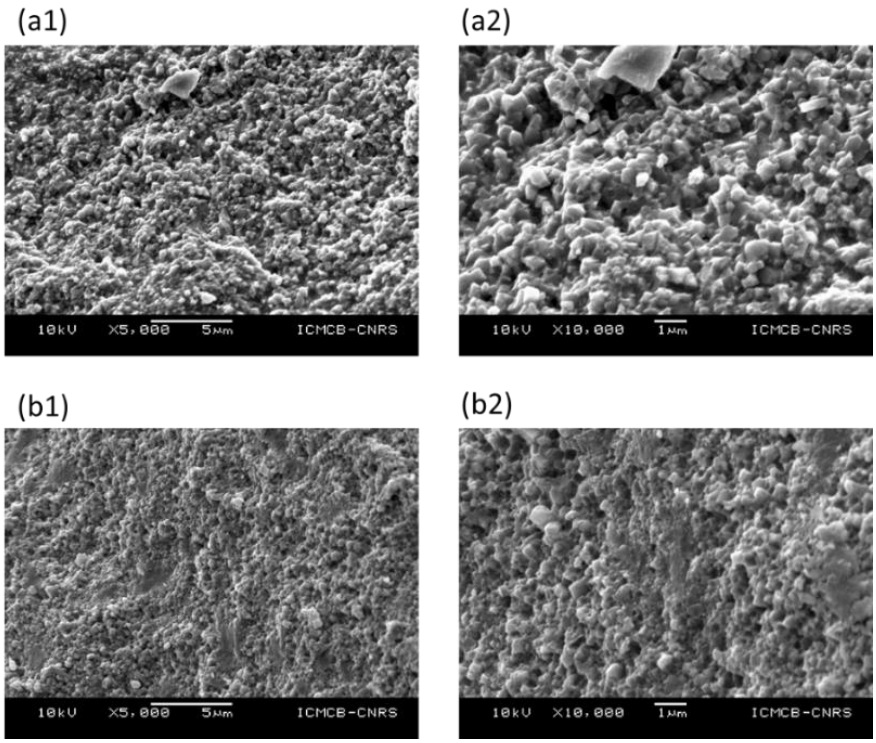


Figure 75 : Images MEB obtenues sur des fractures de céramiques. En (a1) et (a2) des images de fractures réalisées sur une céramique de CT à deux grossissements différents (de x5000 et x10000). En (b1) et (b2) des images de fractures réalisées sur une céramique de ST à deux grossissements différents (de x5000 et x10000). La tension d'accélération est de 10kV.

Les deux céramiques présentent des microstructures très comparables. Dans les deux cas, il est possible d'observer des grains mesurant entre 0.6 et 0.8µm. Les céramiques semblent bien densifiées, ce qui est en accord avec les mesures de compacité réalisées. De plus, il est possible d'identifier la présence de joints de grains sur les images à plus fort grossissement (a2 et b2). Cela atteste de l'efficacité du frittage et prouve que des phénomènes de diffusion sont intervenus durant le cycle et qu'il ne s'agit pas là d'une simple compaction à chaud. Les microstructures de ces céramiques sont aussi semblables à ce qui a pu être observé sur des céramiques de BT nanostructurées. Cependant, il semble que la taille des grains soit légèrement plus importante dans le cas de CT et ST. Ces observations chimiques et microstructurales sont donc très encourageantes pour la suite des travaux de thèse, en particulier pour l'étude des propriétés physiques de ces matériaux.

II.3. Caractérisations physiques

Les mesures diélectriques ont été réalisées sur ces céramiques dans deux environnements de mesures différents. Le premier en cellule quartz et le second en PPMS (dont le principe est présenté en Annexe 4.2). La cellule quartz apportera des éléments sur le comportement diélectrique des céramiques entre 77K et 450K, et la mesure PPMS entre 2K et 300K.

En effet, ces matériaux présentent un comportement intéressant à basse température essentiellement. Les échantillons sont électrodés à la laque d'argent pour chacune de ces mesures.

II.3.1. Mesures diélectriques

Les mesures diélectriques en cellule quartz ont été effectuées dans un premier temps dans le but de déterminer les valeurs de capacité et de pertes sur une plage de température allant de -200°C à 185°C. Aucune transition n'est attendue sur cette plage de température pour les deux matériaux. Les céramiques ont été mesurée et les résultats sont présentés en Figure 76.

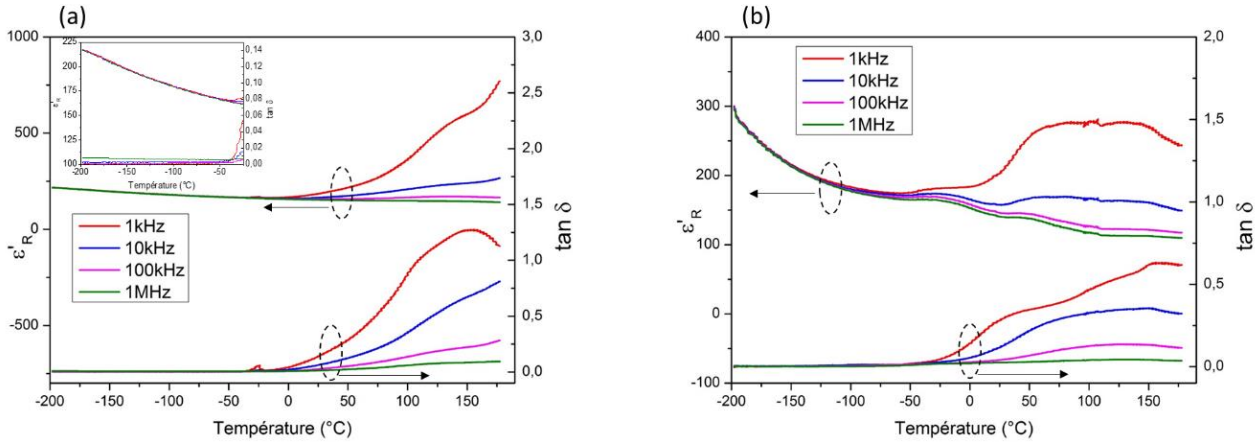


Figure 76 : Mesures diélectriques réalisées en cellule quartz sur deux céramiques. En (a), une céramique de $CaTiO_3$, en (b) une céramique de $SrTiO_3$. En insert de l'image (a), un zoom sur la tendance de la permittivité à basse température. Les fréquences tracées sont de 1kHz, 10kHz, 100kHz et 1MHz. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont tracées en fonction de la température.

Dans le cas des deux céramiques, une forte dispersion de la permittivité et des pertes en fonction de la fréquence est observable à haute température. Ce comportement est très probablement lié à la présence de défauts augmentant la conductivité à haute température. Il est intéressant de noter cependant que les valeurs de pertes diélectriques sont très faibles en dessous de l'ambiante (de l'ordre de 0.1% maximum). La permittivité des deux matériaux présente, de plus, une augmentation lorsque la température décroit ce qui est caractéristique de la loi de Curie attendue sur ces matériaux.

Ce phénomène est observable de façon plus marquée sur la mesure réalisée sur $SrTiO_3$. Il est important de noter que les valeurs de permittivités obtenues sur ST à 100 (-173) et 200K (-73°C) sont respectivement de 250 et 175. Ce sont des valeurs classiquement observables sur des céramiques frittées conventionnellement. [112] [113]

Ces observations encouragent donc à observer ce qu'il se passe à plus basse température sur ces deux matériaux.

Néanmoins, elles indiquent que les céramiques Cool-SPS, brutes de frittage, peuvent être comparables à des céramiques frittées conventionnellement en terme de valeurs de permittivité et de comportement diélectrique aux températures proches ou inférieures à l'ambiante.

II.3.2. Mesures diélectriques à basse température : PPMS

Les mesures diélectriques suivantes ont été réalisées en environnement PPMS dans le but d'explorer des gammes de températures plus basses. Elles viendront compléter les données collectées en cellule quartz au-dessus de l'ambiante.

L'environnement du PPMS permet de mesurer la réponse diélectrique des deux échantillons entre 2K et 300K. Ici, les données sont tracées de 2K à 150K car il s'agit de la plage de température où le comportement paraélectrique quantique sera observable. Les résultats sont présentés en Figure 77.

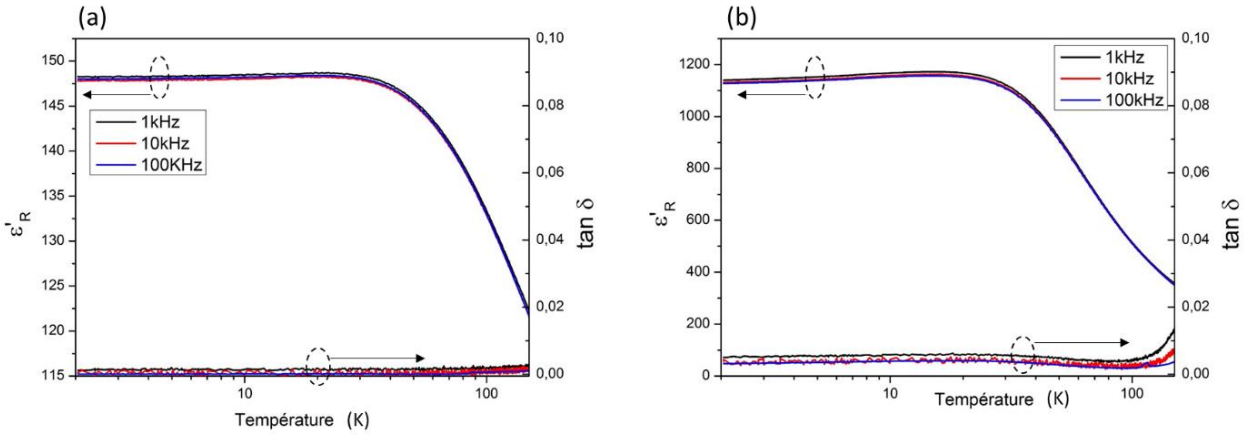


Figure 77 : Mesures diélectriques réalisées en environnement PPMS basse température sur deux céramiques. En (a), une céramique de $CaTiO_3$, en (b) une céramique de $SrTiO_3$. Les fréquences tracées sont de 1kHz, 10kHz et 100kHz. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont tracées en fonction de la température (échelle logarithmique).

Les mesures montrent de très bons résultats. En effet, pour les deux matériaux, la permittivité relative augmente et se stabilise pour les températures inférieures à 40K environ. Cette tendance est d'autant plus observable en échelle de température logarithmique. Elle est typique d'un comportement paraélectrique quantique sur ces deux matériaux.[114] [115]

Une très faible dispersion en fréquence est observable et le niveau de perte pour les deux céramiques est inférieur à 1% en dessous de 100K. Ces observations attestent de la bonne qualité cristallographique des céramiques. De plus, dans le cas de la céramique de ST, la permittivité maximale atteinte est élevée (environ 1150). Pour CT, ces valeurs sont bien plus faibles (maximum 148) mais restent cohérentes avec les valeurs obtenues en cellule quartz.

Ces observations mettent en évidence la possibilité d'obtenir des propriétés physiques variées sur les matériaux frittés par Cool-SPS. En effet, en plus de retrouver la phase et de densifier les céramiques ST et CT par cette approche, il est aussi possible de conserver et retrouver leurs propriétés diélectriques.

II.3.3. Comparaison des données avec la littérature

L'étape suivante de cette étude est de comparer les comportements diélectriques observés sur les céramiques frittées par Cool-SPS avec des céramiques et des monocristaux de CT et ST conventionnels. Des mesures à très basse températures sont décrites dans la littérature sur ces deux systèmes et sont présentées en Figure 78.

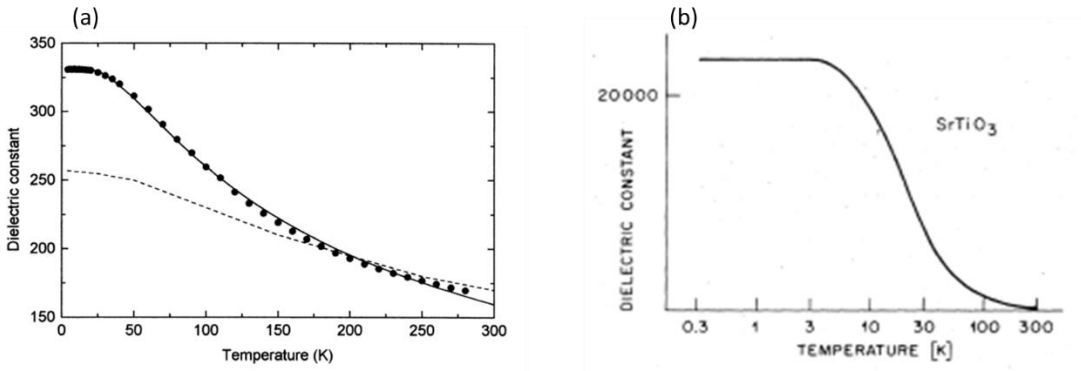


Figure 78 : Données issues de la littératures, mesures diélectriques à basse température. La constante diélectrique tracée en fonction de la température en Kelvin. En (a) une mesure effectuée à 1kHz sur une céramique de $CaTiO_3$. (Figure (a) issue de la référence [114]) En (b) une mesure effectuée sur un monocristal de $SrTiO_3$. (Figure (b) issue de la référence [115])

Dans le cas de $CaTiO_3$, les données obtenues sur les céramiques Cool-SPS sont totalement analogues à celles observées en Figure 78(a) en terme de comportement diélectrique. Les valeurs de permittivités sont aussi très comparables à celle de la céramique frittée conventionnellement.

Les résultats de la littérature pour ST présentés en Figure 78(b) sont obtenus sur un monocristal et non une céramique. Il était intéressant de souligner le fait que les céramiques frittées en Cool-SPS présentent un comportement diélectrique à basse température semblable à ce qui peut être observé sur un monocristal. De plus, les valeurs de permittivité à 100K et 200K de la céramique sont respectivement de 245 et 175 et correspondent parfaitement avec les valeurs trouvées dans la littérature sur une céramique conventionnelle. [112]

De plus, de manière quantitative, le comportement de ε entre 300K et 40K suit une loi du type $\varepsilon=C/(T-37K)$, qui est très caractéristique de $SrTiO_3$. Celui-ci étant le candidat parfait pour obtenir des propriétés diélectriques très compétitives à l'ambiante. Les valeurs de permittivités ne peuvent en revanche pas être comparées avec celles d'un monocristal pour

lequel des valeurs très hautes sont attendues. Cependant, les céramiques Cool-SPS présentent une permittivité d'environ 1200 à 2K, qui est une valeur élevée pour une céramique frittée dans de telles conditions.

Dans la littérature, les céramiques de ST (non dopées) ont très peu été frittées par des procédés basse température et aussi peu caractérisées d'un point de vue propriétés diélectriques. Aucune donnée n'a pu être trouvée sur une caractérisation diélectrique à très basse température. Cependant, R.Boston et al. ont synthétisé des céramiques de ST par (reactive intermediate phase) Cold Sintering Process à 180°C. [116] Ces céramiques ont été recuites à 950°C par la suite et présentent des compacités de 97%. Les valeurs de permittivités maximales renseignées à température ambiante sont de 115 maximum. Il semble donc que les céramiques Cool-SPS brutes de frittage présentent des permittivités légèrement plus élevées que celles obtenues par CSP après post traitement à 900°C. Cette même céramique a été frittées à partir d'hydroxyde dans le cadre de l'étude de Guo et al., à 150-300°C par CSP. [91]

L'approche des précurseurs est très similaire à celle utilisée dans le cadre des travaux de thèse. Cependant, aucune mesure diélectrique n'est présentée sur cette céramique.

Les études réalisées sur les systèmes simples $SrTiO_3$ et $CaTiO_3$ ont donc prouvé qu'il est possible de fritter ces deux céramiques à 600°C, sous 300MPa en seulement 95 minutes. En adaptant une stratégie d'un point de vue des précurseurs et du cycle de frittage, il a été possible de contrôler la formation des phases désirées et de hautement densifier ces céramiques. Les propriétés paraélectriques quantiques ont pu être observées sur les deux céramiques (brutes de frittage) avec des valeurs de permittivités analogues à des céramiques frittées conventionnellement. De plus, dans le cas de ST, le comportement à basse température est analogue à celui observé sur un monocristal. Ces comparaisons avec la littérature attestent de la qualité des céramiques Cool-SPS et montrent qu'il est possible de fritter un large éventail de matériau et de retrouver leurs propriétés physiques.

La suite de ce chapitre portera sur le frittage d'un nouveau type de système : les zirconates. Ces systèmes représentent un challenge en terme de frittage dans la mesure où ce sont des céramiques réfractaires conventionnellement frittées à très haute température (1500-1600°C). Il est donc intéressant d'étudier le frittage de ce type de matériau par Cool-SPS et mettre en évidence ou non la possibilité de densifier ces matériaux à basse température.

III. Vers le frittage d'oxydes réfractaires : les zirconates

Après le succès du frittage Cool-SPS des titanates, il a été choisi de se tourner vers un autre type de pérovskite simple : les zirconates. Pour rappel, ces céramiques sont dites « réfractaires », c'est-à-dire qu'elles présentent une température de frittage et d'utilisation élevée. Cette étude présente une difficulté supplémentaire (donc une validation supplémentaire) en raison du caractère réfractaire de ces matériaux. L'approche de frittage de ces matériaux sera semblable à celle employée jusqu'à présent. Les précurseurs utilisés seront à nouveau les hydroxydes, ainsi que le composé $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$ présenté et caractérisé précédemment dans ce manuscrit. Le choix de ce précurseur a été motivé par des études réalisées auparavant au laboratoire, à l'aide du précurseurs d'hydroxyde standard $Zr(OH)_4$ qui a été utilisé avec succès pour le frittage SPS à basse température de la zircone. [117] Dans notre cas de frittage réactif, le mélange de précurseur est à nouveau étuvé à 100°C avant chaque cycle. Les compositions des céramiques visées sont, pour rappel, $BaZrO_3$ (BZ), $CaZrO_3$ (CZ) ainsi que des essais sur $SrZrO_3$ (SZ). Une quinzaine d'échantillons ont été réalisés sur ces trois céramiques en totalité dans ces travaux de thèse.

III.1. Etude du système $BaZrO_3$

III.1.1. Cycle de frittage et influence sur la formation de la phase

Dans le but de fritter la céramique BZ, les précurseurs utilisés sont l'hydroxyde de baryum $Ba(OH)_2.8H_2O$ et $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$. Les calculs de masse de précurseurs ont été réalisés en prenant en compte 10 moles d'eau pour le précurseur de zirconium (déterminées par ATG). Les analyses effectuées sur les précurseurs montrent que ces deux poudres présentent des températures de décompositions relativement éloignées. En effet pour le précurseur de zirconium, la réaction de décomposition en oxyde ZrO_2 se produit vers 400-450°C. Dans le cas du baryum, les réactions se produisent plutôt aux alentours de 200°C. Il sera donc nécessaire d'agir, d'un point de vue application de la pression, dans cette plage de température de 200 à 450°C. Plusieurs cycles de frittage ont été réalisés, ici, trois cycles seront présentés. Les séquences de frittage sont tracées en Figure 79.

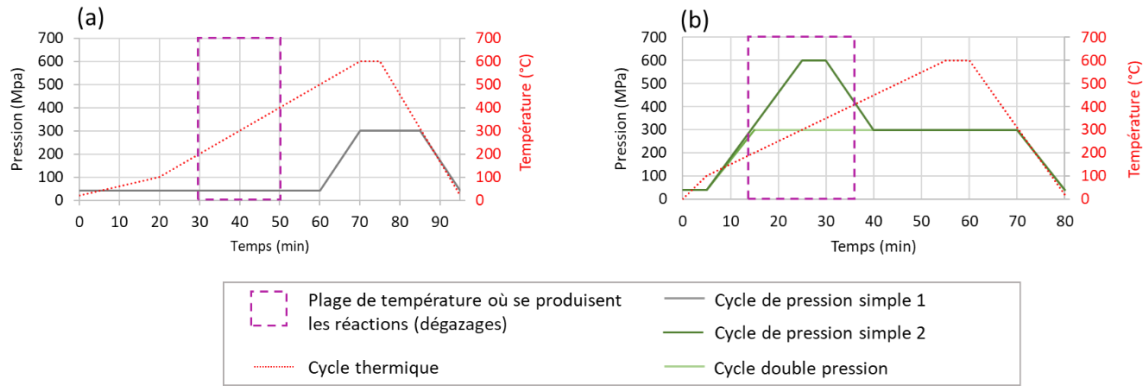


Figure 79 : Séquences de frittage utilisées sur le système BZ. En (a) la séquence de température et de pression dans le cas d'un cycle simple. En (b) deux séquences de pression (simple et double) pour le même cycle thermique. Le carré violet en pointillé représente la plage de température de réaction de décomposition des précurseurs.

Le cycle de frittage présenté en Figure 79 (a) consiste à appliquer une pression de 300MPa qui atteint son maximum lorsque la température atteint 600°C. Ce cycle simple a été utilisé précédemment pour le frittage de BT et de CT. Aucune pression ne sera volontairement appliquée dans la plage de température de dégazage des composés entre 200 et 400°C. Le cycle thermique est identique à ceux effectués précédemment avec une première rampe de montée en température de 5°C/min jusqu'à 100°C, suivie d'une rampe de 10°C/min jusqu'à 600°C et un palier de 5 minutes en température.

La Figure 79 (b) montre deux autres cycles de pression ; un cycle simple (appelé n°2) où la pression est de 300MPa est appliquée au début du cycle et maintenue à sa valeur nominale pendant la partie du cycle thermique comprise entre 200°C à la montée et 300°C à la descente. L'autre cycle est un cycle complexe à double pression : 600 et 300MPa. A la différence de la Figure 79 (a), la pression dans le cadre de ces deux autres cycles, est appliquée pendant les réactions de décomposition des précurseurs. Le cycle est aussi volontairement plus court de 15 minutes. En effet, le cycle thermique a été raccourci grâce à une première rampe rapide de 20°C/min jusqu'à 100°C. La raison est qu'en dessous de 100°C, aucune réaction de dégazage n'était observable lié à l'étuvage du mélange de précurseur. Le reste du cycle thermique est identique à celui présenté en (a).

Les céramiques obtenues ont dans un premier temps été caractérisées par DRX. Les résultats sont présentés en Figure 80.

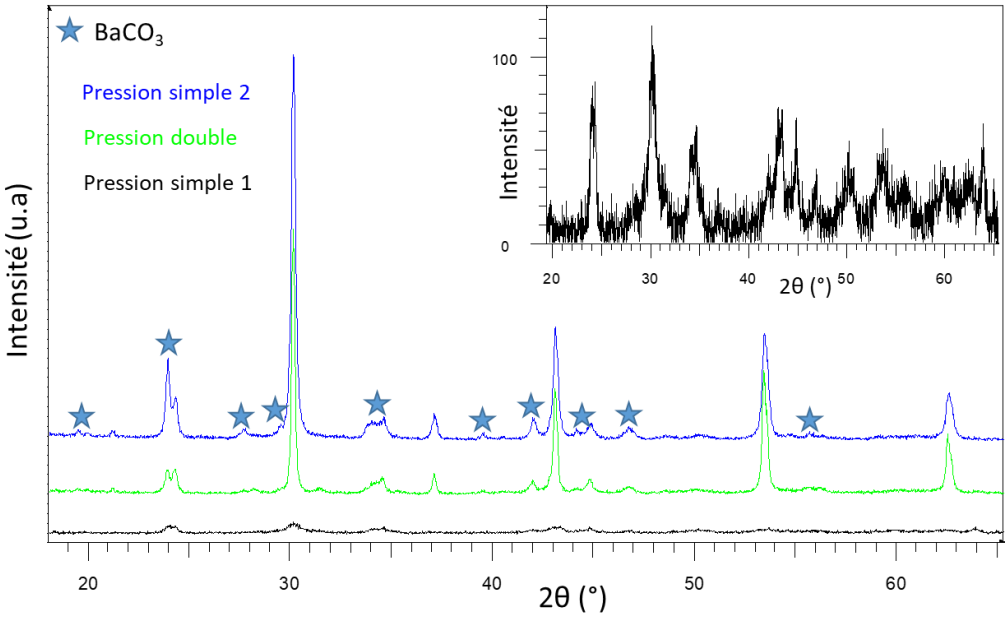


Figure 80 : Diffractogrammes obtenus sur des céramiques de BZ frittées selon les cycles présentés en figure 79.. La phase principale non indexée est $BaZrO_3$ et la phase secondaire est $BaCO_3$ (indexée par une étoile bleue). En insert de l'image, un zoom sur le diffractogramme noir correspondant à la céramique issue du cycle à pression simple 1.

Il est important de constater que quel que soit le cycle de frittage employé, la phase $BaZrO_3$ (cubique Pm-3m 221) est présente et observable. Cela prouve à nouveau que les précurseurs utilisés sont bien réactifs et peuvent former la phase à basse température en condition Cool-SPS. En revanche, il est clair que le cycle de frittage influence grandement la cristallinité de la phase finale.

Le diffractogramme de couleur noire représente la céramique issue du cycle de frittage à simple pression 1, où aucune pression n'a été appliquée lors des réactions de la formation de la phase. Le signal est bruité, la céramique est ainsi très peu cristallisée. Les autres diffractogrammes obtenus montrent une cristallinité accrue en comparaison avec la céramique issue du cycle de pression 1. Il est donc impératif d'appliquer une certaine pression pendant la décomposition des précurseurs pour cristalliser la phase BZ. De plus, il est intéressant de noter qu'il existe peu de différence de cristallinité entre le cycle simple pression 2 et le cycle à double pression. Cela montre que l'augmentation de la pression appliquée (300 ou 600MPa) a peu d'influence sur la formation de BZ et sa cristallinité. A nouveau une phase de carbonate de baryum résiduelle est observable dans chacune de ces céramiques et provient toujours du précurseur de baryum. La composition exacte du précurseur de zirconium étant difficile à évaluer, il est aussi possible que cette phase secondaire provienne d'un excès de baryum (ou déficit de zirconium) massique dans le mélange de départ.

Néanmoins, il est important de noter que la phase réfractaire BZ a été obtenue à seulement 600°C en 80 minutes. Cette céramique nécessite conventionnellement des températures de frittage de l'ordre de 1400°C pendant plusieurs heures, il est donc très encourageant de pouvoir obtenir la phase à une température divisée par plus de 2 et un temps si court. L'obtention de la phase BZ permet de se tourner vers une caractérisation plus en détail des céramiques obtenues. La suite de ce chapitre portera donc sur les caractérisations de compacité et microstructurales de la céramique de BZ.

III.1.2. Caractérisations microstructurales et compacité

Pour cette partie caractérisation de compacité et microstructurale, la céramique issue du cycle à pression simple n°2 (présentant la plus haute cristallinité) sera présentée.

La densité géométrique de cette céramique a été évaluée à 80±2%. Cette valeur est relativement faible en comparaison avec ce qui peut être obtenu sur BT ou CT. Cela prouve cependant qu'il y a eu une certaine densification durant le cycle et non pas une simple compaction de la poudre. A noter que cette valeur de 80% est similaire dans le cas de la céramique frittée via un cycle à deux pressions (600-300MPa). Il n'y a donc aucune différence notable entre ces deux séquences de frittage sur la compacité de la céramique finale.

Dans le cadre des céramiques de zirconate, la compacité n'est pas un paramètre critique dans la mesure où ces matériaux sont souvent utilisés dans des applications de fours à haute température. Les matériaux utilisés pour de telles applications présentent des compacités faibles, et sont même parfois poreux.

Des photographies MEB ont été réalisées sur une fracture de cette céramique. Elles sont présentées en Figure 81.

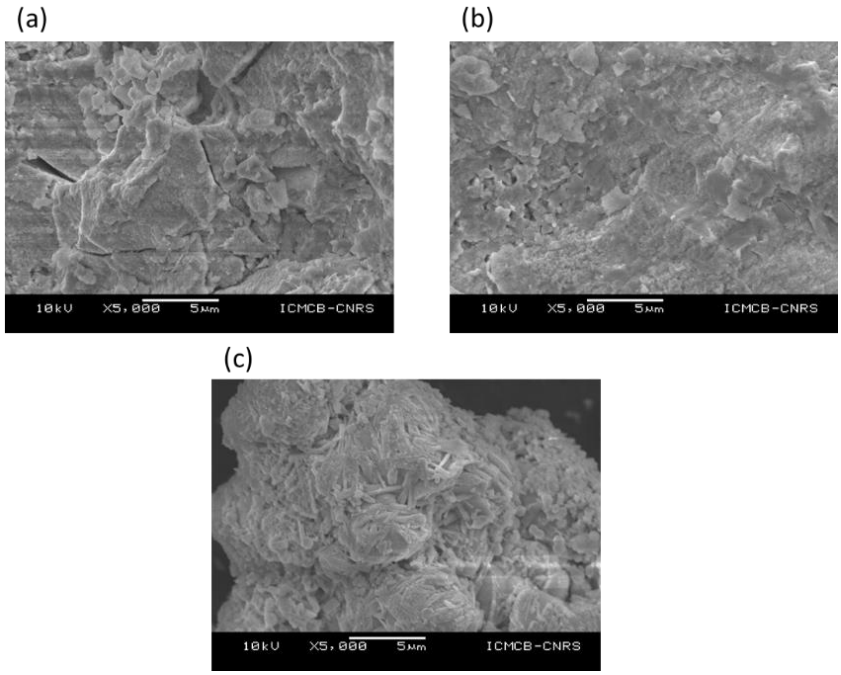


Figure 81 : Images MEB obtenues sur des fractures de céramiques de BZ en (a) et (b). Les images sont réalisées à deux endroits de la fracture. En (c) une image du mélange de poudre de précurseurs étuvés. Les images sont prises à un grossissement de x5000 et a une tension d'accélération de 10kV.

Les images réalisées sur cette céramique (a et b) montrent une microstructure dense avec peu de porosité apparente. La majorité des grains semblent présenter une taille submicronique. Il est intéressant de noter que des aiguilles de carbonate caractéristiques sont présentent en grande quantité dans le mélange de précurseur de départ. Elles semblent se former en surface des grains. Néanmoins, elles ne sont plus visibles sur les fractures de céramique de BZ. Le frittage réactif a donc une influence sur la diminution de la quantité de carbonate présente dans le mélange de départ.

La céramique de BZ est donc une pérovskite qu'il est possible de fritter par Cool-SPS. Cela ouvre la voie vers la possibilité de fritter des pérovskites réfractaires et représente une première étape vers le frittage de solutions solide du type BCTZ. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, les cas de la céramique CZ et SZ vont être traités.

III.2. Etude du frittage de $CaZrO_3$

III.2.1. Stratégie de frittage et analyse DRX des phases obtenues

De nombreux essais de frittage Cool-SPS ont été réalisés sur le système $CaZrO_3$, menant à une forte extrusion de poudre hors du moule et à l'impossibilité d'obtenir une céramique en fin de cycle. En effet, les réactions de décomposition des deux précurseurs ($Ca(OH)_2$ et $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$) se situent aux alentours de 450-500°C et il est impossible d'appliquer une quelconque pression à cette température sans entrainer d'extrusion. La réactivité du mélange à

cette température est donc importante et demande à nouveau une adaptation du cycle de frittage. Celui-ci est présenté en Figure 82.

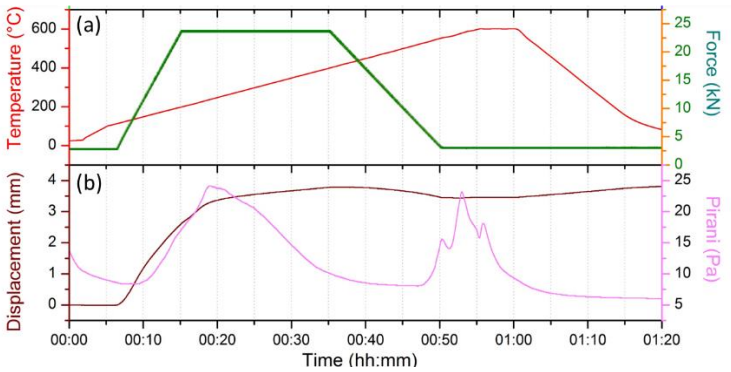


Figure 82 : Monitoring SPS lors du frittage de $CaZrO_3$ à partir de précurseurs étuvés. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Il a donc été choisi de réaliser un cycle de frittage lors duquel la pression (300MPa) est appliquée en début de cycle thermique puis relâchée à 400°C. Le premier épisode de dégazage observable sur ce monitoring, à 200°C, correspond au départ de l'eau liée dans les poudres. Le second épisode (décomposé en trois pics) correspond à la réaction de décomposition des précurseurs de zirconium et de calcium. Aucune densification n'est associée à ce second épisode de dégazage dans la mesure où la pression ne peut pas être appliquée simultanément. Cependant, il est intéressant de noter que la plupart de la densification se produit lors de l'application de la pression en début de cycle puis du départ de l'eau dans le mélange. Cette densification est observable sur la courbe de déplacement (en mm) où une valeur de 4mm est atteinte durant le frittage. Quantitativement, cette valeur est considérée comme élevée en comparaison avec les autres systèmes où le déplacement ne dépassait pas 3mm au maximum. Cela peut être lié au précurseur de zirconium, car sa décomposition s'accompagne d'une forte diminution de volume.

Après réalisation de ce cycle de frittage, des céramiques ont pu être obtenues et caractérisées par DRX dans un premier temps. Le résultat est présenté en Figure 83.

