

## CERAMIQUES FERROELECTRIQUES NANOSTRUCTUREES

Catherine Elissalde<sup>1</sup>, Mario Maglione<sup>1</sup>, Jean-Claude Nièpce<sup>2</sup>

(1) ICMCB UPR 9048 CNRS Université de Bordeaux 1, PESSAC

(2) ICB UMR 5209 CNRS Université de Bourgogne, DIJON

E-mail auteur correspondant : [jcniepce@u-bourgogne.fr](mailto:jcniepce@u-bourgogne.fr)

### Résumé

Les diélectriques des condensateurs céramiques multicouches de type II sont constitués de matériaux majoritairement dérivés du titanate de baryum, présentant la structure cristalline dite pérovskite, dans des états déformés lui conférant un caractère ferroélectrique. Les applications modernes nécessitent de réaliser ces diélectriques sous la forme de céramiques à grains de dimensions nanométriques donc à l'état de « nanocéramique ». L'article justifie tout d'abord ce besoin, puis montre comment évoluent les propriétés diélectriques de ce matériau ferroélectrique, anciennement connu, lorsqu'il est élaboré sous la forme de nanocéramique. Les propriétés des céramiques ferroélectriques nanostructurées sont interprétées dans le cadre des propriétés particulières des nanomatériaux. Enfin, l'article propose un éclairage sur les procédés à mettre en œuvre, tout d'abord, pour élaborer les poudres nanométriques et, ensuite, pour en maîtriser le frittage grâce, en particulier, à la technologie SPS.

**Mots clés:** diélectrique, céramique, ferroélectrique, nanostructure, nanomatériau, nanocéramique, SPS.

### 1- INTRODUCTION

Depuis plusieurs dizaines d'années, l'électronique connaît une évolution considérable reposant sur trois lignes directrices quasiment communes à toutes les fonctions : moins cher, plus petit et plus performant. Une illustration peut être apportée par l'évolution, connue de tous, des ordinateurs et des téléphones portables.

L'article se propose, sur l'exemple du diélectrique des condensateurs céramiques multicouches de type II (désignés par MLCC's dans le texte et provenant de l'Anglo-Saxon « Multilayer Ceramic Capacitors »), de montrer comment la maîtrise de la nanostructuration de céramiques diélectriques ferroélectriques permet aux condensateurs de satisfaire les exigences de cette inexorable évolution.

Le diélectrique de ces condensateurs est donc **un nanomatériau**. L'article aborde donc aussi la problématique de l'évolution du caractère ferroélectrique dans les grains nanométriques d'une céramique.

### 2- BESOIN DE CERAMIQUES DIÉLECTRIQUES NANOSTRUCTURÉES : EXEMPLE DES MLCC's deTYPE II

En électrotechnique et en électronique, on appelle condensateur

l'ensemble constitué par deux conducteurs dont les surfaces en regard sont séparées par un isolant [1]. Les deux conducteurs sont les armatures du condensateur et l'isolant en est le diélectrique. La « capacité **C** du condensateur » est proportionnelle à la surface efficace des armatures **S**, inversement proportionnelle à l'épaisseur **e** de diélectrique et proportionnelle à une grandeur caractéristique du matériau diélectrique, sa permittivité  $\epsilon$  (Fig.1a). La permittivité  $\epsilon$  est souvent remplacée par le produit  $\epsilon_0 \epsilon_r$  dans lequel  $\epsilon_0$  est caractéristique des unités et  $\epsilon_r$  une grandeur sans dimension, donc indépendante des unités, caractéristique du diélectrique et appelée permittivité relative ou, tout simplement, constante diélectrique du matériau.

$$C = \epsilon S/e \quad (1)$$

Si le diélectrique est un matériau céramique, on parle alors de condensateur céramique.

En outre, si, en fonctionnement, le matériau diélectrique est également le siège de pertes électriques, c'est-à-dire d'une dissipation d'énergie électrique (ce qui est plus ou moins toujours le cas), on doit alors considérer  $\epsilon$  comme une grandeur complexe

de la forme  $\epsilon = \epsilon_0 (\epsilon' + j \epsilon'')$ .  $\epsilon'$  s'identifie alors à  $\epsilon_r$ .

### 2.1- Les MLCC's de type II

Pour accroître les capacités sans accroître exagérément les surfaces, on a été amené à réduire les épaisseurs de diélectrique et à passer d'une technologie « monocouche » à une technologie « multicouche ». Un tel condensateur constitué de  $n$  couches d'épaisseur  $e$  est équivalent à  $n$  condensateurs identiques d'épaisseur  $e$  montés en parallèle (Fig.1b).

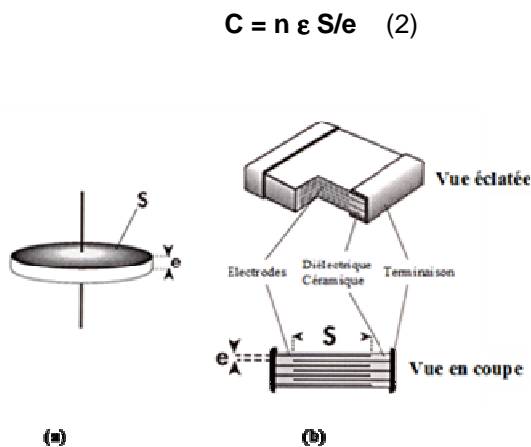


Fig. 1 : Condensateurs céramiques :  
- a) monocouche disque - b) multicouche

Les difficultés rencontrées lors de l'élaboration des multicouches sont inhérentes à la structure composite. En particulier, le matériau céramique diélectrique doit être cofritté avec le métal des électrodes internes. Ce sont encore, pour beaucoup de MLCC's, des électrodes internes en alliages argent/palladium qui sont utilisées. Le palladium est un métal très cher. Le taux de palladium dans l'alliage doit être adapté à la température de frittage du diélectrique ; plus celle-ci peut être basse, plus le taux de palladium peut être faible.

Il y a, principalement, deux familles de MLCC's ; ceux constitués d'un diélectrique dit de type I et ceux constitués d'un diélectrique dit de type II [1]. Les diélectriques de type I présentent de faibles valeurs de  $\epsilon_r$ , typiquement quelques unités et  $\epsilon_r$  varie très faiblement, en particulier, en fonction de la température. Au contraire les diélectriques de type II, présentent des valeurs beaucoup plus

élevées de  $\epsilon_r$  qui peuvent varier de manière considérable en fonction de la température.

Les matériaux diélectriques de type I sont des matériaux « linéaires » ; la polarisation varie linéairement, mais faiblement, en fonction de la tension appliquée, donc du champ appliqué. En revanche, les diélectriques de type II sont des matériaux « non linéaires ». Ce sont essentiellement des « ferroélectriques » plus ou moins dérivés du titanate de baryum  $BaTiO_3$  [2].

### 2.2- Besoin de réduction des dimensions

Ce besoin s'exprime de deux manières complémentaires : d'une part, réduire le volume afin de réduire la masse des composants, donc d'alléger les appareils, et, d'autre part, réduire la surface de report de manière à réduire la surface des cartes, donc les dimensions des appareils. Dans les deux cas, cela conduit à réduire les épaisseurs  $e$  des couches de diélectrique et à rechercher des valeurs de permittivité  $\epsilon_r$  les plus élevées possibles [1].

### 2.3- Besoin de réduction des coûts

Les métaux précieux des électrodes internes interviennent pour 30 à 80% dans le prix de revient d'un MLCC ; ce pourcentage est fonction de la température de frittage, du format du condensateur et du nombre d'électrodes internes. C'est donc tout naturellement sur le poste « métaux précieux » que les efforts ont été portés. Diverses approches du problème ont été explorées [3]:

- remplacer les alliages Ag-Pd par des métaux non nobles Ni ou Cu,
- réduire les épaisseurs des électrodes internes,
- abaisser les taux de palladium dans les alliages Ag-Pd en abaissant les températures de frittage,
- réduire les nombres d'électrodes internes.

La première voie est de plus en plus utilisée et une proportion significative de la production est actuellement réalisée avec des électrodes en nickel ou en cuivre. Toutefois, les compositions diélectriques ont dû être retravaillées pour autoriser des cofrittages en atmosphères oxydantes et sont peut-être, de ce fait, moins fiables ; elles ne concernent donc encore que les productions « grand public ». Il en est à peu près de même pour la troisième voie. Quant à réduire les épaisseurs des électrodes, c'est inenvisageable car celles-

ci ont déjà l'épaisseur minimale garantissant leur continuité. La voie la plus fructueuse est sans doute la dernière voie. Elle a, en outre, l'avantage de demander exactement les mêmes contraintes que les réductions de dimensions, à savoir diminuer  $\epsilon$  et augmenter  $\epsilon_r$  [3]. Les mêmes efforts conduisent donc à « gagner sur les deux tableaux ».

#### 2.4- Des céramiques nanostructurées pour répondre à cette double sollicitation

Réaliser des épaisseurs de couches diélectriques les plus faibles possibles passe nécessairement par des progrès technologiques. On est tout d'abord passé de la technologie disque à la technologie multicouche ; l'épaisseur minimale des couches diélectriques que l'on savait réaliser était passée de quelques dixièmes de millimètres à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ . Les capacités volumiques avaient ainsi pu être multipliées par plus de cent.

