

# Étude de la rigidité diélectrique de matériaux céramiques à base de titanates pour l'électronique de puissance

Veronika GAVRILENKO<sup>1</sup>, Paul-Etienne VIDAL<sup>1,2</sup>, Thomas KHOLDER<sup>1</sup>, Romain RAISSEON<sup>1,2</sup>, Sophie GUILLEMET-FRITSCH<sup>3</sup>, Pascal DUFOUR<sup>3</sup>, Laurent PECASTAING<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur Appliquées à la Mécanique et au génie Electrique – Fédération IPRA, Université de Pau et des Pays de l'Adour/E2S UPPA, Pau, France

<sup>2</sup> Université de Toulouse, INP-ENIT, Tarbes, France

<sup>3</sup>CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, France

**RESUME** – L'étude se place dans le cadre des problématiques liées à la compacité des modules de puissance et à l'intégration de fonctions au sein de leurs assemblages. Ce travail présente des résultats de tenue diélectrique sous contrainte de tension continue d'un matériau céramique. Le matériau choisi est le titanate de baryum, présentant une permittivité relative élevée. En vue de son intégration au sein des modules de puissance, il est nécessaire de réaliser des caractérisations diélectriques, du fait d'application des forts champs électriques commutés. L'objectif de ce travail est de caractériser l'influence de différents paramètres sur la rigidité diélectrique sous contrainte de tension continue de céramiques à base de titanates. Nous décrirons les poudres utilisées et leur mise en forme par le procédé de frittage de type Spark Plasma Sintering. L'accent est mis sur l'étude de la variation de la rigidité diélectrique en fonction de l'épaisseur des céramiques obtenues.

**Mots-clés**—rigidité diélectrique, permittivité, céramiques, titanates, spark plasma sintering.

## 1. INTRODUCTION

Les recherches actuelles en électronique de puissance dans le domaine des transports focalisent, pour beaucoup, sur le développement et l'optimisation des convertisseurs de puissance destinés à la gestion d'énergie embarquée dans les véhicules. La disparité des niveaux de courant et de tension entre les différentes sources et les charges des véhicules induit de multiples contraintes sur ces dispositifs [1].

Les problématiques abordées dans les travaux de recherche menés de nos jours ont souvent pour cible la compacité des convertisseurs statiques pour une utilisation embarquée. Dans le cadre de la chaire partenariale EFICIENCE (PIA-ANR-16-IDEX-0002), des condensateurs de découplage, à base de matériaux céramiques, sont conçus. En vue de leur intégration au sein de module de puissance, un procédé pour la fabrication de condensateurs de découplage réalisé à façon a été développé [2]. Les condensateurs de découplage ainsi intégrés sont définis par la suite comme des matériaux céramiques fonctionnalisés, car ils assurent plusieurs fonctions : condensateur de découplage, tenue mécanique et dissipateur thermique. L'implémentation de matériaux céramiques fonctionnalisés nécessite des caractérisations spécifiques en vue de l'application de forts champs électriques commutés, des hautes températures de fonctionnement et des vibrations, contraintes liées à leur utilisation dans les systèmes embarqués. Cet article s'intéresse

aux propriétés diélectriques de matériaux céramiques à base de titanates, mis en forme par frittage Spark Plasma Sintering (SPS). Ainsi, l'objectif de ce travail consiste à caractériser l'influence de différents paramètres sur la rigidité diélectrique de ces céramiques. Les études [3-5] ont été menées pour caractériser la rigidité des matériaux céramiques d'épaisseur nanométrique à millimétrique (jusqu'à 1,7 mm). L'application visée dans [3] concerne la réalisation des condensateurs multicouches, par conséquent, les épaisseurs micrométriques sont étudiées. L'intégration de matériaux céramiques fonctionnalisés de l'épaisseur plus importante au sein des modules de puissance implique la nécessité d'approfondir les travaux existants.