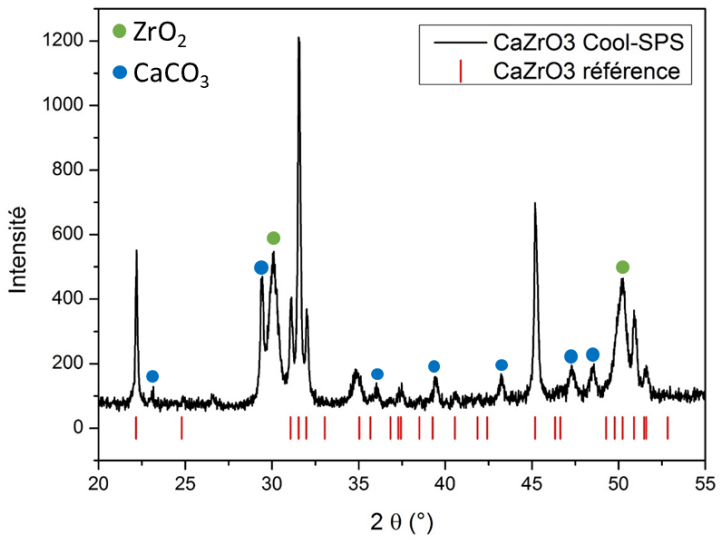


Figure 83 : Diffractogramme obtenu sur une céramique de $CaZrO_3$. La courbe noire représente le résultat obtenu sur l'échantillon Cool-SPS, les traits rouges représentent les pics caractéristiques de la céramique de référence CZ. Une phase secondaire de ZrO_2 est indiquée par un rond vert, et une phase $CaCO_3$ par un rond bleu.

L'analyse DRX montre tout d'abord que la phase $CaZrO_3$ (orthorhombique, Pnma, 62) a pu être formée avec succès. Cependant, deux phases secondaires résiduelles sont observables : la zircone ZrO_2 (quadratique, P42/nmc, 137) et la calcite $CaCO_3$ (Rhomboédrique, R-3c, 167). La zircone provient d'un excès probable de précurseur de zirconium, car il est difficile de déterminer avec précision la formule chimique exacte de cette poudre ainsi que son taux de conversion. La carbonate de calcium provient d'une phase secondaire présente initialement dans le précurseur $Ca(OH)_2$. Dans le cas de la céramique BZ, l'application de la pression lors de la décomposition des précurseurs favorise la formation et la cristallinité de la phase BZ. Il est donc possible que de futures optimisations du cycle de frittage puissent permettre de diminuer les taux de phases secondaires dans le cas de CZ.

Le but de cette étude était de montrer qu'il est possible de former la phase CZ à basse température. Il a ainsi été démontré qu'il est bien possible de former cette phase à 600°C par Cool-SPS en 80 minutes avec un cycle de pression adapté et des précurseurs d'hydroxyde. Aucune expérience visant à obtenir une céramique monophasée n'a été réalisée, mais fait partie des perspectives de ces travaux de thèse. En effet, le but était seulement de montrer qu'il est possible de transposer cette méthode à d'autres systèmes de type zirconate.

III.2.2. Caractérisations microstructurales des céramiques

La suite de l'étude du système CZ consiste à étudier la microstructure de cette céramique. Aucune mesure de compacité n'a pu être réalisée avec précision dans la mesure où la céramique comporte trop de phases secondaires. En prenant en compte les phases secondaires

présentes, cette céramique présente une compacité qui peut être estimée entre 70 et 80%. Des images MEB ont été réalisées sur une fracture de cette céramique ainsi qu'une analyse en électrons rétrodiffusés appelée BSE (Back Scattered Electons).

Cette analyse met en évidence le contraste chimique au sein de la céramique. Les éléments dits « lourds » (numéro atomique élevé) sont visibles en clair sur l'image et les éléments légers (numéro atomique bas) sont foncés. En effet, les éléments lourds produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que les éléments légers. Il en résulte une image où il est possible d'observer un certain contraste chimique et ainsi conclure sur l'homogénéité du matériau. Les images sont présentées en Figure 84.

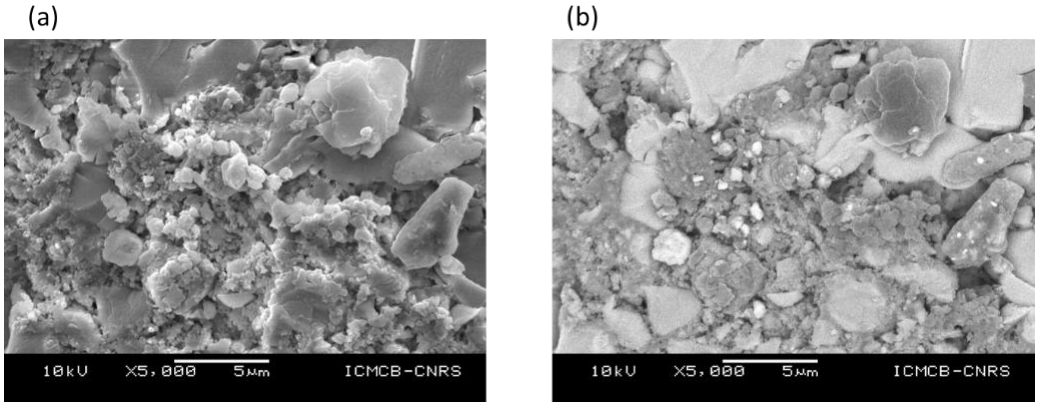


Figure 84 : En (a) une image MEB sur fracture d'une céramique de CZ. En (b) l'image en électrons rétrodiffusés (contraste chimique) obtenue à partie de la zone (a). Le grossissement est de x5000 et la tension d'accélération de 10kV.

La microstructure de cette céramique semble très peu dense, beaucoup de porosité est visible et une forte inhomogénéité de taille de grain est observable. Il semble qu'un début de création de ponts entre les grains les plus petits soit visible, néanmoins, il n'est pas possible d'observer un frittage de cette céramique. L'image réalisée en contraste chimique (b) montre une forte inhomogénéité de composition. Cela était attendu dans la mesure où la céramique n'est pas monophasée, mais comporte trois phases : $CaZrO_3$ (majoritaire), ZrO_2 et $CaCO_3$. Des analyses EDS (cartographie calcium/zirconium) ou WDS (microsonde de Castaing) pourraient apporter des informations sur la composition et identifier quelle phase correspond à quelle population de grain. Cette analyse n'a pas été réalisée dans le cadre de cette étude.

Ce système représente donc un challenge dans l'obtention d'une phase pure et d'une céramique densifiée. Cependant, il est important de noter que la phase CZ a pu être obtenue à basse température par Cool-SPS.

Ce matériau vient à son tour compléter la famille des zirconates qu'il est possible de former par réaction par SPS. La suite de ce chapitre portera donc sur le système SrZrO3, où des travaux exploratoires ont été menés dans le but seul de prouver qu'il est aussi possible de former cette pérovskite par Cool-SPS.

III.3. $SrZrO_3$: vers la possibilité d'agrandir la famille des zirconates

Le frittage de la phase $SrZrO_3$ a été réalisé en se basant sur les travaux réalisés sur $BaZrO_3$. Les précurseurs étaient similaires en terme de composition chimique : $Sr(OH)_2.8H_2O$ et $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$. Le cycle de frittage a été réalisé en appliquant une pression de 300MPa et une température de 600°C. Un seul test a été effectué sur cette céramique car il s'agit ici de démontrer qu'il est aussi possible de former la phase SZ et non pas d'optimiser son frittage. La DRX ainsi obtenue sur cette céramique est présentée en Figure 85.

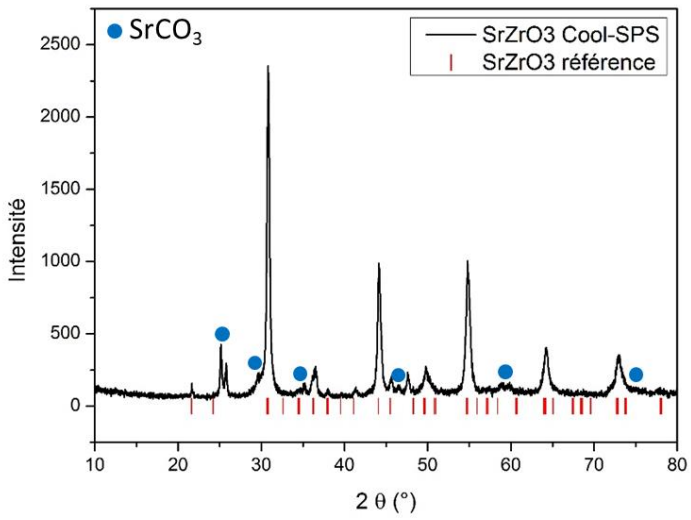


Figure 85 : Diffractogramme obtenu sur une céramique de $SrZrO_3$. La courbe noire représente le résultat obtenu sur l'échantillon Cool-SPS, les traits rouges représentent les pics caractéristiques de la céramique de référence CZ. Une phase secondaire de $SrCO_3$ est indiquée par un rond bleu.

Le diffractogramme montre que la phase $SrZrO_3$ (orthorhombique, Pnma, 62) a pu être obtenue avec succès. Une phase secondaire de carbonate de strontium est observable, comme dans les autres systèmes frittés jusqu'à présent. Néanmoins, la phase SZ est très majoritaire dans cette céramique ce qui atteste à nouveau du succès de la stratégie de réactivité utilisée dans ces travaux de thèse. La compacité de cette céramique a été évaluée à 65±2%, ce qui ne permet pas de dire qu'un phénomène de frittage a eu lieu durant le cycle. Des expériences d'optimisation du cycle, comme par exemple des cycles complexes, permettraient certainement d'atteindre des compacités plus importante.

III.4. Quelques données et applications des céramiques de zirconate

Les zirconates présentés précédemment dans ce chapitre sont étudiés par la communauté scientifique pour leurs diverses propriétés et applications. Dans cette partie, quelques données de la littérature concernant les températures de frittage ainsi que les applications de ces matériaux seront présentées. Le but est de mettre en évidence le large champ d'application des céramiques ainsi que l'utilité d'être capable de les fritter à basse température.

Les céramiques de zirconates frittées conventionnellement nécessitent des températures de frittage très élevées au-delà de 1500°C. Cependant, pour atteindre un niveau de densification élevée, ces températures se situent plutôt vers les 1700°C [118] On retrouve notamment du frittage SPS sur le système SZ à 1550°C permettant, avec l'action de la pression, d'augmenter la compacité des céramiques obtenues. [119]

Concernant le frittage basse température de ces matériaux, des travaux ont été menés en 2020 sur le cold sintering process des céramiques à base de $BaZrO_3$ de formule $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. [120] Cette céramique se destine à des applications d'électrolyte et est frittée par CSP à 180°C. Cette technique permet de préparer le post-frittage de la céramique à 1200°C et donc de baisser la température de traitement thermique. Cependant, les compacités des céramiques finales sont de 83% dans cette étude, ce qui est insuffisant pour des applications dans les piles à combustibles. Dans le cas de CZ, des études ont été réalisées sur l'ajout de fritte de verre au mélange de précurseur pour abaisser la température de frittage vers 1300°C. [121] De manière générale, très peu de données ont été trouvées sur l'abaissement drastique des températures de frittage de ces pérovskites réfractaires.

Les applications de ces matériaux sont multiples. On les trouve principalement dans des applications de matériaux réfractaires pour l'industrie. Leur très haut point de fusion leur permet de résister à des environnements thermiquement extrêmes. Par exemple, les céramiques de CZ sont très utilisées comme matériaux réfractaires en milieu alcalin (dans l'industrie cimentière notamment) car elles montrent une certaine résistance chimique à ces milieux très corrosifs. [122] Les zirconates sont très présents dans les applications de pile à combustible et d'électrolyte pour l'électrochimie.[123] Ils sont aussi utilisés dans l'industrie de l'électronique entant que condensateurs multicouches. [121]

Indépendamment de l'application visée, les caractéristiques de la céramique comme la compacité ou la pureté peuvent jouer un rôle moins important. Il est donc intéressant de constater que les céramiques frittées par Cool-SPS, présentant une phase secondaire et une compacité faible, pourraient potentiellement être utilisés pour des applications spécifiques entant que matériaux réfractaires.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, le cas du frittage Cool-SPS de pérovskites simples de type titanate et zirconate a été traité. Il a permis de mettre en évidence la faisabilité du procédé transposé à d'autres systèmes de matériaux.

Il a été mis en évidence dans un premier temps, qu'il est possible de densifier $CaTiO_3$ et $SrTiO_3$ à 600°C en seulement 95 minutes. Pour cela, un cycle de frittage a été optimisé à partir des températures caractéristiques de décomposition des précurseurs d'hydroxydes utilisés. La céramique $CaTiO_3$ obtenue est monophasée et celle de $SrTiO_3$ présente une phase secondaire de carbonate de strontium en très faible proportion. Les compacités atteintes sont de 90% dans le cas de ST et de 97% dans le cas de CT et prouvent le succès du frittage. Il a aussi été possible de retrouver leurs propriétés diélectriques, dites paraélectrique quantique, à basse température sur des céramiques brutes de frittage. Les données de mesures diélectriques ont été comparées à la littérature et présentent des comportements et des valeurs de permittivités comparables à celles obtenues sur des céramiques frittées conventionnellement.

Le frittage Cool-SPS des pérovskites réfractaires simples de type zirconate a ensuite été réalisé sur les systèmes BZ, CZ et SZ. Les températures de frittage appliqués dans le cadre de notre étude sont presque trois fois inférieures à ce qui est employé de façon conventionnelle. Dans le cas de BZ et SZ les phases ont été obtenues après frittage avec un pourcentage faible de carbonate présent. Dans le cas de CZ, la céramique n'est pas monophasée mais présente une phase CZ principale. Cela vient du taux de conversion des précurseurs, toujours difficile à contrôler en particulier dans le cas du calcium. Les compacités obtenues présentaient des valeurs relativement faibles mais suffisantes selon les applications visées. Un travail d'optimisation des cycles de frittage et des précurseurs permettrait d'atteindre sans aucun doute d'excellentes puretés et compacités de ces céramiques. Il est important de souligner que ce type d'oxyde réfractaire n'a jamais été fritté à si basse température en une seule étape.

En conclusion, il a été prouvé que l'approche Cool-SPS peut être transposée à une large famille de matériaux. Ceci ouvre la voie vers des procédés rapides et plus respectueux de l'environnement. Il est donc maintenant intéressant d'appliquer cette approche de frittage à des systèmes plus complexes de type pérovskite, qui est un des objectifs de ces travaux de thèse. Ainsi, les études réalisées sur les systèmes BST, BCT, BTZ et BCTZ vont être présentées dans le chapitre suivant.

Chapitre 5 : Application du Cool-SPS au cas des pérovskites fonctionnelles complexes

I. Introduction du chapitre

Dans ce cinquième et dernier chapitre, le cas du frittage Cool-SPS appliqué aux pérovskites fonctionnelles complexes va être traité.

Dans un premier temps, le cas de la céramique $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (ou BST) sera étudié. Elle est issue d'une solution solide de $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ et ses propriétés physiques sont déterminées par sa stœchiométrie en baryum et strontium. Cette céramique ne fait pas partie des objectifs principaux de la thèse mais cependant, elle présente un intérêt pour l'industrie de par ses propriétés ferroélectriques particulières. Des premiers tests de frittage Cool-SPS seront donc réalisés sur cette composition.

Dans une seconde partie, les céramiques de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ (ou BCT) et de $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (ou BTZ) seront traitées. Le frittage de ces oxydes complexe sera étudié ainsi que la stratégie des précurseurs (nature, préparation…) à adopter pour obtenir des céramiques avec succès. Dans cette partie sera notamment introduite une nouvelle technique de préparation des précurseurs qui est la mécanosynthèse. Les céramiques seront ensuite caractérisées d'un point de vue phases en présence, microstructure et compacité. Des mesures diélectriques jusqu'à très basse températures seront présentées sur le système BTZ qui est un matériau ferroélectrique relaxeur.

Etre en mesure de fritter BCT et BTZ à basse température permet d'approcher le frittage de l'oxyde le plus complexe de ces travaux de thèse qui est le système de composition (1-x) $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ - x $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ (ou BCTZ). La dernière partie de ce chapitre portera donc sur ce système d'une grande complexité et la tentative de réaliser son frittage par Cool-SPS. Plusieurs pistes ont été explorées dans le but de former la phase à basse température et de densifier une céramique de BCTZ. Des expériences sur les précurseurs ont été menées ainsi que de nombreux tests de frittage. Cette phase représente un immense challenge car elle est conventionnellement obtenue à 1500°C selon plusieurs cycles thermiques consécutifs. De plus, la stœchiométrie du composé final conditionne les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la céramique. Ainsi, des pistes ont pu mettre en évidence les voies à favoriser dans le but d'approcher le frittage de cette céramique à basse température.

II. Vers le frittage des pérovskites fonctionnelles complexes : Cas de $BaSrTiO_3$

Il a été choisi, pour ces travaux de thèse, d'étudier la composition $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO_3$ qui est un matériau très étudié par la communauté scientifique en raison de la flexibilité de ses propriétés diélectriques sous l'application d'un champ électrique. De manière générale, les composés dérivés de BST sont plus étudiés que le BST pur comme par exemple, des structures composites du type $BST/NiFe_2O_4$ pour des applications en micro-ondes. [124] Le BST pur est cependant souvent retrouvé dans la communauté des couches minces. [125]

Ici, l'objectif est de prouver qu'il est possible de former la phase BST par Cool-SPS. Il s'agit donc avant tout d'une étude de la phase formée après frittage et non pas d'une optimisation des cycles dans le but d'obtenir la meilleure céramique possible. Le but est de valider l'utilisation des hydroxydes pour le frittage Cool-SPS d'oxydes à trois constituants.

II.1. Précurseurs et cycle de frittage

La céramique de BST est la première candidate parmi les pérovskites complexes dont le frittage Cool-SPS a été étudié. En effet, les précurseurs d'hydroxydes pouvant être appliqués au frittage réactif de ce système ont démontrés dans les études précédentes une excellente réactivité à basse température sur les pérovskites simples de BT et ST. Les précurseurs d'hydroxyde de baryum, de titane et de strontium sont en effet, plus réactifs que les hydroxydes de calcium et de zirconium. Leur taux de conversion est aussi mieux maitrisé, de même que leurs réactivités.

Les précurseurs utilisés dans cette étude sont donc $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Sr(OH)_2.8H_2O$ et $TiO(OH)_2.nH_2O$ issu de la synthèse ammoniaque. La stœchiométrie finale visée est $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO_3$. Les précurseurs sont étuvés avant le frittage, mais cette fois-ci de manière séparée. En effet, il a été constaté que si les trois précurseurs sont étuvés ensemble, la phase BT se formera immédiatement à 100°C et il sera impossible d'obtenir la phase BST après frittage. Les poudres sont ensuite broyées ensembles en sortie d'étuve au mortier, avant d'être introduites dans le moule SPS. Le montage est similaire à ce qui est employé jusqu'ici dans ces travaux de thèse, c'est-à-dire, un moule en carbure de tungstène ainsi que des spacers en graphite épais pour contenir les réactions de décomposition des précurseurs.

En totalité six essais de frittage ont été réalisés sur cette céramique. Très vite, il a été constaté que le mélange de ces trois précurseurs est très réactif sur la plage de température de 150 à 300°C. Les températures de décomposition de ces trois précurseurs se situant dans cette même plage, ce résultat était attendu. Il a donc été décidé d'appliquer la pression en début de cycle, en suivant la stratégie utilisée sur les pérovskites simples, cependant dans le cas de BST il n'a pas été possible d'obtenir un résultat positif. En effet, les premières expériences ont malheureusement conduit à une très forte extrusion à ces températures qui a nécessité une adaptation du cycle de frittage. Il a déjà été constaté sur les systèmes précédents que l'application de la température et de la pression lors des épisodes réactionnels conduit souvent à une forte extrusion. Les cycles complexes ne sont pas non plus réalisables sur ce système car la réactivité des précurseurs est trop importante. Des tests ont en effet été réalisés avec un cycle à 600-300MPa et ont conduit à une forte extrusion et même une casse du moule interne, la combinaison d'une haute pression et du dégazage pouvant engendrer localement des contraintes supérieures à celles supportables par les moules.

Il a donc été nécessaire de faire un compromis sur la séquence de frittage. Celle-ci ne sera pas optimale pour densifier à 100% une céramique de BST, mais elle représente néanmoins une solution viable pour contenir l'excès de réactivité observé jusque-là. Le cycle de frittage est présenté en Figure 86.

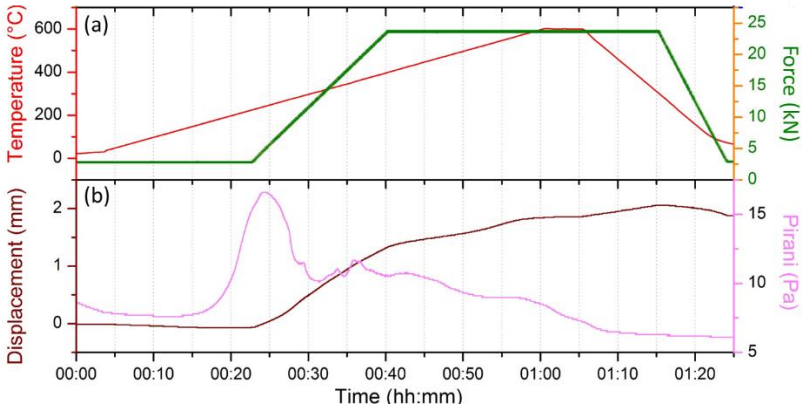


Figure 86 : Monitoring SPS lors du frittage de BST à partir de précurseurs d'hydroxyde étuvés séparément. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

La durée totale du cycle est de 85 minutes, ce qui est comparable aux durées utilisées pour les autres systèmes jusqu'à présent. Une première rampe de température de 10°C/min est appliquée jusqu'à 600°C, suivie d'un palier de 5 minutes et d'une redescente rapide à température ambiante (30°C/min environ). La pression est appliquée lorsque la température est de 200°C. La rampe appliquée est lente et atteint son maximum de 300MPa à 400°C. Le palier

de pression est de 35 minutes et est maintenu jusqu'au refroidissement du système à 200°C environ. Les dégazages les plus importants se produisent entre 150 et 300°C avec l'observation de deux épisodes distincts sur la courbe de niveau de vide de la chambre (Pirani). Ces réactions semblent néanmoins se poursuivre jusqu'à la fin du palier thermique (600°C). La densification de l'échantillon augmente lors de l'application de la pression, comme pour chaque système, mais se poursuit une fois cette pression de 300MPa atteinte et maintenue. La valeur maximale du retrait est de 2mm environ ce qui est plus faible que ce qui a pu être observé jusqu'à maintenant. Par exemple dans le cas de BT cette valeur de déplacement peut atteindre les 4mm.

Parmi les divers cycles testés, celui présenté ci-dessus est le seul permettant d'obtenir une céramique en fin de frittage. Toutes les autres configurations d'application de la pression ou de la température testées n'ont pas été concluantes (extrusion trop importante). Cela montre à nouveau la spécificité du cycle de frittage selon le système à fritter par Cool-SPS. Celui-ci pouvant changer drastiquement selon les mélanges de précurseurs utilisés. De plus, cela permet de mettre en évidence le fait que ce mélange à trois constituants entraine des réactions de dégazage plus violentes que dans un mélange binaire.

II.2. Caractérisation des céramiques obtenues

La première vérification a été l'analyse DRX de la phase formée au cours du frittage. Les résultats sont présentés en Figure 87.

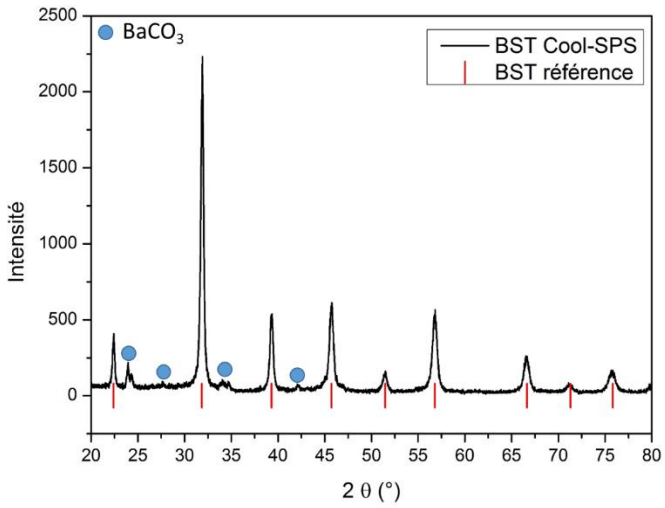


Figure 87 : Diffractogramme obtenu sur une céramique de BST. La courbe noire représente le résultat obtenu sur l'échantillon Cool-SPS, les traits rouges représentent les pics caractéristiques de la céramique de référence BST. Une phase secondaire de $BaCO_3$ est indiquée par un rond bleu

La phase BST a bien été obtenue avec succès, ce qui indique qu'il est aussi possible de fritter des pérovskites complexes par Cool-SPS à partir de précurseurs d'hydroxydes.

Cependant, la phase BST obtenue présente la stœchiométrie $(Ba_{0.6}Sr_{0.4})TiO_3$ et non pas $(Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO_3$ (identifié par la position de la raie 100). Il est difficile de contrôler la stœchiométrie d'une phase si complexe lors d'un frittage réactif en particulier quand le taux de conversion des précurseurs n'est pas parfaitement maitrisé. Il est néanmoins très encourageant d'obtenir une substitution et une pérovskite complexe à si basse température. A noter qu'une phase secondaire de carbonate de baryum est toujours présente et peut aussi être responsable de la sous stœchiométrie en baryum de la phase BST obtenue.

Les céramiques de BST obtenues par frittage Cool-SPS ont ensuite été caractérisées d'un point de vue compacité. Celles-ci présentaient toutes des compacités de 65±2% seulement. Cette faible valeur ne permet pas de dire que la céramique est densifiée ou frittée. Il ne sera donc pas non plus possible de tester sa réponse diélectrique.

Il était aussi intéressant d'observer la microstructure de fractures de ces céramiques quand bien même leurs compacités sont faibles. Les images peuvent donner des indications sur l'état de densification de la céramique Cool-SPS. Les images sont présentées en Figure 88.

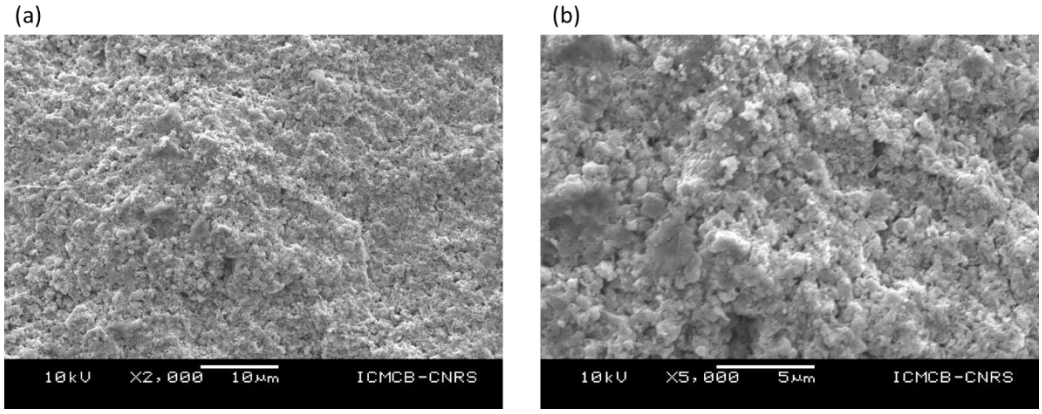


Figure 88 : Images MEB obtenues sur des fractures de céramiques de BST. En (a) une image réalisée à un grossissement de x2000 et en (b) à x5000. La tension d'accélération est de 10kV.

Les images issues des fractures de céramiques de BST montrent en effet une cohérence avec la valeur de compacité de 65±2% obtenue par mesure géométrique. La microstructure présente une certaine inhomogénéité en matière de taille de grains, une présence d'agrégats et une microporosité importante. Cependant, les grains présentent des morphologies très similaires et homogènes. Certaines zones montrent des grains cohésifs et soudés (zones peu cristallisées voire amorphes), qui sont probablement responsables de la cohésion de la céramique à l'échelle macroscopique. Il est possible que ces zones soient créées par la distribution de courant dans l'échantillon lors du frittage, entrainant un échauffement local, car la céramique ne semble pas montrer d'inhomogénéité microstructurale ou chimique

significative. De manière générale les grains semblent seulement compactés et agglomérés, probablement lié à l'effet de la pression appliquée durant le cycle et une porosité intragranulaire observable à différentes échelles sur les micrographies. Ces images ne permettent donc pas d'affirmer que la céramique est frittée.

Les expériences réalisées sur le système complexe BST montrent qu'il est possible de former la phase à basse température (600°C en 85 minutes) et qu'en ajustant les masses de précurseurs de départ, il sera possible de contrôler la stœchiométrie de la phase finale. Des travaux d'optimisation du cycle permettront aussi d'augmenter la compacité de la céramique notamment avec l'application d'un palier de température et de pression plus long dans le but de laisser les réactions de décomposition des précurseurs se poursuivre. Il sera ainsi très intéressant d'obtenir des céramiques plus denses, pouvant être caractérisées par des mesures diélectriques. Il est donc très encourageant, dans le cadre de ces travaux de thèse, de pouvoir ajouter BST à la famille de matériaux qu'il est possible d'obtenir par Cool-SPS. De plus, l'obtention de la phase BST permet d'ouvrir la voie vers le frittage des pérovskites complexes visées dans ces travaux de thèse : BCT et BTZ.

III. Application aux systèmes complexes BCT et BTZ

III.1. Frittage à partir d'hydroxydes

Dans la continuité du système complexe BST, ayant présenté une bonne réactivité lors du frittage Cool-SPS à partir des précurseurs d'hydroxyde, il a été choisi de transposer cette stratégie aux systèmes BCT et BTZ. Les résultats obtenus ont montré une certaine limite de l'approche des hydroxydes pour ces systèmes, les résultats obtenus vont donc être présentés dans cette partie.

III.1.1. Problématique de réactivité au frittage : cas de BCT

Le frittage de la céramique de BCT a tout d'abord été réalisé à partir des hydroxydes suivants : $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$ et $TiO(OH)_2.nH_2O$. Très vite, il a été constaté que les phases BT et CT étaient formées de manière séparée dans la céramique finale quel que soit le cycle de frittage appliqué. Il n'a pas été possible d'observer l'apparition d'une solution solide. Il a donc été choisi d'agir directement sur les précurseurs de départ et leur traitement avant frittage. Ainsi, pour ce système, de nombreuses configurations et voies de préparation des précurseurs d'hydroxyde ont été testées dans le but de pouvoir obtenir la phase BCT visée. Les expériences les plus pertinentes seront présentées dans cette étude et sont listées dans le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4 : Expériences réalisées sur BCT à partir de divers précurseurs d'hydroxyde et de diverses préparation des poudres avant frittage.

Echantillon	Précurseur 1	Précurseur 2	Précurseur 3	Préparation
1	$Ba(OH)_2.8H_2O$	$Ca(OH)_2$	$TiO(OH)_2.nH_2O$ (NH_4OH)	Etuvage mélange 100°C
2	$Ba(OH)_2.8H_2O$	$Ca(OH)_2$	$TiO(OH)_2.nH_2O$ (NH_4OH)	Aucun étuvage
3	$Ba(OH)_2.8H_2O$	$Ca(OH)_2$	$TiO(OH)_2.nH_2O$ (NaOH)	Etuvage mélange 100°C
4	$Ba(OH)_2.8H_2O$	$Ca(OH)_2$	$TiO(OH)_2.nH_2O$ (NaOH)	Aucun étuvage
5	$Ba(OH)_2.8H_2O$	$Ca(OH)_2$	$TiO(OH)_2.nH_2O$ (NaOH + NH_4OH)	Aucun étuvage

Le précurseur de titane est classiquement préparé selon deux voies de synthèse distinctes : la voie soude et ammoniaque. Dans le cadre du frittage de BCT, les deux voies ont été testées ainsi qu'une nouvelle synthèse mixte réalisées particulièrement pour ce système à partir d'un mélange de soude et d'ammoniaque. La raison est que pour le frittage de la céramique de BT, le précurseur de titane issu de la voie ammoniaque a démontré une meilleure

efficacité que dans le cas de CT où la voie soude a été utilisée. Ici, le système BCT est hybride, il était donc intéressant de voir l'influence de ce précurseur de titane, préparé selon un protocole hybride, sur la formation de cette phase. L'étuvage du mélange de poudre avant frittage a aussi été identifié comme étant un paramètre important. En effet, la phase BT est très réactive à basse température et peut être formée lors de l'étuvage à 100°C. Cette phase formée avant frittage, va empêcher la formation d'une phase mixte BCT dans la mesure où elle est plus stable. Ainsi, des expériences avec et sans étuvage ont été réalisées.

Tous ces échantillons ont été frittés selon la même séquence de frittage d'une durée de 95 minutes. La pression est de 300MPa et est appliquée au palier en température de 600°C. Chaque céramique a été analysée par DRX dans le but de déterminer les phases présentes. Les résultats sont présentés en Figure 89.