Pour diminuer plus encore les épaisseurs, d'une part, les céramistes ont mis au point des procédés autorisant la réalisation de couches de plus en plus fines, tels que le coulage en bande, la sérigraphie puis divers modes de projection, et, d'autre part, les chimistes ont dû inventer de nouveaux procédés d'élaboration des poudres. En effet, pour obtenir des couches diélectriques de moins en moins épaisses et pour qu'un nombre significatif de grains constitue la couche, il a fallu utiliser des poudres de plus en plus fines ; pour réaliser des condensateurs disques des grains de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$  étaient tout à fait acceptables alors que pour la génération de condensateurs multicouches actuels des grains de 100 à 500 nm sont une nécessité. Pour cela, il a fallu repenser les modes de préparation des poudres ; alors que toutes les poudres étaient élaborées par des processus "voie sèche" c'est-à-dire par des réactions à haute température entre des oxydes précurseurs solides, on a dû de plus en plus s'orienter vers des préparations en « voie humide », plus à même de permettre un bon contrôle des distributions granulométriques (Voir § 4.1). Au cours des vingt dernières années, les épaisseurs des couches diélectriques sont ainsi passées de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à quelques  $\mu\text{m}$ ; soit un gain d'un facteur cent sur les capacités volumiques.

L'utilisation de poudres fines, pour élaborer les barbotines nécessaires à la réalisation des couches diélectriques, offre un autre avantage ; les poudres nanométriques

nécessitent en général des températures de frittage plus basses que les poudres de même composition mais à grains plus grossiers. Des abaissements de 100 à 200°C peuvent être obtenus. Cela peut alors autoriser des alliages Ag-Pd moins riches en palladium, donc moins onéreux

Enfin, l'utilisation de poudres nanométriques permet également d'obtenir des diélectriques céramiques à grains fins. Lorsque ces diélectriques sont des matériaux ferroélectriques, ce qui est le cas des MLCC's dits de type II, les propriétés physiques sont fortement dépendantes des dimensions des grains ; c'est en particulier le cas des valeurs de la permittivité  $\epsilon_r$ . L'essentiel de l'article est maintenant consacré aux problèmes posés par les céramiques ferroélectriques nanostructurées.

### 3-LE TITANATE DE BARYUM NANOSTRUCTURÉ

#### 3.1- Le titanate de baryum, constituant de base du diélectrique des MLCC's de type II

Le titanate de baryum,  $\text{BaTiO}_3$  présente une structure cristalline dérivée de la structure cristalline type dite pérovskite. Toutefois, en fonction de la température et sous la pression atmosphérique normale, le titanate de baryum présente quatre états cristallins différents, tous dérivés de la structure pérovskite [4].

Au dessus d'environ 120 °C,  $\text{BaTiO}_3$  présente la structure pérovskite idéale (Groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , cubique centro-symétrique, paraélectrique) alors qu'en dessous de cette température, dite température de Curie, les trois états cristallins de  $\text{BaTiO}_3$  sont non centro-symétriques. En raison, en particulier, de cette caractéristique,  $\text{BaTiO}_3$  présente alors la propriété intéressante d'être ferroélectrique. Cette caractéristique ainsi que les conséquences de la transition entre l'état ferroélectrique et l'état paraélectrique, sur les propriétés diélectriques au voisinage de la température de Curie, sont à l'origine de très nombreuses applications de  $\text{BaTiO}_3$ . En particulier, lors de la transition, sa constante diélectrique moyenne prend des valeurs très élevées à l'origine de son utilisation pour réaliser des condensateurs céramiques (Fig.2).

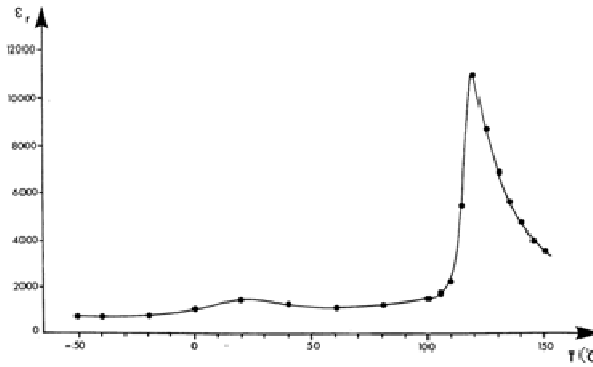


Fig.2 : Variation de la constante diélectrique moyenne dans une céramique de BaTiO<sub>3</sub> pur, en fonction de la température, faisant apparaître une augmentation spectaculaire lors du passage de l'état ferroélectrique à l'état paraélectrique.

### 3.2- Granulo-dépendance de ε' du titanate de baryum

En ce qui concerne la constante diélectrique de BaTiO<sub>3</sub> à l'état de céramique, sa dépendance avec les dimensions des grains a été mise en évidence depuis longtemps [5]-[6]. Lorsque les dimensions des grains diminuent, la courbe  $\epsilon_r = f(T)$  caractéristique de BaTiO<sub>3</sub> tend à s'aplatir de plus en plus ; la constante diélectrique au voisinage de la température ambiante augmente alors qu'elle diminue au cours de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique au voisinage de 120°C. Toutefois cette évolution n'est pas monotone comme cela peut être constaté sur la (Fig. 3) [6]-[7]; un maximum de la constante diélectrique à la température ambiante est obtenu pour des dimensions de grains de l'ordre de 700 à 800 nm et la valeur de  $\epsilon_r$  y est

environ cinq fois supérieure à sa valeur pour des grains largement micrométriques.

Cependant, l'évolution relatée dans la littérature n'est pas toujours aussi nette ; les valeurs semblent fluctuer en fonction de la voie de synthèse, de la technique de frittage et des méthodes de caractérisations utilisées (Fig. 4). [8]-[9]. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

Toutefois, en ce qui concerne les applications, ce sont des dimensions de grains de l'ordre de 500 nm, voire plus faibles encore, c'est à dire inférieures aux valeurs conduisant au maximum de  $\epsilon_r$ , qui sont actuellement recherchées dans les céramiques diélectriques à base de BaTiO<sub>3</sub>. On préfère perdre un peu en valeur de la constante diélectrique afin de bénéficier de pertes diélectriques plus faibles.

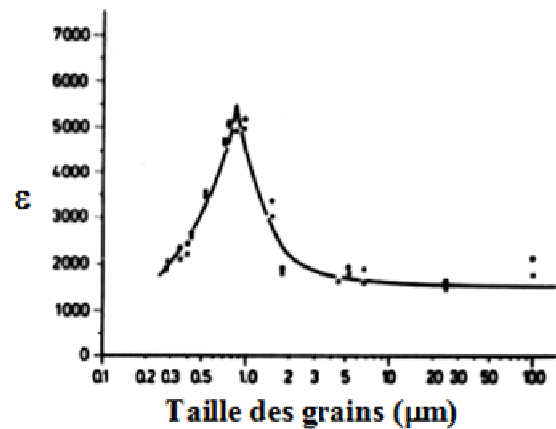


Fig. 3 : Constante diélectrique relative  $\epsilon_r$  à 25°C de BaTiO<sub>3</sub>, à l'état de céramiques polycristallines en fonction du diamètre moyen des grains dans la céramique [6,7].

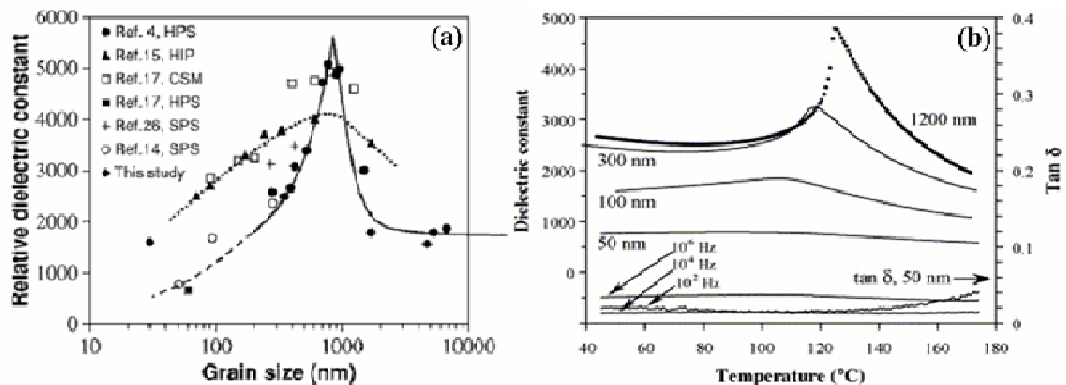


Fig. 4 : (a) Evolution de  $\epsilon'$  à température ambiante en fonction de la taille des grains et de la technique de frittage : frittage sous charge uniaxiale (HPS), compression isostatique à chaud (HIP), combinaison de différentes méthodes de frittage (CSM), frittage flash (SPS) [8] ; (b) Variations de  $\epsilon'$  et des pertes diélectriques en fonction de la taille des grains et de la température [9].

### 3.3- Autres comportements granulo-dépendants du titanate de baryum

De très nombreuses observations de cette granulo-dépendance sont relatées dans la littérature. Limitons nous à celles qui jouent un rôle sur le caractère ferroélectrique et, donc en particulier, sur la constante diélectrique.