Dans ce papier, nous rappellerons succinctement le matériau utilisé ainsi que son élaboration : de la synthèse de la poudre au matériau céramique dense. Nous décrirons ensuite le dispositif expérimental permettant de réaliser les essais de rigidité diélectrique. Dans une dernière partie, nous discuterons des résultats expérimentaux de ces essais en fonction de l'origine de poudres en mettant l'accent sur l'influence de l'épaisseur des condensateurs.

## 2. ELABORATION DE CERAMIQUES MASSIQUES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le matériau céramique, le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), a été sélectionné afin de répondre à l'application visée, et plus précisément pour jouer le rôle de condensateur de découplage intégré. Le  $\text{BaTiO}_3$  associé à un procédé de mise en forme par SPS est connu comme ayant une permittivité relative  $\epsilon_r$  dite « colossale », associée à des faibles pertes diélectriques  $\tan \delta$  [6]. Les céramiques massives ont été obtenues par densification par frittage SPS de poudres d'origines différentes : une poudre commerciale de la société « Marion Technologies » et une poudre synthétisée au laboratoire CIRIMAT par « chimie douce » selon le principe de coprécipitation suivi d'un traitement thermique de calcination [7].

### 2.1. Caractéristiques des poudres céramiques

Les poudres utilisées pour réaliser les échantillons massifs sont issues de deux sources. Une poudre de  $\text{BaTiO}_3$  commerciale de tailles de grains 300 nm (type A) et une poudre synthétisée par coprécipitation en milieu éthanoïque (type B) de taille de

grains nanométriques (200nm). Cette poudre contient également une phase secondaire BaTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, introduite volontairement en jouant sur le rapport Ba/Ti lors de la synthèse. Des études ont montré l'intérêt de cette préparation en vue de l'obtention de propriétés diélectriques remarquables, et notamment une permittivité dite « colossale » [8].

La microstructure de ces deux poudres (A et B) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) cf Fig.1. Cette analyse met en évidence la différence de taille de grains et de morphologie des poudres de type A et de type B. La granulométrie de la poudre de synthèse (type B) est plus homogène.

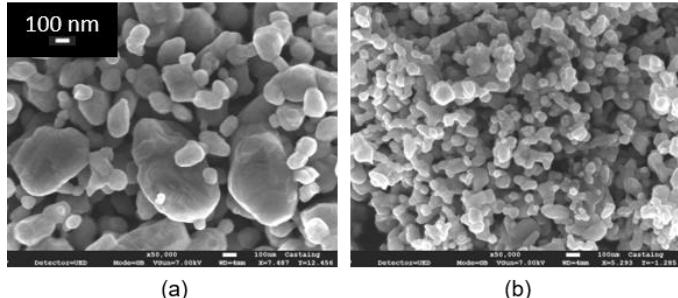


Fig. 1. Images MEB des poudres : (a) type A et (b) type B.

## 2.2. *Mise en forme par frittage SPS*

Le procédé de Spark Plasma Sintering permet de mettre en forme des céramiques massives denses à partir de poudres microniques ou nanométriques [7]. Cette méthode utilise un courant électrique pulsée pour venir chauffer un moule en graphite contenant la poudre. Une pression peut être appliquée au moment souhaité pour faciliter le frittage. Les paramètres de frittage ont été optimisés pour obtenir des céramiques denses de BaTiO<sub>3</sub> avec les poudres de type A et de type B. Ce procédé est réalisé sous vide et induit une réduction des ions Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> au sein du BaTiO<sub>3</sub>. BaTiO<sub>3</sub>, la poudre initialement blanche, ressort bleu/noir après frittage preuve de la réduction des Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>.

Les micrographies présentées en Fig.2 montrent la microstructure des céramiques obtenues. On peut noter une plus forte croissance et non homogène des grains au sein de (A) alors qu'au niveau de l'échantillon (B) cette croissance est faible et homogène.