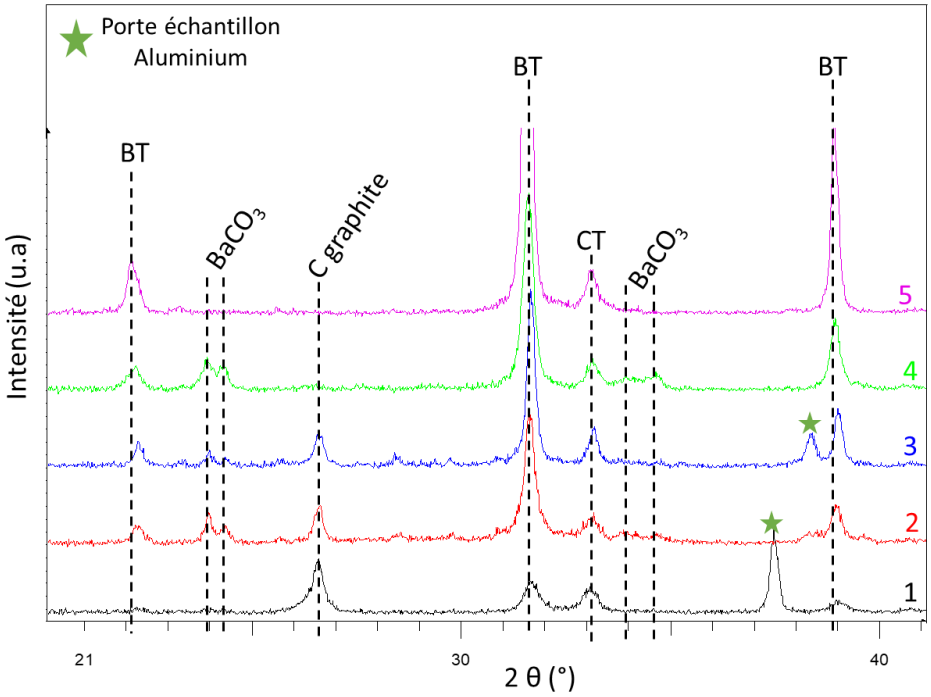


Figure 89 : Diffractogrammes des différentes céramiques de BCT obtenues après frittage des précurseurs présentés en Tableau 4. L'étoile verte représente le pic du porte échantillon d'aluminium et ne sera pas pris en compte dans les interprétations.

La composition visée pour BCT est de $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ et a été prise en compte dans le calcul massique des précurseurs de départ. Sur la Figure 89, les phases BT et CT sont clairement formées de façon séparées sur chaque diffractogramme. Sur les échantillons 2 et 3, on observe un léger décalage des pics de BT qui pourrait signaler une substitution partielle. Il est aussi possible d'observer une phase de carbonate de baryum présente dans chaque échantillon sauf dans le n°5 qui correspond à l'échantillon réalisé à partir du précurseur de titane mixte

(ammoniaque/soude). Le carbone graphite observable est seulement lié au papyex présent dans le moule SPS et ne sera donc pas pris en compte. L'échantillon présentant la meilleure cristallinité est le n°5. Il semble donc que le précurseur mixte de titane offre un bénéfice de réactivité qui permet d'obtenir des phases plus cristallisées. Cependant, la phase BCT n'est pas obtenue quel que soit le traitement effectué sur les précurseurs. En effet, l'étuvage des précurseurs n'a aucune influence sur la formation des phases BT et CT séparément de même que l'utilisation d'un précurseur voie soude, ammoniaque ou mixte de titane. Des essais d'étuvage des précurseurs séparément ont aussi été menés et ont conduit exactement au même résultat avec l'observation des phases BT et CT séparément. Pour appuyer cette observation, une comparaison du diffractogramme de la céramique n°5 a été réalisée avec les résultats obtenus sur céramiques de BT et CT pures obtenues précédemment dans ces travaux de thèse. Les résultats sont présentés en Figure 90.

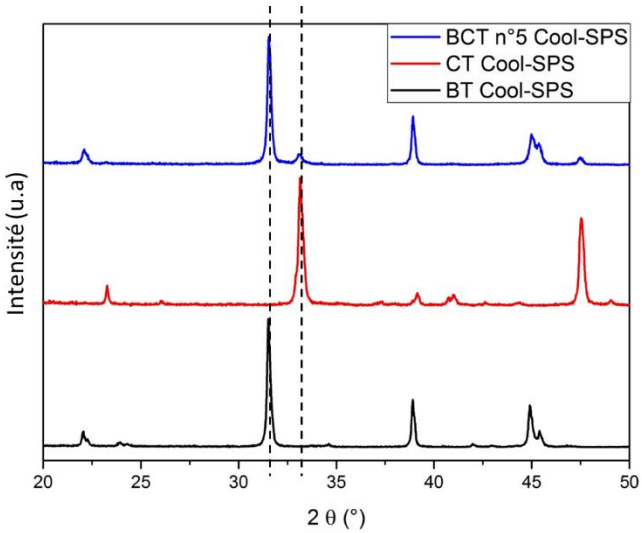


Figure 90 : Comparaison du diffractogramme DRX de BCT n°5 avec des céramiques de BT et CT pures issues du frittage Cool-SPS.

Les résultats montrent une parfaite cohérence avec ce qui est obtenu sur un BT et un CT monophasés. Les pics principaux des deux phases correspondent parfaitement à ce qui est observable sur BCT n°5. Il est donc possible de conclure que la céramique n°5 est composée de deux pérovskites simples distinctes de BT et de CT.

Il semble donc que l'approche des hydroxydes ne soit pas adaptée à ce système complexe et qu'il est nécessaire d'adopter une nouvelle approche pour arriver à obtenir cette nouvelle phase substituée.

III.1.2. Problématique de réactivité au frittage : cas de BTZ

Après les résultats obtenus sur le système BCT à partir d'hydroxydes, il est attendu que le système BTZ soit confronté au même type de difficulté. Des essais ont tout de même été réalisés à partie des précurseurs d'hydroxydes $Ba(OH)_2.8H_2O$, $TiO(OH)_2.nH_2O$ (synthèse voie ammoniaque) et $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$. Le précurseur de titane synthétisé en voie soude ne sera pas testé car il se décompose à trop haute température en comparaison avec le précurseur voie ammoniaque. De plus le titane en voie ammoniaque a montré dans les travaux précédent une bonne affinité avec le précurseur de baryum qui se combine lui-même très bien avec le précurseur de zirconium. Ces trois hydroxydes se décomposent tous dans une plage de température allant de 180 à 400°C qui pourrait être suffisante pour obtenir une phase complexe BTZ.

La composition visée est $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ pour laquelle la céramique doit présenter un comportement ferroélectrique relaxeur. Les précurseurs sont donc pesés dans les proportions désirées et étuvés à 100°C. Dans le cas de BTZ, il est nécessaire de réaliser un étuvage à cause du précurseur de zirconium qui est très réactif lorsqu'il n'est pas étuvé. Un test a été réalisé sans étuvage et a conduit à une extrusion des poudres en tout début de cycle de frittage.

Plusieurs essais de Cool-SPS ont donc été menés à partir des précurseurs d'hydroxyde. Il a été choisi de ne pas appliquer la pression lors des épisodes de dégazage car chaque essai a mené à une forte extrusion et à l'impossibilité d'obtenir une céramique finale. Cependant, l'un des essais a retenu notre attention et son cycle est présenté en Figure 91.

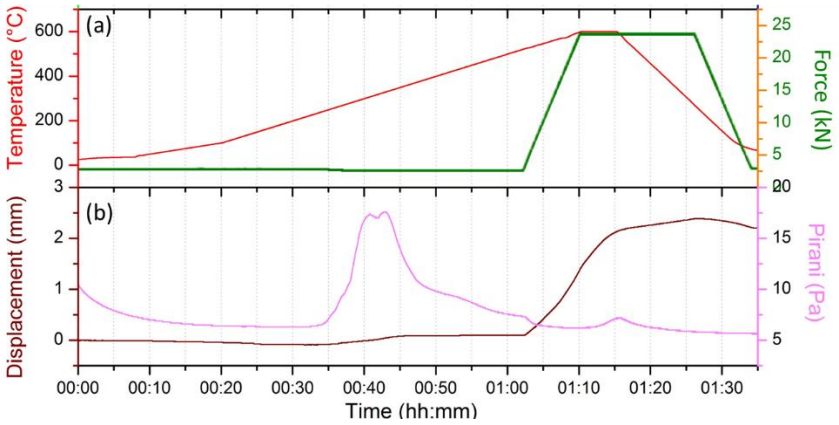


Figure 91 : Monitoring SPS lors du frittage de BTZ à partir de précurseurs d'hydroxyde étuvés. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Il s'agit d'un cycle simple avec une pression maximale de 300MPa et une température de 600°C. Ce cycle a été utilisé à plusieurs reprises dans les études précédentes, en particulier sur le système BT. Les réactions de dégazage sont toutes situées entre 200 et 400°C comme il était attendu, bien que deux maxima de dégazage soient visibles. La pression est appliquée juste après l'épisode réactionnel dans le but de ne pas entrainer d'extrusion. On remarque de plus, un très faible dégazage à 600°C lors du palier en température. La densification est assez faible mais ici le but de l'étude est de réussir à former la phase BTZ sans rechercher l'optimisation de son frittage. La céramique en fin de frittage présente donc un aspect crayeux et très peu densifié. Cependant elle est analysée par diffraction des rayons X et comparée avec les céramiques Cool-SPS obtenues sur les systèmes BZ et BT. Le but étant de déterminer s'il s'agit à nouveau de deux pérovskites simples formées. Les résultats sont tracés en Figure 92.

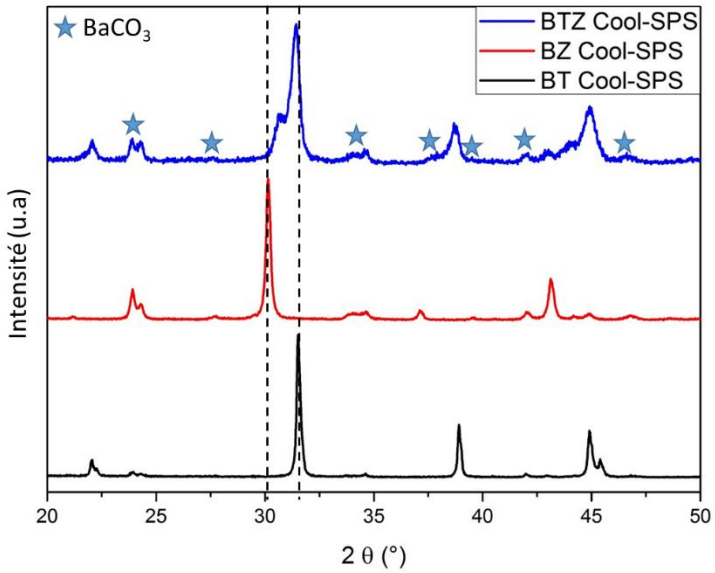


Figure 92 : Comparaison du diffractogramme DRX de BTZ avec des céramiques de BT et BZ issues du frittage Cool-SPS.

Il est difficile de déterminer si la phase BTZ a été formée dans la mesure où la céramique est très peu cristallisée et présente de nombreuses phases secondaires. En effet, une phase mixte titane-zirconium semble s'être formée en pied de pic de la phase principale. De plus, du carbonate de baryum est à nouveau présent. Quantitativement, il ne semble pas que la phase BZ soit présente dans cette céramique. La céramique BT a de grandes chances d'être présente même si un léger décalage vers les bas angles est visible. Cela pourrait être lié à une substitution partielle du titane par le zirconium. Il est compliqué de conclure précisément sur les phases présentes dans ce matériau à cause du manque de cristallinité de celui-ci, mais il reste très probable que la pérovskite recherchée $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ ne soit pas présente dans cette céramique.

Cela montre qu'à nouveau, l'approche des hydroxydes pour ce type de système n'est pas adaptée et qu'il est à présent nécessaire de trouver une nouvelle approche favorisant la formation d'une phase complexe.

III.1.3. Tentative de préparation de précurseurs mixtes par chimie douce

Les expériences de frittage Cool-SPS réalisées sur les pérovskites complexes BCT et BTZ à partir d'hydroxydes ont mis en évidence les limites de l'approche.

Quelques expériences ont ainsi été réalisées dans le but de déterminer s'il est possible de préparer simplement des précurseurs d'hydroxyde mixtes, apportant à la fois le baryum et le calcium. La synthèse de précurseurs d'hydroxyde mixtes baryum-calcium pour le frittage de BCT et de zirconium-titane pour BTZ a donc été tentée. La voie de synthèse par chimie douce de ces précurseurs est la voie qui a été sélectionnée. Elle est réalisée à température ambiante et nécessite des précurseurs simples tels que des chlorures dans le but de rester dans une optique de procédé respectueux de l'environnement. Les travaux se sont basés sur la synthèse de $TiO(OH)_2.nH_2O$ réalisée dans ces travaux de thèse ainsi que l'article de Tiwari et al., dans lequel un précurseur mixte $(Ba,Ca)CO_3$ est synthétisé. [126] Pour le système BTZ, des études portant sur le procédé sol-gel de ces précurseurs sont présentés dans la littérature et ont aussi servi de base à nos travaux expérimentaux. [127]

Des essais ont ainsi été menés dans le but d'obtenir des hydroxydes mixtes mais aucun d'eux n'ont été concluants. En effet, il a seulement été possible d'obtenir un précurseur mixte de carbonate de baryum-calcium présentant une mauvaise pureté et une stœchiométrie et il n'a pas été possible de former un précurseur mixte baryum-titane. Il faut souligner le fait que les carbonates ne sont pas compatibles avec un frittage Cool-SPS comme présenté dans les contres expériences sur le système BT en chapitre 3. Par conséquent, les essais de Cool-SPS réalisés à partir de ce précurseur de carbonate de baryum-calcium n'ont pas été concluants.

Obtenir des précurseurs mixtes d'hydroxyde imposerait d'effectuer des synthèses de chimie fine ainsi que d'utiliser des composés chimiques représentant un certain coût. Cela n'étant pas dans l'optique de ces travaux de thèse, cette approche de chimie douce a été abandonnée. De plus, il n'est pas non plus préférable d'utiliser ce procédé, dans la mesure où des traitements thermiques à haute température seraient nécessaires pour obtenir ces phases. Cependant, les recherches bibliographiques effectuées sur les précurseurs mixtes ont guidé ces travaux vers l'utilisation d'un nouveau procédé de préparation des poudres : la mécanosynthèse. Celle-ci va donc être présentée dans la suite de ce chapitre.

III.2. Préparation des précurseurs par mécanosynthèse

III.2.1. Principe de la méthode

Les nombreux tests de frittage effectués sur les systèmes complexes BCT et BTZ à partir des précurseurs d'hydroxyde ont tous démontré une certaine limite, de même que la préparation de précurseur mixte par chimie douce. Les travaux se sont donc tournés vers l'utilisation de la mécanosynthèse, qui est un procédé de préparation des poudres très étudié par la communauté scientifique. Cette technique consiste en un broyage énergétique et réactif entre plusieurs constituants. L'énergie apportée par le broyage (souvent planétaire) induit des réactions entre les précurseurs, une amorphisation et permet de former une nouvelle phase dont la stœchiométrie peut être contrôlée de façon précise. Ce procédé est réalisé dans des jarres de broyage en acier, en zircone ou encore en carbure de tungstène. De plus, dans certaines configurations il est possible d'y contrôler l'atmosphère de broyage. En général le broyage est réalisé à une vitesse de rotation élevée, et une durée importante. [128] Le procédé est résumé et schématisé en Annexe 5.1.

Ce traitement présente un avantage double pour le Cool-SPS, il permet tout d'abord d'initier les réactions de formation d'une phase mixte et d'augmenter la réactivité au frittage en réduisant la taille des particules. Le but est donc d'obtenir des précurseurs mixtes Ba/Ca et Ti/Zr, présentant une haute surface spécifique qui entrainera une meilleure réactivité au frittage à basse température. Les précurseurs visés sont des oxydes dans la mesure où il est difficile de former des hydroxydes par mécanosynthèse. De plus, les oxydes ont démontré une certaine réactivité lors du frittage Cool-SPS. Par exemple, dans le cas de BT et des contres expériences menées sur ce système, le mélange d'oxyde de titane TiO_2 et d'hydroxyde de baryum $Ba(OH)2._8H_2O$, a pu conduire à la formation de la phase BT.

Les travaux se sont basés sur des études réalisées sur BST publiées par la communauté scientifique mettant en évidence les avantages de la combinaison des procédés de mécanosynthèse et de frittage SPS. Le frittage est facilité lorsque les poudres sont issues d'une préparation pas mécanosynthèse. Les céramiques ainsi frittées présentent des compacités importantes et des stœchiométries contrôlées. [129] Pour le système BCT, les expériences réalisées se sont basées sur les travaux de Szafraniak-Wiza et al., où des poudres nanométriques de BCT sont directement préparées par mécanosynthèse à partir de précurseurs simples tels que BaO, CaO et TiO_2. [130] Pour le système BTZ, les travaux de Kong et al., ont été utilisés. Ils démontrent qu'il est possible de former un oxyde mixte $(Zr,Ti)O_2$ par broyage énergétique à

partir d'oxydes, dans le but réaliser un frittage réactif par la suite (avec PbO) et de former des céramiques de PZT. [131]

La suite des travaux portera donc sur la fabrication de précurseurs selon cette nouvelle approche qu'est la mécanosynthèse. Le but sera de préparer des oxydes mixtes Ba/Ca et Zr/Ti qui seront caractérisés et utilisés ensuite pour le frittage Cool-SPS de BCT et BTZ. L'objectif étant de combiner ces précurseurs mixtes avec des hydroxydes (par exemple pour BCT, de combiner le précurseur mixte Ba/Ca avec l'hydroxyde de titane) dans le but de mobiliser le maximum de réactivité lors du frittage et de densifier les céramiques.

III.2.2. Préparation des poudres de BTZ : caractérisation et frittage

En se basant sur les études de Kong et al., il a été choisi de synthétiser le précurseur mixte $(Zr,Ti)O_2$ par mécanosynthèse à partir de composés très simples : le dioxyde de titane TiO_2 et la zircone ZrO_2. Le ratio sera de $0.8TiO_2$-$0.2ZrO_2$ dans le but de respecter la stœchiométrie de BTZ visée. Cet oxyde mixte sera par la suite mélangé à l'hydroxyde de baryum lors du frittage pour former BTZ. Deux poudres commerciales de TiO_2 et ZrO_2 ont été broyées pour une durée de 54 heures à 250 rpm dans des jarres en acier. Le broyeur planétaire utilisé pour ces travaux ne permettant pas d'appliquer de vitesses de rotation élevées, il est nécessaire d'augmenter le temps de broyage pour compenser la faible vitesse appliquée. L'analyse DRX de la poudre finale après broyage a été réalisée et comparée à celle obtenue sur un prélèvement fait après 10 heures de broyage. Les résultats sont présentés en Figure 93.

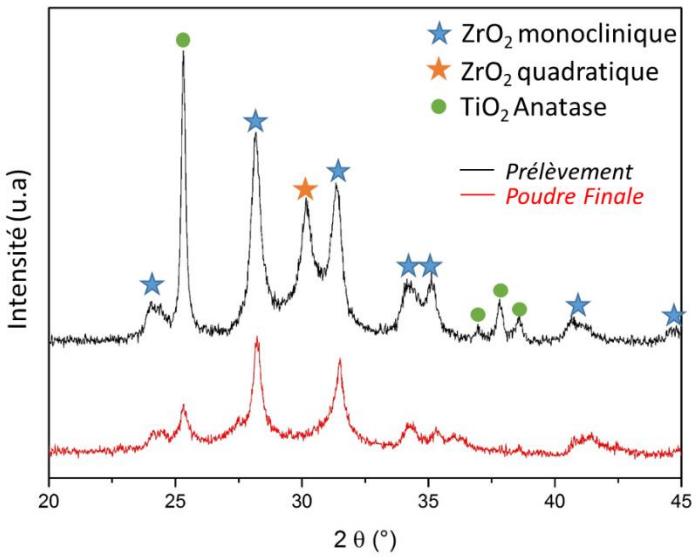


Figure 93 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres de précurseur mixte Zr/Ti issues de la mécanosynthèse. En rouge le diffractogramme de la poudre finale (broyée 54h) en noir un prélèvement réalisé dans la jarre après 10h de broyage.

La poudre de zircone de départ consistait en un mélange de deux phases : monoclinique et quadratique et le dioxyde de titane était sous forme d'anatase. Après 10 heures de broyage, un début d'amorphisation est déjà observable. Il est néanmoins toujours possible d'identifier les phase ZrO_2 quadratique, monoclinique ainsi que le dioxyde de titane. Après 54 heures de broyage, la poudre finale montre un diffractogramme beaucoup plus amorphe avec une disparition de la phase ZrO_2 quadratique. Les résultats sont totalement comparables avec ce qui est observé en DRX dans l'article de Kong et al.

Cette mécanosynthèse a donc été réalisée avec succès et montre une aussi bonne reproductibilité. En effet, cette synthèse a été réalisée 5 fois dans les mêmes conditions et présente toujours le même diffractogramme sur la poudre finale.

La poudre a été analysée par granulométrie laser et présente une distribution trimodale intéressante. Son D50 est de 3.31µm, son D10 de 548nm et D90 de 20.39µm. Il est donc cohérent de constater que des nanoparticules ont été formées par mécanosynthèse et rejoignent les résultats de DRX. La morphologie des poudres a aussi été vérifiée par imagerie MEB. (Figure 94)

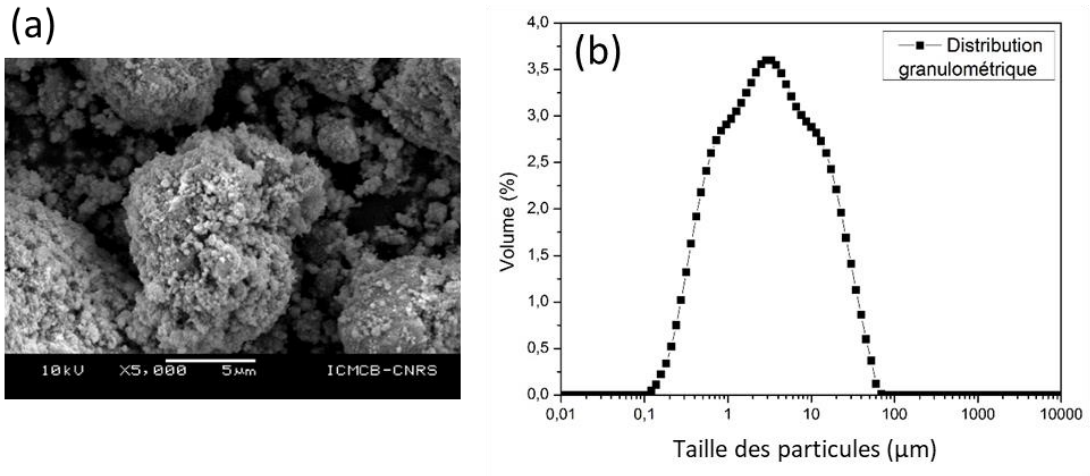


Figure 94 : Image MEB en (a) obtenue sur une poudre de précurseur mixte Zr/Ti obtenu par mécanosynthèse. Le grossissement est de x5000 et la tension d'accélération de 10kV. En (b) la distribution granulométrique correspondante.

La Figure 94 montre une morphologie qui est typiquement observée sur une poudre traitée par mécanosynthèse. [130] Des grains de taille nanométriques sont retrouvés en surface de grains de plus grande taille. Ces résultats sont aussi cohérents avec les analyses granulométriques réalisées.

L'étape suivante de cette étude est le frittage Cool-SPS. Ce précurseur mixte Zr/Ti issu de la mécanosynthèse a donc été mélangé et broyé légèrement avec l'hydroxyde de baryum dans les proportions stœchiométriques en vue du frittage Cool-SPS. Le mélange a été étuvé à 100°C et montre une très grande réactivité lors des premiers essais de frittage. En effet, de nombreux essais ont été réalisés et ont mené à une forte extrusion quelle que soit la séquence de frittage réalisée. Il a été mis en évidence que le cycle le plus adapté pour éviter l'extrusion est un cycle simple avec une pression appliquée au palier en température. Il est présenté en Figure 95.

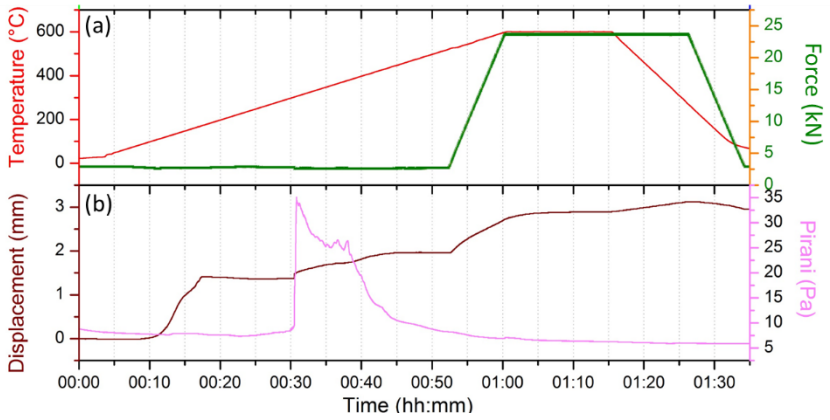


Figure 95 : Monitoring SPS lors du frittage de BTZ à partir d'un mélange d'hydroxyde de baryum et de précurseur mixte Zr/Ti issu de la mécanosynthèse. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Un épisode de dégazage brutal et rapide est observable à 250°C. ce dernier entraine systématiquement une certaine extrusion de poudre hors du moule qui a pu être contrôlée en ajustant le montage de spacers en papyex. Ce dégazage est la raison pour laquelle il est impossible d'appliquer la pression plus tôt dans le cycle. Une forte densification en début de frittage est aussi observable sans aucune pression appliquée. Elle se poursuit sur toute la durée du frittage. Quantitativement la céramique obtenue présente une bonne tenue et une épaisseur faible. De plus, une coloration marron est observable en surface et n'avait jamais été observée auparavant. Cette céramique sera caractérisée dans la suite du chapitre.

III.2.3. Tentative de préparation de poudres de BCT : caractérisation et frittage

De nombreux essais ont été réalisés pour tenter d'obtenir un précurseur mixte Ba/Ca par mécanosynthèse. Aucun d'eux n'ont été concluants, ainsi il a été décidé de former directement la phase BCT par mécanosynthèse en se basant sur les travaux de Szafraniak-Wiza et al., présentés en amont dans ce chapitre. Dans leur étude, les composés utilisés sont des oxydes de

type BaO, CaO et TiO_2. Il ne sera pas possible de répliquer ces expériences à l'identique dans la mesure où notre montage expérimental ne nous permet pas d'effectuer nos mécanosynthèses sous atmosphère contrôlée. Sans cette atmosphère définie, les précurseurs se carbonatent et la réaction est impossible. Il a donc été décidé dans nos travaux de thèse, d'utiliser des hydroxydes à la place des oxydes simples. Une liste de quelques essais de mécanosynthèse de ces précurseurs est présentée en annexe 5.2.

Parmi les multiples essais réalisés, une expérience de mécanosynthèse se démarque des autres. Pour cet essai, les précurseurs utilisés sont $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$ et TiO_2. Cette expérience a été réalisée en prenant en compte la stœchiométrie finale de BCT visée, à savoir $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$. Le broyage est effectué à 250 rpm pour une durée de 72h et une phase mixte est obtenue dans la poudre finale. Cette phase est indexée comme $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ et semble présente en petite proportion. Les phases $BaCO_3$ et TiO_2 sont retrouvées dans la poudre finale. Ce précurseur ne présente pas la phase mixte BCT attendue, cependant, il peut être intéressant de le fritter par Cool-SPS. En effet, les précurseurs employés dans cette mécanosynthèse sont tout à fait adaptés au procédé Cool-SPS et pourraient potentiellement montrer des résultats satisfaisants.

Cette poudre a donc été frittée par SPS selon le cycle présenté en Figure 96 ci-dessous.

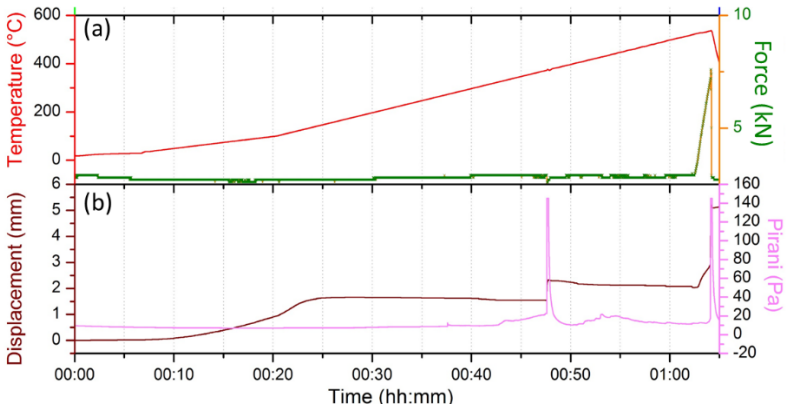


Figure 96 : Monitoring SPS lors du frittage de BCT à partir du précurseur n°7 (Cf annexe 5.2) issu de la mécanosynthèse. En (a) sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Le frittage de cette poudre a été réalisé à plusieurs reprise dans le but d'éviter toute extrusion, mais sans succès. La réactivité de la poudre est trop importante pour éviter cet excès de réactivité observé à 550°C et menant à de l'extrusion. A noter que l'extrusion se produit au début de l'application de la pression dans la séquence de frittage. Il est cependant important de noter qu'en arrêtant la séquence, une céramique a pu être récupérée. Elle présente une coloration jaunâtre, une très faible compacité et une faible cohésivité (friabilité importante) mais il est tout

de même encourageant de pouvoir récupérer un matériau après une extrusion si importante. Cette céramique, malgré sa faible densité, sera caractérisée par la suite dans ce chapitre pour déterminer les phases formées après Cool-SPS.

A noter que des essais de frittage Cool-SPS ont été réalisés sur les précurseurs mixtes Ba/Ca (annexe 5.2 échantillons n°1 à 4) mais ont conduit à nouveau à l'obtention de phases BT et CT formées séparément. Ces échantillons ne seront donc pas traités dans la suite de cette partie.

III.3. Caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse

Dans cette partie, les céramiques issues de cycles de frittage Cool SPS présentés en Figures 10 et 11 sur les systèmes BCT et BTZ seront caractérisées. Pour rappel, la céramique de BTZ a été frittée à partir d'un précurseur mixte $(Zr,Ti)O_2$ synthétisé avec succès par mécanosynthèse à partir de TiO_2 et ZrO_2. Pour BCT, aucun essai de mécanosynthèse n'a présenté la composition finale attendue, cependant un essai réalisé à partir de poudres de $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$ et TiO_2 a su se démarquer, notamment via la présence d'une phase mixte $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$ dans la poudre finale. C'est donc ce précurseur qui a été sélectionné pour le frittage Cool-SPS. La céramique qui a été obtenue près frittage de ce précurseur ne présente pas une compacité élevée, mais a pu être caractérisée au même titre qu'une céramique classique Cool-SPS.

Ainsi, dans un premier temps des analyses DRX, DRX en synchrotron et Raman seront présentées sur les céramiques BCT et BTZ dans le but d'observer les phases formées. Ensuite, les analyses microstructurales (imagerie MEB), seront présentées, accompagnées d'analyse EDS. Enfin, les propriétés diélectriques de la céramique BTZ, un ferroélectrique relaxeur, seront présentées.

III.3.1. Caractérisations chimiques : DRX, mesures synchrotron et Raman

Les céramiques de BTZ et BCT frittées à partir de précurseurs issus de mécanosynthèses sont tout d'abord caractérisées d'un point de vue structural. Le but est de déterminer les phases en présence et de les comparer avec les phases de référence, en particulier avec les pérovskites simples (BT, CT, BZ) frittées par Cool-SPS précédemment. Pour cela, des analyses par DRX et spectroscopie Raman ont été effectuées.

- *DRX sur céramique de BTZ*

La Figure 97 montre le diffractogramme obtenu sur une céramique de BTZ. Pour rappel, la stœchiométrie visée pour cette céramique est $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$. Le diffractogramme est obtenu sur la céramique Cool-SPS est comparé avec une référence correspondant à une phase $Ba(Ti_{0.75}Zr_{0.25})O_3$. On constate que la pérovskite obtenue correspond bien à cette référence. Néanmoins, un léger décalage du diffractogramme de BTZ Cool-SPS est observable vers les hauts angles. Cela est cohérent étant donné que la stœchiométrie ne correspond pas parfaitement au modèle et que notre céramique est en réalité plus riche en titane.

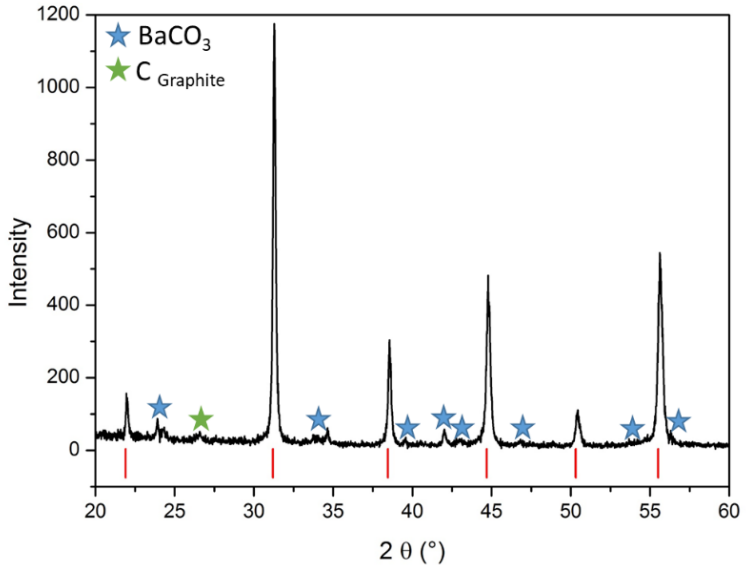


Figure 97 : Diffractogramme obtenu sur une céramique de BTZ frittée à partir du précurseur mixte $(Zr,Ti)O_2$ obtenu par mécanosynthèse et l'hydroxyde de baryum . La courbe noire représente le résultat obtenu sur l'échantillon Cool-SPS, les traits rouges représentent les pics caractéristiques d'une céramique référence BTZ. Une phase secondaire de $BaCO_3$ est indiquée par une étoile bleue.