- Parmi les plus anciennes, l'évolution de la tétragonalité de la maille cristalline dans des poudres de  $\text{BaTiO}_3$  [10] a été confirmée plus récemment [11]-[4]. Il a été observé que, pour un diamètre de nanocristaux  $\Phi > 80$  nm, la tétragonalité, donnée par le rapport  $c/a$ , diminue au fur et à mesure que  $\Phi$  décroît. Cependant, le volume de maille  $v=a^2 \cdot c$  reste constant. On a donc ici un effet granulo-dépendant sur la géométrie de la structure cristalline. Toutefois, malgré le côté spectaculaire et parfaitement reproductible de cette observation, celle-ci n'a pas un caractère général. En effet, par exemple, dans le cas de l'oxyde de zinc, qui cristallise dans le système hexagonal, il n'a pas été mis en évidence de variation quelconque du rapport  $c/a$  lorsque les dimensions des cristaux élémentaires décroissent de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques nm [12]. Les raisons de cette différence de comportement ne sont pas encore parfaitement comprises. Celles-ci sont vraisemblablement à rechercher dans les différences structurales qui induisent des différences très importantes des propriétés physiques, en particulier en ce qui concerne la ferroélectricité. En effet, la maille de  $\text{BaTiO}_3$  est polaire ce qui contribue au caractère ferroélectrique de  $\text{BaTiO}_3$  tétragonal alors que celle de  $\text{ZnO}$ , au contraire, n'est pas polaire. Il semble bien que, dans les ferroélectriques, des effets de taille se manifestent même pour des tailles relativement importantes. Dans le cas de petits cristaux de  $\text{BaTiO}_3$ , on constate ainsi que la tétragonalité de la maille est déjà affectée pour des dimensions de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ . Le moment dipolaire de la maille tétragonale de  $\text{BaTiO}_3$  diminue donc lui aussi lorsque les dimensions des nanocristaux diminuent. En outre, dans ces matériaux, il faut prendre en compte des variations de polarisation à l'interface entre le solide et le milieu extérieur (Voir § 3.4).

- Il convient également de mentionner les déplacements des températures des transitions de phase de  $\text{BaTiO}_3$  lorsque les dimensions des nanocristaux diminuent (Fig. 5). Toutefois, ces résultats révèlent, en outre, le rôle important que joue un autre paramètre

dans les propriétés des nanocristaux : l'énergie de surface.

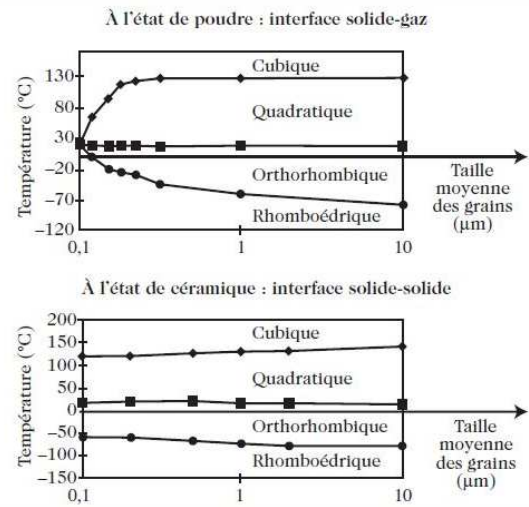


Fig. 5 : Températures des transitions de  $\text{BaTiO}_3$  en fonction des dimensions des grains, soit à l'état de poudres (interfaces solide-gaz) soit à l'état de céramiques (interfaces solide-solide) [7].

Dans le premier cas,  $\text{BaTiO}_3$  se trouve sous forme de poudre ; les grains présentent donc une surface externe, une interface solide-gaz. Dans le second cas, le matériau se trouve sous la forme d'un solide massif dont la microstructure est formée de grains agglomérés. L'interface entre les grains est donc de type solide-solide. On voit clairement ici que les deux diagrammes de phases diffèrent. Ainsi, pour une même taille de grain et une température donnée, on peut stabiliser des phases différentes selon l'état de l'interface délimitant les grains. Toujours dans le second cas, pour une interface solide/solide, on observe une très faible variation des températures de transition en fonction de la taille des grains. Il apparaît donc que des nanograins dans un matériau massif sembleraient quasiment se comporter comme des grains de grande taille.

- Enfin, une autre observation révèle également l'influence des dimensions des grains sur le caractère ferroélectrique, l'évolution des domaines ferroélectriques. Dans le titanate de baryum massif (grands monocristaux ou céramiques à gros grains), il se constitue une microstructure en domaines ferroélectriques. Les tensions mécaniques internes sont principalement minimisées par la présence de parois de domaines séparant des domaines dits à  $90^\circ$ ; les moments dipolaires dans deux domaines adjacents sont



perpendiculaires. L'énergie électrique, quant à elle, est minimisée par la présence de parois de domaines séparant des domaines dits à  $180^\circ$ ; les moments dipolaires dans deux domaines adjacents sont antiparallèles (Fig. 6a). Lorsque l'on considère des céramiques constituées de grains de plus en plus petits on observe une évolution de la microstructure en domaines ferroélectriques (Fig. 6b). Lorsque la taille des grains devient inférieure à environ 700 nm, les domaines à  $90^\circ$  tendent à disparaître; en dessous de 500 nm il ne reste que des domaines à  $180^\circ$  [13].

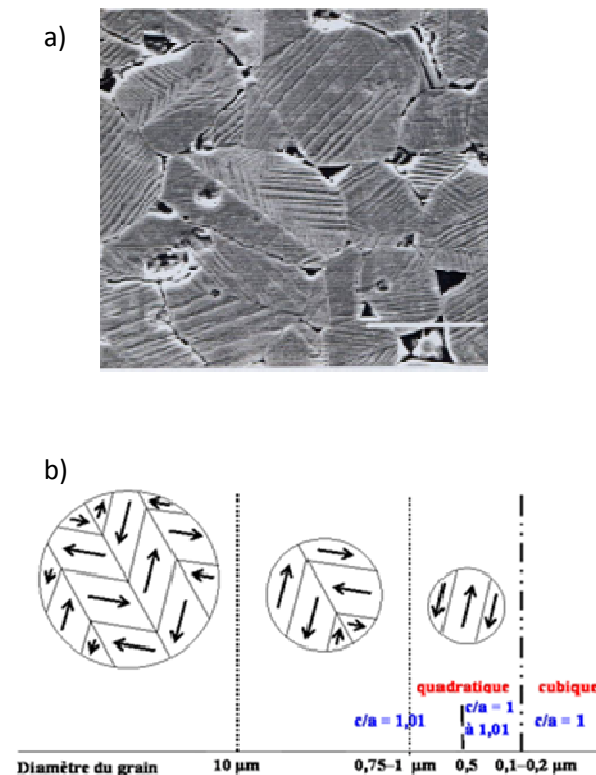


Fig. 6 (a) Domaines ferroélectriques (B. Cheng, Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996); (b) Evolution schématique de la configuration en domaines en fonction de la taille des grains [13]: au dessous de 500nm, seul les domaines à  $180^\circ$  subsistent et au dessous de 100nm la phase cubique paraélectrique est stabilisée.

Alors, en rapprochant les informations contenues dans les figures 5 et 6, on peut observer que le maximum de constante diélectrique coïncide avec le passage d'une microstructure associant des domaines à  $180^\circ$  et des domaines à  $90^\circ$ , pour des dimensions des grains supérieures à  $0,8 \mu\text{m}$ , à une microstructure constituée uniquement de

domaines à  $180^\circ$ , pour des dimensions des grains inférieures à cette valeur. Une microstructure à grains nanométriques, ne présentant pas de domaines à  $90^\circ$ , offre en outre un avantage supplémentaire, supprimer l'essentiel des pertes diélectriques d'origine ferroélectrique.

### 3.4- Éléments de physique de la granulo-dépendance

Les nanocéramiques diélectriques constituées de matériaux ferroélectriques sont avant tout des nanomatériaux. Un effort important a été consenti, au cours des vingt dernières années, afin de mieux comprendre l'origine des évolutions, parfois spectaculaires, des propriétés des nanomatériaux. Celles-ci, hormis les propriétés mécaniques, sont maintenant assez bien réparties en deux classes [4]:

- Celles liées à un **effet dimensionnel**, ou de **confinement**. Le nanograin se comporte comme "une boîte" à l'intérieur de laquelle la propriété peut ou ne peut pas exister. En dessous d'une certaine dimension critique, des caractéristiques de la propriété dépendent de la dimension du grain. On parle d'effet dimensionnel ou d'effet de confinement. L'évolution de ces caractéristiques en fonction des dimensions est assez souvent non monotone en présentant un extremum.

- Celles liées à un **effet surfacique**, ou **d'interface**. Dans le nanograin, la contribution des couches proches de la surface prend une place de plus en plus importante dans le comportement global du matériau au fur et à mesure que les dimensions du grain diminuent. L'énergie de surface devient progressivement une contribution prépondérante dans l'énergie totale du matériau. L'évolution d'une telle propriété en fonction des dimensions est monotone et se traite dans le cadre de la thermodynamique classique [14]. Toutefois, en ce qui concerne cet effet surfacique, le rayon de courbure des grains n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Il faut aussi considérer la nature de l'interface délimitant les grains qui conditionne l'énergie spécifique surfacique du matériau (voir § 3.3).