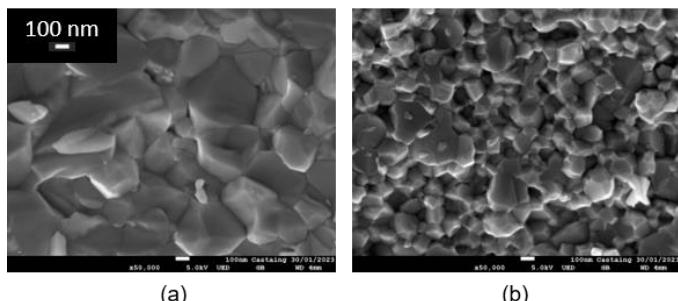


Fig. 2. Images MEB des céramiques réalisées par le frittage SPS : (a) issues de poudre de type A et (b) issues de poudre de type B.

## 2.3. *Echantillons céramiques*

Les céramiques obtenues après frittage ont un diamètre de 15 mm et des épaisseurs variables (300 µm à 3 mm). Les échantillons sont polis pour supprimer les résidus de carbone et obtenir deux faces parallèles.

Un post-traitement thermique après frittage est nécessaire pour réoxyder ces céramiques dans le but d'acquérir

comportement capacitif. Pour réoxyder l'échantillon un traitement thermique doit être réalisé sous air (riche en O<sub>2</sub>). Comme illustré dans la Fig.3, l'aspect des céramiques avant et après recuit est différent. Les pastilles issues de poudre de type A ont une couleur plus claire après traitement thermique sous air à température 850 °C pendant 16 h et ensuite à 1000 °C pendant 24 h (Fig.3a). Alors que les pastilles issues de poudre de type B retrouvent une teinte blanche après traitement thermique sous air à 850 °C pendant 24 h (Fig.3b).

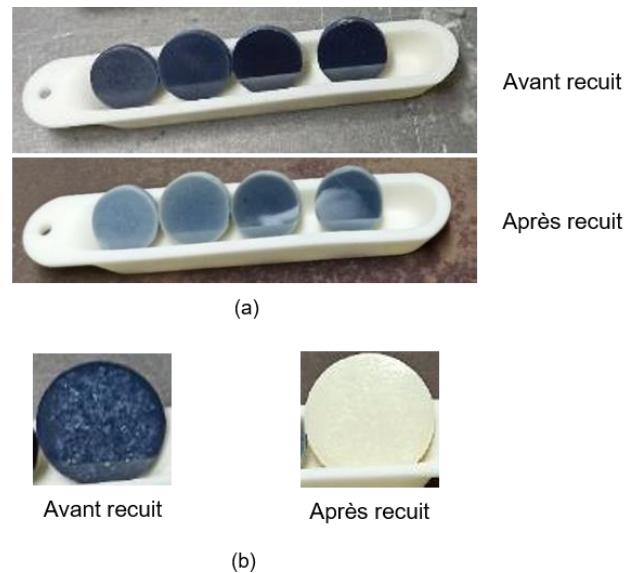


Fig. 3. Pastilles de BaTiO<sub>3</sub> : (a) type A ; (b) type B.

Le traitement thermique va permettre d'adapter les propriétés diélectriques des céramiques. En effet des études [7] ont montré qu'en adaptant le recuit pour une géométrie donnée, on pouvait optimiser les propriétés diélectriques de la céramique. Plus particulièrement, cette phase de traitement est cruciale pour réduire la valeur des pertes diélectriques obtenues initialement suite au frittage par SPS.

## 2.4. *Caractérisations diélectriques : ε<sub>r</sub> et tan δ*

Après recuit, une fine couche d'or est déposée par PVD (Physical Vapor Deposition) pour caractériser les propriétés diélectriques (~50 nm).

Les mesures de capacité *C* et de pertes diélectriques *tan δ* sont effectuées à température ambiante à l'aide de l'analyseur d'impédance Agilent 4294A sur une plage de fréquence de 40 Hz à 1 MHz avec une tension de 1 V. Les valeurs de la permittivité relative *ε<sub>r</sub>* sont ensuite déduites selon l'équation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (1)$$

où *e* et *S* sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon céramique, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