Il est difficile de déterminer avec exactitude la phase formée étant donné que les pérovskites présentent toutes la même signature. Cependant, d'un point de vue qualitatif, aucune phase de BZ ni de ZrO_2 ne sont observables sur ce diffractogramme. Cela prouve donc qu'une substitution a bien eu lieu au sein de cette céramique. Pour confirmer cette hypothèse, le diffractogramme de BTZ a été comparé à ceux des céramiques de BT et BZ frittées par Cool-SPS.

Les résultats sont présentés en Figure 98.

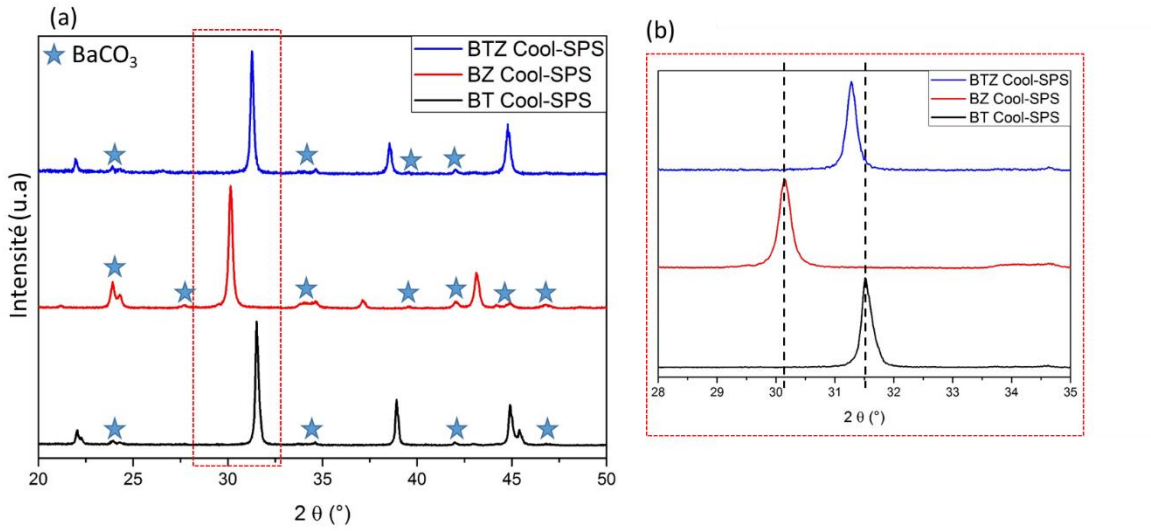


Figure 98 : Comparaison du diffractogramme DRX de BTZ avec des céramiques de BT et BZ issues du frittage Cool-SPS. En (a) le diffractogramme complet, en (b) un zoom effectué sur la raie principale montrant le décalage angulaire. Une phase secondaire de carbonate de baryum est indiquée par une étoile bleue.

La Figure 98 met en évidence un certain décalage des pics entre les pérovskites simples BT et BZ et BTZ. Ce décalage est d'autant plus évident sur la Figure 98 (b) où un agrandissement de la raie principale est tracé. Grace à cette observation il est possible de dire que la céramique ne contient pas la pérovskite simple BZ. Dans le cas de BT, le décalage observé vers les bas angles semble trop important pour correspondre à une pérovskite de BT. Il est peu probable que la pérovskite BT soit formée dans la mesure où aucune phase secondaire de zirconium n'est présente. Ces analyses suggèrent que la phase formée est bien BTZ et sont très encourageantes en comparaison avec ce qui a été obtenu précédemment après frittage d'hydroxydes.

Il a donc été choisi de réaliser des mesures de DRX au Synchrotron (SDRX) sur cette céramique. Ces mesures ont été réalisées au Synchrotron Soleil, la céramique a été broyée pour les besoin de l'expérience. Le but de cette expérience est d'obtenir un diffractogramme plus précis, avec un rapport signal sur bruit excellent. Cela est possible grâce au dispositif synchrotron, qui permet de travailler sous haute énergie, avec une haute résolution et ainsi de voir toutes les contributions de l'échantillon. Cette mesure est beaucoup plus précise qu'une DRX conventionnelle et permettra, après affinement, de déterminer s'il y a réellement eu substitution dans cette céramique ainsi que les proportions stœchiométriques de la pérovskite. L'affinement est présenté en Figure 99.

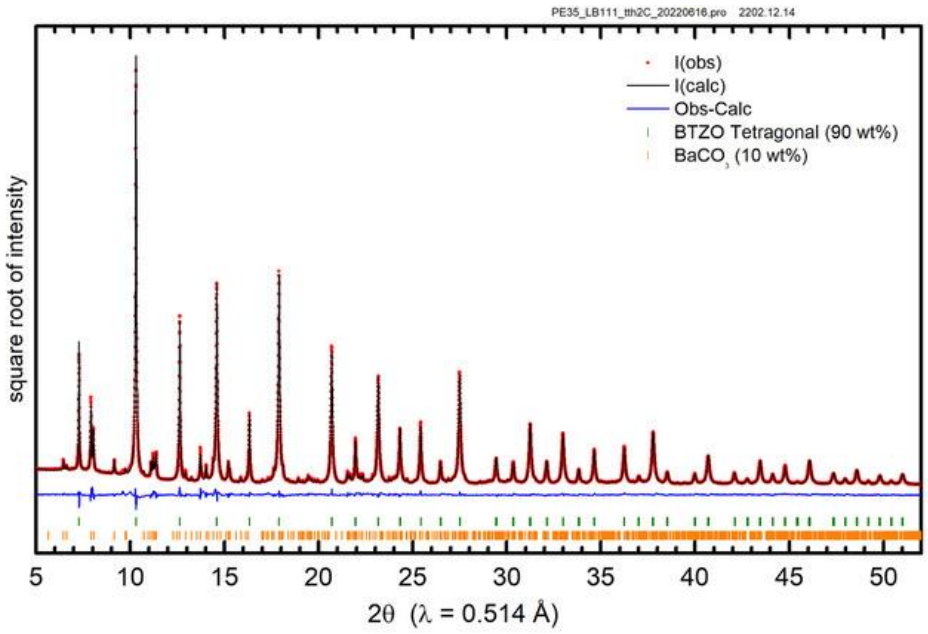


Figure 99 : Affinement des données de diffraction synchrotron obtenues sur BTZ. La racine carrée de l'intensité est tracée en fonction de l'angle 2θ.

Les paramètres de mesure et les données d'affinement sont présentées en Annexe 5.3.

Pour l'affinement, la phase secondaire $BaCO_3$ (Pmcn) a été prise en compte. Il est possible de constater que cette phase est présente à 10% massique dans la céramique, ce qui est plus important que dans le cas de la céramique de BT. Les données d'affinement de la phase BTZ montrent une très bonne correspondance avec la phase quadratique (P4mm) et convergent vers une stœchiométrie de $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ qui est la composition de départ visée. Ces données sont donc très cohérentes avec les hypothèses de départ et les stœchiométries visées, et prouvent indéniablement que la pérovskite complexe BTZ a été obtenue avec succès par frittage Cool-SPS à l'aide de précurseurs mixtes préparés par mécanosynthèse.

- *DRX sur céramique de BCT*

Les mêmes analyses que celles présentées précédemment ont été réalisées sur BCT. Jusqu'à présent, les céramiques frittées à partir d'hydroxydes étaient composés de deux pérovskites distinctes CT et BT. Ici, dans le cas du frittage à partir de précurseurs mixtes obtenus par mécanosynthèse (à partir des composés $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$ et TiO_2) il était important de comparer à nouveau les diffractogrammes de référence (BT et CT) avec la céramique BCT obtenue. La Figure 100 présente ces résultats.

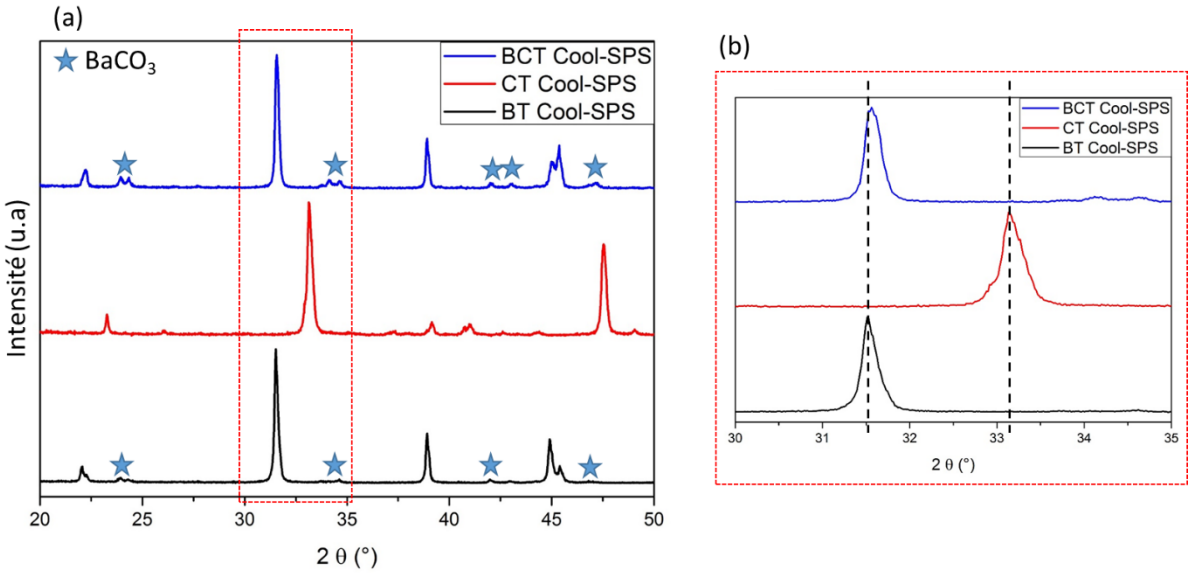


Figure 100 : Comparaison du diffractogramme DRX de BCT avec des céramiques de BT et CT issues du frittage Cool-SPS. En (a) le diffractogramme complet, en (b) un zoom effectué sur la raie principale montrant le décalage angulaire. Une phase secondaire de carbonate de baryum est indiquée par une étoile bleue.

A nouveau, il est difficile de déterminer la phase en présence et s'il y a eu substitution. Un très léger décalage entre la phase BT et BCT est observable mais ne permet pas de conclure sur la nature de la pérovskite avec certitude. Cependant, aucune phase secondaire de CT n'est observable. Il est donc possible qu'une certaine substitution ait eu lieu. A nouveau ces analyses ne sont pas suffisantes pour le confirmer, ainsi des mesures de DRX au synchrotron ont été effectuées sur cette céramique. L'affinement de Rietveld réalisé sur ces données est présenté en Figure 101. Les paramètres d'affinement sont donnés en annexe 5.4.

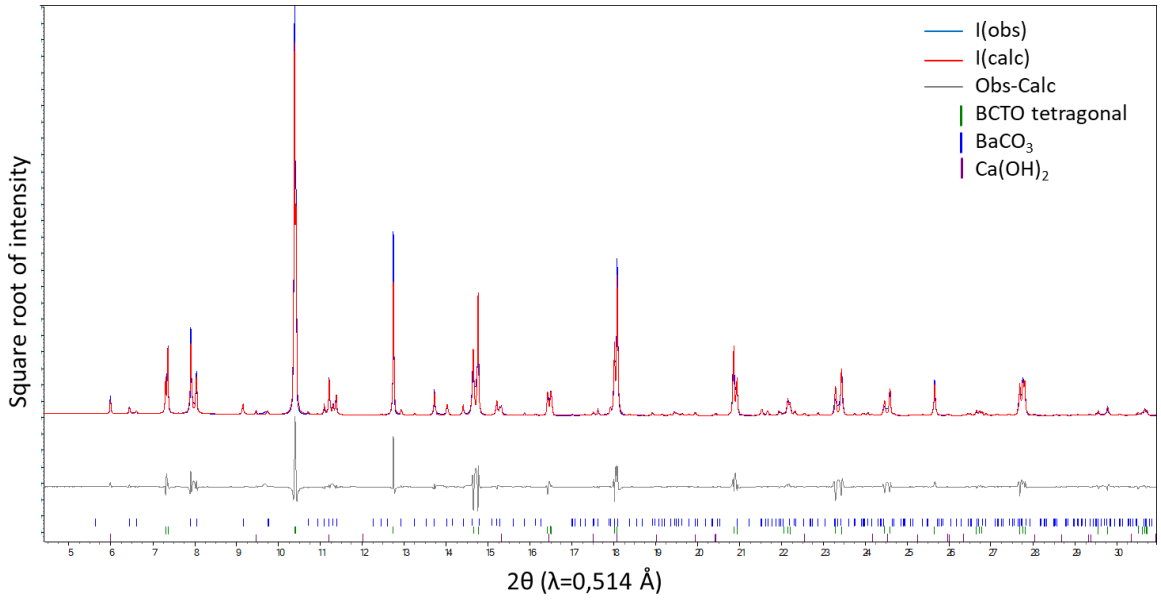


Figure 101 : Affinement des données de diffraction synchrotron obtenues sur BCT. La racine carrée de l'intensité est tracée en fonction de l'angle 2θ.

Les données obtenues au synchrotron traitées par affinement révèlent la présence de trois phases dans cette céramique. La phase principale est une pérovskite de BCT de structure quadratique (P4mm) présente à 69% dans la céramique. Les taux d'occupation obtenus montrent cependant que le calcium n'est presque pas entré dans la structure de la pérovskite BCT, d'où le très faible décalage observé en Figure 100 ci-dessus. En effet, 98% des sites A de la pérovskite sont occupés par du baryum et 1% par du calcium. La phase secondaire est le carbonate de baryum présente à 21% en masse dans le matériau. Enfin, 8% de précurseur $Ca(OH)_2$ résiduel est retrouvé.

Ces observations prouvent qu'il est possible d'obtenir une pérovskite BCT, par l'approche de mécanosynthèse des précurseurs, mais qu'il est difficile de contrôler le taux de substitution car le calcium est difficilement insérable dans la structure. La phase d'hydroxyde de calcium (déjà présente dans le mélange de précurseur avant frittage) est retrouvée et prouve que le calcium n'a presque pas réagi lors du frittage.

La céramique n'est donc pas monophasée, cependant, les mesures montrent pour la première fois qu'il est possible de faire entrer du calcium dans la structure BCT ce qui reste une piste encourageante. Il semble donc à nouveau que la mécanosynthèse soit une piste pertinente et intéressante pour arriver à densifier la phase BCT, mais que de nouvelles stratégies de préparation par mécanosynthèse doivent être envisagées.

- *Analyse par spectroscopie Raman des céramiques BCT et BTZ*

Des analyses de spectroscopie Raman ont été réalisées sur ces mêmes céramiques dans le but d'observer de compléter les résultats obtenus par DRX. Les mesures ont été réalisées à l'aide du spectromètre HR Evolution (Horiba) sur des fractures de céramiques de BTZ, BCT, BT et CT. La longueur d'onde du laser sélectionnée est de 633nm et un filtre de 100% a été appliqué (filtre basse fréquence ULF) pour obtenir un meilleur signal et limiter la fluorescence. Les spectres sont présentés en Figure 102.

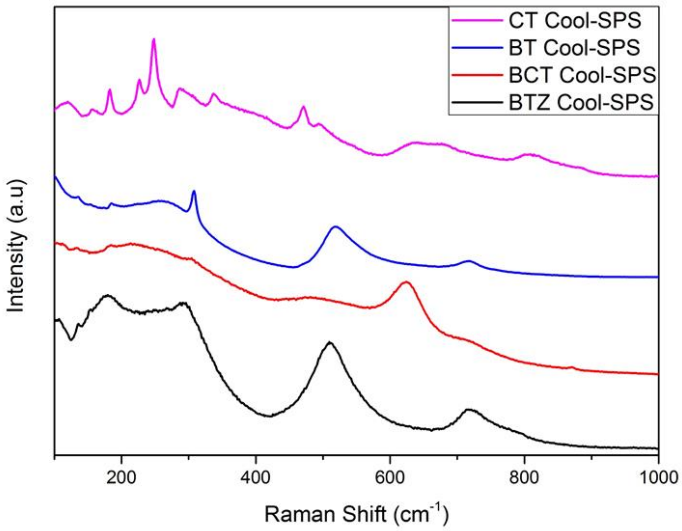


Figure 102 : Spectres Raman obtenus sur des céramiques de CT, BT, BTZ et BCT.

D'un point de vue qualitatif, aucun des spectres n'est semblable. Cela prouve que les céramiques ne présentent donc pas la même composition chimique et la même symétrie. Les spectres de CT et BT obtenus sur les céramiques Cool-SPS servent de référence car ces céramiques sont monophasées et bien connues. [132] [133] Le spectre de BCT ne montre aucune similarité avec ceux de BT et CT. De plus, un nouveau mode est observable à 626cm^{-1} et atteste d'un nouvel environnement atomique dans la céramique, cohérent avec les mesures synchrotron.

Il est important de souligner le fait que le spectre de BTZ montre un bon accord avec ce qui est obtenu dans la littérature sur le même type de céramique. [134, p. 133] En effet, les travaux de G.Phillipot sur le système BTZ montrent des spectres Raman très comparables à ceux obtenus sur les céramiques Cool-SPS, où il est précisé que les modes observables à 715, 307 et 183 cm^{-1} indiquent la présence d'un ordre ferroélectrique dans le matériau. Ces observations viennent confirmer à nouveau que la pérovskite complexe BTZ a bien été formée.

III.3.2. Caractérisations microstructurales : MEB et EDS

Des analyses microstructurales (imagerie MEB) et chimique (EDS) sont réalisées sur les céramiques présentées précédemment. L'objectif est d'observer la microstructure des fractures de céramiques et d'étudier la stœchiométrie des phases formées. Les images MEB qui seront présentées ont été prise après analyse EDS dans le but d'observer une meilleure qualité d'image. Les analyses EDS ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux des images MEB.

- *Cas de BTZ : MEB-EDS et Compacité*

Dans un premier temps, la céramique BTZ va être caractérisée par MEB-EDS. La Figure 103 présente les résultats obtenus sur cette fracture de céramique.

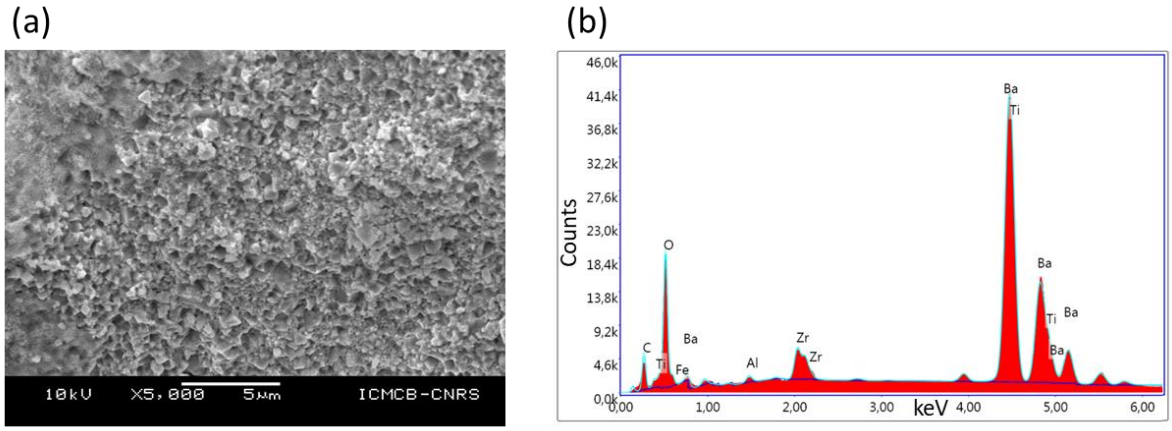


Figure 103 : Analyses MEB et EDS d'une céramique de BTZ. En (a) Une image MEB obtenue par un grossissement x5000 à une tension d'accélération de 10kV. En (b) le spectre EDS obtenu sur la céramique (traduisant l'intensité en fonction de l'énergie en keV)

La microstructure présentée en Figure 103 (a) montre des grains d'environ 1µm qui semblent bien densifiés. Des zones à l'aspect fondu sont aussi observables sur cet échantillon. La valeur de compacité géométrique déterminée pour cette céramique est de 92±2% et semble cohérente avec le faible taux de porosité observable sur cette micrographie.

Dans un second temps, une quantification par analyse EDS a été réalisée sur les atomes de titane, zirconium et baryum. Les ratios atomiques obtenus correspondent à une pérovskite de formule $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$. Cette valeur présente une certaine marge d'erreur (étant donné qu'une phase secondaire de carbonate de baryum est présente et que l'échantillon n'est pas poli) mais se rapproche cependant de la composition visée $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ qui a été confirmée par les analyses synchrotron. Il est aussi possible d'observer la présence de fer dans la céramique qui est probablement lié à une pollution entrainée par la mécanosynthèse.

- *Cas de BCT*

Bien que la céramique de BCT ne présente pas de densification importante et que les mesures synchrotron ont montré une très faible occupation du calcium dans le site A de la pérovskite BCT, il est intéressant d'étudier la microstructure et la composition chimique obtenue sur ce matériau. Les résultats MEB-EDS sont présentés en Figure 104.

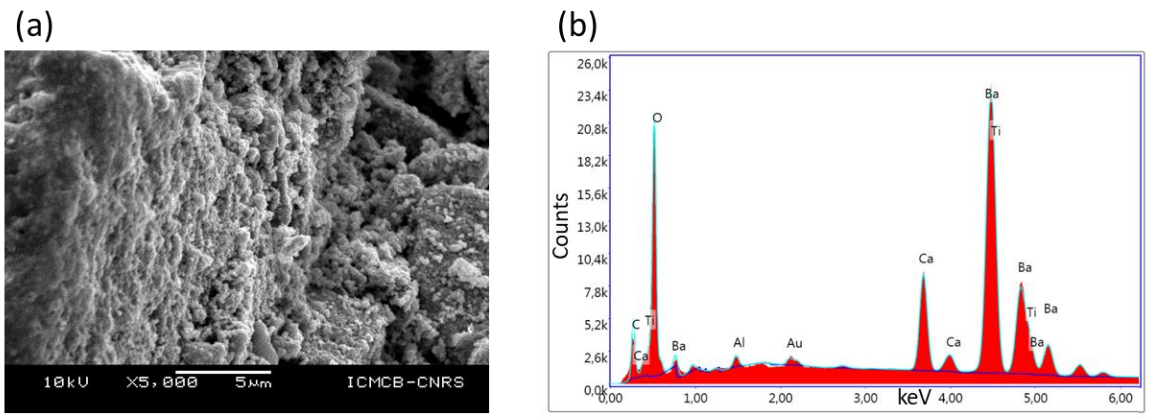


Figure 104 : Analyses MEB et EDS d'une céramique de BCT. En (a) Une image MEB obtenue par un grossissement x5000 à une tension d'accélération de 10kV. En (b) le spectre EDS obtenu sur la céramique (traduisant l'intensité en fonction de l'énergie en keV)

Comme attendu, la microstructure de la céramique ne montre aucune trace de frittage et de joints de grains. Une grande porosité ouverte et fermée est observable ainsi qu'une certaine inhomogénéité de taille des grains. Il n'a pas été possible de déterminer la compacité exacte de cette céramique dans la mesure où la phase principale présente n'est pas connue. Cependant, qualitativement, la compacité de cette céramique peut être estimée très inférieure à 50%.

La quantification réalisée sur cette céramique révèle des pourcentages atomiques de 22% de calcium et 41% de baryum (ratio de 35% de calcium et 65% de baryum), qui correspondent environ à la composition nominale du mélange de précurseur avant frittage. Il est intéressant de noter que cette fois-ci il n'y a pas de fer détecté dans la céramique. Cela est étonnant dans la mesure où le mélange de précurseur a subi un cycle de mécanosynthèse de 72 heures contre 54 heures dans le cas du précurseur mixte Zr/Ti utilisé pour le frittage de BTZ. Cela peut s'expliquer par les différences de dureté entre les précurseurs ZrO_2/TiO_2 et les hydroxydes.

Il ne sera pas possible d'aller plus loin dans la caractérisation de cette céramique dans la mesure où elle présente un déficit de compacité, rendant sa caractérisation par mesure diélectrique impossible. Il est tout de même très encourageant d'avoir pu observer une potentielle substitution pour la première fois sur ce système, après un frittage à seulement 600°C. De plus, cette céramique, obtenue à partir de précurseurs issus de mécanosynthèse, a montré la meilleure réactivité au frittage en comparaison avec les autres essais réalisés sur ce système. Des travaux d'optimisation du cycle de frittage permettraient d'obtenir une céramique plus densifiée. Des essais de mécanosynthèse sous atmosphère contrôlée permettraient

d'obtenir avec certitude une phase BCT, dont la stœchiométrie est contrôlée, et possédant une haute réactivité qui faciliterait le frittage Cool-SPS par la suite.

III.3.3. Caractérisation diélectrique : cas de BTZ

La suite de cette étude porte sur la caractérisation diélectrique de la céramique de BTZ. L'échantillon analysé a été caractérisé dans les parties précédentes. Pour rappel, il est issu du frittage Cool-SPS à 600°C sous 300MPa d'un mélange de précurseur mixte $(Zr,Ti)O_2$ (issu de la mécanosynthèse) et d'hydroxyde de baryum. La stœchiométrie de la phase se situe vers la composition $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3$ qui doit montrer un comportement relaxeur. Pour cette composition, on s'attend donc à un maximum de permittivité, dépendant de la fréquence à une température bien en dessous de l'ambiante (environ 200K). [135] La compacité de la céramique analysée dans cette partie est de 92±2%. De plus elle présente une coloration noire suggérant qu'elle est fortement réduite. Cette céramique a été électrodée à l'aide de laque d'argent et a été mesurée dans deux environnements de mesures différents : la cellule quartz et la cellule de mesure basse température PPMS.

Les premières mesures effectuées en cellule quartz entre 77K et 450K ne seront pas présentées ici. En effet, aucun signal n'est observable hormis une dispersion importante du signal à haute température, liée à la conduction. Ceci a été confirmé par un niveau de perte diélectrique très élevé. Cela peut être lié à la présence de fer dans la céramique après traitement des précurseurs par mécanosynthèse, à la présence d'une phase secondaire importante ou à la forte réduction. Un recuit sous oxygène a donc été effectué dans le but de diminuer ces pertes. Le cycle thermique appliqué est similaire à ce qui a été effectué sur les céramiques de BT, à savoir un recuit de 5 heures à 600°C en four tubulaire sous oxygène. Le recuit a montré une diminution des pertes de plus de 40% (entre 1kHz et 1MHz). Il est important de noter que la céramique de BTZ semble toujours réduite même après ré-oxydation car elle présente toujours une coloration noire. Il est important de noter que plus le taux de zirconium augmente dans la composition, plus il sera difficile de ré-oxyder les céramiques après frittage. En effet cela s'explique par le fait que plus la céramique sera riche en zirconium, plus son point de fusion sera élevé. Pour une ré-oxydation efficace, des températures de post traitement supérieures à 600°C seraient nécessaires, mais ne font pas partie de la stratégie basse température de ces travaux de thèse.

Cette céramique recuite à 600°C a donc été mesurée à très basse température en environnement PPMS. Les résultats sont présentés en Figure 105.

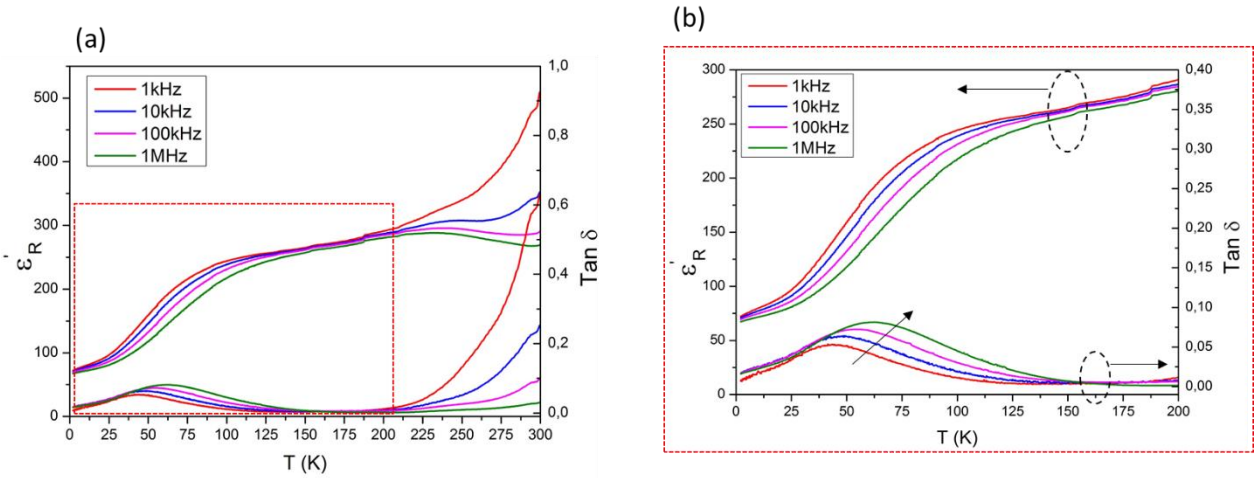


Figure 105 : Mesures PPMS effectuées sur une céramique de BTZ. La permittivité relative et les pertes diélectriques sont représentés en fonction de la température en K. En (a) la mesure sur une plage de température allant de 2 à 300K. En (b) un zoom sur le comportement diélectrique entre 2 et 200K.

La mesure présentée en Figure 105 montre un comportement diélectrique encore jamais observé sur des céramiques frittées par Cool-SPS. Il s'agit d'une relaxation. En effet, une certaine dispersion du signal en fonction de la température et de la fréquence est observable dans la partie réelle de la permittivité comme dans les pertes diélectriques.

Plusieurs hypothèses ont été formulées. Tout d'abord, un telle relaxation pourrait être due à des charges libres liées aux défauts engendrés lors de l'élaboration du matériau. Alternativement, cette dispersion pourrait être la signature d'un comportement relaxeur, ce que suggère la fermeture de cette dispersion vers 150K quelle que soit la fréquence. La seule forme du signal de permittivité ne permet cependant pas de trancher formellement entre une relaxation ferroélectrique (liée aux ions dans le matériau) et une relaxation liée aux charges libres. Néanmoins, sur ce type de composition, la relaxation n'est pas attendue à 50K mais plutôt à 200K. De plus, les défauts présents dans le matériau (lacunes d'oxygène résiduelles, phase secondaire de carbonate de baryum, pollution au Fer liée à la mécanosynthèse…) peuvent être à l'origine de la relaxation observée. L'hypothèse des charges libres dans la céramique semble donc la plus adaptée.

Ce comportement est renseigné dans la littérature et a été observé par Chung et al., sur des céramiques core-shell de BT substituées dans un état réduit par enrobage des grains de BT dans une coquille de silice et ensuite fritté par frittage Flash.[136] Un fit Arrhenius a été réalisé par la suite par Artemenko et al. à partir de ces travaux expérimentaux. [137] Il a été montré

que les défauts de type Ti^{3+}-V(O) sont à l'origine d'une relaxation de la permittivité diélectrique dont la dépendance en température obéit à une loi d'Arrhenius.

Ainsi, un traitement des données sous forme de fit d'Arrhenius a été réalisé pour déterminer l'énergie d'activation du système sur notre céramique de BTZ, dans l'hypothèse d'une dispersion due à des charges libres. En effet, un matériau présentant une relaxation ferroélectrique liée aux ions ne suit pas la loi d'Arrhenius contrairement à une relaxation liée aux charges libres. L'équation utilisée est :

$$f = f_o \; e^{\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right)} \quad (5.1)$$

Pour le fit, les températures de chaque maximum du signal en fonction des fréquences de 1,10,100kHz et 1MHz ont été relevées. Le logarithme népérien de ces fréquences est calculé ainsi que l'inverse de la température. Le tracé est présenté en Figure 106.

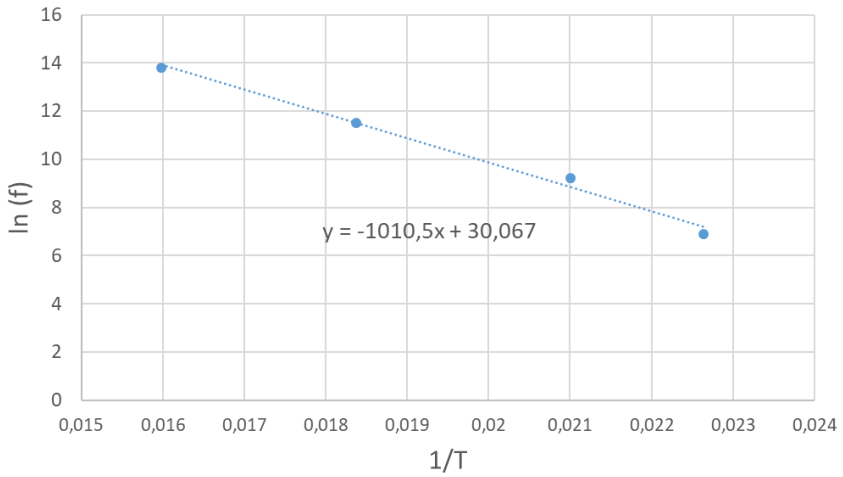


Figure 106 : Fit d'Arrhenius réalisé à partir des mesures diélectrique basse température de la céramique BTZ.

