

Impact du temps de recuit sur les caractéristiques diélectriques des condensateurs céramiques à base de BaTiO₃ mises en forme par Spark Plasma Sintering

Abdellatif K. Rashed^{1,2*}, Veronika Gavrilenko¹, Romain Raison^{1,2}, Sophie Guillemet-Fritsch³, Paul-Etienne Vidal^{1,2}

¹ Université de Pau et des Pays de l'Adour, SIAME, Pau, France

² Laboratoire Génie de Production, Université de Technologie Tarbes Occitanie Pyrénées, Tarbes, France

³ CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, Toulouse, France

RESUME—Dans cette étude on s'intéresse aux condensateurs céramiques à base de titanate de baryum mis en forme par Spark Plasma Sintering (SPS). Les propriétés diélectriques de ces céramiques dépendent de plusieurs facteurs, dont le temps de recuit à la suite de frittage SPS. Afin d'examiner son impact, le banc de spectroscopie diélectrique large bande et le banc d'essais de rigidité diélectrique sous contrainte de tension continue sont mis en place en respectant les protocoles de tests des normes internationales. Les résultats de ces caractérisations diélectriques sont présentés en fonction de temps de recuit, ce qui permet d'évaluer le temps optimal en fonction de propriétés électriques visées.

Mots-clés—titanate de baryum (BaTiO₃), spectroscopie diélectrique large bande, rigidité diélectrique, spark plasma sintering, condensateurs céramiques, modules d'électronique de puissance.

1. INTRODUCTION

Le titanate de baryum (BaTiO₃) est une céramique ferroélectrique largement utilisée dans de nombreuses applications, grâce à sa permittivité élevée atteignant 5000, à température ambiante [1]. Le frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) est un procédé permettant d'obtenir des céramiques hautement densifiées avec une granulométrie fine à l'échelle nanométrique [2]. Le frittage SPS a été utilisé pour obtenir des céramiques BaTiO₃ présentant une permittivité colossale s'étendant à 1.5×10^5 à température ambiante, 1 kHz [3]. Leur haute permittivité les rend prometteuses pour une conception des condensateurs de découplage intégrés dans des modules d'électronique de puissance dans le but d'améliorer la performance et la compacité de ces derniers. Des efforts récents [4] ont été entrepris afin d'intégrer des condensateurs céramiques à base de BaTiO₃ dans le substrat de module d'électronique de puissance ce qui amène à concevoir des matériaux céramiques fonctionnalisés. Au lieu d'utiliser des condensateurs conventionnels pour atténuer les effets des inductances parasites, des condensateurs seraient intégrés dans le substrat, ce qui permettrait un module de puissance plus efficace en termes de fonctionnement [5] et de conception globale. Ces céramiques doivent être caractérisées de manière approfondie. Une étude récente [6] a été menée sur l'influence de divers paramètres comme l'origine de poudres céramiques, la densification et l'épaisseur des céramiques densifiées, sur les propriétés diélectriques de BaTiO₃. Néanmoins des investigations supplémentaires sont nécessaires afin d'évaluer

l'impact d'autres paramètres, notamment du temps de recuit des céramiques sur leur rigidité diélectrique, mettant en évidence l'importance de cette étape dans la conception des condensateurs céramiques.

Par conséquent, ce papier est consacré à l'étude des céramiques BaTiO₃ mises en forme par SPS sous vide, mais recuits pendant des durées différentes. Le recuit est le traitement thermique essentiel effectué après le frittage SPS permettant de réoxyder la céramique. Cette étape affecte cependant ses propriétés diélectriques. La spectroscopie diélectrique large bande est utilisée pour observer le comportement fréquentiel et évaluer les valeurs de la permittivité diélectrique, des pertes, de la conductivité et de la capacité à 1 kHz. Un banc d'essai de claquage est conçu pour examiner la rigidité diélectrique de ces céramiques sous contrainte de tension continue. Ainsi, la contribution de ces travaux concerne l'étude des paramètres de recuit pour un ensemble de propriétés diélectriques caractérisés dans le but de les optimiser.