Les Fig.4 et Fig.5 décrivent respectivement la variation de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la fréquence, pour différents échantillons soit issus de la poudre commerciale (A), soit de la poudre synthétisée (B). La permittivité relative est quasi stable sur la plage de fréquence de 40 Hz à 100 kHz, au-delà de cette plage elle diminue progressivement en fonction de la fréquence. L'effet inverse est

observé pour les pertes diélectriques augmentant avec la fréquence sans dépasser 5 %. Les céramiques issues de la poudre de type A présentent une permittivité plus élevée que celles de type B. Les trois échantillons de type A sont de même lot, ils ont subi les mêmes cycles de frittage et de recuit mais sont d'épaisseurs différentes (1,42, 1,63 et 1,88 mm) et ils présentent des caractéristiques diélectriques similaires. En revanche, les échantillons de type B de lots différents, ont des épaisseurs plus variées (de 0,29 à 2,64 mm) et montrent une dispersion plus élevée des caractéristiques diélectriques.

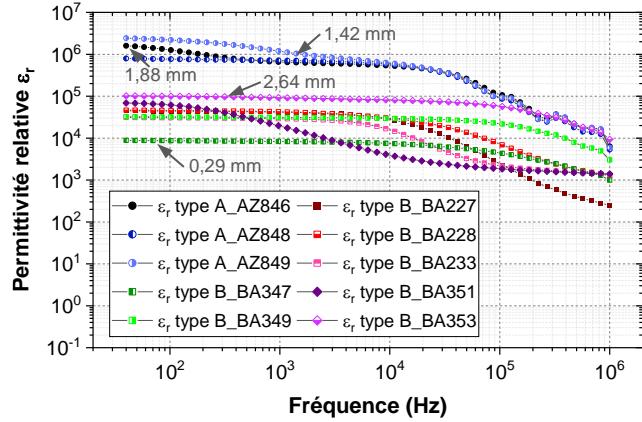


Fig. 4. Permittivité relative en fonction de fréquence.

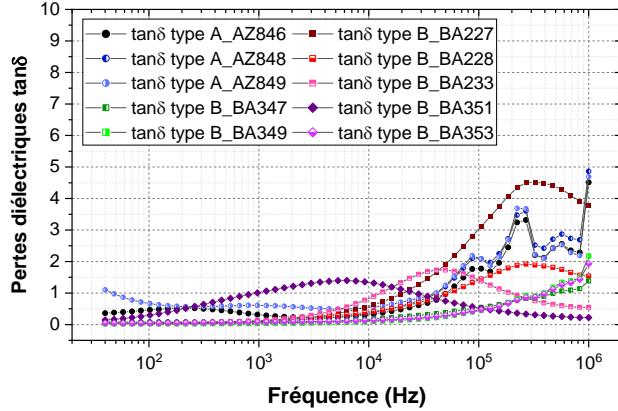


Fig. 5. Pertes diélectriques en fonction de fréquence.

Pour  $f = 1 \text{ kHz}$ , les valeurs de permittivités relatives sont de l'ordre de  $\epsilon_r \approx 10^4 \div 10^6$  et  $\tan \delta < 10\%$  pour tous les échantillons. Avec les géométries envisagées, la valeur de capacité équivalente est  $C \approx 140 \text{ nF}$ . Les valeurs de  $\epsilon_r$  à 1 kHz ont été utilisées par la suite pour l'analyse de la dépendance de la rigidité diélectrique de la permittivité relative.

Ces tracés permettent de valider que le procédé de fabrication mis en œuvre permet l'obtention de matériaux céramiques pouvant jouer le rôle de condensateurs de découplage.

Le manque de recul sur le comportement en tension de ces condensateurs justifie la mise en place d'une étude sur la rigidité diélectrique de ces systèmes. Avant de procéder aux essais de rigidité diélectrique, la métallisation a été enlevée par polissage et la densité apparente des céramiques a été déterminée selon la méthode d'Archimède en utilisant la pesée hydrostatique dans l'eau avec une balance électronique de précision [7]. Les valeurs de densification exprimées en pourcentage de la densité théorique sont utilisées pour l'analyse de la rigidité diélectrique.