Une droite linéaire d'extrapolation est tracé à l'aide des quatre points obtenus. L'équation de la droite, sous forme de $y=ax+b$, permet de calculer l'énergie d'activation E_a du système (à partir du coefficient a) ainsi que le pré-facteur correspondant f_0 (à partir de b).

L'énergie d'activation est donc de 100meV environ et le pré-facteur de $1.068.10^{13}$. [135] La valeur d'énergie d'activation trouvée correspond parfaitement à ce que Artemenko et al., ont déterminé sur leur matériau stabilisé dans l'état réduit, ce qui va dans le sens d'une réponse diélectrique due à des charges libres. De plus, la valeur du pré-facteur de $1.068.10^{13}$ correspond à une valeur typique de la fréquence de vibration du réseau.

Cette analyse vient donc soutenir l'hypothèse d'une relaxation liée aux charges libres observée dans cette céramique de BTZ.

Des post traitements de ré-oxydation (et d'élimination de la phase secondaire de carbonate de baryum) à haute température permettraient probablement d'observer un comportement relaxeur sur cette céramique mais ne fait pas parti de notre stratégie dans ces travaux de thèse.

IV. Expériences préliminaires : vers le frittage Cool-SPS de BCTZ

Dans la suite de ce chapitre, le système BCTZ et son frittage à basse température par Cool-SPS va être abordé. Cette pérovskite fonctionnelle complexe représente un des plus grands défis de ces travaux de thèse. En effet, ce matériau est fritté conventionnellement à 1500°C et nécessite des cycles de frittage très précis qu'il est souvent difficile de maitriser, même à cette température. La stœchiométrie visée dans ces travaux de thèse correspond à une composition de BCTZ50, soit $0.5BaTi_{0.8}\ Zr_{0.2}O_3 - 0.5Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$. C'est pour cette stœchiométrie que les propriétés piézoélectriques de cette céramique sont les plus intéressantes. [86] Dans la continuité des pérovskites complexes BCT et BTZ étudiées, des difficultés sont attendues pour obtenir une haute réactivité lors du frittage. Il n'est pas attendu que les hydroxydes soient adaptés pour le frittage de ce type de système, cependant cette stratégie sera tout de même étudiée dans un premier temps. Dans un second temps, un autre chemin a été emprunté et consiste à utiliser une poudre de BCTZ synthétisée et optimisée pour des expériences de croissance cristalline. Des essais de frittage Cool-SPS seront présentées sur cette poudre, le but étant de maximiser la réactivité du système pour densifier et fritter la poudre de départ qui possède déjà la phase BCTZ. Enfin, des essais de mécanosynthèse seront présentés ainsi que le frittage et la caractérisation des céramiques obtenues à partir de ces précurseurs.

IV.1. Stratégie des hydroxydes : Frittage et caractérisation chimique

Les premiers essais réalisés sur BCTZ ont été réalisés à partir des quatre précurseurs d'hydroxyde utilisés précédemment, pesés dans les proportions stœchiométriques. Ces poudres de $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$, $TiO(OH)_2.nH_2O$ et $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$ ont été étuvés à 100°C séparément avant frittage. Trois cycles de frittage ont été testés. Chaque mélange de précurseur a été traité de la même façon dans un but de reproductibilité. Le premier est un cycle dit « flash », avec des rampes de pression et de température rapides dans le but d'empêcher la cristallisation des pérovskites simples séparément. Pour ce cycle, une rampe faible entre la température ambiante et 200°C est appliquée pour éviter l'extrusion lié à une augmentation de température trop rapide. Le second cycle est un cycle long où la pression est appliquée durant presque toute la séquence d'une durée de 90 minutes. Le cycle 3 est un intermédiaire entre le 1er et le second où les rampes de montée en températures sont plus rapides que dans le cycle 2. Le but de ces trois expériences et de voir l'impact du cycle sur les phases obtenues par DRX. Les séquences de frittage sont présentées en Figure 107.

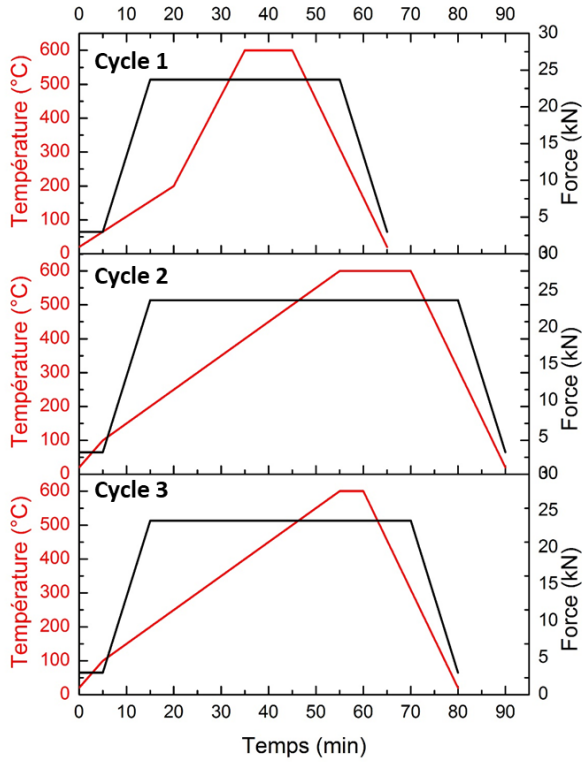


Figure 107 : Séquences de frittage effectuées sur le système BCTZ à partir de précurseurs d'hydroxyde. En rouge la température en °C et en noir la force appliquée en kN.

Le système a montré une très forte réactivité entre 100 et 250°C menant à l'extrusion d'une partie de la poudre à chaque expérience. Cependant, il a été possible de récupérer des céramiques donc la cohésivité est suffisante pour pouvoir les manipuler. Celles-ci ont été analysées par DRX. Les résultats sont tracés en Figure 108.

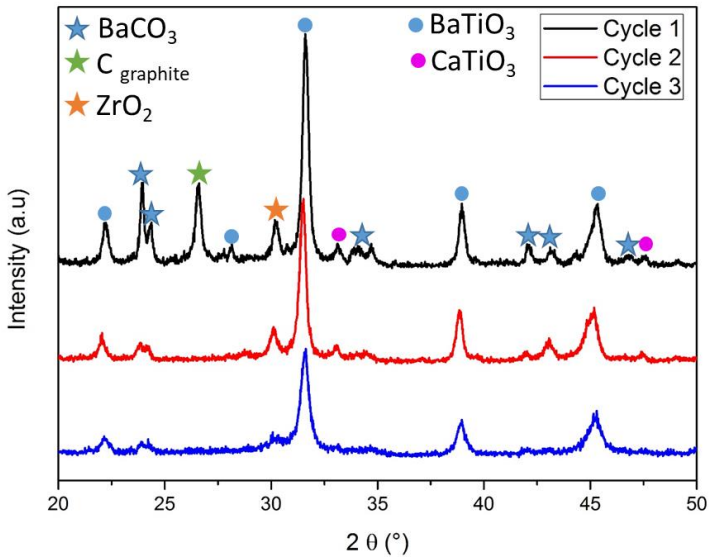


Figure 108 : Diffractogrammes obtenus sur 3 céramiques issues des cycles de frittages présentés précédemment.

Pour les cycles 2 et 3 peu de différences sont visibles entre les deux diffractogrammes. Seulement un léger surplus de cristallinité dans le cas du cycle 2 est observable en comparaison avec le 3. Cependant, dans le cas du cycle 1 « flash », la cristallinité est nettement supérieure. Cependant, comme attendu, les résultats ne montrent pas de preuves de la formation de la phase BCTZ. On observe notamment les phases BT et CT, ainsi que BZ présente en pied de pic de BT. La présence de zircone montre également que le zirconium n'a pas été accommodé dans la structure.

Il était important de réaliser des essais à partir des précurseurs d'hydroxyde dans la mesure où les études précédentes ont prouvé que chaque système doit être traité de façon indépendante. En effet, dans le cas de BST, les hydroxydes sont adaptés pour obtenir la phase après frittage. Alors que dans le cas de BCT et BTZ, aucun résultat n'a pu être obtenu. Ici, dans le cas de BCTZ, le résultat n'est pas concluant mais permet de diriger le frittage vers d'autres stratégies.

IV.2. Préparation des précurseurs par mécanosynthèse

L'expérience acquise sur les systèmes BCT et BTZ a dirigé les travaux vers l'utilisation de la mécanosynthèse pour tenter de préparer un précurseur complexe de BCTZ. Plusieurs approches ont été testées : la mécanosynthèse à partir d'hydroxyde et celle à partir d'une poudre de BCTZ optimisée pour la croissance cristalline.[138] Les deux approches sont différentes et seront présentées dans cette partie. Des difficultés sont attendues sur la première approche dans la mesure où la préparation d'un tel précurseur peut nécessiter des composés chimiques particuliers ainsi qu'une mécanosynthèse effectuée sous atmosphère contrôlée. La seconde approche consistera à utiliser une poudre présentant la phase BCTZ à laquelle sera ajouté un précurseur de titane et le tout sera traité par mécanosynthèse. L'excès de titane permet de diminuer les températures de frittage et d'augmenter la réactivité.[139] Des céramiques seront donc frittées par Cool-SPS à partir de ces précurseurs et seront caractérisées.

IV.2.1. Mécanosynthèse à partir d'oxydes et hydroxydes

Les essais de mécanosynthèse réalisés sont présentés en Tableau 5. Les poudres ont été pesées en respectant la stœchiométrie de la phase BCTZ50 visée. Le premier essai consiste à utiliser les hydroxydes seulement. Le second essai consiste à utiliser les hydroxydes de baryum et de calcium combinés avec les oxydes de zirconium et de titane. L'utilisation des oxydes avec les hydroxydes permet de ne pas favoriser trop de réactivité et de limiter le risque d'obtenir les pérovskites simples BT, CT etc…

Le troisième essai consiste en la combinaison de deux mécanosynthèses successives. C'est-à-dire que la poudre issue de l'essai 3.1 est ensuite broyée avec du CaO pour réaliser l'expérience n°3.

Le but de cette expérience est de déterminer s'il est possible de favoriser la réactivité en deux temps en utilisant CaO qui est un oxyde très réactif. L'essai n°4 est une combinaison de deux mécanosynthèses présentées précédemment pour les systèmes BTZ et BCT. L'expérience 4.1 a donné lieu à la formation d'un oxyde mixte Zirconium Titane et l'essai 4.2 a permis d'obtenir la phase mixte BCT (Cf. Annexe 5.2 tableau 5.2.1 essai 7). Cette expérience se base sur ce qui est observé sur la solution solide BCT-BTZ en frittage conventionnel, mais adaptée à notre problématique et à nos précurseurs.

Tableau 5 : Récapitulatif des essais de mécanosynthèse d'un précurseur complexe BCTZ.

Essai n°	Précurseurs	Vitesse de broyage	Durée du broyage
1	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$ $Ca(OH)_2$ $(ZrO_2)_2.CO_2.xH_2O$ $TiO(OH)_2.nH_2O$	250 rpm	58 h
2	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$ $Ca(OH)_2$ ZrO_2 TiO_2	250 rpm	72 h
3	Poudre 2.1 CaO	250rpm	58h
3.1	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$ ZrO_2 $TiO(OH)_2.nH_2O$	250rpm	58h
4	Poudre 4.1 Poudre 4.2	250rpm	58h
4.1	ZrO_2 TiO_2	250 rpm	54 h
4.2	$Ba(OH)_2 . 8H_2O$ TiO_2 $Ca(OH)_2$	250 rpm	72 h

L'expérience n°1 n'a entrainé aucune réactivité dans la mesure où les précurseurs sont probablement trop hydratés et qu'il est difficile de provoquer un échauffement local de grains lorsqu'une phase liquide est présente. En effet, si une phase liquide est présente, les grains vont glisser les uns par rapport aux autres et aucune friction n'aura lieu. Cette expérience a été réitérée après étuvage des précurseurs mais le résultat restait le même. L'expérience n°4 n'a pas non plus montré de réactivité particulière après le traitement par mécanosynthèse.

Seules les expériences 2 et 3 se sont montrées intéressantes en terme de phases obtenues. Les diffractogrammes sont présentés en Figure 109. Les pics non indexés représentent la phase de carbonate de baryum.

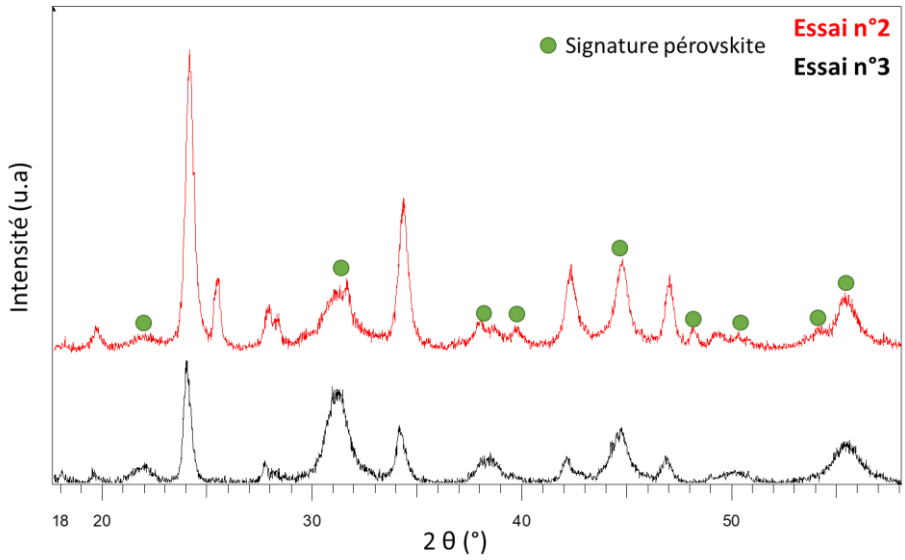


Figure 109 : Diffractogrammes obtenus sur les poudres issues des mécanosynthèses 2 et 3 présentées dans le tableau 5.

Les résultats obtenus par DRX sur ces poudres montrent une amorphisation des précurseurs ainsi que la possibilité d'identifier la signature élargie et diffuse d'une pérovskite. Il est difficile de déterminer la nature exacte de cette poudre mais il est encourageant d'observer de l'amorphisation, attendue après la mécanosynthèse. De plus, malgré la présence de $BaCO_3$ il sera intéressant d'étudier le frittage Cool-SPS de ces deux précurseurs.

IV.3.2. Mécanosynthèse à partir d'une poudre de BCTZ

Dans un second temps, une approche de mécanosynthèse à partir d'une poudre de BCTZ optimisée pour la croissance cristalline a été mise en place. Sa composition est de 95% de titane, 4% de zirconium, 87% de baryum et 12% de calcium. Les caractérisations chimiques et microstructurales de cette poudre sont présentées en Annexe 5.5.

L'objectif ici est de réaliser une mécanosynthèse entre cette poudre et le précurseur d'hydroxyde de titane. Cette approche se base sur les études de F. Benabdallah, qui a prouvé qu'un excès de titane (sous forme de TiO_2) lors du frittage conventionnel de BCTZ, apporte un bénéfice de réactivité et une possibilité d'abaisser légèrement la température de frittage. [139, p. 75] Ainsi, dans la continuité de notre stratégie, il a été choisi d'ajouter de l'hydroxyde de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$, à hauteur de 5% massique, à la poudre de BCTZ. La voie de synthèse du précurseur de titane sélectionnée est la voie ammoniaque car les poudres sont plus réactives que celles obtenues en voie soude. Les deux poudres sont ensuite broyées par mécanosynthèse pour tenter d'augmenter la réactivité du système. La mécanosynthèse est réalisée à 250 rpm et

58 heures de broyage. La poudre obtenue par ce procédé sera nommée BCTZ-Ti. Elle a été analysée par DRX et les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur la poudre BCTZ seule en Figure 110.

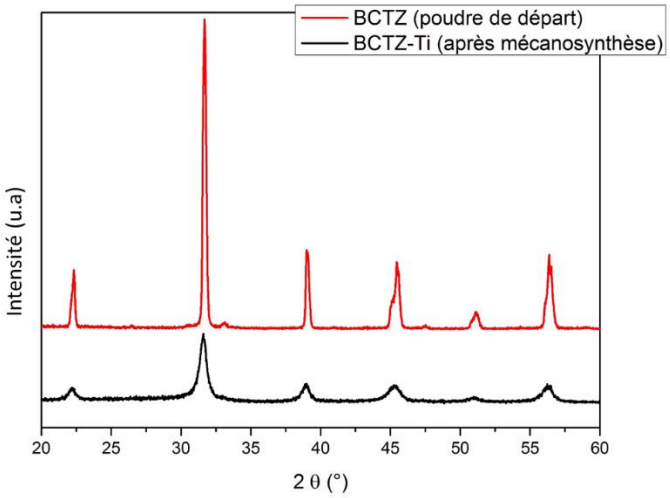


Figure 110 : Diffractogrammes obtenus sur la poudre issue de la mécanosynthèse de BCTZ (nommée BCTZ-Ti) avec l'hydroxyde de titane (en noir) comparé à la poudre BCTZ seule de départ.

La Figure 110 montre un élargissement des pics ainsi qu'une diminution de l'intensité et donc de la cristallinité du système. Cela est compatible avec une augmentation de la surface spécifique des grains et par extension une augmentation des défauts de surface et de la réactivité du système. Pour appuyer cette hypothèse, des analyses granulométriques ont été réalisées sur cette poudre ainsi que des images MEB. Les résultats sont présentés en Figure 111.

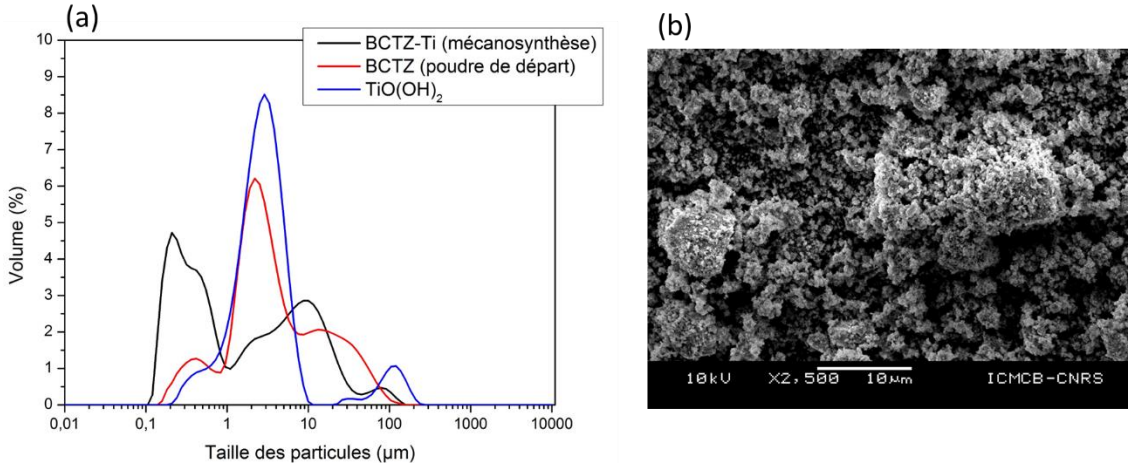


Figure 111 : En (a) la distribution granulométrique du précurseur BCTZ-Ti issu de la mécanosynthèse (courbe noire) comparée avec les résultats obtenus sur les précurseurs BCTZ (départ) et $TiO(OH)_2$ (synthèse ammoniaque). En (b) l'image MEB correspondant à la poudre BCTZ-Ti.

La distribution granulométrique obtenue sur BCTZ-Ti montre que des particules fines (nanométriques) ont été formées et qu'il existe des populations de grains de tailles très hétérogènes. Le D10 de la poudre est de 200nm, le D50 de 1.393µm et le D90 de 17.133µm.

Ces résultats sont appuyés par l'image MEB en Figure 111 (b) où les grains les plus petits (1-2µm) semblent agglomérés en surface de grains plus gros (10-15µm). De plus, les grains sphériques caractéristiques du précurseur de titane ne sont pas retrouvés.

Ces observations sont encourageantes car elles pointent en direction d'un certain succès de la mécanosynthèse. Ainsi, l'étape suivante sera de fritter ce précurseur par Cool-SPS en espérant observer un bénéfice de réactivité.

IV.3. Frittage et caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse d'oxydes et d'hydroxydes

Dans cette partie, le frittage de céramiques par Cool-SPS à partir des précurseurs de BCTZ issus de la mécanosynthèse d'hydroxydes et d'oxyde va être présenté. Les poudres utilisées dans ce cadre de cette étude sont celles issues des expériences 2 et 3 listées dans le Tableau 5 en amont dans ce chapitre et caractérisées. Pour rappel, le précurseur n°2 a été fabriqué à partir des composés $Ba(OH)_2.8H_2O$, $Ca(OH)_2$, ZrO_2 et TiO_2. Le précurseurs n°3 a été obtenu à partir d'une double mécanosynthèse consistant à broyer $Ba(OH)_2.8H_2O$, ZrO_2 et $TiO(OH)_2.nH_2O$ dans un premier temps, puis d'ajouter CaO lors du second broyage. Les céramiques ainsi obtenues par Cool-SPS seront caractérisées dans le but de déterminer si la phase BCTZ a pu être obtenue.

IV.3.1. Cycles de frittage

Le principal objectif des travaux de mécanosynthèse effectués dans cette étude était d'augmenter la réactivité du système et permettre le frittage basse température. Cependant ces précurseurs ont tous montré une très grande réactivité entrainant souvent de l'extrusion lors du cycle Cool-SPS. Dans le cas du frittage de BCTZ à partir des précurseurs issus des essais 2 et 3, une forte réactivité a à nouveau été retrouvée, nécessitant une adaptation de la séquence de frittage. Les monitorings réalisés sur ces deux précurseurs sont présentés en Figure 112.

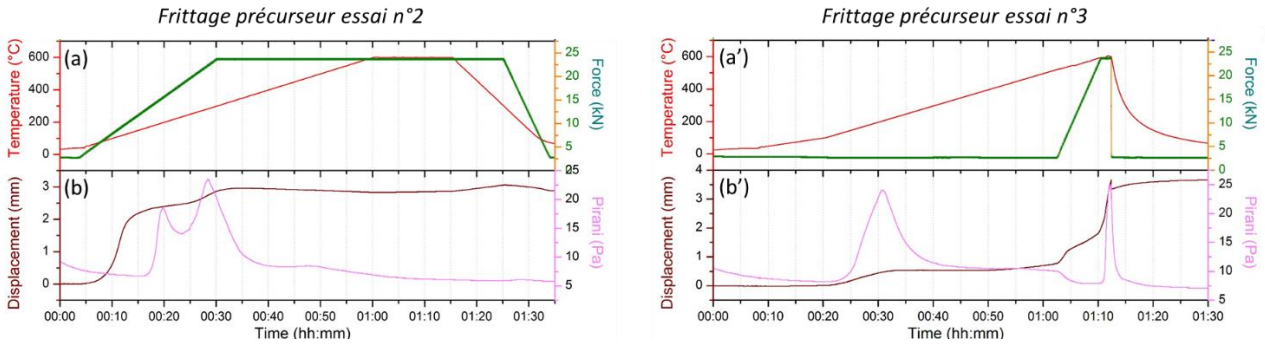


Figure 112 : Monitoring SPS lors du frittage de BCTZ à partir de précurseurs issus des deux essais (n°2 et 3) de mécanosynthèse présentés en tableau 5. En (a) et (a') sont représentés la température en °C et la force appliquée en kN. En (b) et (b') sont représentés le déplacement en mm entre les pistons et le niveau de vide (Pirani) en Pa. Tous ces paramètres sont tracés en fonction du temps en (heures : minutes).

Le cycle réalisé sur le précurseur n°2 consiste à appliquer la pression en début de séquence à l'aide d'une rampe lente jusqu'à 300MPa et de la maintenir jusqu'au refroidissement. La température est augmentée linéairement avec la pression et atteint une valeur maximale de 600°C. Le palier en température est de 15 minutes. Les dégazages se produisent entre 150 et 380°C lorsque la pression appliquée augmente. Cette expérience n'a pas montré d'excès particulier de réactivité en comparaison avec l'expérience réalisée sur le précurseur n°3. Le frittage du précurseur n°3 consiste à appliquer la température puis la pression. La température maximale est de 600°C et la pression maximale de 300MPa. Un premier épisode de dégazage est observable entre 100 et 300°C, le second à 600°C lorsque la température et la pression sont maximales. Ce second dégazage a mené à de l'extrusion entrainant une perte de matière et l'arrêt du cycle de frittage. Cependant, il a été possible d'obtenir une céramique en fin de frittage qui sera analysée par la suite.

Ces expériences de frittage mettent en évidence la haute réactivité du précurseur 3 en comparaison avec le 2. L'analyse DRX sur ces précurseurs mettait en évidence une amorphisation plus importante de la poudre issue de l'essai 3, qui est compatible avec cette haute réactivité observée en Cool-SPS.

IV.3.2. Caractérisations DRX

Les analyses DRX ont été réalisées sur les céramiques obtenues via les cycles de frittage précédents. Elles sont présentées en Figure 113.

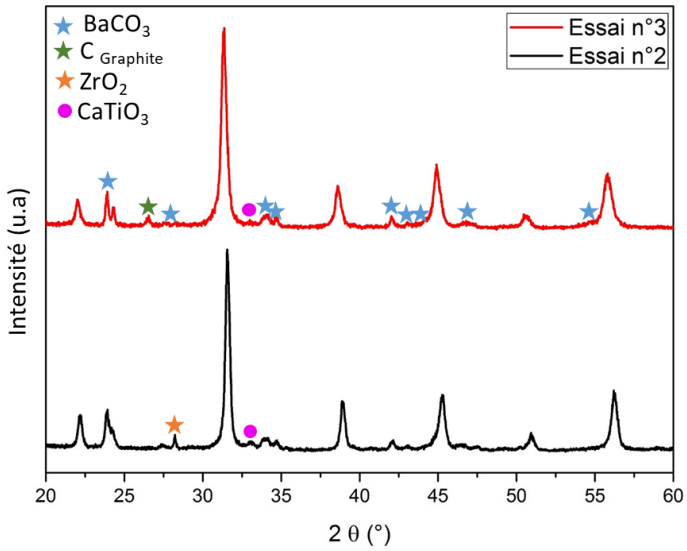


Figure 113 : Diffractogrammes obtenus sur les céramiques Cool-SPS frittées à partir des précurseurs issus de l'essai 3 (en rouge) et de l'essai 2 (en noir).

Il est intéressant de constater l'effet du Cool-SPS sur ces deux poudres. En effet, les deux céramiques obtenues présentent une bien meilleure cristallinité et une phase secondaire de carbonate de baryum moins présente qu'avant frittage. Dans le cas de l'essai n°2, une phase secondaire de zircone est visible ainsi qu'une signature de CT plus marquée que dans le diffractogramme de la céramique issue de l'essai 3. Il est toujours difficile de conclure sur la nature de la pérovskite formée. Cependant, des comparaisons entre ces céramiques et celles obtenues précédemment sur BT, CT et BZ ont à nouveau été réalisées et sont tracées en Figure 114.

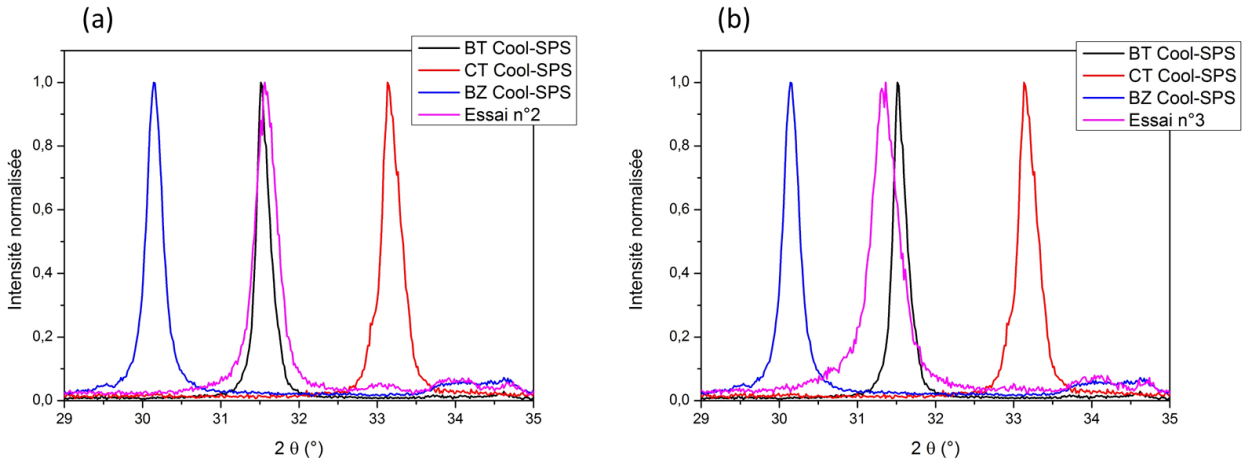


Figure 114 : Comparaison des diffractogrammes issus des céramiques monophasées de BT, CT et BZ avec les résultats obtenus sur les céramiques précédentes frittées à partir des poudres n°2 et 3. En (a) la poudre issue de l'essai n°2 et en (B) la n°3. Seule la raie principale est représentée.

Dans le cas de la céramique issue de l'essai n°2, le pic associé à la raie (110) semble centré sur celui correspondant à la céramique de BT. Un très léger décalage semble visible et pourrait être associé à un manque de cristallinité du système (forme et largeur de la raie). Néanmoins, il est fort probable que la céramique de BT se soit formée car ce décalage n'est pas assez marqué. On observe en plus sur la Figure, la phase CT présente ainsi que la zircone qui montrent qu'il est possible que le calcium et le zirconium ne soient pas accommodés dans la structure de la pérovskite formée.

Dans les résultats obtenus sur la céramique frittée à partir de l'essai n°3, ce décalage est plus important et se dirige vers les bas angles. Dans le cas de cette céramique, aucune phase composée de zirconium n'a été observée et seulement un signal faible pouvant être associé à CT est visible. Il semblerait que la phase BCTZ soit plus susceptible de s'être formée dans le cas de ce matériau. Cette céramique a donc été analysée par diffraction des rayons X au synchrotron tout comme les céramiques de BCT et BTZ présentées précédemment. Les analyses n'ont pas été concluantes dans la mesure où les pics observés sont très larges et ne permettent pas de donner précisément sur la nature de cette pérovskite. Le seul élément obtenu est qu'il semblerait que l'affinement converge vers une pérovskite de structure quadratique et donc potentiellement ferroélectrique. Il n'a donc pas été possible de déterminer la phase formée avec précision.

Ces dernières observations sont tout de même encourageantes et montrent qu'en adaptant les précurseurs il sera possible d'aller vers le frittage Cool-SPS réactif de cette phase complexe BCTZ. De plus, une valeur de compacité de 77±2% a été déterminée de manière hypothétique en supposant que la phase BCTZ ait été obtenue. Cela prouve qu'une certaine densification a pu bien avoir lieu mais ne permet pas de réaliser de mesures diélectriques ou piézoélectriques.

IV.4. Frittage et caractérisations des céramiques obtenues via les précurseurs issus de la mécanosynthèse de BCTZ-Ti

Dans cette dernière partie, les poudres issues des mécanosynthèses BCTZ-Ti vont être frittées par Cool-SPS. Pour rappel, ces poudres élaborées par mécanosynthèse, sont composées d'un précurseur BCTZ (de composition 95% de titane, 4% de zirconium, 87% de baryum et 12% de calcium, caractérisé en annexe 5.5 de ce chapitre) et d'hydroxyde de titane (permettant de baisser la température de frittage et augmenter la réactivité du système). Dans cette étude, la phase BCTZ est déjà présente avant frittage, le but principal est donc de réussir à densifier les

céramiques. Plusieurs cycles ont donc été réalisés dans le but d'obtenir un matériau le plus dense possible. Les matériaux obtenus seront caractérisés d'un point de vue propriétés chimiques, microstructurales et physiques.

IV.4.1. Cycles de frittage

La première étape de cette étude est de réaliser un cycle de frittage adapté aux précurseurs utilisés. Pour cela, trois cycles différents ont pu être réalisés et sont présentés en Figure 115. La température maximale de chaque séquence est de 600°C (température maximale d'utilisation du moule) dans le but de mobiliser le plus de réactivité possible.

Le cycle 1 est un cycle à simple pression maximale de 300MPa maximale, qui est appliquée au palier en température. Le cycle 2 consiste à appliquer la pression (300MPa) dès le début de la séquence et de l'augmenter linéairement avec la température. Ces deux cycles ont une durée totale de 95 minutes. Le cycle 3 est un cycle complexe, où une première pression de 600MPa (47.1kN) est appliquée en début de séquence, puis relâchée jusqu'à 300MPa et maintenue jusqu'à la fin du cycle. Cette séquence est similaire à ce qui a été réalisé sur le système BT où des grains micrométriques ont pu être obtenus. La durée totale de ce cycle est de 105 minutes.