Alors, qu'en est-il des propriétés des céramiques ferroélectriques nanostructurées? Qu'en est-il, en particulier, de la polarisation spontanée de la maille cristalline? Qu'en est-il de la polarisabilité donc de la constante diélectrique?

Les liens entre les évolutions de ces propriétés et l'état de céramique ferroélectrique

nanostructurée sont nécessairement complexes et impliquent des couplages entre les effets dimensionnels et surfaciques. Nous tentons de révéler cette complexité sur les exemples de la polarisation et de la constante diélectrique.

La polarisation des matériaux ferroélectriques impose des contraintes très spécifiques lorsque la surface des grains devient prépondérante à mesure que leur taille diminue. De manière très intrinsèque, la polarisation électrique ne peut pas décroître instantanément à la surface d'un grain ferroélectrique. Une variation de polarisation à la surface en forme de marche introduit nécessairement des discontinuités non-physiques (Fig. 7a). C'est pourquoi, dès les années 1970, les théoriciens ont proposé une décroissance graduelle de la polarisation [15]-[16] comme schématisé (Fig. 7b).

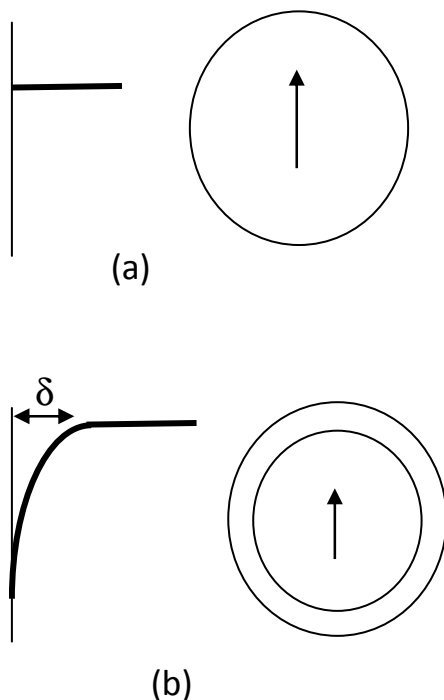


Figure 7: Modèle de variation de la polarisation à l'approche de la surface d'un matériau ferroélectrique (traits verticaux). On distingue le cas (a) où la variation est abrupte et donc tout le grain est uniformément polarisé du cas (b) où une décroissance continue de la polarisation s'effectue sur une épaisseur  $\delta$ . Cette zone de décroissance introduit une écorce d'épaisseur  $\delta$  à la périphérie de chaque grain.

Bien que toujours discutée, la longueur de décroissance  $\delta$  dite de Binder, est de l'ordre de plusieurs nanomètres. Ceci définit une coquille « intrinsèque » au sein de laquelle les propriétés ferroélectriques ne sont pas celles du  $\text{BaTiO}_3$  massif. Par conséquent, la ferroélectricité doit être perturbée lorsque le diamètre des grains, supposés sphériques, est de l'ordre de  $\delta$ . Des extensions de ce modèle de Binder ont été proposées pour tenir compte de la structure électronique de surface [17] mais sans accroître la valeur de  $\delta$  au-delà de quelques nanomètres. Bien que largement utilisés, ces modèles intrinsèques ne permettent pas d'expliquer les perturbations des propriétés diélectriques et structurales à partir de tailles de plusieurs dizaines de nanomètres.

Il s'agit alors d'expliquer pourquoi la coquille non-ferroélectrique entourant le cœur ferroélectrique a une épaisseur largement supérieure à quelques nanomètres. Considérant que la polarisation ferroélectrique résulte d'une distorsion du réseau cristallin, l'accommodation de cette distorsion avec la géométrie courbe d'un grain sphérique induit la présence de densités importantes de dislocations et de défauts bidimensionnels [18]-[19] dont l'accumulation détruit la corrélation ferroélectrique dans la zone de la coquille. Un modèle pour tenir compte en moyenne de cette influence des distorsions élastiques est d'introduire la tension de surface des grains sphériques [20]. Celle-ci s'accroissant lorsque la taille des grains diminue et que leur rayon de courbure augmente, l'extension de la coquille non-ferroélectrique devient non-négligeable pour des tailles très supérieures à 10nm. Cette contribution élastique aux effets de taille se traduit par le fait que les domaines « à 90° » d'origine élastique disparaissent avant les domaines « à 180° » de nature purement électrique.

Il est à noter que cette perturbation élastique est spécifique aux ferroélectriques. Par exemple, l'absence de lien direct entre l'aimantation magnétique et une distorsion structurale du réseau cristallin supprime cette perturbation dans le cas des matériaux ferromagnétiques. En conséquence, les effets de taille se font sentir généralement pour des tailles réellement nanométriques dans les matériaux ferromagnétiques et il s'agit d'un effet dimensionnel pur. En revanche, dans les ferroélectriques, les comportements observés résultent d'un couplage entre les deux effets.

En outre, dans les ferroélectriques, l'épaisseur effective de la coquille non-

ferroélectrique peut être accrue par de nombreuses origines extrinsèques. La présence de défauts de croissance de nature microstructurale ou chimique perturbe notablement la granulo-dépendance des perovskites ferroélectriques. Ceci explique en grande partie la grande disparité des tailles critiques déterminées expérimentalement et qui a déjà été mentionnée ci-dessus (Fig.4). A titre d'exemples, plusieurs études récentes montrent que la stabilité de surface de matériaux tels que  $\text{SrTiO}_3$  et  $\text{BaTiO}_3$  impose des reconstructions éventuellement complexes. Par exemple l'insertion de plans BaO ou SrO peut aller jusqu'à l'apparition de phases non pérovskites de type Rüdeldsdein Popper près de la surface [21]. Même en négligeant ces modifications structurales profondes, l'adsorption d'espèces chargées (par exemple des radicaux  $\text{OH}^-$ ) interagit directement avec les charges de polarisation ferroélectrique localisées à la surface des grains.

Comme les propriétés de polarisation et de permittivité diélectrique sont mesurées sur des céramiques denses, il est nécessaire de considérer les effets de taille au niveau d'une assemblée de grains séparés par des joints de grains supposés infiniment fins. En conservant le modèle cœur-coquille pour les grains individuels, la permittivité diélectrique globale de la céramique peut alors être obtenue par superposition de la permittivité des cœurs et de celle des coquilles. Au-delà d'une simple loi de mélange, le modèle dit du « mur de briques » (brickwall) permet de superposer les deux permittivités, en prenant en compte simplement un rapport géométrique entre les dimensions des cœurs et des coquilles [22]. Ce modèle est par ailleurs particulièrement utile pour interpréter les mesures de spectroscopie d'impédance sur une large gamme de fréquences surtout lorsque les conductivités des cœurs et des coquilles sont très différentes. La présence de défauts chargés dans les coquilles et aux joints de grain est à nouveau un élément perturbant qui introduit des fluctuations très importantes dans les valeurs de permittivité diélectrique. L'enjeu, au plan expérimental, est de s'approcher le plus possible de la microstructure idéale du brickwall parfaitement dense.

#### 4-ÉLABORATION DES CÉRAMIQUES FERROELECTRIQUES NANOSTRUCTURÉES

Comme cela a été abordé dans le § 2.4, l'élaboration des céramiques

ferroélectriques nanostructurées impose, tout d'abord, de disposer de poudres du matériau, elles-mêmes nanostructurées, puis, ensuite, de pouvoir effectuer un frittage qui préserve la nanostructuration du matériau.

##### 4.1- Disposer de poudres nanostructurées

Les exigences imposées par la miniaturisation des dispositifs en termes de tailles des grains des poudres ont nécessité une optimisation des procédés de synthèse et la mise en place de nouvelles techniques d'élaboration. Ces procédés doivent permettre d'obtenir des « nanopoudres », avec des grains de taille et de morphologie bien contrôlées mais, aussi bien évidemment, en continuant d'assurer la bonne composition chimique et la bonne structure cristalline. Dans le cas plus particulier des nanoparticules ferroélectriques, outre les paramètres ci-dessus, il faut plus spécifiquement maîtriser la stœchiométrie du matériau : rapport A/B du nombre de cations occupant les sites A de la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  sur le nombre de cations occupant les sites B, répartition des cations sur les deux types de sites, lacunes cationiques ou d'oxygène, défauts  $\text{OH}^-$  en sites oxygène.

D'autres paramètres sont également à prendre en compte. L'état d'agglomération des poudres initiales doit être optimisé afin de pouvoir réussir à obtenir une bonne homogénéité de la densification et de la microstructure lors du frittage; celui-ci est particulièrement problématique pour les poudres nanométriques. Le choix de la méthode de synthèse doit, en outre, tenir compte des contraintes environnementales (compositions exemptes de plomb) et du coût.

Il existe principalement deux familles de voies de synthèse pour les poudres ferroélectriques, les voies solides et les synthèses par voie humide ou chimie douce.

##### Synthèses par réaction à l'état solide associées à un broyage

Cette voie de synthèse conventionnelle utilise la réaction à l'état solide, à haute température, appelée chamottage, au sein d'un mélange des poudres d'oxydes ou de précurseurs d'oxydes (carbonates,...). C'est un procédé simple, rapide et de faible coût (il ne nécessite pas des réactifs très onéreux) mais qui présente, entre autres, les inconvénients suivants :

- un manque d'homogénéité des compositions qui peut entraîner la formation de



phases parasites et une altération des propriétés diélectriques ;

- un grossissement des grains lors de l'étape de chamottage ;
- une introduction d'impuretés dans la poudre au cours des étapes de broyage, avant (afin d'homogénéiser le mélange) et après le chamottage.