### 3. ESSAIS DE RIGIDITÉ DIELECTRIQUE

L'objectif de cette étude est de caractériser le champ de rupture en kV/mm des céramiques obtenues par frittage SPS, selon l'épaisseur et l'origine initiale de la poudre lorsque des tensions continues leurs sont appliquées. La comparaison de la rigidité diélectrique est également effectuée en fonction de la densification des céramiques et de leur valeur de permittivité à 1 kHz. La simulation du champ électrique a été réalisée préalablement afin de choisir une morphologie optimale des électrodes.

#### 3.1. Optimisation des électrodes

Lors des essais de rigidité diélectrique, le champ électrique doit être appliqué de manière homogène afin de déduire la valeur de rigidité qui correspond au rapport de la tension appliquée par la distance inter électrodes et de diminuer le risque d'arc de contournement des objets sous test. Dans ce but, des électrodes de dimensions égales ayant la morphologie optimisée ont été conçues en réalisant des simulations 3D électrostatiques avec le logiciel CST Studio Suite® [9]. Le concept de cette géométrie est basé sur la forme d'électrode de type Rogowski mais la morphologie est obtenue par l'optimisation de répartition de champ électrique sous CST.

L'étude de répartition de champ électrique a été réalisée pour des formes différentes des électrodes et des dimensions variées des céramiques placées dans les milieux tels que l'air et le liquide diélectrique Galden® HT170 (formule composée de perfluoropolyéthers,  $\epsilon_r = 2,1$ ). Les échantillons frittés par SPS ayant un diamètre de 15 mm, il a fallu adapter la taille de l'électrode pour éviter le contournement. La Fig.6a représente la vue 3D de la morphologie retenue de l'électrode avec le diamètre de contact  $\varnothing = 10 \text{ mm}$  pour un échantillon de 15 mm de diamètre. Le champ électrique simulé pour une céramique placée entre les électrodes dans le milieu du Galden® est illustré par la Fig.6b.

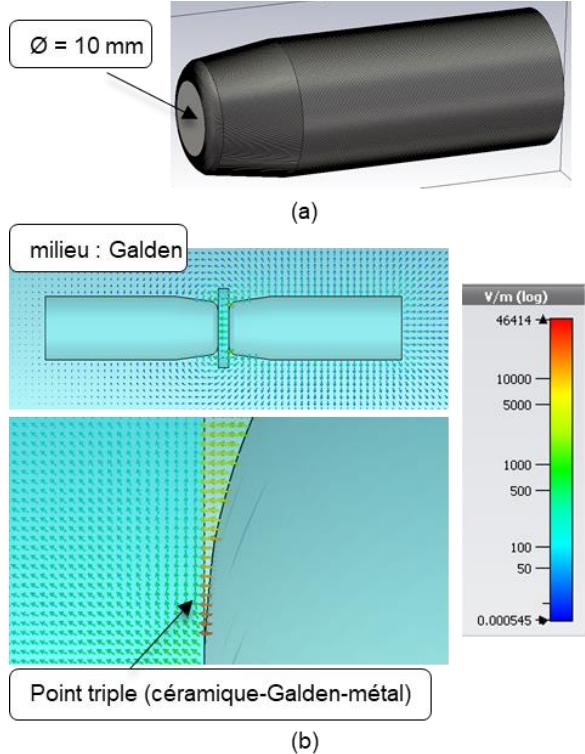


Fig. 6. Simulation CST Electrostatique : (a) vue 3D de l'électrode ; (b) champ électrique dans la pastille céramique et le milieu diélectrique.

Une tension d'un volt est appliquée à une électrode tandis que l'autre est reliée à la masse. On peut observer une homogénéité du champ électrique au niveau de l'échantillon entre les deux électrodes. Une attention particulière a été portée au phénomène du renforcement de champ au point triple : le point de jonction entre la céramique, le liquide diélectrique et le métal de l'électrode.

### 3.2. Dispositif expérimental

Pendant les essais, l'échantillon céramique est placé entre les électrodes en acier inoxydable, dans une cellule de test remplie d'un liquide diélectrique voir Fig.7.