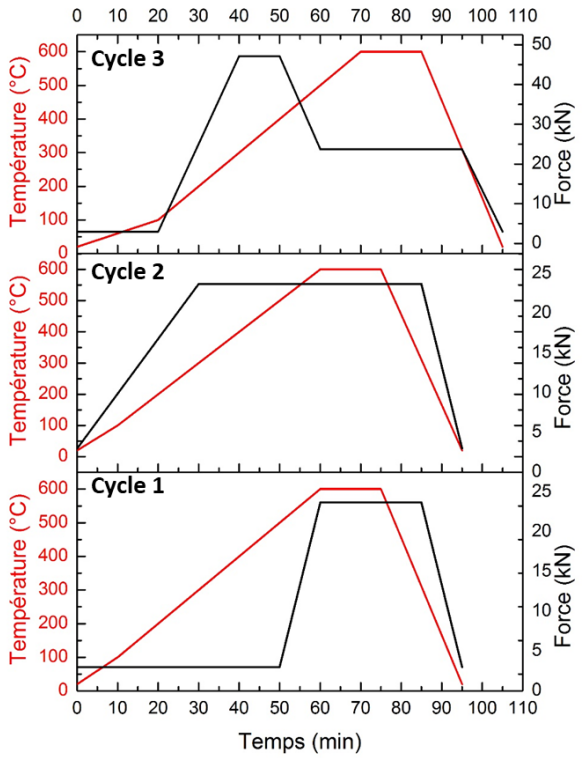


Figure 115 : Séquences de frittage effectuées sur le système BCTZ à partir de précurseurs mécanosynthèse BCTZ-Ti. En rouge la température en °C et en noir la force appliquée en kN.

Sur la totalité de chaque séquence, une seule réaction entrainant un dégazage se produit. Celle-ci est observable à 350°C pour chacun des trois cycles et correspond à la décomposition du précurseur de titane en TiO_2. C'est à cette température, dans le cas du cycle 3, que la pression maximale de 600MPa est atteinte. Dans le cas du cycle 2, la pression est aussi à 300MPa lors de cet épisode réactionnel. Dans le cycle 1 aucune pression n'est appliquée durant ce dégazage. Ces trois expériences permettront d'observer l'effet de la pression sur la densification de la céramique finale.

IV.4.2. Caractérisations DRX et Spectroscopie Raman

Les céramiques frittées selon les trois cycles précédents ont ensuite été caractérisées. Des analyses DRX ont été menées dans un premier temps suivies d'analyses par spectroscopie Raman. Les diffractogrammes sont présentés en Figure 116.

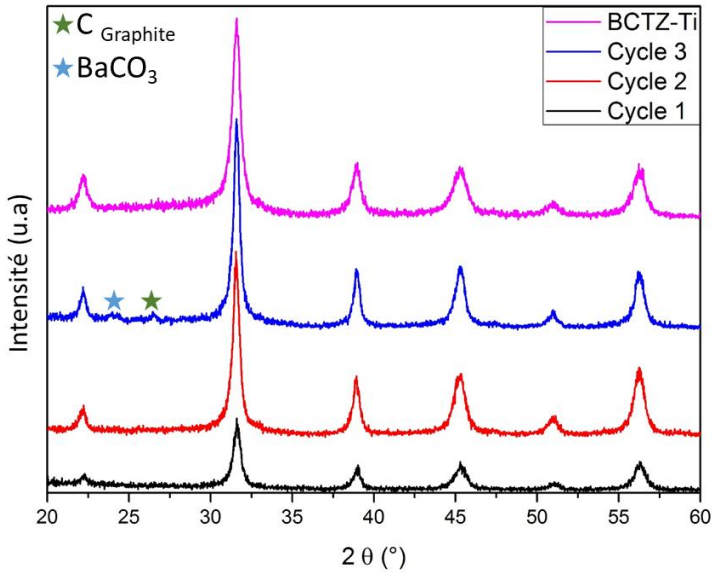


Figure 116 : Diffractogrammes obtenus sur trois céramiques de BCTZ frittées à partir des cycles présentés en Figure 115.

Les analyses DRX menées sur ces céramiques mettent en évidence une légère augmentation de la cristallinité par rapport à la poudre BCTZ-Ti avant frittage, dans le cas des céramiques issues de cycles 1 et 2. De plus, aucun changement de phase n'est visible. Le cycle 3 semble favoriser la cristallisation du système car les pics observés sont plus intenses et moins larges que ceux des cycles 1 et très légèrement du 2. De plus, le titane en excès est partiellement accommodé dans la phase BCTZ, cela peut être compensé, totalement ou partiellement, par la création de lacunes de baryum. Le baryum « éjecté » de la matrice pérovskite va se convertir en $BaCO_3$. Le Carbone graphite est liée au papyex résiduel utilisé lors du frittage. La céramique issue du cycle 3 semble donc présenter la meilleure cristallinité et a donc été analysée par

spectroscopie Raman et a été comparée aux spectres obtenus sur la poudre BCTZ et le précurseur BCTZ-Ti issue de la mécanosynthèse (avant frittage). Les résultats sont présentés en Figure 117.

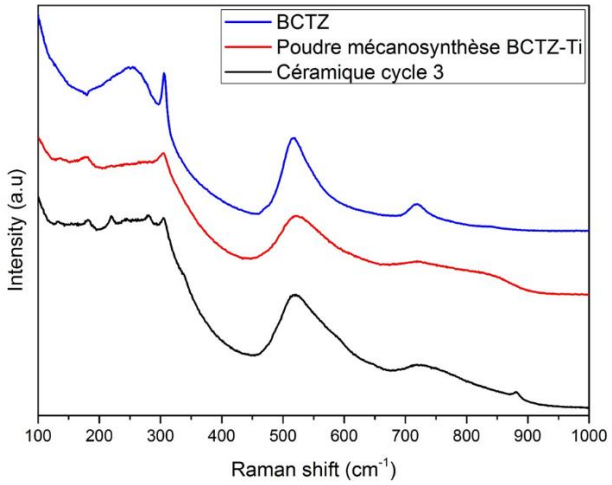


Figure 117 : Spectres Raman obtenus sur la céramique issue du cycle de frittage n°3 comparée aux spectres des poudres BCTZ et BCTZ-Ti.

L'analyse des spectres Raman met en évidence des légères différences de symétrie dans chacun de ces matériaux qui ne sont pas observables en DRX. La poudre BCTZ seule montre une signature typique d'une pérovskite à base de baryum, et en particulier un mode vers 300 cm^{-1} qui est caractéristique de l'état ferroélectrique. Ce mode est significativement atténué par l'étape de mécanosynthèse, mais toujours présent, et persiste après le frittage, avec toujours une amplitude réduite. Il est important ici de noter qu'il existe des légères différences structurales entre la poudre BCTZ-Ti et la céramique frittée à partir de cette poudre. En effet, des modes supplémentaires sont observables à 220, 250 et 270cm^{-1} ainsi qu'à 880cm^{-1}. Cela indique qualitativement que l'environnement atomique n'est plus le même et que le frittage a donc entrainé des changements structuraux locaux (puisque non détectés en DRX). Ces changements peuvent être liés à l'excès de titane, qui s'il est accommodé dans la matrice pérovskite va engendrer la création de défauts (lacunes de baryum par exemple). Il peut aussi s'agir de changements engendrés par le frittage lui-même, qui peut créer à la surface des grains, voire au joints de grains, des ajustements locaux de la structure cristalline. Ces constats sont très encourageants pour la suite de notre étude et donne des éléments sur le succès de la densification de BCTZ à basse température.

IV.4.3. Microstructures et compacités

L'étape suivante est donc de caractériser les microstructures et compacités des céramiques issues des 3 cycles de frittage précédents. Des images MEB ont été réalisées ainsi que des mesures de compacités et sont présentés en Figure 118.

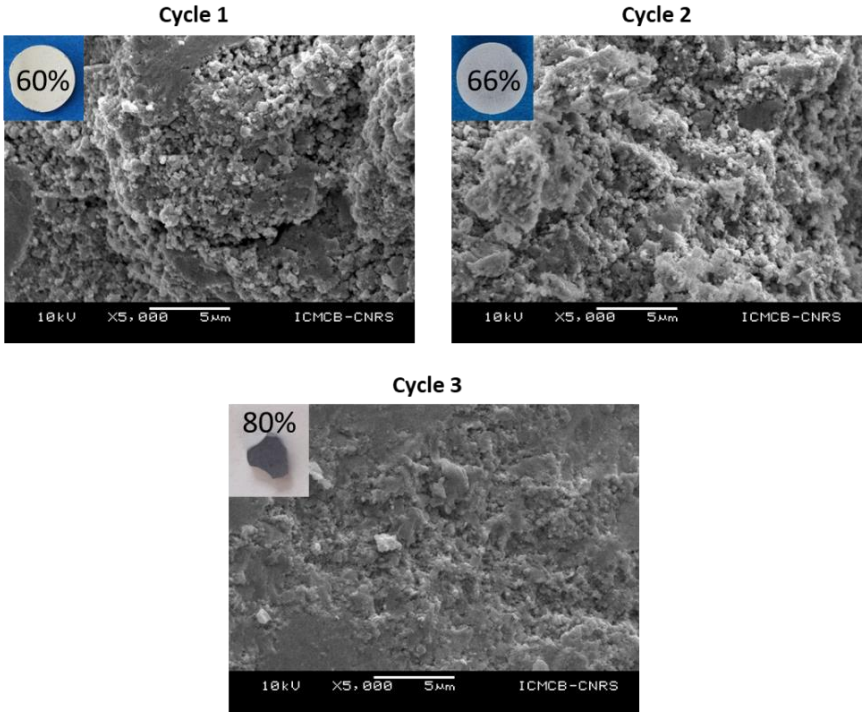


Figure 118 : Images MEB et photographies des pastilles de BCTZ issues des cycles de frittages 1,2 et 3. Les compacités des céramiques sont indiquées en % en insert des images MEB. L'incertitude sur la compacité est de 2%.

Les images MEB ont été réalisées sur des fractures de céramique. Sans surprise, les cycles 1 et 2 montrent une microstructure poreuse avec beaucoup de porosité intra et intergranulaire ainsi qu'une taille de grain hétérogène. Les compacités liées à ces microstructures sont en accord avec les observations réalisées. Elles sont de 60% pour la céramique issue du cycle 1 et de 66% pour celle du cycle 2. Ces valeurs ainsi que la microstructure, ne permettent pas de dire qu'un quelconque phénomène de diffusion se soit produit lors du cycle, ni que les céramiques sont frittées. La cohésion du matériau semble assurée par les zones à l'aspect « fondu » observables sur ces deux microstructures. Il peut s'agir de grains nanométriques plus réactifs qui auraient créé des cous de frittage lors du cycle Cool-SPS. Pour rappel, les analyses granulométriques du précurseur BCTZ-Ti ont révélé des grains de 200nm présents en grande quantité. La résolution du MEB ne nous permet pas de valider cette hypothèse avec certitude.

Dans le cas de la céramique issue du cycle 3, la microstructure semble bien plus dense que celle des autres céramiques.

La compacité est déterminée à 80%, ce qui est cohérent avec les micrographies. La structure de cette céramique semble plus densifiée que les deux autres, avec moins de porosités intergranulaires. Les zones à l'aspect fondu sont à nouveau observables en plus grande proportion. Des joints de grains sont aussi visibles entre les grains micrométriques et attestent que le frittage a été activé dans le cas de ce cycle. Ce résultat est très encourageant car il montre que le frittage de cette poudre préparée par mécanosynthèse est possible par Cool-SPS.

La pression de 600MPa appliquée en début de séquence semble donc la plus optimale pour densifier BCTZ à partir du précurseur BCTZ-Ti obtenu par mécanosynthèse. En effet, la haute pression appliquée à basse température permet le réarrangement des grains et le compactage de ces derniers, favorisant la densification. Les expériences menées sur ce système montrent donc que le niveau de densification semble linéaire avec l'augmentation de la pression. Des expériences de frittage à haute pression (en GPa) pourraient être intéressantes pour augmenter la compacité des céramiques. Cependant, il faut être prudent dans la mesure où une compaction de la poudre n'entraine pas nécessairement de phénomènes de diffusion et donc un frittage.

IV.4.4. Mesure diélectrique

Bien que la compacité seuil d'une céramique pour réaliser une mesure diélectrique soit fixée à 90%, il a été décidé de réaliser cette mesure sur la céramique brute de frittage, issue du cycle 3 présentant une compacité de 80%. Les résultats obtenus pourront apporter des éléments intéressants sur le comportement diélectrique de cette céramique, bien qu'elle ne soit pas aussi optimisée qu'une céramique frittée conventionnellement.

Une mesure a donc été réalisée entre -200 et 180°C (77 et 450K). Les résultats sont présentés en Figure 119.

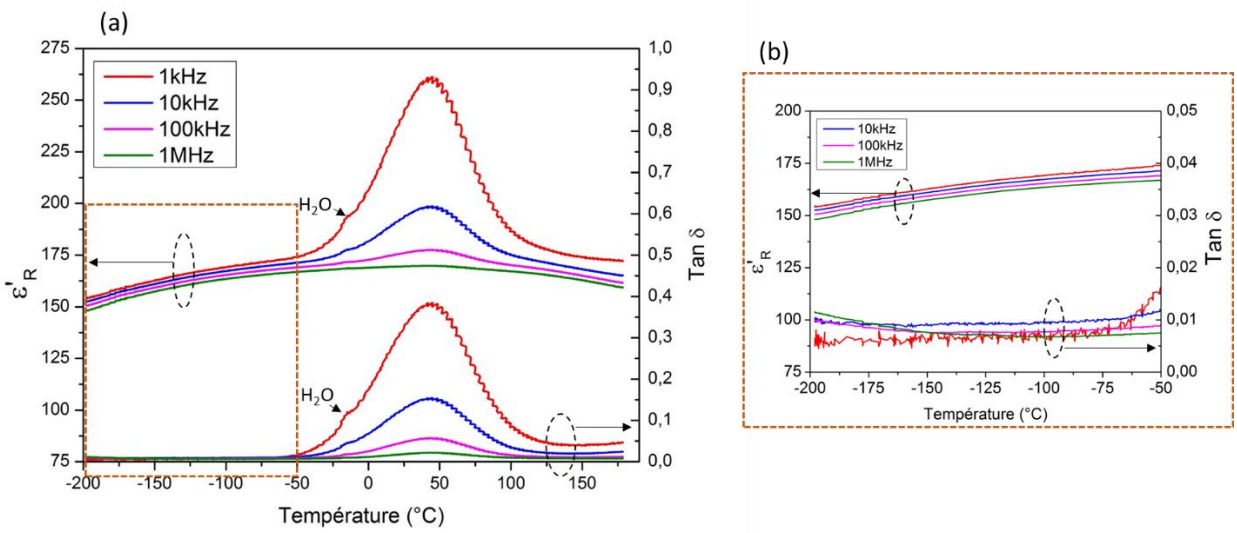


Figure 119 : Mesure diélectrique effectuée sur une céramique de BCTZ avec en (b) un zoom aux basses températures. La permittivité relative ε'_R et les pertes diélectriques tan δ sont représentés en fonction de la température en °C. Les fréquences représentées sont de 1, 10, 100KHz et 1MHz.

La mesure a été réalisée sous hélium et la céramique a été électrodée à la laque d'argent. Un « pic de l'eau » (indiqué par « H_2O » sur le graphique) est observable à environ -25°C, est lié à l'étanchéité de la cellule et ne sera pas pris en compte.

Une anomalie diélectrique large et diffuse est visible dans le signal de permittivité et de pertes diélectriques à environ 45°C, et présente une forte dépendance de son amplitude à la fréquence. Cette dépendance suggère une origine extrinsèque de cette anomalie (par exemple espèce absorbées dans les porosités de la céramique et dégazées vers 45°C). Les pertes diélectriques de cette céramique sont assez basses sur toute la plage de température en dehors de l'anomalie. Pour chaque fréquence, elles sont inférieures à 5% à basse et à haute température (entre -200 et -50°C et entre 100 et 180°C). Ces valeurs sont plutôt encourageantes étant donné le faible niveau de densification de cette céramique, et suggère des interfaces entre les grains de bonne qualité.

Il a été montré par Liu et Ren que pour une solution solide 0.2BCT-0.8BTZ, une transition cubique à rhomboédrique est observable à environ 30°C. [86] Des mesures diélectriques sur BCTZ de composition $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ ont été réalisées dans la littérature par Hao et al. et montrent une transition structurale (quadratique à rhomboédrique) à 90°C. [89] Cette transition est dépendante de la taille des grains, plus la taille des grains augmente, plus la transition sera marquée et abrupte. Par exemple, il a été montré que pour des céramiques composées de grains de 400nm, la transition est large et diffuse, de même que pour des grains de 1.5µm. On pourrait imaginer que ces observations expliquent l'anomalie observée en Figure 119 dans le cadre de la ferroélectricité. Mais la forte dépendance en fréquence de

l’amplitude de cette anomalie ne correspond pas à une transition de nature ferroélectrique, qui ne devrait en aucun avoir quasiment « disparu » à une fréquence de 1MHz.

Il est important de rappeler que la réponse diélectrique peut aussi être affectée par l’excès de titane présent dans la céramique (introduit lors de la mécanosynthèse de la poudre).

Ces observations ne permettent pas de confirmer le caractère ferroélectrique (et donc piézoélectrique) de la céramique de BCTZ obtenue par cette stratégie. Elles restent néanmoins très encourageantes et viennent appuyer le succès de la densification de BCTZ par l’approche du précurseur BCTZ-Ti, synthétisé par mécanosynthèse. Les perspectives de cette étude consisteraient à augmenter la compacité de cette céramique et pouvoir déterminer précisément le comportement diélectrique de cette dernière. Il serait aussi très intéressant de déterminer les propriétés piézoélectriques de cette céramique et situer ses performances vis-à-vis des céramiques frittées conventionnellement.

V. Conclusion du chapitre et perspectives

Dans ce chapitre le cas des céramiques de type pérovskites complexe a été abordé. Dans un premier temps le système BST a été fritté par Cool-SPS avec succès, à partir de précurseurs d'hydroxyde. Cette stratégie des hydroxydes a donc été testée sur les systèmes BTZ et BCT (qui sont au cœur de ces travaux de thèse) mais ne s'est pas montrée concluante. Il a été nécessaire de se tourner vers un nouveau procédé de préparation de précurseurs mixtes : la mécanosynthèse. Grâce à cette approche, il a été possible d'obtenir la phase BTZ après frittage Cool-SPS à seulement 600°C en 95 minutes, présentant une haute compacité et des propriétés ferroélectriques intéressantes (où une relaxation est observable). Cette réponse diélectrique vient compléter les propriétés ferroélectriques et paraélectrique quantiques déjà observées sur les céramiques de BT, CT et ST. Les céramiques de BCT frittées selon cette approche de préparation des précurseurs montrent aussi des signes de substitution soutenues par des analyses synchrotron et Raman. Dans le cas de ce système, une mécanosynthèse sous atmosphère permettrait d'obtenir un précurseur mixte Ba/Ca qui faciliterait probablement le frittage Cool-SPS par la suite.

Le système BCTZ, représentant le plus grand défi de ces travaux de thèse, a été étudiée en dernière partie de ce chapitre. Il a été montré à nouveau qu'il est difficile d'obtenir cette céramique à partir d'hydroxydes. Une autre approche de densification à partir d'une poudre BCTZ optimisée pour la croissance cristalline et combinée avec de l'hydroxyde de titane a aussi été étudiée. Bien qu'il n'ait pas été possible de confirmer leur caractère ferroélectrique, les céramiques obtenues présentaient des compacités de 80% maximum et de faibles pertes diélectriques sur l'essentiel de la gamme de température, témoignant d'un certain succès de cette stratégie.

Les expériences menées sur ces pérovskites, montrent la possibilité d'étendre le Cool-SPS à des céramiques complexes chimiquement tout en préservant leurs propriétés physiques. Avec des techniques de préparation de précurseurs adaptées, la possibilité de combiner la mécanosynthèse et le Cool-SPS, ainsi que des cycles de frittage plus optimisés ; il est certain que des céramiques de meilleures qualité pourront être obtenues dans un futur proche. Les études menées sont donc très encourageantes et montrent la vaste gamme de matériaux qu'il est possible de fritter par Cool-SPS.

Conclusion générale et perspectives

Les expériences menées dans ces travaux de thèse ont permis de répondre à la problématique portant sur le frittage Cool-SPS de céramiques de type pérovskites fonctionnelles sans plomb. Il a été prouvé que ce type de frittage est efficace pour de nombreuses compositions en adoptant une stratégie de préparation des précurseurs particulière.

Avant tout frittage, il a été nécessaire de caractériser et de synthétiser nos propres précurseurs. Cette étape est cruciale dans le but de maitriser le frittage. En premier lieu, la synthèse dérivée du sol-gel du précurseur d'oxyhydroxyde de titane a été étudiée et optimisée. Ce précurseur a permis de fritter par la suite les premières céramiques de titanate. Ainsi, dans un premier temps, il a été possible d'obtenir des céramiques de $BaTiO_3$ à 600°C en 95 minutes, présentant des compacités comprises entre 90 et 99% et des microstructures qu'il est possible de contrôler en appliquant un cycle de frittage adapté. Les propriétés diélectriques de ces céramiques se sont montrées excellentes sur des échantillons ré-oxydés mais aussi sur des échantillons bruts de frittage. L'étude du frittage de cette céramique a été transposée aux céramiques $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ et aux zirconates ($BaZrO_3$, $SrZrO_3$ et $CaZrO_3$) pour lesquelles les phases ont toutes été obtenues avec succès après frittage à 600°C selon différentes séquences. Dans le cas de CT et ST, des comportements diélectriques remarquables ont été observés sur les céramiques à basse température, prouvant l'efficacité du Cool-SPS dans l'obtention de propriétés physiques variées. Le frittage des zirconates a quant à lui ouvert la voie vers le frittage basse température de matériaux réfractaires. De plus, toutes ces pérovskites simples ont été frittées avec succès à une température deux fois moins élevées qu'en frittage conventionnel et en des temps records (inférieurs à 2 heures).

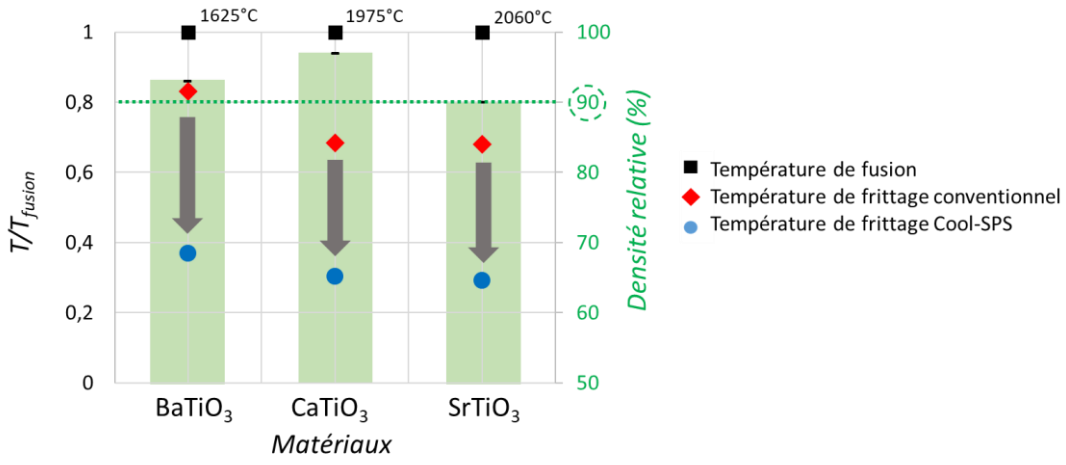


Diagramme représentant les températures et densités relatives obtenues sur les céramiques de titanate par Cool-SPS.

Dans la continuité de cette étude, les systèmes complexes ont été étudiés. Dans un premier temps la stratégie des précurseurs d'hydroxyde a été utilisée dans le frittage de BST, réalisé avec succès. Cette approche a présenté des limites lors de son utilisation pour les céramiques BCT et BTZ, pour lesquelles la réactivité observée n'était pas celle voulue. Une nouvelle stratégie de préparation des précurseurs par mécanosynthèse a été mise en place et a permis de synthétiser des précurseurs mixtes, favorisant la réactivité des phases BCT et BTZ lors du frittage Cool-SPS. Cette stratégie s'est avérée efficace dans le cas de BTZ, pour laquelle la phase a été obtenue avec succès, ainsi qu'une haute densification (92%) et des propriétés diélectriques intéressantes. A nouveau, les propriétés physiques observées sur BTZ montrent la vaste gamme de propriétés diélectriques qu'il est possible de retrouver après frittage par Cool-SPS. Cependant, des difficultés ont été rencontrées sur le système BCT, pour lequel il n'a pas été possible d'observer de substitution. L'optimisation de la synthèse d'un précurseur mixte baryum/calcium pourrait permettre de densifier cette phase par Cool-SPS.

Le système final étudié lors de ces travaux de thèse est la céramique BCTZ, qui est le matériau principal considéré comme remplacement de PZT pour des applications piézoélectriques. Dans le cas de cette céramique très complexe, la stratégie des hydroxydes ne s'est pas avérée efficace. Il est aussi très difficile de synthétiser un précurseur de BCTZ en restant dans une optique de procédé peu coûteux et peu énergivore, car cela ferait appel à des procédés de chimie fine et des précurseurs onéreux. Une piste prometteuse a cependant été explorée, pour laquelle une poudre de BCTZ optimisée pour la croissance cristalline est combinée avec un hydroxyde de titane et fritté par Cool-SPS. Des céramiques de 80% de compacité ont pu être obtenues. Des ajustements des paramètres expérimentaux (cycle de frittage, fonctionnalisation des surfaces de la poudre…) permettraient certainement d'augmenter la compacité de cette céramique et de mesurer ses propriétés piézoélectriques.

De manière générale, quelques expériences et caractérisations complémentaires restent à être menées sur les synthèses des précurseurs et les céramiques obtenues durant ces trois ans de thèse.

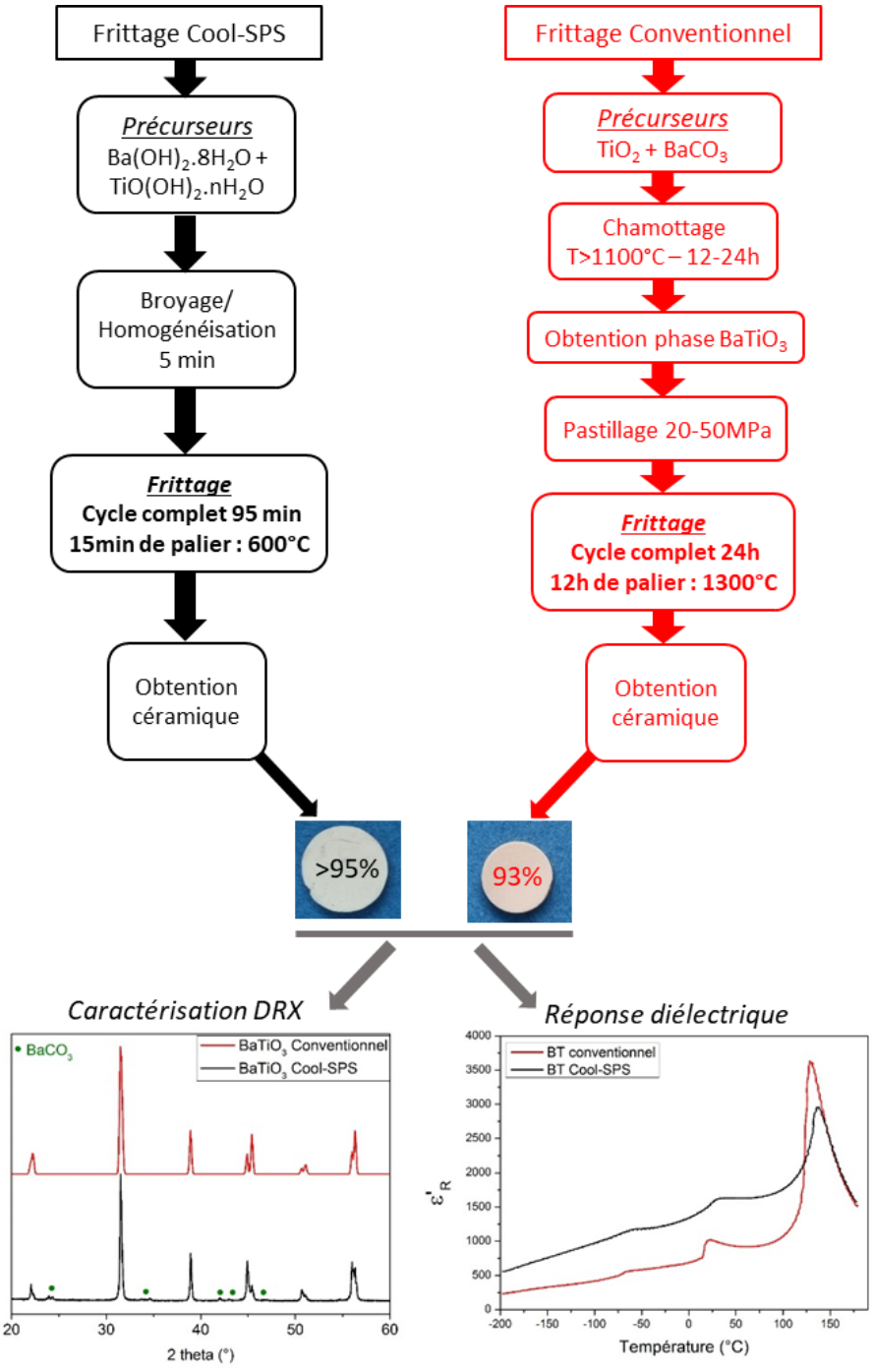
Concernant les précurseurs, comme évoqué, des essais de mécanosynthèse sous atmosphère contrôlée permettraient d'obtenir les phases visées dans le cas des pérovskites complexes et entraineraient un bénéfice de réactivité au frittage Cool-SPS.

Une piste à explorer est aussi la combinaison de poudres issues d'une synthèse en fluide supercritique avec le Cool-SPS. Ce type de synthèse représente cependant un challenge dans la mesure où les poudres synthétisées présentent des tailles de l'ordre de 10nm, paramètre critique dans l'obtention de bonnes propriétés diélectriques. Néanmoins, la synthèse supercritique permet un excellent contrôle de la stœchiométrie de la phase, il serait donc très intéressant d'utiliser de tels précurseurs dans le cas des céramiques de BCT, BTZ et BCTZ.

Dans le cas des céramiques (monophasées) frittées durant la thèse, des tests mécaniques dans le but de déterminer les résistances et module d'Young des matériaux seraient intéressants pour situer nos céramiques par rapport à des matériaux conventionnels. Pour les systèmes types zirconates, il serait très intéressant de réaliser des tests de résistance thermique en conditions réfractaire et d'évaluer leur tenue en température. D'un point de vue microstructural et chimique, des analyses WDS et des cartographies poussées sur chaque système, seraient intéressantes pour obtenir plus d'informations sur la composition des céramiques non monophasées. Concernant les mesures physiques, des expériences de pyroélectricité adaptées seraient complémentaires aux mesures réalisées et permettraient de déterminer les températures de transition de plusieurs types de pérovskites. De plus dans le cas de BT, des analyses par EBSD et AFM montreraient l'orientation des cristallites et apporteraient des informations sur les domaines ferroélectriques de la céramique complémentaires aux mesures physiques réalisées. Il est aussi envisageable de réaliser de la microscopie à transmission pour observer l'état des joints de grains dans les céramiques.

Pour conclure, les expériences menées sur ces pérovskites au cours de ces trois ans de thèse, montrent la possibilité d'étendre le Cool-SPS à des oxydes fonctionnels voire réfractaires et à des céramiques plus complexes chimiquement tout en gardant leurs propriétés physiques.

Le résultat le plus marquant étant obtenu sur la céramique de $BaTiO_3$, pour laquelle il est possible de retrouver une signature structurale et microstructurale comparable à une céramique frittée conventionnellement, et qui reproduit fidèlement la signature diélectrique. Le Cool-SPS permet donc un gain important de temps ainsi que de réduire le nombre d'étape et diminuer les températures et durées de frittage des céramiques, sans impacter leurs propriétés finales.



Comparaison des processus de mise en forme et frittage Cool-SPS et conventionnel dans le cas de la céramique $BaTiO_3$ et caractérisations DRX et diélectriques.

Ces succès montrent aussi, globalement, qu'il reste un grand potentiel d'optimisation. Avec des techniques de préparation de précurseurs adaptées, la possibilité de combiner la mécanosynthèse et le Cool-SPS, ainsi que des cycles de frittage plus optimisés ; il est certain que des céramiques de meilleure qualité pourront être obtenues dans un futur proche.

Ces expériences sont donc très encourageantes pour aller vers un procédé économe en énergie et respectueux de l'environnement, applicable à la fabrication de matériaux diélectriques sans plomb.

A l'heure où le SPS conventionnel est déjà en cours d'industrialisation sur le territoire français (SINTERMAT, NORIMAT : www.norimat.com), il est possible de s'interroger sur le potentiel de transfert du Cool-SPS, étant donné que les travaux présentés dans ce manuscrit valident le succès du Cool-SPS pour le frittage de pérovskites diélectriques à basse température.