En général, les poudres ainsi synthétisées sont microniques et, cela, même si une bonne connaissance des mécanismes réactionnels permet l'optimisation de la granulométrie obtenue à partir des granulométries des précurseurs, en particulier celles des oxydes apportant les cations qui occuperont les sites B [23]-[24]. Pour obtenir des poudres nanométriques, il convient alors de faire suivre le chamottage par une étape de broyage par attrition ou associer chamottage et broyage au cours d'une « mécanosynthèse ».

• Synthèse suivie d'un broyage par attrition [25]. Il faut alors contrôler divers paramètres : la taille et la nature des billes de broyage, la charge volumique et la viscosité de la barbotine (suspension aqueuse ou alcoolique contenant la poudre à broyer), le potentiel de surface des poudres pour éviter une ré-agglomération [26]. En utilisant des billes de diamètres de plus en plus petits, il est ainsi possible de produire des poudres avec des diamètres de grains de quelques dizaines de nanomètres. A l'échelle du laboratoire, des attriteurs verticaux sont utilisés ; pour obtenir des productivités plus importantes, on utilise des attriteurs horizontaux disposés successivement. Enfin, la pollution inévitable résultant de l'abrasion des billes de broyages peut-être utilisée astucieusement pour apporter les éléments dopants désirés.

• Enfin, depuis peu, s'est également développée la mécanosynthèse (broyage à haute énergie) dans de petits réacteurs qui permettent d'obtenir directement des nanoparticules. La mécanosynthèse est la synthèse directe d'un composé dans un broyeur à partir des oxydes élémentaires en proportions stœchiométriques. Les temps de réaction sont variables allant de plusieurs dizaines d'heures à quelques heures [27]-[28]. Dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , les poudres obtenues sont constituées de grains de très petite taille (entre 10 et 50 nm) et, de ce fait, le titanate de baryum est alors dans sa forme cubique. La taille des cristallites obtenues est fonction des différents paramètres :

- l'énergie des chocs : plus l'énergie des chocs est élevée, plus la taille des cristallites est faible.
- la fréquence des chocs : la modulation de la fréquence de chocs conduit à une diminution

de la taille des cristallites pour une fréquence plus élevée.

- la température imposée : la diminution de la température moyenne imposée au container permet de diminuer la taille des cristallites.

La mécanosynthèse présente plusieurs avantages :- c'est un procédé simple et rapide ; - de grandes quantités de poudres peuvent être produites ; - la taille des cristallites peut être contrôlée de façon simple.

Cependant, l'une des limitations principale réside dans les contaminations associées aux particules de matière qui peuvent être arrachées aux billes ou au container au cours des chocs.

• Enfin, une nouvelle approche très judicieuse a été proposée récemment pour la synthèse de nanoparticules de  $\text{BaTiO}_3$  de taille inférieure à 50nm [29]. Elle se situe à l'interface des synthèses par voie humide et par réaction à l'état solide. Il s'agit d'enrober des particules de  $\text{BaCO}_3$  par une fine couche de  $\text{TiO}_2$  (de 10 à 20nm) afin d'optimiser la zone de contact entre les précurseurs et limiter au maximum les distances de diffusion. Ceci a permis d'abaisser la température de calcination à 700°C.

### Synthèses par réaction à l'état liquide

Les méthodes de synthèse en milieu liquide, telles que les procédés sol-gel, la synthèse hydrothermale, la méthode de microémulsion ou encore la synthèse par co-précipitation, s'apparentent aux synthèses organiques et permettent d'opérer à basses températures. Ces procédés ont été qualifiés de "chimie douce". La détermination des mécanismes réactionnels a permis le contrôle des processus de germination et de croissance ; ce contrôle est indispensable pour une maîtrise des distributions granulométriques. Le milieu liquide est soit aqueux soit organique et, de plus en plus, les conditions de synthèse sont "hydrothermales" voire "supercritiques". Les techniques par voie liquide permettent d'obtenir des tailles de grain très inférieures à la centaine de nanomètres.

Ces procédés de synthèse peuvent être classés principalement en deux groupes : les procédés sous pression atmosphérique et les procédés sous pression. Nous nous appuierons sur le cas de  $\text{BaTiO}_3$  pour décrire ces différentes méthodes de synthèses.

#### **Voies humides sous pression atmosphérique**

##### (i) Les voies chélates

La synthèse se déroule généralement en deux grandes étapes : la formation de

complexes de sels bimétalliques et la décomposition du sel par traitement thermique entre 600 et 1300°C.

Cette dernière étape permet également d'améliorer la cristallinité des poudres et de contrôler, par le choix de la température et de la durée du traitement, la taille des grains.

Dans le cas du titanate de baryum, la situation est complexe du fait que le baryum et le titane ont des comportements différents en solution. L'ion titane tend à s'hydrolyser et à se condenser pour former des particules d'oxyde amorphe hydraté, tandis que l'ion baryum reste soluble. Le titane et le baryum ne sont solubles simultanément qu'en milieu dilué et à pH acide. Cependant,  $BaTiO_3$  n'est stable qu'à pH très basique. Il s'agit d'éviter la formation d'enchaînements Ti-O-Ti qui conduit à la formation de  $TiO_2$ . Différentes voies se sont développées pour limiter et/ou contrôler la formation de ponts Ti-O-Ti [30]-[31]. La précipitation du titanate de baryum peut être obtenue à partir des solutions de chlorure de baryum et de chlorure de titane (voie oxalate) ou de tétraisopropoxyde de titane (voie citrate). L'oxalate ou le citrate mixte formé est lavé, séché puis décomposé thermiquement (600 - 800°C) pour former le titanate de baryum.

#### (ii) la voie sol-gel

La voie sol-gel repose sur les réactions contrôlées d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de titane et de baryum ou de l'alcoxyde de titane en présence de l'acétate de baryum. Il se forme un gel amorphe qui cristallise sous forme de titanate de baryum par chauffage à des températures comprises entre 100 et 800°C [32]-[33]. La taille des particules est de l'ordre de 40 nm. Durant cette étape de calcination, des phases indésirables (comme  $BaCO_3$  ou  $Ba_2TiO_4$ ) peuvent être formées. Une des principales limitations, mis à part le coût du procédé (précurseurs), repose sur les temps de réaction (parfois de plusieurs jours).

Pour améliorer encore le contrôle de la morphologie et de la taille, les techniques de microémulsion se sont développées depuis quelques années [34]-[35]. Le milieu de réaction consiste ici en une dispersion stable obtenue par combinaison de solvants polaire et apolaire, typiquement de l'eau ou un milieu aqueux et de l'huile, souvent en présence d'un agent surfactant.

Les nanoparticules présentent une grande surface spécifique. Elles sont thermodynamiquement instables et tendent à s'associer, à coalescer pour réduire leur surface. Le processus extrêmement rapide

d'agglomération est difficile à maîtriser, c'est pourquoi l'ajout d'agent stabilisant dans la solution est souvent utile.

#### **Voies humides sous pression**

Les voies qui couplent le paramètre pression au paramètre température pour former les nanoparticules sont les voies dites hydrothermales et solvothermales et, plus récemment, supercritiques.

##### (i) Voies hydrothermales

Les voies hydrothermales sont des procédés sous pression. Cette voie regroupe les procédés de réactions en milieux aqueux sous pression et à des températures généralement supérieures à 100°C [36]. Le mécanisme de base des réactions est la dissolution des précurseurs (chlorures, acétates, nitrates, alcoxydes) suivie d'une précipitation des produits. La solubilité des réactifs est en effet plus élevée dans le milieu que celle des espèces formées. L'influence de la température et celle de la pression permettent de favoriser la cristallisation des particules solides formées par nucléation et croissance. La taille des particules est également liée au type de précurseur utilisé.

##### (ii) Voies solvothermales

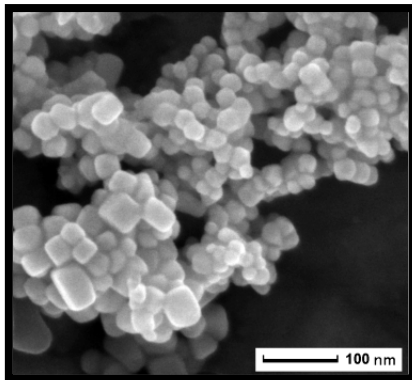
Lorsque la voie de synthèse décrite ci-dessus implique d'autres solvants que l'eau, la voie est dite solvothermale. Différents précurseurs sont utilisés :

- les précurseurs  $TiCl_4$  et  $Ba(OH)_2$  sont dissous respectivement dans du n-butanol ou un mélange d'éthanol et de 2-méthoxyéthanol avant d'être placés en autoclave pendant 24h à des températures comprises entre 140 et 200°C. Les produits sont ensuite filtrés, lavés et séchés pendant 12h dans un four entre 110 et 180 °C. Le choix du solvant organique joue un rôle important non seulement sur le paramètre taille (de 8 à 80 nm) mais également sur la morphologie des particules (nanocubes de  $BaTiO_3$  de 12-15nm) [37]-[39].
- les alcoxydes dans l'acide benzylique conduisent à l'élaboration de nanoparticules de  $BaTiO_3$  d'une taille comprise entre 5 et 10nm (48h à 200°C en autoclave [40]).