La rigidité diélectrique des échantillons céramiques est testée en appliquant une tension DC à la température ambiante. Ces essais sont destructifs, la valeur de tension de rupture est relevée à l'aide de la sonde de tension Northstar PVM-5 lors du claquage de l'échantillon.

### 3.3. Protocole expérimental

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- La tension (source DC 30 kV/5 mA) est appliquée sur une cellule de test à deux électrodes, séparées par une pastille céramique, à température ambiante.
- La montée en tension a été effectuée par palier de 200 V (augmenté à 500 V si la tenue est supérieure à 2 kV) jusqu'au claquage ou jusqu'à l'atteinte du seuil de courant maximal (5 mA) avec le temps d'exposition d'une minute à chaque palier.
- Le liquide diélectrique dans lequel sont immergées les électrodes est de l'huile minérale ou du Galden®.

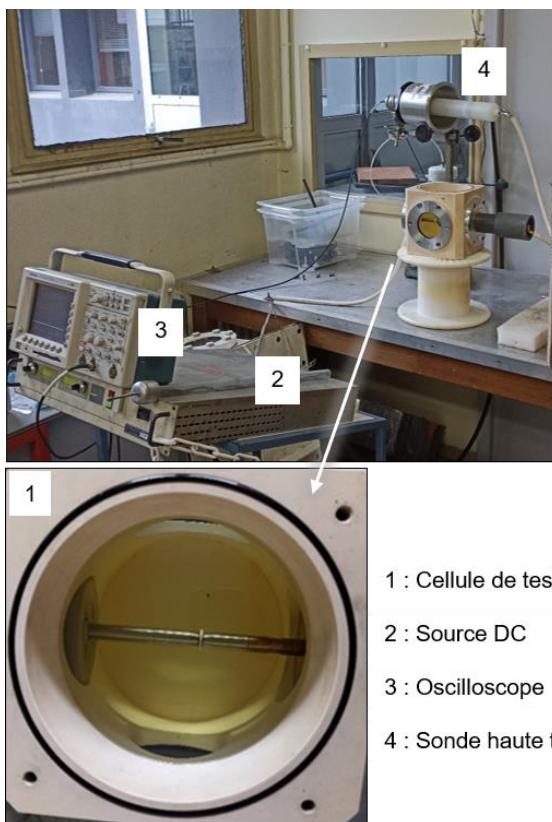


Fig. 7. Banc d'essais de rigidité diélectrique.

## 4. RESULTATS ET DISCUSSION

Les essais de rigidité diélectrique ont été réalisés sur deux types de céramiques décrits précédemment :

- 8 échantillons de céramiques préparées à partir de poudre commerciale d'épaisseur variant de 1,42 à 2,96 mm (type A),
- 7 échantillons de céramiques préparées à partir de poudre synthétisée d'épaisseur variant de 0,29 à 2,64 mm (type B).

Selon [3], la dépendance de la rigidité diélectrique  $E_b$  des diélectriques solides de l'épaisseur  $d$  correspond généralement à une dépendance empirique de loi de puissance de la forme donnée par O'Dwyer [10] où  $n = 0,3 \div 0,5$ ,

$$E_b = \text{const} \cdot d^{-n} \quad (2)$$

Dans les travaux [4, 5], cette relation est représentée par une dépendance inversement proportionnelle à la racine carrée de l'épaisseur de l'échantillon ( $n = 0,5$ ). Nous avons appliqué cette approche à notre cas d'étude comme montre la Fig.8 où nos résultats sont superposés avec des données de [5] pour l'épaisseur maximale 1,7 mm de BaTiO<sub>3</sub>.