2. SYNTHESE DES CONDENSATEURS CERAMIQUES AU TITANATE DE BARYUM

Les poudres nanométriques de BaTiO₃ ont été synthétisées par coprécipitation à l'aide de TiOCl₂ et de BaCl₂·2H₂O comme réactifs initiaux dans une solution d'acide oxalique, suivi d'une calcination à 850 °C [7]. La poudre est par la suite frittée par SPS, pour obtenir en une étape plusieurs pastilles de diamètre 15 mm, avec des épaisseurs de 0.5 mm ou 1 mm. Les pastilles sont séparées par des feuillets en graphite, et de l'alumine sacrificiel est utilisée pour limiter le gradient thermique et l'apparition de contraintes résiduelles [4]. Les pastilles sont frittées à 1100 °C avec une contrainte de 50 MPa pendant 5 min et possèdent des densités supérieures à 95 % de la densité théorique après frittage. Après la procédure SPS, un recuit à 850 °C est effectué avec des durées variables comme indiqué dans le Tableau 1.

Tableau 1. Temps de recuits des pastilles céramiques.

Echantillons	Temps de recuit
BC4362, BC4401, BC4422	0 h
BA9551, BA9552, BA9553, BA9555, BA9556	4 h
BC4421, BC4361, BC4391, BC4402	48 h

3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les échantillons céramiques BaTiO₃ réalisés par SPS sont stockés dans une chambre thermique où la température est maintenue à 23 ± 1 °C conformément à la norme ASTM D618 [8] pour le conditionnement. Les caractéristiques diélectriques de ces échantillons ont été examinées à l'aide d'un banc de spectroscopie diélectrique large bande et d'un banc d'essai de rigidité diélectrique ; les deux bancs sont décrits ci-dessous.

3.1. Spectroscopie diélectrique large bande

Les échantillons céramiques BaTiO₃ ont été étudiés à l'aide de l'analyseur d'impédance E4990A sur une plage de fréquence de 20 Hz à 30 MHz selon la norme ASTM D150 [9]. La partie réelle de permittivité relative ε' et la partie imaginaire ε'' sont calculées à l'aide des équations (1) et (2) respectivement. De plus, le facteur de pertes diélectriques $\tan(\delta)$, la conductivité σ et la capacité C sont évalués à l'aide des équations (3), (4) et (5).

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \frac{-z''(\omega)}{(z^*)^2} \quad (1) \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 A} \frac{z'(\omega)}{(z^*)^2} \quad (2)$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3) \quad \sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (4)$$

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 A / d \quad (5)$$

où d et A sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, ω la fréquence angulaire, ε_0 la permittivité du vide, f la fréquence, z' et z'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance complexe, et z^* est sa norme.

3.2. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique est évaluée selon la norme IEC 60243-2 [10]. La cellule de test de claquage est équipée d'un système d'électrodes « demi-sphère – cylindre ». Cette configuration a été conçue pour assurer un support stable pour l'échantillon et garantir un point de contact unique entre l'électrode haute tension et l'échantillon en tenant compte de la géométrie des échantillons élaborés. Les électrodes peuvent être remplacées après un certain nombre de claquages effectués afin de garantir la surface lisse de contact.

La cellule de test est remplie de l'huile minérale afin d'éviter le contournement. L'huile minérale a été conditionnée par séchage dans un étuve sous vide à 45 °C pendant 24 h [11] pour éliminer toute humidité et assurer un seuil de claquage adéquat. Sa rigidité diélectrique mesurée selon la norme IEC-60156 [12] est de 60.9 ± 1.2 kV /2.5 mm.