##### (ii) Voies supercritiques

Pour pallier les temps de réaction parfois très longs, la voie de synthèse en milieux fluides supercritiques peut être considérée comme une voie alternative qui permet de raccourcir considérablement les temps de réaction sans affecter les autres

caractéristiques des poudres. C'est un prolongement aux voies hydrothermales ou solvothérmiques vers de plus hautes températures et de plus hautes pressions qui peuvent être imposées de manière totalement indépendante de la température (ce qui n'est en général pas le cas des voies hydrothermales en batch). Cette voie, innovante et originale est développée depuis le début des années 1990. Les propriétés physico-chimiques propres des milieux supercritiques assurent l'obtention de nanoparticules avec la possibilité de contrôler la taille et la composition, par de simples variations de pression et température. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des poudres de 30 nm, directement bien cristallisées (Fig.8) [41].



*Fig. 8 Image MET de nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> obtenues par synthèse en milieu fluides supercritique.*

En résumé, la grande majorité de ces voies de synthèse en voie humide requiert une étape de calcination visant la décomposition (voies chélatées) ou la cristallisation (voie sol-gel) du précurseur obtenu ; cela en constitue un inconvénient majeur pour une bonne maîtrise de la distribution granulométrique des poudres et de la morphologie des grains. Seule l'introduction du paramètre pression dans les synthèses par voie humide permet d'obtenir des nanoparticules de BaTiO<sub>3</sub> directement cristallisées et dans une large gamme de taille sans étape supplémentaire, ni de calcination, ni de broyage (voie solide).

Les poudres présentent toutefois, pour celles synthétisées en milieu aqueux, une forte densité de groupements hydroxyles, présents à la surface des nanoparticules et dans le réseau pérovskite ; ceux-ci peuvent être à l'origine d'une stabilisation de la phase cubique et par ailleurs de problèmes pour la réalisation des barbotines puis lors du frittage. La présence de carbonates est aussi un problème sensible qui nécessite des étapes post-

synthèse de calcinations propices à un grossissement des grains.

#### 4.2- Frittage nanostructurant

Le frittage, par le traitement thermique qu'il sous-entend (température, temps de frittage, rampes thermiques...), joue un rôle décisif sur les mécanismes de diffusion et sur la maîtrise des défauts. Il inclut plusieurs phénomènes simultanés, se trouvant souvent en compétition : consolidation, densification, croissance granulaire et réactions physico-chimiques. Les conditions de frittage doivent prendre en compte la nature et le contrôle de l'atmosphère (pression partielle d'oxygène à adapter à la température de frittage pour maîtriser les états d'oxydation des différents cations, les sous-stœchiométries en oxygène, la volatilité de certains éléments,...). Comme dans d'autres domaines d'application des céramiques, mais peut-être plus encore ici, la microstructure joue un rôle majeur dans les propriétés des céramiques ferroélectriques [42]-[43]. Les propriétés macroscopiques du matériau ne peuvent être dissociées des caractéristiques microstructurales. Tout d'abord, une préoccupation constante sera la valeur de la densité finale qui doit être la plus élevée possible pour garantir des caractérisations diélectriques correctes. La porosité mais aussi la présence de défauts microstructuraux (macroporosité, fissures, frittage différentiel) ont une influence notable sur les valeurs de la permittivité et des pertes diélectriques. Dans le contexte actuel d'intégration, le contrôle de la microstructure est primordial pour conserver la maîtrise des propriétés dans la céramique finale. Lors du frittage, l'élimination de la porosité fermée ( $d > 95\%$ ) exige des températures élevées favorisant la croissance granulaire et donc peu compatibles avec le maintien de tailles de grains nanométriques.

Les poudres fines sont plus réactives que les poudres à "gros grains" du même matériau. Ceci constitue un avantage qui permet d'envisager des températures de frittage plus basses dans le cas des poudres nanométriques. En revanche, ces dernières présentent l'inconvénient de s'agglomérer facilement. La présence d'agglomérats dans les poudres submicroniques a une influence néfaste sur la microstructure à cru et donc sur la densité finale du matériau fritté (frittage différentiel). Un bilan bibliographique des trajectoires de frittage mesurées pour différents oxydes de taille de grains nanométriques a été proposé par J. Kanters et al [44]. Jusqu'à des densités proches de 80 à

85%, la densification s'avère être le comportement prépondérant. Au-delà, la densification continue, mais s'accompagne d'une croissance importante des grains. Par frittage conventionnel, il est ainsi difficile d'obtenir une bonne densité tout en conservant de petites tailles de grains.

Des progrès ont été réalisés dans les méthodes de consolidation des poudres nanocristallines (frittage sous charge (uniaxiale ou isostatique), frittage micro-ondes, assisté par plasma,...). A titre d'exemple, nous évoquerons ici deux techniques qui semblent très prometteuses, en particulier, pour l'élaboration de nanocéramiques ferroélectriques : le frittage deux étapes et le frittage flash.

### Le frittage deux étapes

Cette méthode permet d'obtenir une céramique très dense avec une taille de grains inférieure à 100 nm, en frittant le matériau via un cycle thermique comportant deux étapes en température ( $T_1$  et  $T_2$ ), et, cela, sans appliquer de pression.

Cette approche permet de limiter la croissance des grains tout en augmentant la compacité [45]-[46]. Le gain de densification est basé sur la suppression de l'étape finale de croissance granulaire en jouant sur la différence des vitesses de diffusion aux joints de grains et de migration des joints de grains. L'échantillon est d'abord porté à une température plus élevée sur un temps très court puis à une température moins élevée mais sur une plus longue durée. La Fig. 9 illustre de manière comparative, dans le cas de  $\text{BaTiO}_3$ , les résultats obtenus par frittage deux étapes et par frittage conventionnel.

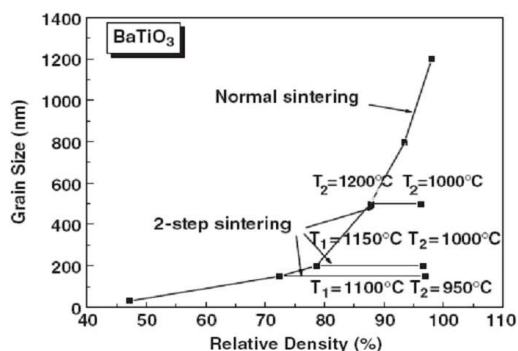


Fig. 9 Comparaison de l'évolution de la taille des grains de  $\text{BaTiO}_3$  (initialement de 30 nm) en fonction de la compacité obtenue par frittage conventionnel (Normal sintering) et frittage en deux étapes (2-step sintering) [46]

La suppression de la phase finale de croissance des grains est obtenue grâce à l'exploitation de la différence entre les vitesses de diffusion et de déplacement des joints de grains. Lors de la première étape (échantillon chauffé à  $T_1$ ), une densité suffisante (d'au moins 75%) doit être atteinte. La céramique est ensuite quasi immédiatement refroidie et maintenue en palier à une température  $T_2$  inférieure à  $T_1$ . L'absence de croissance granulaire lors de la deuxième étape ( $T_2 < T_1$ ) a une conséquence importante : la microstructure est "gelée" ; sans croissance des grains, la densité peut alors atteindre une valeur proche de 100%. Cette méthode de frittage a permis d'obtenir une céramique constituée de grains de titanate de baryum d'une taille de 8nm et densifiée à 99% [47].

### Le frittage flash

Outre la température, l'un des facteurs limitant, lors du frittage de poudres nanostructurées par un procédé conventionnel, est sa durée. Le Spark Plasma Sintering [SPS] est une technique de consolidation très rapide [48]. Elle permet, sans que les modes d'action soient encore bien compris, d'augmenter les vitesses de densification et, ainsi, de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains. Les rampes thermiques et les durées de paliers (quelques minutes) sont alors beaucoup plus courtes que lors des procédés de frittage conventionnels. Le frittage flash est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel ; les pièces crues sont introduites dans un moule, lui-même dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uniaxiale (jusqu'à 200MPa) lors du frittage. Selon la nature de l'enceinte et des outillages, la température maximale atteinte varie de 500 à 2500°C. L'une des originalités de cette technique réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe à la pièce à fritter. Un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif), appliqué via des électrodes, passe à travers la matrice de pressage, elle-même conductrice. Des séries de pulses de courant, d'intensité, de tension et de durée (de quelques ms) variables, sont appliquées pour atteindre la température de frittage désirée. La matrice qui fait office de moule, agit elle-même en tant que source de chaleur ; cela permet d'obtenir des vitesses de chauffe élevées (600°C/min) et d'assurer un très bon transfert de chaleur à l'échantillon, même si celui-ci n'est pas lui-même conducteur de l'électricité.