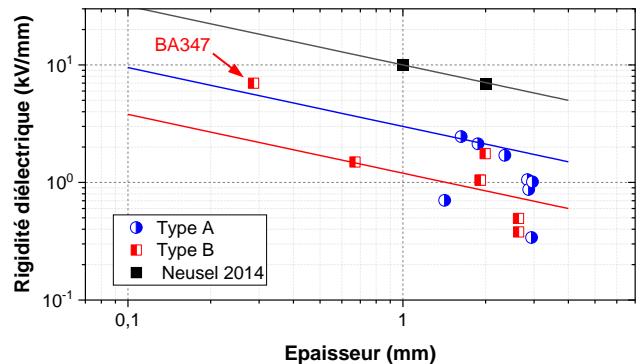


Fig. 8. Rigidité diélectrique des céramiques en fonction de leur épaisseur où les marqueurs correspondent aux échantillons testés. Les données issues de la littérature sont indiquées avec une référence Neusel 2014 [5]. Les lignes de tendance sont construites approximativement selon la relation (2) avec  $n = 0,5$ .

Ces résultats montrent une dispersion importante, le nombre d'échantillons testés étant insuffisant pour vérifier cette hypothèse, les études approfondies sont nécessaires.

La rigidité diélectrique peut également dépendre de la microstructure des échantillons et de présence des microporosités dans les échantillons. Par conséquent, les résultats des essais de claquage sont également présentés en fonction de la densification (Fig.9).

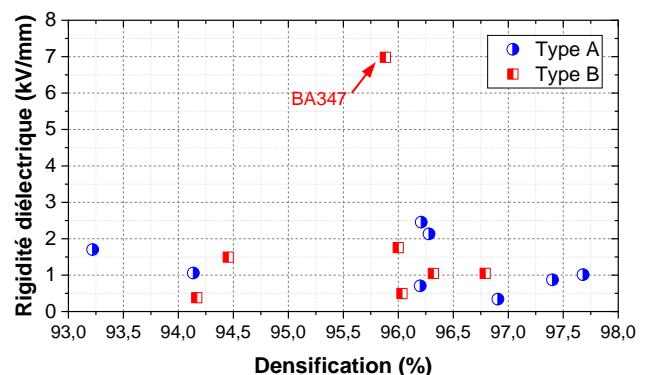


Fig. 9. Rigidité diélectrique des céramiques en fonction de leur densification.

Les céramiques obtenues par frittage SPS sont des céramiques denses avec une densification entre 93 et 98 %. Les résultats présentés en Fig.9 ne permettent pas de démontrer l'effet de la densification des échantillons sur leur rigidité diélectrique. L'échantillon référencé BA347 (Fig.8 et 9) se démarque par sa rigidité diélectrique plus élevée par rapport aux autres céramiques issues de même type de poudre avec une densification de 95,88 %. On peut observer sur la Fig.9, que les deux autres échantillons avec les valeurs de densification proches (~96 %) montrent une rigidité diélectrique plus faible. En revanche, cet échantillon BA347 a l'épaisseur la plus fine, 0,29 mm, ainsi que la permittivité la plus faible, ce qui confirme l'effet de ces caractéristiques sur la valeur de la rigidité diélectrique.

Pour les films minces de matériaux céramiques, les travaux précédents ont montré que la rigidité diélectrique est inversement proportionnelle à la permittivité [5, 11]. La Fig.10 présente nos résultats en utilisant cette approche afin de vérifier la relation de ces deux caractéristiques. En excluant l'échantillon référencé BA351 avec une permittivité relative moins stable par rapport aux autres échantillons (Fig.4), nous obtenons des relations de type  $E_b = \text{const} \cdot \varepsilon_r^{-n}$ , avec  $n_A = 1,2$  et  $n_B = 2,6$ .

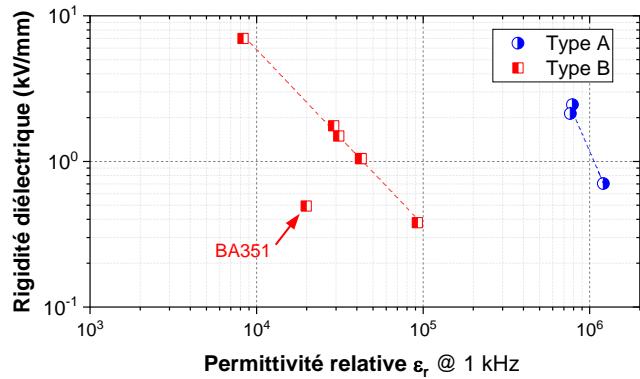


Fig. 10. Rigidité diélectrique des céramiques en fonction de la valeur de leur permittivité relative mesurée à 1 kHz. Les lignes en pointillé correspondent aux lignes droites construites par la méthode des moindres carrés avec une pente de  $-1,20419 \pm 0,03209$  pour le type A et de  $-2,63955 \pm 0,42742$  pour le type B.