La tension appliquée par la source DC Technix 50 kV/100 mA est contrôlée à l'aide de microcontrôleur LAUNCHXL-F28379D de Texas Instruments programmé sous MATLAB. La tension est augmentée selon une fonction de rampe conformément à l'essai de courte durée spécifié dans la norme. La rampe de tension a été modifiée en fonction de l'échantillon afin d'atteindre le claquage entre 10 s et 20 s. Cinq claquages ont été effectués sur chaque échantillon et la moyenne a été calculée. Le banc d'essai utilisé est illustré par la Fig.1.

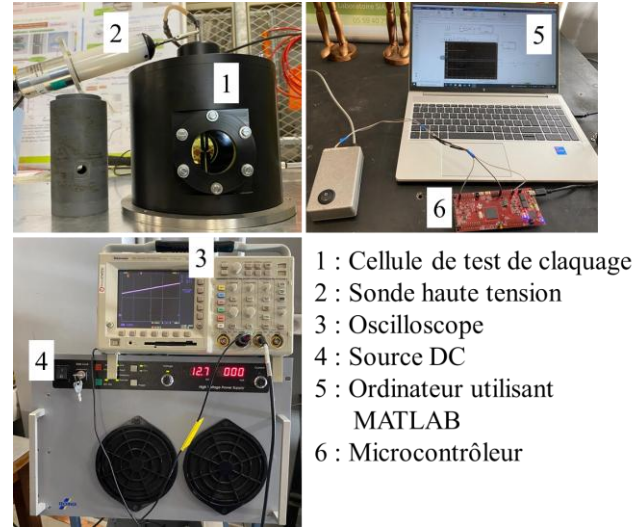


Fig. 1. Banc d'essais de rigidité diélectrique.

4. RESULTAS ET DISCUSSION

Les études menées sur les échantillons céramiques ayant subi le temps de recuit différent ont permis d'obtenir le comportement de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence, d'évaluer le facteur de pertes diélectriques, la conductivité et la capacité à 1 kHz, ainsi qu'estimer la rigidité diélectrique. Premièrement, le Tableau 2 résume les valeurs observées pour les échantillons sans recuits (0 h).

Tableau 2. Caractéristiques diélectriques des céramiques sans recuit (0 h).

Echantillon	Caractéristiques à 1 kHz				Rigidité diélectrique (kV/mm)
	ε'	$\tan(\delta)$	σ (S/m)	C (nF)	
BC4362	6.9×10^4	0.41	0.002	113	Conductivité trop élevée
BC4401	6.4×10^4	2.06	0.007	128	
BC4422	4.9×10^4	0.57	0.002	111	

D'après ces observations, il est apparent que les échantillons sans aucun recuit ont une permittivité relative colossale atteignant 6×10^4 mais présentent aussi les pertes diélectriques très élevées. Ce comportement se reflète dans les valeurs très élevées de $\tan(\delta)$ et σ . En outre, pendant les essais de claquage, une augmentation brusque de courant a été détectée et atteint la valeur seuil provoquant l'arrêt du test, dès que la tension a été appliquée. Ce qui confirme que ces échantillons ne présentent pas de comportement isolant. Ainsi, la conclusion est que les échantillons céramiques sans recuit présentent un comportement diélectrique avec des valeurs de pertes inacceptables en vue de leur emploi au sein de modules de puissance de calibre ~1 kV, malgré leur permittivité relative colossale.

Ensuite, les échantillons recuits pendant 4 heures ont été étudiés ; la Fig. 2 montre le comportement fréquentiel des parties réelle et imaginaire de la permittivité et le Tableau 3 donne les valeurs des caractéristiques obtenues à 1 kHz avec la rigidité diélectrique. Ces échantillons montrent une permittivité relative élevée, des pertes diélectriques faibles < 5 %, une rigidité diélectrique adéquate. En prenant en compte leur géométrie, la valeur de capacité est ~70 nF. Cela les rend potentiellement adaptés à une intégration au sein de module de puissance avec des tensions nominales de ~1 kV.