Une étude marquante dans la littérature concerne l'élaboration de céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  avec des tailles de

grains de 50 à 1200 nm densifiées par SPS [9]. Pour les céramiques à grains fins (50 à 300 nm), l'utilisation du frittage flash a ainsi permis d'obtenir des densités supérieures à 95% et donc équivalentes à celles correspondant à des céramiques à grains micrométriques. Ce point particulier a permis d'éliminer tout effet extrinsèque lié à la porosité des céramiques lors de l'interprétation des effets de taille. Les propriétés diélectriques de ces échantillons ont été étudiées. La température de transition décroît avec la taille des grains de 125°C (1200 nm) à 88°C (50 nm). Par diffraction des rayons X, les auteurs montrent corrélativement une diminution de la quadraticité de la maille lorsque la taille des grains varie de 1200 à 50 nm. La taille critique, correspondant à la suppression de la ferroélectricité, est estimée au voisinage de 10-30 nm. Le frittage flash a permis d'obtenir des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> avec des densités voisines de 97% et des tailles de grains de 20nm Fig.10 [8].

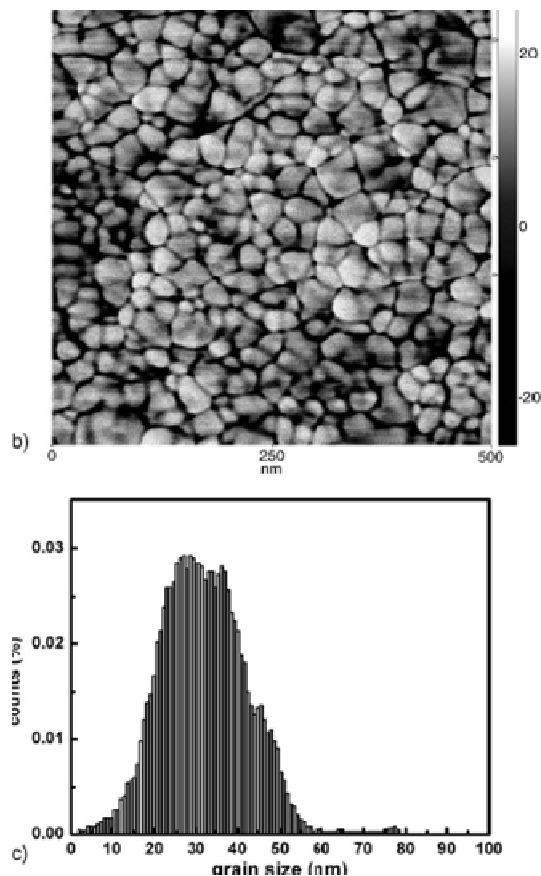


Fig.10 a) Image AFM d'une céramique de BaTiO<sub>3</sub> densifiée par SPS à 1000°C, 3 min, 100MPa et b) distribution de taille des grains. [8].

L'étude diélectrique de ces céramiques à grains très fins a mis en évidence un effet de dilution, lié à la présence, aux joints de grains, d'une couche morte (dead layer) de faible constante diélectrique, non ferroélectrique. Cette couche surfacique désordonnée et/ou riche en défauts (épaisseur de 1 à 3 nm dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>) entraîne une diminution de la polarisation à la surface du grain ferroélectrique et contribue de manière significative à la chute de la permittivité [8]. La contribution d'effets extrinsèques (défauts chargés, joints de grains non ferroélectriques, ..) doit donc en outre être prise en compte dans la réponse diélectrique macroscopique des céramiques ferroélectriques à grains très fins.

## 5-CONCLUSION

Même si la prise de conscience de leurs propriétés et de leurs comportements très attractifs, parfois spectaculaires, n'est pas nouvelle, les nanomatériaux connaissent cependant un intérêt qui ne se dément pas, ni sur le plan fondamental, ni sur le plan des applications. Parmi les nanomatériaux, les céramiques constituées de nanograins ferroélectriques vivent tout particulièrement cette double attractivité.

Sur le plan appliqué, le présent article a considéré l'exemple des diélectriques des condensateurs céramiques multicouches, dits de type II, qui sont engagés dans la course commune à toute l'électronique des dispositifs portables : moins chers, plus petits et plus performants. Cependant, on retrouve des céramiques ferroélectriques nanostructurées dans d'autres applications, par exemple dans les nouveaux domaines introduits par la volonté d'intégrer de plus en plus de fonctions. La diversification va s'effectuer au travers de fonctions variables utilisant des composants dits « accordables ». Les matériaux recherchés doivent présenter la propriété de modifier leur permittivité lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique statique. Cette propriété est appelée « agilité ». Les matériaux présentant cette propriété sont des oxydes ferroélectriques dont l'exemple type est la solution solide Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. Les applications visées sont dans le domaine de l'électricité nomade et des télécommunications. A plus long terme, l'utilisation des effets d'interface dans les nanomatériaux ferroélectriques est envisageable en particulier pour l'obtention de permittivités effectives très élevées.

Sur le plan fondamental, les céramiques ferroélectriques sont également

source d'un intérêt qui ne retombe pas. Si les effets de bord peuvent être négligés dans les monocristaux ferroélectriques [49], il n'en est pas de même lorsque la taille décroît. Dans les nanoparticules et dans les céramiques nanostructurées, il semble que l'on ne sache pas encore parfaitement prendre en compte la totalité des contributions au comportement de ces matériaux.

Les techniques d'investigations structurales et microstructurales, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique en transmission (MET), permettent des descriptions de plus en plus fines de ces matériaux. Toutefois, même des travaux très récents [50], ayant bénéficié des meilleures techniques d'investigation, ne se focalisent que sur un aspect du comportement de la matière dans les nanoparticules ferroélectriques : le gradient d'organisation structurale entre la surface, parélectrique (dead layer) et le cœur ferroélectrique. Le diagramme de DRX ne peut pleinement en rendre compte que si les nanoparticules sont monodomains. En effet, dans les grains polydomains, les parois des domaines dits à 90° contribuent encore plus significativement à l'intensité diffractée entre les pics de Bragg [13]-[51]-[52].

Alors, le comportement diélectrique dans les céramiques ferroélectriques nanostructurées qui globalise nécessairement les effets de la microstructure intrinsèque aux nanograins et les effets dus aux joints des grains, n'est pas encore, semble-t-il, décrit d'une manière pleinement satisfaisante. Un article de revue vient de proposer l'analyse d'une bibliographie exhaustive sur le sujet [53]. D'après sa conclusion, l'effet de taille dans les matériaux ferroélectriques est bien dominé par la microstructure en domaines. Toutefois, celle-ci qui est elle-même dépendante de la taille des grains est malheureusement aussi dépendante du procédé d'élaboration.

## RÉFÉRENCES

[1] A. BEUGER, J-M. HAUSSONNE et J-C. NIEPCE, "Condensateurs", Techniques de l'Ingénieur, Paris, E 1 925, 2007, pp 1- 22.

[2] J-M. HAUSSONNE et J-C. NIEPCE, "BaTiO<sub>3</sub>: matériau de base pour le diélectrique des condensateurs céramiques", Editions SEPTIMA, Paris, 1994, Volume I (186 p) et Volume II (342p).

[3] J-C. NIEPCE, « Condensateurs céramiques

multicouches », dans « Les Nanosciences 2. Nanomatériaux et Nanochimie », BELIN Editeur, Paris, 2005, Chap. 28, pp 588-597.

[4] J-C. NIEPCE et L. PIZZAGALLI, « Structure et transitions de phase dans les nanocristaux », dans « Les Nanosciences 2. Nanomatériaux et Nanochimie », BELIN Editeur, Paris, 2005, Chap. 28, pp 53-72.

[5] K. KINOSHITA and A. YAMAJI, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics", J. Appl. Phys. 47 (1976), pp. 371-373.

[6] G. ARLT, D. HENNINGS and G. DE WITH, "Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics", J. Appl. Phys., 58 (1985), pp 1619, 1625.

[7] N. BERNABEN, A. LERICHE, B. THIERRY, J.C. NIEPCE and R. WASER, "Pure barium titanate ceramics: crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size". Fourth Euro Ceramics, 5 (1995) pp. 203-210.

[8] M.T. BUSCAGLIA, M. VIVIANI, V. BUSCAGLIA, L. MITOSERIU, A. TESTINO, P. NANNI, Z. ZHAO, M. NYGREN, C. HARNAGA, D. PIAZZA, C. GALASSI, High dielectric constant and frozen macroscopic polarization in dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics, Phys. Rev. B73, (2006), p 064114-1

[9] Z. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M. T. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Testino, M. Nygren, M. Johnsson and P. Nanni, Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> ceramics, Phys. Rev. B 70 (2004), p 024107-1

[10] M. ANLIKER, H.R. BRUGGER et W. KÄNZIG, Behavior of colloidal seignettelectrics : III. Barium titanate, BaTiO<sub>3</sub> Helv. Phys. Acta., 27, (1954) pp 99-124

[11] G. CABOCHE, F. CHAPUT, J.P. BOILOT, J.C. NIEPCE, "Titanate de baryum à grains fins pour application diélectrique." Silic. Indus. 58, (1993), pp 103-107

[12] D. LOUËR, J.P. AUFFREDIC, J.I. LANGFORD, D. CIOSMAK, J.C. NIEPCE, A precise determination of the shape, size and distribution of size of crystallites in zinc oxide by X-ray line-broadening analysis, J. Appl. Cryst, 16 (1983), pp183-191.