Annexes

Annexe 2.1 : Influence de la température dans le cas de la synthèse du précurseur de titane $TiO(OH)_2.nH_2O$, en voie soude

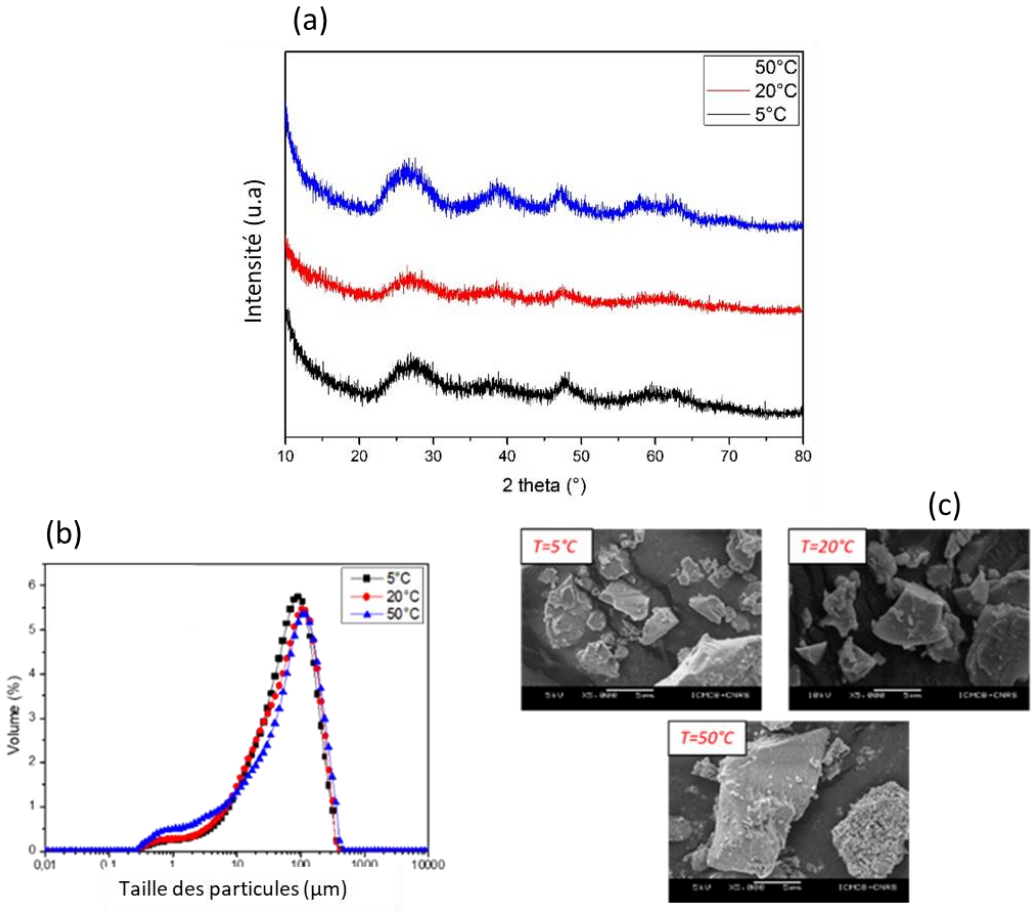


Figure 2.1-1 : Analyses DRX, granulométriques et microstructurales des poudres issues des synthèses en voie soude à diverses températures. En (a) les diffractogrammes DRX, en (b) l'analyse granulométrique, en (c) les images MEB des poudres issues des synthèses à 5°C, 20°C et 50°C.

D'un point de vue chimique, la synthèse ne semble pas évoluer en fonction de la température. Seule une légère augmentation de la cristallinité est visible (dans le cas de la synthèse réalisée à 50°C) sur le pic présent à 38°. Ce pic pouvant être attribué à une phase mixte sodium-titane du type $Na_2Ti_3O_7$, $Na_2Ti_6O_{13}$ ou $Na_4Ti_5O_{12}$. La répartition et la taille des grains ne semble pas non plus affectée par l'augmentation de la température de synthèse car les courbes de granulométrie sont presque superposables. La microstructure est quant à elle, très similaire quelle que soit la température de synthèse. Ces expériences montrent que dans le cas de la voie de synthèse soude, la température du milieu réactionnel a peu d'importance face à la température générée localement par la réaction exothermique se produisant lors de l'ajout de la base.

Annexe 3.1 : Tableau de conversion Charge (kN) en Pression (MPa) en considérant en moule en carbure de tungstène de 10mm de diamètre.

Pression (MPa)	***Charge (kN)***
40	3,1
50	3,9
60	4,7
70	5,5
80	6,3
90	7,1
100	7,9
110	8,6
120	9,4
200	15,7
300	23,6
350	27,5
400	31,4
500	39,3
600	47,1
650	51,1

Tableau 3.1-1 : Tableau de conversion charge/pression.

Annexe 3.2 : Paramètres de l'affinement Rietveld, céramique de $BaTiO_3$ avec phase secondaire $BaCO_3$. Modèles de $BaTiO_3$ (P4mm) sous forme quadratique et de $BaCO_3$ orthorhombique (Pmcn) utilisés.

Paramètres généraux	GOF	1.41
	R_{exp}	8.30
	R_{wp}	11.72
	R_p	9.20
Phase $BaTiO_3$	Wt% Rietveld	93.60
	Cell parameter a (Å)	4.0120
	Cell parameter b (Å)	4.0120
	Cell parameter c (Å)	3.9951
	Cell Volume ($Å^3$)	64.30
	R Bragg	3.429
Phase $BaCO_3$	Wt% Rietveld	6.40
	Cell parameter a (Å)	5.3002
	Cell parameter b (Å)	8.9036
	Cell parameter c (Å)	6.4422
	Cell Volume ($Å^3$)	304.01
	R Bragg	3.797

Tableau 3.2-1 : Paramètres d'affinement Topas sur céramique de $BaTiO_3$ broyée.

Annexe 3.3 : Paramètres de l'affinement Rietveld, céramique de $BaTiO_3$ lavée, sans phase secondaire $BaCO_3$. Modèle de $BaTiO_3$ (P4mm) quadratique utilisé.

GOF	**1.34**
R_{exp}	11.95
R_{wp}	16.01
R_p	11.47
Wt% Rietveld	100
Cell parameter a (Å)	4.0018
Cell parameter b (Å)	4.0018
Cell parameter c (Å)	4.0253
Cell Volume ($Å^3$)	64.46
R Bragg	4.619

Tableau 3.3-1 : Paramètres d'affinement Topas sur céramique de $BaTiO_3$ lavée et broyée.

Annexe 3.4 : Analyse EDS sur fracture de céramique de BT nanostructurée frittée à 600°C sous 300MPa (cycle à une pression)

Une analyse EDS a été réalisée à nouveau sur une céramique nanostructurée de BT, frittée à 600°C, selon le cycle à 300MPa (une pression). Le grossissement est de x3000 et est volontairement similaire à celui utilisé sur l'analyse EDS de la céramique microstructurée en Figure 13. Les données aussi sont collectées à l'aide des mêmes paramètres.

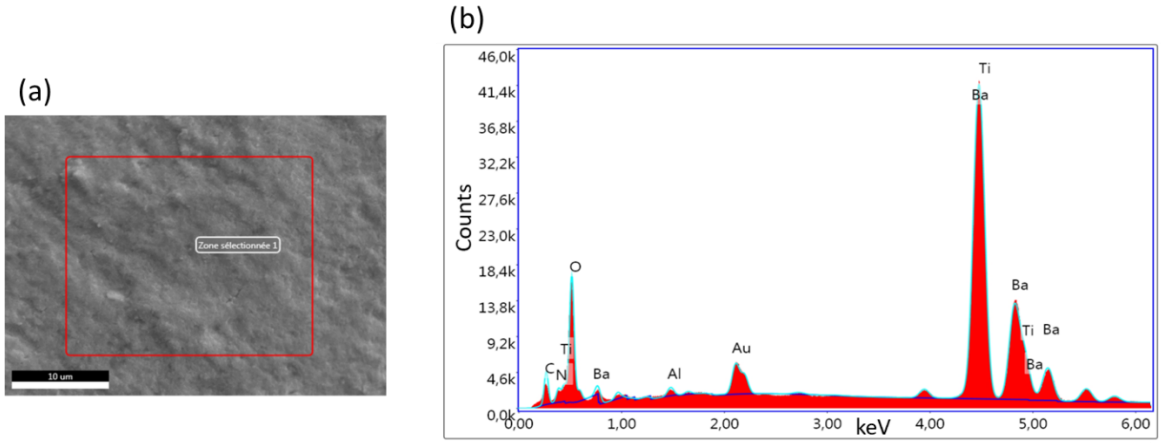


Figure 3.4-1 : Analyse EDS d'une céramique nanostructurée de BT. En (a) l'image des grains obtenue par un grossissement x3000 avec la zone sélectionnée en rouge pour l'analyse EDS. En (b) le spectre EDS obtenu sur cette zone (traduisant l'intensité en fonction de l'énergie en keV)

Elément	% de masse	% atomique	Erreur %
C (K)	3.51	**14.21**	7.15
O (K)	14.32	**43.50**	8.87
Ba (L)	62.15	**21.99**	1.82
Ti (K)	20.01	**20.30**	2.15

Tableau 3.4-1 : Résultats quantitatifs de l'analyse EDS associée à la Figure A.1 ci-dessus.

Le baryum et le titane sont en ratio d'environ 1. Un excès de baryum est encore observable et est toujours lié à la présence de carbonate de baryum. A nouveau les incertitudes sur le carbone et l'oxygène sont trop élevées pour donner une information précise de la stœchiométrie complète de la phase BT. Néanmoins, les résultats sont très similaires à ce qui est obtenu sur un BT de microstructure micrométrique.

Annexe 3.5 : Description et schémas des environnements de mesure diélectrique : cellules quartz et inox

- *Cellule quartz :*

Les mesures diélectriques présentées dans ce chapitre ont été effectuées à l'aide d'un montage maison appelé « cellule quartz » mettant en jeu différents appareils tels qu'un pont d'impédance, un Eurotherm, un Keithley, et le logiciel Labview pour enregistrer les données. Le pont d'impédance permet d'imposer les différentes fréquences à l'échantillon à analyser et à récupérer les valeurs de capacité et de pertes diélectriques. L'Eurotherm permet de programmer le four qui imposera la température lors de la mesure. Le Keithley permet de mesurer la température à l'aide d'un thermocouple placé proche de l'échantillon. Le logiciel Labview a été programmé dans le but de récupérer les données expérimentales du pont d'impédance (capacité, pertes diélectriques en fonction de la fréquence) ainsi que du thermocouple, en effectuant un balayage toutes les 30 secondes environ. La mesure s'effectue à des fréquences variant de 1kHz à 1MHz sur une plage de température variant de 77K (température de l'azote liquide) à 450K. L'échantillon est électrodé (par dépôt d'or ou d'argent) et des fils sont collés à chaque surface et fixés aux électrodes du montage, proche desquelles se trouve un thermocouple de mesure de type K. Le montage est scellé dans un tube en quartz dans lequel une atmosphère d'hélium est imposée. L'hélium est utilisé car il un très bon conducteur thermique et permet de limiter les gradients de température lors de la mesure. Ce tube est entouré d'une résistance chauffante (ou four, programmé par l'Eurotherm) et le tout est plongé dans un Dewar d'azote liquide.

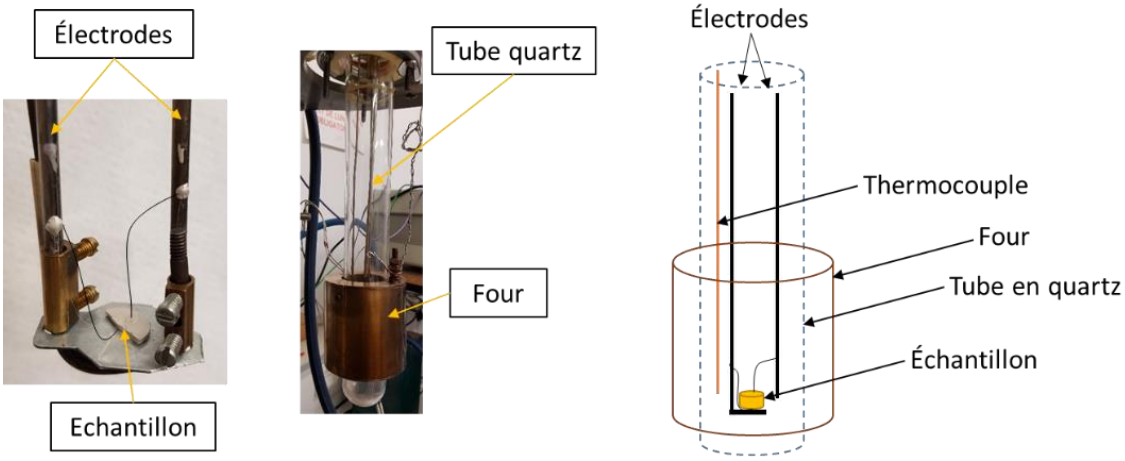


Figure 3.5-1 : Représentations schématiques de la disposition de l'environnement de mesure diélectrique en cellule quartz.

- *Cellule inox :*

Une autre cellule de mesure appelée « cellule inox » a été utilisée dans ces travaux de thèse. Cette dernière possède une précision plus importante d'un point de vue de la température réelle mesurée. En effet, dans ce montage, l'échantillon est fixé à un support en laiton (sur lequel sont branchées les électrodes). Ce montage permet de diminuer le potentiel gradient thermique induit par la distance échantillon sonde de température et ainsi d'obtenir des températures de transition très précises. Il y a deux sondes de température dans ce montage, une au contact direct du support en laiton sur lequel est fixé l'échantillon, mesurant la température réelle. La seconde est dans la masse métallique et permet de mesurer et régler la température du four.

Ce four est ensuite vissé autour du support sur lequel l'échantillon est fixé. Le tout est ensuite placé dans un tube en inox, dans lequel une atmosphère d'hélium est imposée. La mesure s'effectue en utilisant à nouveau le même montage de pont d'impédance, et de programmation et enregistrement de la température.

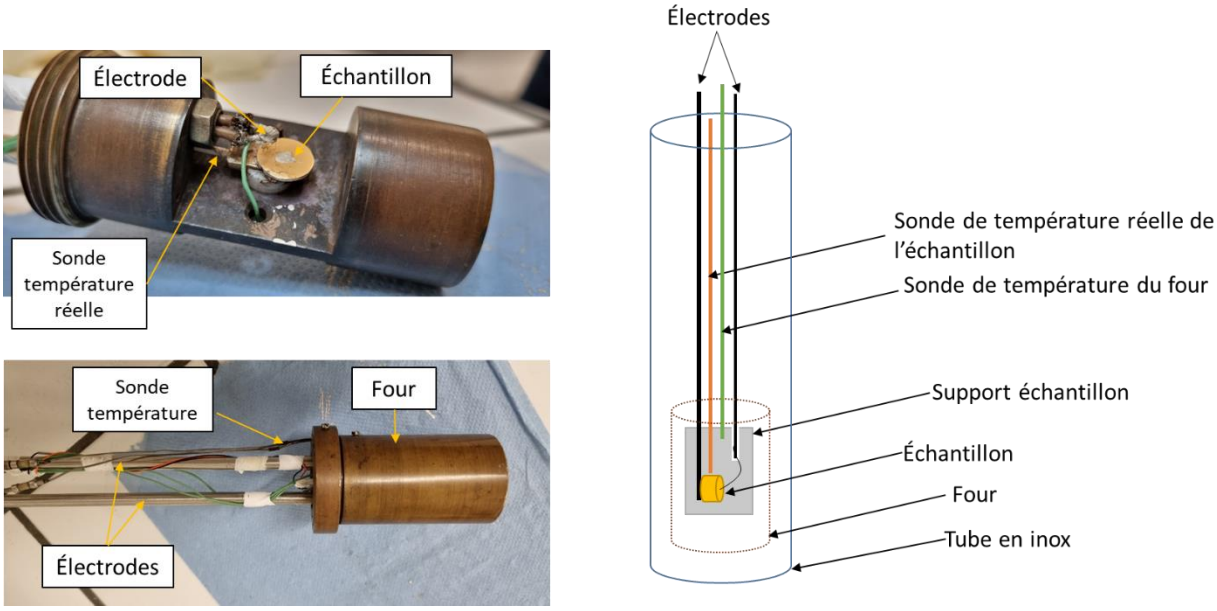


Figure 3.5-2 : Représentations schématiques de la disposition de l'environnement de mesure diélectrique en cellule inox.

Annexe 4.1 : Affinement Rietveld des données DRX sur céramique de $SrTiO_3$. Quantification de la quantité de phase secondaire $BaCO_3$.

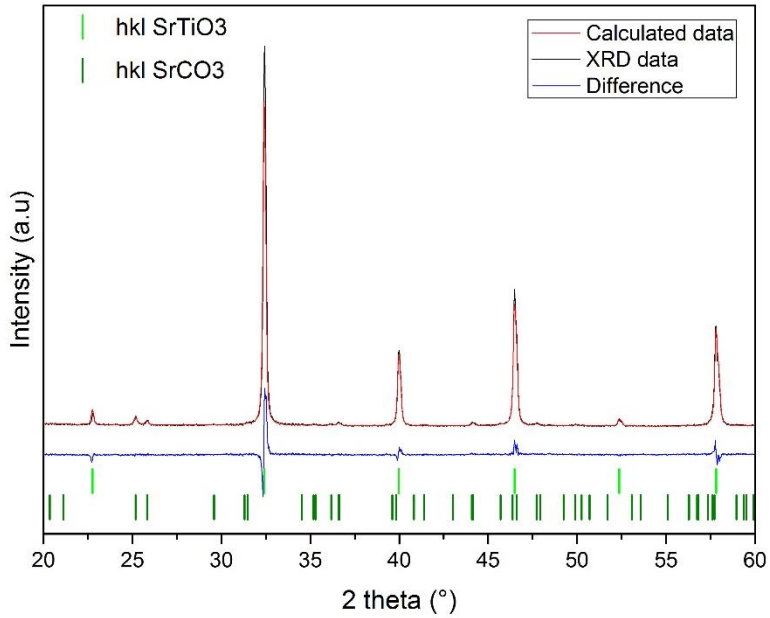


Figure 4.1-1 : Affinement sur céramique de $SrTiO_3$ broyée. Utilisation des modèles $SrTiO_3$ cubique et $SrCO_3$ orthorhombique.

Paramètres généraux	GOF	1.70
	R_{exp}	9.24
	R_{wp}	15.69
	R_p	12.57
Phase $SrTiO_3$	Wt% Rietveld	94.91
	Cell parameter a (Å)	3.9035
	Cell parameter b (Å)	3.9035
	Cell parameter c (Å)	3.9035
	Cell Volume ($Å^3$)	59.48
	R Bragg	5.826
Phase $SrCO_3$	Wt% Rietveld	5.09
	Cell parameter a (Å)	5.0975
	Cell parameter b (Å)	8.4026
	Cell parameter c (Å)	6.0343
	Cell Volume ($Å^3$)	258.46
	R Bragg	4.271

Tableau 4.1-1 : Paramètres d'affinement Topas sur céramique de $SrTiO_3$ broyée.

Annexe 4.2 : Principe et illustration de la mesure diélectrique en environnement PPMS (Physical Property Measurement System)

Les mesures diélectriques à basse températures sont réalisées dans un environnement PPMS, classiquement utilisé pour des mesures sous champ magnétique. En effet, l'échantillon est placé dans un cryostat dans lequel il est possible d'appliquer un champ magnétique en plus des températures très basses. Dans le cadre des mesures effectuées pour les travaux de thèse, cet environnement ne sera utilisé que pour la température et le vide qu'il est possible d'y appliquer. Le cryostat est une double enceinte dans laquelle il est possible d'appliquer un vide d'isolement poussé. La première enceinte est remplie d'azote liquide (assure une fonction d'isolation thermique), la seconde : d'hélium liquide. A l'intérieur de l'enceinte à hélium liquide se trouve une chambre dans laquelle la canne de mesure (au bout de laquelle se trouve l'échantillon) est placée. Un élément chauffant est placé autour de la chambre dans le but d'appliquer la température à l'échantillon. Cet environnement de mesure est complexe et a été décrit schématiquement par A.Lacaz dans les techniques de l'ingénieur traitant des mesures aux très basses températures. [140]

La température appliquée ne peut pas être au-delà de 300K. La température minimale appliquée dans le cadre de nos mesures est de 2K. L'hélium liquide présente une température de 4K, cependant il est possible de diminuer cette température à 2K en appliquant un vide (Loi des gaz parfaits).

L'échantillon est dans un premier temps électrodé (laque d'argent ou dépôt d'or), avec des fils d'argent collés sur ses deux surfaces. L'échantillon est ensuite fixé sur le circuit au bout de la canne de mesure et les fils sont collés aux deux contacts électriques. A nouveau, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'existe aucun contact électrique entre les deux surfaces de l'échantillon. Un ruban de téflon (matériau isolant électrique) est enroulé autour du circuit de mesure dans le but de protéger l'échantillon et d'éviter que ce dernier ne tombe dans le cryostat.

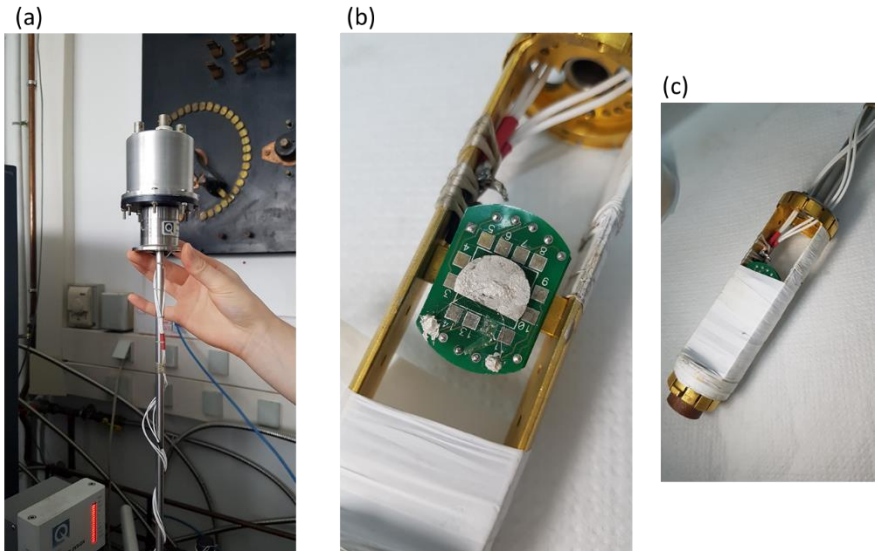


Figure 4.2-1 : En (a) le haut de la canne de mesure au bout de laquelle se trouve le circuit de mesure où est placé l'échantillon (b). L'image (c) représente le circuit enroulé dans un ruban de téflon avant d'être placé dans le PPMS.

Pour collecter les données de mesure diélectrique, la canne de mesure est reliée à un pont d'impédance (mesure de fréquence, de capacité et pertes), ainsi qu'un Keithley pour mesurer la température. Le tout est piloté par le logiciel Labview, tout comme pour les mesures diélectriques réalisées en cellule quartz ou inox. Le cycle de température et de vide est piloté par un logiciel propre au PPMS. Dans le cadre de ces expériences le cycle thermique appliqué est le suivant :

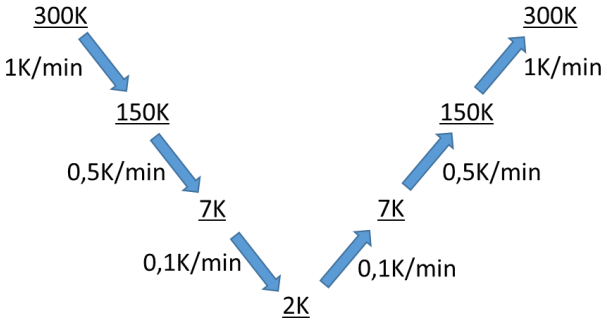


Figure 4.2-2 : Cycle thermique appliqué pour les expériences de mesures diélectriques à basse température en PPMS.

Annexe 5.1 : Principe et montage des expériences de mécanosynthèse.

La mécanosynthèse consiste en un broyage à haute énergie. Les mécanosynthèses sont souvent réalisées en voie sèche dans le but d'entrainer des chocs et des échauffements locaux de façon répétée, entre les billes de broyage et la poudre. (Figure 5.1.1) Cela va entrainer une déformation et segmentation des grains ainsi que des réactions aux interfaces. On observe souvent un phénomène de « soudage à froid » entre les grains lors de ce traitement. Ce procédé permet d'obtenir des poudres de taille nanométrique (avec le montage adapté) ainsi que de former des nouvelles phases (souvent amorphes). La mécanosynthèse est très employée dans la métallurgie et l'industrie des céramiques techniques car elle est facile à mettre en œuvre et peu couteuse.

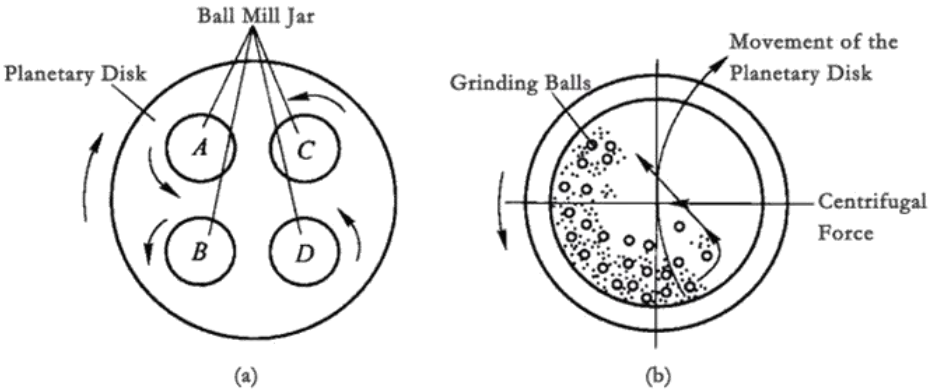


Figure 5.1-1 : Représentation schématique du broyeur planétaire. Image issue de référence [141]

Pour ces travaux de thèse, les mécanosynthèses sont réalisées en broyeur planétaire Pulverisette 5 de chez Fritsch disponible au laboratoire. Les jarres utilisées sont en acier de même que les billes de broyage. Celles-ci ont une taille de 10 mm de diamètre et sont au nombre de 10 dans la jarre. (Figure 5.1.2) En règle générale, lors d'un broyage, un tiers du volume disponible de la jarre est laissé vide, un tiers de billes et un tiers de poudre. Les expériences sont réalisées sous air dans un souci de simplicité du procédé. La durée des broyages peut varier entre 12 et 72 heures pour une rotation moyenne de 250 rpm. Les cycles de broyage réalisés sont de 27 minutes de broyage dans un sens de rotation particulier, suivi de 3 minutes de pause et à nouveau de 27 minutes de broyage dans le sens inverse. Inverser le sens de rotation permet d'obtenir une poudre plus homogène en taille et les pauses réalisées entre les cycles de broyage servent à limiter l'échauffement trop important de la jarre.

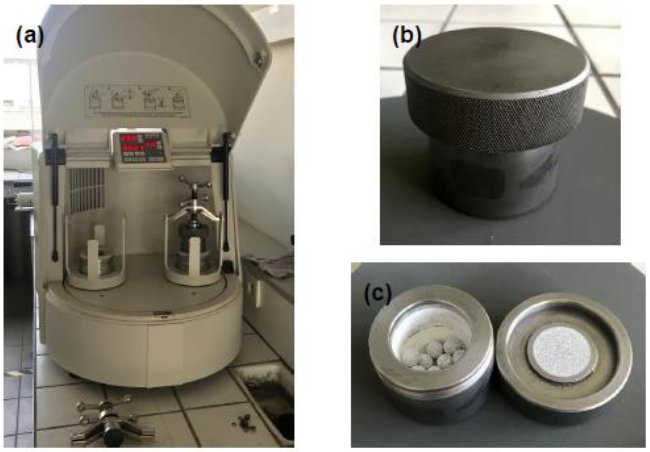


Figure 5.1-2 : En (a) photographie du broyeur planétaire utilisé dans cette étude (Pulvérisette 5). En (b) la jarre en acier fermée utilisée pour les expériences de mécanosynthèse et en (c) la jarre ouverte avec les billes de broyage et la poudre en fin de traitement.

Annexe 5.2 : Essais de mécanosynthèse de précurseurs mixtes Ba/Ca et BCT.

Echantillon	Précurseurs	Vitesse de broyage	Durée de broyage	Analyse DRX : phases obtenues
1	$BaO + CaO$	200 rpm	36 h	$BaCO_3$ $CaCO_3$
2	$Ba(OH)_2.8H_2O + Ca(OH)_2$	200 rpm	36 h	$BaCO_3$ $Ba(OH)_2.3H_2O$ $Ca(OH)_2$
3	$Ba(OH)_2.8H_2O + Ca(OH)_2$	200 rpm	54 h	$BaCO_3$ $Ba(OH)_2.3H_2O$ $Ca(OH)_2$
4	$Ba(OH)_2.8H_2O + CaO$	250 rpm	72 h	$BaCO_3$ $Ba(OH)_2.3H_2O$ $Ba(OH)_2.H_2O$ $Ca(OH)_2$
5	$BaO + CaO + TiO_2$	250 rpm	72 h	$BaCO_3$ $BaTiO_3$ $CaCO_3$
6	Echantillon 4 + TiO_2	250 rpm	72 h	$BaCO_3$ $Ca(OH)_2$ $BaTiO_3$ TiO_2 $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$
7	$TiO_2 + Ba(OH)_2.8H_2O + Ca(OH)_2$	250 rpm	72 h	$BaCO_3$ TiO_2 $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$

Tableau 5.2-1 : Récapitulatif des essais de mécanosynthèse réalisés sur le précurseur mixte Ba/Ca (en bleu) et le précurseur BCT (en vert)

Les échantillons numérotés de 1 à 4 sont des essais pour réaliser un précurseur mixte Ba/Ca et les essais 5 à 7 ont pour but de synthétiser la phase BCT directement. Les 6 premiers essais sont réalisés pour un ratio Ba/Ca de 1. L'expérience n°7 a été réalisée en prenant en compte la stœchiométrie finale de BCT visée, à savoir $Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$.

L'essai n°1 a été réalisé à partir de BaO et CaO pour montrer qu'il n'est pas possible d'obtenir un précurseur mixte à partir de ces deux oxydes dans nos conditions expérimentales. Les expériences 2 et 3 sont réalisées à partir d'hydroxydes et sont similaires en terme de composition chimique des poudres de départ, cependant le temps de broyage est différent. Le but était de constater une différence de composition finale de la poudre en fonction de la durée de la mécanosynthèse. Ici, aucune différence n'a été notée entre ces deux essais. L'essai n°4 avait pour but de combiner oxydes et hydroxydes et n'a pas non plus été concluant. L'essai n°5 consistait à reproduire ce qui est présenté dans l'article de Szafraniak-Wiza. Sans surprise, la phase n'a pas pu être obtenue.

L’expérience 6 a été réalisée pour tenter d’obtenir une phase BCT à partir de la poudre issue de la mécanosynthèse n°4. C’est à ce moment-là qu’une phase mixte Ba/Ca/Ti a pu être observée pour la première fois. Ainsi, l’essai n°7 a été réalisé en combinant hydroxydes et dioxyde de titane. Il a été possible via cette expérience d’obtenir un échantillon contenant moins de phases différentes et présentant des traces de la phase mixte $Ba_3Ca_2Ti_2O_9$.

Toutes ces expériences sont réalisées en jarre en acier, sous air. Les poudres ont été caractérisées par DRX en diffraction routine dont le principe a été présenté auparavant dans ce manuscrit.

Annexe 5.3 : Affinement des données synchrotron (SDRX) sur BTZ (à partir de précurseurs issus de la mécanosynthèse) : conditions expérimentales et paramètres d'affinement

La mesure de SDRX a été effectuée au Synchrotron Soleil sur la ligne de diffraction « CRISTAL » couvrant une gamme d'énergie entre 5 et 30 keV. Toutes les céramiques caractérisées par cette technique ont été réduites à l'état de poudre et introduites dans des capillaires de 3mm de diamètre en verre borosilicate. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre « 2-circle » équipé d'un détecteur MYTHEN, à une longueur d'onde λ= 0.72844Å (énergie est de 24121.2eV). Les données ont été collectées en mode transmission Debye-Sherrer. Le domaine angulaire est de 1° à 70°. Une mesure sur un échantillon de LaB_6 de référence a été effectuée pour affiner la longueur d'onde et extraire les données de l'instrument dans le but d'obtenir des données encore plus précises sur nos échantillons.

Pour l'affinement des données obtenues sur BTZ, les modèles de $BaCO_3$ orthorhombique (Pmcn) et de BTZ quadratique (P4mm) ont été utilisés. Les paramètres de l'affinement sont decrits dans le tableau suivant.

Paramètres généraux	GOF	4.11
	R_{exp}	0.68
	R_{wp}	2.82
	R_p	2.32
Phase $BaCO_3$	Wt% Rietveld	10.42
	Cell parameter a (Å)	5.3148
	Cell parameter b (Å)	8.9068
	Cell parameter c (Å)	6.4388
	Cell Volume ($Å^3$)	304.80
	R Bragg	1.47
Phase $BaTiZrO_3$	Wt% Rietveld	89.58
	Cell parameter a (Å)	4.0460
	Cell parameter b (Å)	4.0460
	Cell parameter c (Å)	4.0515
	Cell Volume ($Å^3$)	66.32
	R Bragg	1.69

Tableau 5.3-1 : Paramètres d'affinement Topas sur céramique de BTZ broyée.

Annexe 5.4 : Paramètres d'affinement des données synchrotron (SDRX) sur BCT obtenu à partir de précurseurs issus de la mécanosynthèse

Paramètres généraux	GOF	8.36
	R_{exp}	1.96
	R_{wp}	16.35
	R_p	11.67
Phase $BaCaTiO_3$	Wt% Rietveld	69.68
	Cell parameter a (Å)	3.9994
	Cell parameter b (Å)	3.9994
	Cell parameter c (Å)	4.0279
	Cell Volume ($Å^3$)	64.42
	R Bragg	5.69
Phase $BaCO_3$	Wt% Rietveld	21.42
	Cell parameter a (Å)	5.3133
	Cell parameter b (Å)	8.9034
	Cell parameter c (Å)	6.4346
	Cell Volume ($Å^3$)	304.40
	R Bragg	4.46
Phase $Ca(OH)_2$	Wt% Rietveld	8.88
	Cell parameter a (Å)	3.5933
	Cell parameter b (Å)	3.5933
	Cell parameter c (Å)	4.9084
	Cell Volume ($Å^3$)	54.88
	R Bragg	6.039

Tableau 5.4-1 : Paramètres d'affinement Topas sur céramique de BCT broyée.