Ces résultats démontrent que le recuit est une étape essentielle permettant obtenir un comportement diélectrique approprié des céramiques de BaTiO₃ mises en forme par le frittage SPS.

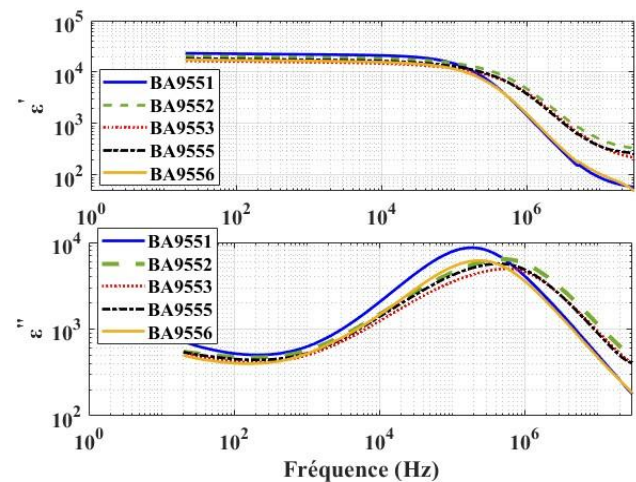


Fig. 2. Réponse fréquentielle de la permittivité des échantillons recuits pendant 4 h.

Tableau 3. Caractéristiques diélectriques des céramiques recuit pendant 4 h.

Echantillon	Caractéristiques à 1 kHz				Rigidité diélectrique (kV/mm)
	ϵ'	$\tan(\delta)$	σ (S/m)	C (nF)	
BA9551	2.21×10^4	0.028	3.44×10^{-5}	79	1.87 ± 0.05
BA9552	1.96×10^4	0.029	3.11×10^{-5}	64	2.12 ± 0.17
BA9553	1.56×10^4	0.032	2.75×10^{-5}	72	2.45 ± 0.04
BA9555	1.74×10^4	0.03	2.89×10^{-5}	73	1.88 ± 0.05
BA9556	1.65×10^4	0.031	2.85×10^{-5}	75	2.89 ± 0.08

Enfin, les échantillons recuits pendant 48 heures ont été examiné de la même manière et le Tableau 4 résume les résultats obtenus.

Tableau 4. Caractéristiques diélectriques des céramiques recuit pendant 48h.

Echantillon	Caractéristiques à 1 kHz				Rigidité diélectrique (kV/mm)
	ϵ'	$\tan(\delta)$	σ (S/m)	C (nF)	
BC4421	1.36×10^3	0.015	1.26×10^{-6}	3.1	13 ± 0.78
BC4361	1.30×10^3	0.012	8.86×10^{-7}	2.2	11.33 ± 0.73
BC4391	1.21×10^3	0.017	1.11×10^{-6}	2	10.73 ± 1.16
BC4402	0.99×10^3	0.036	1.97×10^{-6}	1.7	11.25 ± 1.07

Ces échantillons ont atteint le profil de conductivité le plus bas en raison d'un temps de recuit très long, s'élevant à deux jours, avec une rigidité diélectrique supérieure à 11 kV/mm. La permittivité relative est la plus basse dans ce cas, qui est d'environ 1300, ce qui amène à une capacité d'environ 2 nF. Par conséquent, il existe un compromis entre la permittivité obtenue, et par conséquent la capacité, et le comportement isolant, et donc la rigidité diélectrique.

Les Fig. 3 et Fig. 4 montrent la surface de l'échantillon BC4361 après un claquage et le canal de claquage respectivement. On peut constater que le claquage s'est produit

à travers l'échantillon (pas de contournement observé), ce qui est le cas pour tous les échantillons testés.



Fig. 3. La surface de l'échantillon BC4361 après un claquage.