[13] N. FLOQUET, C.M. VALOT, M.T. MÉSNIER, J.C. NIEPCE, L. NORMAND, A. THOREL AND R. KILAAS. "Ferroelectric domain walls in BaTiO<sub>3</sub> : fingerprints in XRD diagrams and quantitative HRTEM image



analysis", Journal de Physique III, 7, (1997), pp1105 -- 1128.

[14] P. PERRIAT, J.C. NIEPCE, G. CABOCHE, "Thermodynamic considerations of the grain size dependency of the materials properties : a new approach to explain the variation of the dielectric permittivity of BaTiO<sub>3</sub> with grain size." J. Therm. Anal, 41 (1994) pp.635-649.

[15] I.P.BATRA, B.WURFEL AND B.D. SILVERMAN, Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films, Phys.Rev.B 8 (1973) p 3257

[16] R.KRETSCHMER AND K.BINDER, Surface effects on phase transitions in ferroelectrics and dipolar magnets, Phys. Rev. B 20 (1979) p1065

[17] C.NOGUERA, Polar Oxide Surfaces, J.Phys.Cond.Matter, 12 (2000) R367

[18] I. SZAFRANIAK, C. HARNAGEA, R. SCHOLZ, S. BHATTACHARYYA, D. HESSE, M. ALEXE, Ferroelectric epitaxial nanocrystals obtained by a self-patterning method , Appl. Phys. Lett. 83 (2003) pp 2211

[19] K. SZOT, W. SPEIER, G. BIHLMAYER AND R. WASER, Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>, Nature Materials 5 (2006) pp 312-320.

[20] - P. PERRIAT and JC. NIEPCE, "A model for superficial properties in finely divided powders", J. of High Temperature Chemical Processes, 3 (1994) pp.585-600

[21] D.C.MEYER, A.A. LEVIN, T. LEISEGANG, E. GUTMANN, P. PAUFLER, M. REIBOLD, W. POMPE, Reversible tuning of a series of intergrowth phases of the Ruddlesden-Popper type SrO(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> in an (001) SrTiO<sub>3</sub> single-crystalline plate by an external electric field and its potential use for adaptive X-ray optics, Appl. Phys. A 84 (2006) pp31-35

[22] M. H FREY, Z. XU, P. HAN, D.A. PAYNE, The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics, Ferroelectrics, 206-207 (1998) p337

[23] - A. BEUGER, J.C. MUTIN, J.C. NIEPCE, "Role and behaviour of orthotitanate Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> during the processing of BaTiO<sub>3</sub>

based ferroelectric ceramics", J. Mater. Sci, 19 (1984) pp 195-201.

[24] - J.C. NIEPCE, G. THOMAS, "About the mechanism of the solid way synthesis of barium metatitanate - Industrial consequences" Solid State Ionics, 43 (1990) pp.69-76.

[25] - S. NENEZ \*, J.-P. GANNE, M. MAGLIONE, A. MORELL, J.-C. NIEPCE and M. PATE, BSTO Ceramics : Effect of Attrition Milling and Dielectric Properties, J. Eur. Ceram. Soc. 24, (2004) pp 3003-3011.

[26] - J.BERNARD, F. BELNOU, D. HOUIVET and JM. HAUSSONNE, "Synthesis of pure MgTO<sub>3</sub> by optimizing mixing/grinding condition of MgO + TiO<sub>2</sub> powders", J. Mater. Processing Technology, 199, 2008, pp 150-155

[27] - T. HUNGRIA, M. ALGUERO, B. HUNGRIA ET A. CASTRO, Dense, fine-grained Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics prepared by the combination of mechanosynthesized nanopowders and spark plasma sintering, Chem. Mater., 17 (2005) pp 6205-6212

[28] - B.D. STOVANOVIC, A. Z. SIMEOS, C. O. PAIVA – SANTOS, C. JOVALEKIC, V.V. MITIC, J. A. VARELA, Mechanochemical synthesis of barium titanate, J. Eur. Ceram. Soc., vol. 25, (2005) pp1985-1989

[29] – M.T.BUSCAGLIA, V. BUSCAGLIA, R. ALESSIO, Coating of BaCO<sub>3</sub> Crystals with TiO<sub>2</sub>: versatile approach to the synthesis of BaTiO<sub>3</sub> tetragonal nanoparticles. Chem. Mater, 38, (2007) pp711-718.

[30] W. E. RHINE, R. B. HALLOCK, W. M. DAVIS, W. WONG-NG, Synthesis and crystal structure of barium titanyl oxalate, BaTi(O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).5H<sub>2</sub>O : a molecular precursor for BaTiO<sub>3</sub>, Chem. Mater., vol. 4, (1992) pp 1208-1216

[31] N. J. ALI, S. J. MILNE, Comparison of powder synthesis routes for fabricating (Ba<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>)TiO<sub>3</sub> ceramics, J. Mater. Res., vol. 21, n°6, (2006) pp 1390-1398

[32]- C. SHEN, Q.-F. LIU AND Q. LIU, Sol-gel synthesis and spark plasma sintering of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>, Materials Letters, vol.58, (2004) pp 2302-2305

[33] H.P. BECK, W. EISER, R. HABERKORN, Pitfalls in the synthesis of nanoscaled

perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol-gel preparation methods and characterization of nanoscaled BaTiO<sub>3</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.*, , Vol.21, (2001) pp 687 -693

[34] C. PITHAN, Y. SHIRATORI, R. WASER, J. DORNSEIFFER, F. H. HAEGEL, Preparation, processing, and characterization of nano-crystalline BaTiO<sub>3</sub> powders and ceramics derived from microemulsion-mediated synthesis, *J. Am. Ceram. Soc.*, , vol. 89, n°9, (2006) pp 2908-2916

[35] AHMAD T., KAVITHA G., NARAYANA C., GANGULI A. K., Nanostructured barium titanate prepared through a modified reverse micellar route: structural distortion and dielectric properties, *J. Mater. Res.*, , Vol. 20, n°6, (2005) pp1415-1421

[36] A. RABENEAU, The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry, *Angewandte Chemie International*, , vol. 24, n°12, (1985) pp1026-1040

[37] Q. LIU, Z. YAN, G. SUN, W. ZHENG, Solvothermal preparation and characterization of barium titanate nanocubes, *Chemistry Letters*, , vol. 36, n°3, (2007) pp458-459

[38] B. HOU, Z. LI, Y. XU, D. WU, Y. SUN, Size-controllable barium titanate nanopowder synthesized via one-pot solvothermal route in a mixed solvent, *J. Electroceram.*, , vol. 16, (2006) pp127-133

[39] S. WADA, A. NOZAWA, M. OHNO, H. KAKEMOTO, T. TSURUMI, Y. KAMESHIMA, Y. OHBA, Preparation of barium titanate nanocube particles by solvothermal method and their characterization, *J. Mat. Sc.*, Vol.44, (2009) pp 5161-5166

[40] M. NIEDERBERGER, G. GARNWEITNER, N. PINNA, M. ANTONIETTI, Nonaqueous and halide-free route to crystalline BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> nanoparticles via a mechanism involving C-C bond formation, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, (2004) pp 9120-9126

[41] H. REVERON, C. AYMONTIER, A. LOPPINET-SERANI, C. ELISSALDE, M. MAGLIONE ET F. CANSELL Single-step synthesis of well-crystallized and pure BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical fluids, *Nanotechnology*, vol.16, (2005) pp1137-1143,

[42] R. FREER AND F. AZOUGH, Microstructural engineering of microwave dielectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008) pp 1433.

[43] A. J. BELL, Ferroelectrics: the role of ceramic science and engineering, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28** (2008) pp1307

[44] J.KANTERS, U.EISELE AND J. RÖDEL, Effect of initial grain size on sintering trajectories, *Acta. Mater.* 48, (2000) pp1239.

[45] I.W. CHEN I. W., WANG X. H., Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*, vol.,404, (2000) pp168-171

[46] WANG X. H., DENG X. Y., BAI H. L., ZHOU H., QU W.G., LI L. T., Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II : BaTiO<sub>3</sub> and Ni-Cu-Zn ferrite, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, n°2, (2006) pp 438-443

[47] WANG X., DENG X., WHEN H., LI L., Phase transition and high dielectric constant of bulk dense nanograin barium titanate ceramics, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, (2006) pp162902-1: 162902-3

[48] C. ESTOURNES, "Mise en forme de matériau par frittage flash", *Techniques de l'ingénieur*, IN56-1.

[49] M.E.LINES, A.M.GLASS « Principle and applications of ferroelectric and related materials Clarendon Press, Oxford (1977)

[50] "T. HOSHINA, S. WADA, Y. KUROIWA, T. TSURUMI. "Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, Nov. 2008, p. 192914.

[51] C. VALOT, J.F. BERAR, C. COURTOIS, M. MAGLIONE, M. MESNIER, J.C. NIEPCE, "X-Ray diffraction diagram of a BaTiO<sub>3</sub> ceramic under an electric field", *Ferroelectrics Letters*, **17** (1994) pp.5-12.

[52] – T. HOSHINA, Y. KIGOSHI, S. HATTA, T. TERANISHI, H. TAKEDA, T. TSURUMI, "Size Effect and Domain-Wall Contribution of Barium Titanate Ceramics", *Ferroelectrics*, Vol. 402, 2010 pp. 29-36.

[53] – Jan PETZELT, "Dielectric Grain-Size Effect in High-permittivity Ceramics", *Ferroelectrics*, 400, 2010, pp 117-134