Annexe 5.5 : Caractérisations chimiques et microstructurales de la poudre de BCTZ utilisée pour la mécanosynthèse

La poudre utilisée dans ces expériences est un précurseur de BCTZ dont la composition est optimisée pour la croissance cristalline. La composition nominale du mélange est de 98.6% de titane, 1.34% de zirconium, 88.6% de baryum et 11.3% de calcium en massique. Les analyses EDS montrent que la composition de la poudre après chamottage se situe plutôt vers 95% de titane, 4% de zirconium, 87% de baryum et 12% de calcium. C'est cette composition qui sera retenue dans notre étude. Il est important de noter que cette poudre est appauvrie en zirconium et sera donc moins réfractaire au frittage.

Avant tout frittage ou mécanosynthèse, il est primordial de connaitre la microstructure et la taille de grain de la poudre utilisée. Ces informations permettront par la suite de prédire ou de jouer sa réactivité au frittage. Les caractérisations DRX et imagerie MEB sont présentées en Figure 5.5.1.

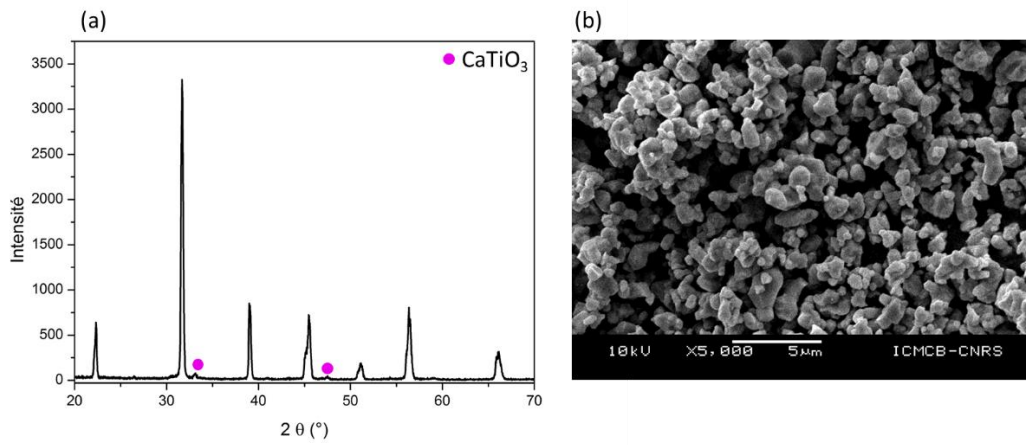


Figure 5.5-1: En (a) le diffractogramme de la poudre BCT avec une phase secondaire de CT indiquée par un rond rose. En (b) l'image MEB obtenue sur la poudre à un grossissement de x5000 et une tension d'accélération de 10kV.

Le diffractogramme montre un signal typique d'une pérovskite avec une phase secondaire de CT observable. Celle-ci provient de l'enrichissement en zirconium dans la composition. Les images MEB montrent que les grains présentent une microstructure facettée et homogène. Des analyses par granulométrie laser viennent compléter ces résultats et indiquent une distribution de taille trimodale (Cf. Figure 111), qui favorise la réactivité au frittage. Le D50 de la poudre est de 3.204µm, le D10 de 724nm et le D90 de 29.291µm. Il existe donc un grand écart entre les taille des trois populations de grains. La présence de grain nanométrique est cependant encourageante pour activer la diffusion lors du procédé de frittage.

Pour information, plusieurs essais non concluants de frittage Cool-SPS ont été réalisés sur cette poudre seule. Aucune réaction n'a été observée durant les cycles, ni aucune densification : les poudres ont seulement été compactées. Il va donc être nécessaire d'adopter une stratégie différente pour réussir le frittage de ce précurseur.

Références bibliographiques

[1] A. Galotta et V. M. Sglavo, « The cold sintering process: A review on processing features, densification mechanisms and perspectives », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nº 16, p. 1-17, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.024.

[2] H. Guo, J. Guo, A. Baker, et C. A. Randall, « Hydrothermal-Assisted Cold Sintering Process: A New Guidance for Low-Temperature Ceramic Sintering », *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 8, nº 32, p. 20909-20915, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07481.

[3] M. Nelo, J. Peräntie, T. Siponkoski, J. Juuti, et H. Jantunen, « Upside-down composites: Electroceramics without sintering », *Appl. Mater. Today*, vol. 15, p. 83-86, juin 2019, doi: 10.1016/j.apmt.2018.12.021.

[4] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, C. Elissalde, et M. Josse, « Cool-SPS: an opportunity for low temperature sintering of thermodynamically fragile materials », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, nº 9, p. 2229-2233, 2018, doi: 10.1039/C7TC05640K.

[5] D. Bouvard, *Métallurgie des Poudres*, Hermes Lavoisier. 2002.

[6] S. Rossignol, « Cours Frittage », Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle Limoges.

[7] D. Bernache-Assollant, *Chimie-Physique du frittage*, Hermes. 1993.

[8] BERNACHE-ASSOLLANT Didier et BONNET Jean-Pierre, « Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide », *Tech. Ing.* juill. 2005, doi: 10.51257/a-v1-af6620.

[9] BERNACHE-ASSOLLANT Didier et BONNET Jean-Pierre, « Frittage : aspects physico-chimiques Partie 2 : frittage en phase liquide », *Tech. Ing. Fabr.* juill. 2005, doi: 10.51257/a-v1-af6621.

[10] R. L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models », p. 7.

[11] R. L. Coble, « Sintering Crystalline Solids. II. Experimental Test of Diffusion Models in Powder Compacts », p. 8.

[12] W. D. Kingery et M. Berg, « Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion », *J. Appl. Phys.*, vol. 26, nº 10, p. 1205-1212, oct. 1955, doi: 10.1063/1.1721874.

[13] P. Aloke, « The Kirkendall Effect in Solid State Diffusion », Laboratory of Materials and Interface Chemistry Eindhoven University of Technology, Netherlands, 2004.

[14] H. Bhadeshia, « The Kirkendall Effect », University of Cambridge. Disponible sur: http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/kirkendall.html

[15] S. Gopalan et A. V. Virkar, « Interdiffusion and Kirkendall Effect in Doped $BaTiO_3$-$BaZrO_3$ Perovskites: Effect of Vacancy Supersaturation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, nº 10, p. 2887-2899, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02173.x.

[16] M. Albino, « Synthèse et caractérisation structurale et diélectrique de céramiques et de monocristaux relaxeurs de structure TTB », These de doctorat, Bordeaux 1, 2013. Disponible sur: https://www.theses.fr/2013BOR14847

[17] D. Kolar, M. Trontelj, et Z. Stadler, « Influence of Interdiffusion on Solid Solution Formation and Sintering in the System $BaTiO_3$-$SrTiO_3$ », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 65, nº 10, p. 470-474, oct. 1982, doi: 10.1111/j.1151-2916.1982.tb10335.x.

[18] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and sintering_ second edition*, Marcel Dekker, Inc. department of Ceramic Engineering University of Missouri-Rolla, USA: Marcel Dekker, Inc, 2003.

[19] J.-F. Roy, « Approche methodologique du frittage sous charge de céramiques », Ecole nationale supérieure des Mines de St-Etienne, 1993.

[20] M. F. Ashby, « On interface-reaction control of Nabarro-Herring creep and sintering », *Scr. Metall.*, vol. 3, nº 11, p. 837-842, nov. 1969, doi: 10.1016/0036-9748(69)90191-4.

[21] R. L. Coble, « A Model for Boundary Diffusion Controlled Creep in Polycrystalline Materials », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, nº 6, p. 1679-1682, juin 1963, doi: 10.1063/1.1702656.

[22] J. Weertman, « Steady-State Creep through Dislocation Climb », *J. Appl. Phys.*, vol. 28, nº 3, p. 362-364, mars 1957, doi: 10.1063/1.1722747.

[23] W. Beere, « The role of sequential processes in the hot pressing of copper/alumina », *Acta Metall.*, vol. 24, nº 4, p. 277-283, avr. 1976, doi: 10.1016/0001-6160(76)90001-8.

[24] K. Inoue, « Electric Discharge Sintering », 3 241 956, 1966
[25] G. F. Taylor, « Appartus for making hard metal compositions », 1 896 854, 1933
[26] F. Naïmi, « Approches scientifiques et technologiques du frittage et de l'assemblage de matériaux métalliques par SPS », p. 167.
[27] H. Debéda, M.-I. Rua-Taborda, U.-C. Chung, et C. Elissalde, « Chapter 10 - One step densification of printed multilayers by SPS: Towards new piezoelectric energy harvester MEMS », in *Spark Plasma Sintering*, G. Cao, C. Estournès, J. Garay, et R. Orrù, Éd. Elsevier, 2019, p. 219-255. doi: 10.1016/B978-0-12-817744-0.00010-6.
[28] Z.-Y. Hu, Z.-H. Zhang, X.-W. Cheng, F.-C. Wang, Y.-F. Zhang, et S.-L. Li, « A review of multi-physical fields induced phenomena and effects in spark plasma sintering: Fundamentals and applications », *Mater. Des.*, vol. 191, p. 108662, juin 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108662.
[29] N. Saheb *et al.*, « Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review », *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 1-13, 2012, doi: 10.1155/2012/983470.
[30] S. Priya et S. Nahm, Éd., *Lead-free piezoelectrics*. New York, NY: Springer, 2012.
[31] T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, et S. Saji, « Effects of Pulse Current on an Aluminum Powder Oxide Layer During Pulse Current Pressure Sintering », *Mater. Trans.*, vol. 43, nº 6, p. 1390-1397, 2002, doi: 10.2320/matertrans.43.1390.
[32] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. E. Garay, et Z. A. Munir, « Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 394, nº 1-2, p. 139-148, mars 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.11.019.
[33] C. Estournes, « Mise en forme de matériaux par frittage flash », *Verres Céramiques*, août 2015, doi: 10.51257/a-v1-in56.
[34] R.-G. Duan, G.-D. Zhan, J. D. Kuntz, B. H. Kear, et A. K. Mukherjee, « Spark plasma sintering (SPS) consolidated ceramic composites from plasma-sprayed metastable Al_2TiO_5 powder and nano-Al_2O_3, TiO_2, and MgO powders », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 373, nº 1-2, p. 180-186, mai 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.01.006.
[35] C. Manière, G. Lee, et E. A. Olevsky, « Flash sintering of complex shapes », *Appl. Mater. Today*, vol. 26, p. 101293, mars 2022, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101293.
[36] J. Galy, M. Dolle, T. Hungria, P. Rozier, et J.-Ph. Monchoux, « A new way to make solid state chemistry: Spark plasma synthesis of copper or silver vanadium oxide bronzes », *Solid State Sci.*, vol. 10, nº 8, p. 976-981, août 2008, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.004.
[37] Y. Achenani, « Modélisation numérique du procédé de frittage SPS : contribution à l'homogénéisation des températures et analyse de la dispersion », 2019.
[38] T. Hérisson de Beauvoir, F. Molinari, U. C. Chung-Seu, D. Michau, D. Denux, et M. Josse, « Densification of $MnSO_4$ ceramics by Cool-SPS: Evidences for a complex sintering mechanism and magnetoelectric coupling », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, nº 11, p. 3867-3874, sept. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.005.
[39] T. Herisson de Beauvoir, A. Sangregorio, I. Cornu, et M. Josse, « Synthesis, sintering by Cool-SPS and characterization of $A_2Cu(CO_3)_2$ (A = K, Na): evidence for multiferroic and magnetoelectric cupricarbonates », *Dalton Trans.*, vol. 49, nº 23, p. 7820-7828, 2020, doi: 10.1039/D0DT00814A.
[40] L. El khoury, « Développement de nouvelles Céramiques Moléculaires Fonctionnelles à Conversion de Spin (SCO) par Cool-SPS. », 2021. Disponible sur: http://www.theses.fr/2021BORD0187/document
[41] A. Ndayishimiye *et al.*, « Comparing hydrothermal sintering and cold sintering process: Mechanisms, microstructure, kinetics and chemistry », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, nº 4, p. 1312-1324, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.049.
[42] J.-P. Maria *et al.*, « Cold sintering: Current status and prospects », *J. Mater. Res.*, vol. 32, nº 17, p. 3205-3218, sept. 2017, doi: 10.1557/jmr.2017.262.
[43] E. Y. Gutmanas, A. Rabinkin, et M. Roitberg, « Cold sintering under high pressure », *Scr. Metall.*, vol. 13, nº 1, p. 11-15, 1979, doi: https://doi.org/10.1016/0036-9748(79)90380-6.
[44] P. De Silva, L. Bucea, V. Sirivivatnanon, et D. R. Moorehead, « Carbonate binders by "cold sintering" of calcium carbonate », *J. Mater. Sci.*, 2007, Consulté le: 5 janvier 2023. Disponible sur: http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-1428-2

[45] J. Andrews, D. Button, et I. M. Reaney, « Advances in Cold Sintering : Improving energy consumption and unlocking new potential in component manufacturing », *Johns. Matthey Technol. Rev.*, vol. 64, nº 2, p. 219-232, avr. 2020, doi: 10.1595/205651320X15814150061554.
[46] T. Sada, K. Tsuji, A. Ndayishimiye, Z. Fan, Y. Fujioka, et C. A. Randall, « High permittivity $BaTiO_3$ and $BaTiO_3$-polymer nanocomposites enabled by cold sintering with a new transient chemistry: $Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$ », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, nº 1, p. 409-417, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.070.
[47] J.-P. Ma, « Microstructure, dielectric, and energy storage properties of $BaTiO_3$ ceramics prepared via cold sintering », *Ceram. Int.*, p. 6, 2018.
[48] S.-I. HIRANO et S. SOMIYA, « Hydrothermal Reaction Sintering of Pure Cr_2O_3 », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 59, nº 11-12, p. 534-534, 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09432.x.
[49] S. Grasso *et al.*, « A review of cold sintering processes », *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 119, nº 3, p. 115-143, avr. 2020, doi: 10.1080/17436753.2019.1706825.
[50] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, et S. Kanahara, « A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application », *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 5, nº 3, p. 355-356, mars 1986, doi: 10.1007/BF01748104.
[51] Riman, « Method of hydrothermal liquid phase sintering of ceramic materials and products derived therefrom », US8,313,802 B2, 20 novembre 2012
[52] A. Ndayishimiye, « Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température: le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique », p. 213.
[53] S. Adjogri et E. L. Meyer, « molecules A Review on Lead-Free Hybrid Halide Perovskites as Light Absorbers for Photovoltaic Applications Based on Their Structural, Optical, and Morphological Properties », *Molecules*, vol. 25, p. 1-20, oct. 2020, doi: 10.3390/molecules25215039.
[54] R. H. Mitchell, *Perovskites - Modern and ancient*, Almaz Press-Thunder Bay. 2002.
[55] R. Roukos, « Transitions de phases dans des oxydes complexes de structure pérovskite: cas du système $(1\text{-}x)Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$ - $xCaTiO_3$ », p. 194.
[56] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, et K. R. Poeppelmeiert, « B-CATION ARRANGEMENTS IN DOUBLE PEROVSKITES », p. 37.
[57] A. M. Glazer, « The classification of tilted octahedra in perovskites », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, nº 11, p. 3384-3392, nov. 1972, doi: 10.1107/S0567740872007976.
[58] S. S. Bhoi, « Découverte à haute pression de matériaux ferroïques à l'état solide », These de doctorat, Bordeaux, 2022. Consulté le: 5 janvier 2023. Disponible sur: https://www.theses.fr/2022BORD0325
[59] M. E. Lines et A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 2001. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198507789.001.0001.
[60] W. Heywang, edited by R. Hull, K. Lubitz, R. M. Osgood, J. Parisi, et W. Wersing, *Piezoelectricity: Evolution and Future of a Technology*, 1. Aufl., vol. 114. Berlin, Heidelberg: Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008, p. 580.
[61] Ikeda Takurō 1924-..., *Fundamentals of piezoelectricity*. Oxford: Oxford New York Tokyo : Oxford University press, 1990.
[62] W. P. Mason, « Physical Acoustics and the Properties of Solids », *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 28, nº 6, p. 1197-1206, nov. 1956, doi: 10.1121/1.1908593.
[63] Nye John Frederick 1923-..., *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*, [1985 edition]. Oxford: Oxford New York : Clarendon Press Oxford University press, 1985.
[64] P. Papet, « Matériaux piézoélectriques : les céramiques oxydes à base de métaux de transition », *Verres Céramiques*, nov. 2012, doi: 10.51257/a-v2-k740.
[65] M. Maglione et C. Elissalde, « Matériaux ferroélectriques - Propriétés, mise en œuvre et perspectives », p. 22, 2020.
[66] G. Godefroy, « Ferroélectricité », p. 23, 1996.
[67] L. E. Cross, « Relaxor ferroelectrics », *Ferroelectrics*, vol. 76, nº 1, p. 241-267, déc. 1987, doi: 10.1080/00150198708016945.
[68] G. Smolensky, « Ferroelectrics with diffuse phase transition », *Ferroelectrics*, vol. 53, nº 1, p. 129-135, avr. 1984, doi: 10.1080/00150198408245041.

[69] C. Ahn *et al.*, « A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 68, p. 1481-1494, juin 2016, doi: 10.3938/jkps.68.1481.
[70] E. Sun et W. Cao, « Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications », *Prog Mater Sci*, vol. 65, p. 124-210, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2014.03.006.
[71] G. H. Haertling, « Ferroelectric Ceramics: History and Technology », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, nº 4, p. 797-818, avr. 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x.
[72] Y. R. Mahajan et R. Johnson, *Handbook of advanced ceramics and composites : defense, security, aerospace and energy applications*, 1st ed. 2020.. Cham, Switzerland : Springer, 2020.
[73] F. J.-M. Haussonne, D. Houivet, et J. Bernard, « Céramiques pour composants électroniques », *Matér. Pour Lélectronique Dispos. Assoc.*, août 2015, doi: 10.51257/a-v3-e1820.
[74] J. Su et J. Zhang, « Recent development on modification of synthesized barium titanate ($BaTiO_3$) and polymer/$BaTiO_3$ dielectric composites », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, nº 3, p. 1957-1975, févr. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0494-y.
[75] T. Kanata, T. Yoshikawa, et K. Kubota, « Grain-size effects on dielectric phase transition of BaTiO3 ceramics », *Solid State Commun.*, vol. 62, nº 11, p. 765-767, juin 1987, doi: 10.1016/0038-1098(87)90044-5.
[76] Y. Tan *et al.*, « Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics », *Sci. Rep.*, p. 9.
[77] L. Curecheriu, M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, Z. Zhao, et L. Mitoseriu, « Grain size effect on the nonlinear dielectric properties of barium titanate ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, nº 24, p. 242909, déc. 2010, doi: 10.1063/1.3526375.
[78] Z. Zhao *et al.*, « Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics », *Phys. Rev. B*, vol. 70, nº 2, p. 024107, juill. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.70.024107.
[79] C. Fang, L. Chen, et D. Zhou, « Influence of domain on grain size effects of the dielectric properties of $BaTiO_3$ nanoceramics and nanoparticles », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 409, p. 83-86, janv. 2013, doi: 10.1016/j.physb.2012.10.016.
[80] M. Acosta, « $BaTiO_3$-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives », p. 54, 2017.
[81] F. H. Schader, N. Khakpash, G. A. Rossetti, et K. G. Webber, « Phase transitions in $BaTiO_3$ under uniaxial compressive stress: Experiments and phenomenological analysis », *J. Appl. Phys.*, vol. 121, nº 6, p. 064109, févr. 2017, doi: 10.1063/1.4976060.
[82] I.-W. Chen, « Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. », *Nature*, vol. 404, nº 6774, p. 168-172, 2000, doi: 10.1038/35004548.
[83] X. Wang, X. Deng, H. Wen, et L. Li, « Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, nº 16, p. 162902, oct. 2006, doi: 10.1063/1.2363930.
[84] M. T. Buscaglia *et al.*, « High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline $BaTiO_3$ ceramics », *Phys. Rev. B*, vol. 73, nº 6, p. 064114, févr. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.73.064114.
[85] J. Ravez, C. Broustera, et A. Simon, « Lead-free ferroelectric relaxor ceramics in the $BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$ system », *J. Mater. Chem.*, vol. 9, nº 7, p. 1609-1613, 1999, doi: 10.1039/a902335f.
[86] W. Liu et X. Ren, « Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, nº 25, p. 257602, déc. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.257602.
[87] D. S. Keeble, F. Benabdallah, P. A. Thomas, M. Maglione, et J. Kreisel, « Revised structural phase diagram of ($Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$)-($BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$) », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, nº 9, p. 092903, mars 2013, doi: 10.1063/1.4793400.
[88] S. Kamba *et al.*, « Broad-band dielectric response of BTZ-BCT piezoceramics: soft and central mode behaviour », *arXiv.org*, 2016, doi: 10.1080/01411594.2016.1199800.
[89] J. Hao, W. Bai, W. Li, et J. Zhai, « Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in HighPerformance ($Ba_{0.85}Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}Ti_{0.9}$)O_3 LeadFree Piezoelectric Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 9.
[90] K. Tsuji *et al.*, « Single step densification of high permittivity $BaTiO_3$ ceramics at 300 ºC », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, nº 4, p. 1280-1284, avr. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.022.

[91] N. Guo, H.-Z. Shen, et P. Shen, « One-step synthesis and densification of $BaTiO_3$ by reactive cold sintering », *Scr. Mater.*, vol. 213, p. 114628, 2022, doi: 10.1016/j.scriptamat.2022.114628.
[92] L. Karacasulu, M. Tokkan, M. Bortolotti, G. Ischia, U. Adem, et C. Vakifahmetoglu, « Electrical characteristics of low temperature densified barium titanate », *Ceram. Int.*, vol. 46, nº 10, p. 16670-16676, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.03.240.
[93] K. W. Hoeman, J. J. Lange, G. T. Roman, D. A. Higgins, et C. T. Culbertson, « Electrokinetic trapping using titania nanoporous membranes fabricated using sol-gel chemistry on microfluidic devices », *Electrophoresis*, vol. 30, nº 18, p. 3160-3167, 2009, doi: 10.1002/elps.200900027.
[94] J. MA, A.-G. Pesty, et D. Dambouret, « COMPOSE OXY-HYDROXYDE DE TITANE ET SON PROCEDE DE FABRICATION, ELECTRODE ET CATALYSEUR LE COMPRENANT », 1650500
[95] H. Yao *et al.*, « $TiO(OH)_2$ – highly effective catalysts for optimizing CO_2 desorption kinetics reducing CO_2 capture cost: A new pathway », *Sci. Rep.*, vol. 7, nº 1, p. 2943, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-03125-w.
[96] « Titanium(IV) oxysulfate technical 13825-74-6 ». http://www.sigmaaldrich.com/
[97] « Titanium(IV) methoxide 95 992-92-7 ». http://www.sigmaaldrich.com/
[98] M. Irani, K. A. M. Gasem, B. Dutcher, et M. Fan, « CO_2 capture using nanoporous $TiO(OH)_2$/tetraethylenepentamine », *Fuel*, vol. 183, p. 601-608, nov. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.06.129.
[99] B. Dutcher, « Use of multifunctional nanoporous $TiO(OH)_2$ for catalytic $NaHCO_3$ decomposition-eventually for Na_2CO_3/$NaHCO_3$ based CO_2 separation technology », *Sep. Purification Technol.*, p. 11, 2011.
[100] H. Yao, « $TiO(OH)_2$ – highly effective catalysts for optimizing CO_2 desorption kinetics reducing CO_2 capture cost: A new pathway », *Sci. Rep.*, p. 8.
[101] N. N. GREENWOOD et A. EARNSHAW, Éd., « 21 - Titanium, Zirconium and Hafnium », in *Chemistry of the Elements (Second Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997, p. 954-975. doi: 10.1016/B978-0-7506-3365-9.50027-4.
[102] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, et S. Phanichphant, « Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO_2 nanoparticles synthesized by the modified sol–gel method », *Mater. Lett.*, vol. 82, p. 195-198, sept. 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.05.092.
[103] H. D. Lutz, W. Eckers, H. Christian, et B. Engelen, « Hydrates of barium hydroxide. Preparation, thermal decomposition and X-ray data », *Thermochim. Acta*, vol. 44, nº 3, p. 337-343, avr. 1981, doi: 10.1016/0040-6031(81)85027-7.
[104] F. G. R. Gimblett, A. Hussain, et K. S. W. Sing, « Thermal and related studies of some basic zirconium salts », *J. Therm. Anal.*, vol. 34, nº 4, p. 1001-1013, juill. 1988, doi: 10.1007/BF01913505.
[105] Y. Ma *et al.*, « Fabrication of ZrC–SiC composites using zirconium salt as raw materials », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 2, nº 4, p. 317-321, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jascer.2014.07.002.
[106] D. Balzar, H. Ledbetter, P. W. Stephens, E. T. Park, et J. L. Routbort, « Dislocation-density changes upon poling of polycrystalline $BaTiO_3$ », p. 7.
[107] S. Hu *et al.*, « Effect of sintered temperature on structural and piezoelectric properties of barium titanate ceramic prepared by nano-scale precursors », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, juill. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6670-7.
[108] M. Legallais *et al.*, « Fast re-oxidation kinetics and conduction pathway in Spark Plasma Sintered ferroelectric ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, nº 2, p. 543-550, févr. 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.026.
[109] Desheng Fu et Mitsuru Itoh, « Role of Ca off-Centering in Tuning Ferroelectric Phase Transitions in $Ba(Zr,Ti)O_3$ System », in *Ferroelectric Materials*, Aime Pelaiz Barranco, Éd. Rijeka: IntechOpen, 2015, p. Ch. 5. doi: 10.5772/61017.
[110] H. Ohta, « Thermoelectrics based on strontium titanate », *Mater. Today*, vol. 10, nº 10, p. 44-49, oct. 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(07)70244-4.
[111] C. Dupas, « High permittivity processed $SrTiO_3$ for metamaterials applications at terahertz frequencies », *Sci. Rep.*, p. 8, 2018.

[112] N. F. Muhamad, R. A. Maulat Osman, M. S. Idris, et M. N. Mohd Yasin, « Physical and electrical properties of $SrTiO_3$ and $SrZrO_3$ », *EPJ Web Conf.*, vol. 162, p. 01052, 2017, doi: 10.1051/epjconf/201716201052.
[113] C. Y. Leow, J. Hassan, M. Hashim, S. Y. Wong, F. K. Tan, et Y. J. Wong, « Effect of Sintering Temperatures on the Microstructure and Dielectric Properties of $SrTiO_3$ », 2011.
[114] V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova, M. Weihnacht, et R. Kunze, « Perovskite $CaTiO_3$ as an incipient ferroelectric », *Solid State Commun.*, vol. 110, nº 11, p. 611-614, mai 1999, doi: 10.1016/S0038-1098(99)00153-2.
[115] K. A. Müller et H. Burkard, « $SrTi\ O_3$: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K », *Phys. Rev. B*, vol. 19, p. 3593-3602, 1979.
[116] R. Boston, J. Guo, S. Funahashi, A. L. Baker, I. M. Reaney, et C. A. Randall, « Reactive intermediate phase cold sintering in strontium titanate », *RSC Adv.*, vol. 8, nº 36, p. 20372-20378, 2018, doi: 10.1039/C8RA03072C.
[117] C. Elissalde *et al.*, « Single-step sintering of zirconia ceramics using hydroxide precursors and Spark Plasma Sintering below 400 °C », *Scr. Mater.*, vol. 168, p. 134-138, juill. 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.04.037.
[118] A. V. Orlov, A. L. Vinokurov, O. A. Shlyakhtin, et Y. D. Tretyakov, « Low-temperature sintering of $BaZrO_3$ and BaCeO3 barrier materials », *Mendeleev Commun.*, vol. 14, nº 4, p. 163-165, 2004, doi: 10.1070/MC2004v014n04ABEH001967.
[119] B. Popescu, S. Enache, C. Ghica, et M. Valeanu, « Solid-State Synthesis and Spark Plasma Sintering of $SrZrO_3$ Ceramics », *J. Alloys Compd. - J ALLOYS Compd.*, vol. 509, p. 6395-6399, juin 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.03.009.
[120] K. Thabet, E. Quarez, O. Joubert, et A. Le Gal La Salle, « Application of the cold sintering process to the electrolyte material $BaCe_{0.8}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, nº 9, p. 3445-3452, août 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.043.
[121] W.-J. Lee, A. Wakahara, et B.-H. Kim, « Decreasing of $CaZrO_3$ sintering temperature with glass frit addition », *Ceram. Int.*, vol. 31, nº 4, p. 521-524, janv. 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.06.009.
[122] S. Serena, M. A. Sainz, et A. Caballero, « Corrosion behavior of $MgO/CaZrO_3$ refractory matrix by clinker », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, nº 8, p. 2399-2406, 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.007.
[123] G. Róg, M. Dudek, A. Kozłowska-Róg, et M. Bućko, « Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells », *Electrochimica Acta*, vol. 47, nº 28, p. 4523-4529, oct. 2002, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00540-6.
[124] A. Tumarkin *et al.*, « Composite structures $BaSrTiO_3/NiFe_2O_4$ for microwave applications », *Ferroelectrics*, vol. 592, nº 1, p. 134-142, mai 2022, doi: 10.1080/00150193.2022.2052256.
[125] B. Guigues, « Elaboration de capacités variables ferroélectriques à base de (Ba, Sr)TiO_3 pour applications radiofréquences », phdthesis, Ecole Centrale Paris, 2008. Consulté le: 1 décembre 2022. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-00373537
[126] V. S. Tiwari, N. Singh, et D. Pandey, « Structure and Properties of (Ba,Ca) TiO_3 Ceramics Prepared Using (Ba,Ca)TiO_3 Ceramics I, Crystallographic and Microstructural Studies », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, nº 7, p. 1813-1818, juill. 1994, doi: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb07055.x.
[127] V. S. Puli, A. Kumar, D. B. Chrisey, M. Tomozawa, J. F. Scott, et R. S. Katiyar, « Barium zirconate-titanate/barium calcium-titanate ceramics via sol–gel process: novel high-energy-density capacitors », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 44, nº 39, p. 395403, oct. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/39/395403.
[128] C. Desreumaux, « Préparation des poudres catalytiques de taille nanométrique Pt-Mo, Ni-Mo par mécanosynthèse pour application pile à combustible », p. 136, avr. 2007.
[129] T. Hungría, M. Algueró, A. B. Hungría, et A. Castro, « Dense, Fine-Grained $BaSrTiO_3$ Ceramics Prepared by the Combination of Mechanosynthesized Nanopowders and Spark Plasma Sintering », *Chem. Mater.*, vol. 17, nº 24, p. 6205-6212, nov. 2005, doi: 10.1021/cm0514488.
[130] I. Szafraniak-Wiza, L. Kozielski, et T. Sebastian, « Preparation and properties of $Ba_{1-x}Ca_x\ TiO_3$ nanopowders obtained by mechanochemical synthesis », *Phase Transit.*, vol. 89, nº 7-8, p. 803-807, août 2016, doi: 10.1080/01411594.2016.1198962.

[131] L. B. Kong, J. Ma, R. F. Zhang, W. Zhu, et O. K. Tan, « Lead zirconate titanate ceramics achieved by reaction sintering of PbO and high-energy ball milled $(ZrTi)O_2$ nanosized powders », *Mater. Lett.*, vol. 55, nº 6, p. 370-377, sept. 2002, doi: 10.1016/S0167-577X(02)00395-6.
[132] F. Shi, G. Fu, E.-C. Xiao, et J. Li, « Lattice vibrational characteristics and dielectric properties of pure phase $CaTiO_3$ ceramic », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, p. 1-7, oct. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04357-9.
[133] V. K. Veerapandiyan *et al.*, « B-site vacancy induced Raman scattering in $BaTiO_3$-based ferroelectric ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, nº 13, p. 4684-4688, oct. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.051.
[134] G. Philippot, « Synthèse en milieux supercritiques de nanoparticules à base de $BaTiO_3$: étude des mécanismes de formation, mise en forme des poudres et ferroélectricité », p. 224.
[135] S. K. Rout, T. Badapanda, E. Sinha, S. Panigrahi, P. K. Barhai, et T. P. Sinha, « Dielectric and phase transition of $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ ceramics prepared by a soft chemical route », *Appl. Phys. A*, vol. 91, nº 1, p. 101-106, avr. 2008, doi: 10.1007/s00339-007-4366-1.
[136] U.-C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, et C. Estournès, « Controlling internal barrier in low loss $BaTiO_3$ supercapacitors », *Appl Phys Lett*.
[137] A. Artemenko, C. Elissalde, et M. Maglione, « Linking hopping conductivity to giant dielectric permittivity in oxides », *Appl Phys Lett*.
[138] G. Buse *et al.*, « Spinodal Decomposition in Lead-free Piezoelectric $BaTiO_3$–$CaTiO_3$–$BaZrO_3$ Crystals », *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, nº 10, p. 5874-5884, oct. 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.8b00596.
[139] P. F. Benabdallah, « Evolution des propriétés diélectriques, ferroélectriques et électromécaniques dans le système pseudo-binaire $(1\text{-}x)BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3xBa_{0.7}Ca_{0.3}TiO_3$ / Corrélations structures et propriétés », p. 217, 2013.
[140] A. Lacaze, « Mesures aux très basses températures », p. 24, 1990.
[141] E. Roblot, P. Grosseau, B. Guilhot, B. Classen, C. Haehnel, et E. Gaffet, *A study on the action mechanisms of grinding aids used for clinker comminution*. 2005.