## 5. CONCLUSIONS

Dans cet article une étude de la rigidité diélectrique de condensateurs céramiques fabriqués selon un cahier des charges particulier, est présentée. Elle décrit notamment les différences de microstructure et des caractéristiques diélectriques obtenues lorsque les condensateurs sont fabriqués à partir d'une poudre commerciale, ou à partir d'une poudre de synthèse. L'influence de la géométrie et de la densification est aussi analysée. Les résultats obtenus misent en évidence les corrélations entre la géométrie, la permittivité relative et la rigidité diélectrique. Une étude plus approfondie est nécessaire afin d'affiner et de valider les relations ressorties. Une attention particulière devra être portée à la reproductibilité des échantillons céramiques afin de diminuer la dispersion de caractéristiques diélectriques.

## 6. REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été co-financés par la Chaire d'Excellence EFICIENCE. Financement PIA-ANR-16-IDEX-0002, projet Energy And Solution for Environment - E2S UPPA et par le GDR SEEDS, PROJETS INTERNES SEEDS 2021.

## 7. REFERENCES

- [1] Ahmed Boucherit. Conception d'un convertisseur de puissance pour véhicules électriques multisources. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2011. Français. NNT : 2011BELF0171. tel-00823565.
- [2] Romain RAISSE, Sophie GUILLEMET-FRITSCH, Pascal DUFOUR et Paul-Etienne VIDAL, Development of a Functionally Graded Capacitor by SPS, Ceramics in Europe 2022 ECERS 2022, Krakow Poland, 7-10 july 2022.
- [3] Alexander D. Milliken, Andrew J. Bell, James F. Scott; Dependence of breakdown field on dielectric (interelectrode) thickness in base-metal electroded multilayer capacitors. *Appl. Phys. Lett.* 12 March 2007; 90 (11): 112910. <https://doi.org/10.1063/1.2713780>.
- [4] C. Neusel and G. A. Schneider, "Dependence of the breakdown strength on thickness and permittivity," 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), Bologna, Italy, 2013, pp. 31-35, doi: 10.1109/ICSD.2013.6619786.
- [5] Claudia Neusel, Gerold A. Schneider, Size-dependence of the dielectric breakdown strength from nano- to millimeter scale, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Volume 63, 2014, Pages 201-213.
- [6] C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han, et J. C. Nino, « Influence of Oxygen Substoichiometry on the Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>-δ Nanoceramics Obtained by Spark Plasma Sintering », *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 10, no s1, Art. no s1, 2013, doi: 10.1111/ijac.12058.
- [7] Voisin, Christophe. Mise en forme et élaboration par Spark plasma sintering de nanocéramiques à base de BaTiO<sub>3</sub>. Etude du processus de recuit, de la diffusion de l'oxygène et obtention de condensateurs céramiques aux propriétés diélectriques optimisées., Thèse Université de Toulouse III, 2013.
- [8] H. Han et al., "Origin of colossal permittivity in BaTiO<sub>3</sub> via broadband dielectric spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 2, p. 024102, Jan. 2013, doi: 10.1063/1.4774099.
- [9] CST Studio Suite : logiciel de simulation de champ électromagnétique <https://www.3ds.com/fr/produits-et-services/simulia/produits/cst-studio-suite/> (accès le 02 May 2023).
- [10] J. J. O'Dwyer, *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* Clarendon, Oxford, 1973.
- [11] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, J. Rodriguez, "Proposed universal relationship between dielectric breakdown and dielectric constant". *International Electron Devices Meeting, IEDM* pp. 633-636 2002.