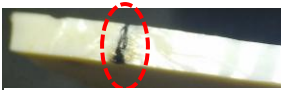


Fig. 4. Canal de claquage observé sur l'échantillon BC4361.

Les réponses fréquentielles de la capacité des échantillons recuits pendant 4 et 48 heures sont données par les Fig. 5 et Fig. 6 respectivement.

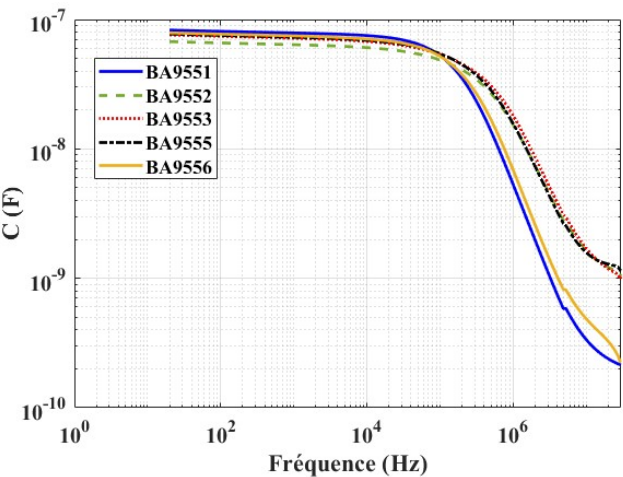


Fig. 5. Réponse fréquentielle de la capacité des échantillons recuits pendant 4 h.

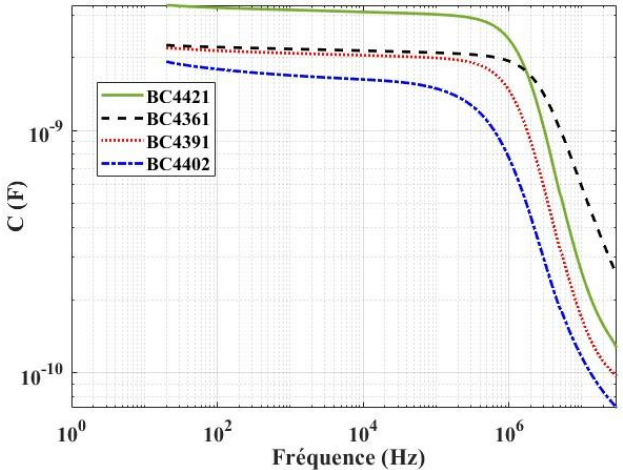


Fig. 6. Réponse fréquentielle de la capacité des échantillons recuits pendant 48 h.

Il est à noter que la fréquence de relaxation diélectrique des céramiques recuites pendant 48 heures se situe environ à 2×10^6 Hz alors que dans le cas de recuit de 4 heures, elle est d'environ 4×10^5 Hz. Le Tableau 5 démontre la supériorité des échantillons recuits pendant 48 h avec une stabilité de la capacité sur une bande de fréquence plus large tandis que les échantillons recuits pendant 4 h ont des valeurs de capacité plus élevées.

Tableau 5. Valeurs de fréquence de relaxation diélectrique.

Echantillons recuits pendant 4 h	Fréquence de relaxation (Hz)	Echantillons recuits pendant 48 h	Fréquence de relaxation (Hz)
BA9551	1.8×10^5	BC4421	2.1×10^6
BA9552	5.1×10^5	BC4361	4.1×10^6
BA9553	5.5×10^5	BC4391	1.5×10^6
BA9555	4.4×10^5	BC4402	9.5×10^5
BA9556	2.3×10^5		

La Fig. 7 démontre le compromis entre un bon comportement isolant avec des valeurs de conductivité faibles ou une permittivité élevée avec une conductivité plus élevée et une rigidité diélectrique plus faible. Il est donc possible de présumer que d'autres échantillons recuits pour des durées comprises entre 4 et 48 heures se retrouveront dans l'ellipse indiquée en pointillé. En outre, il apparaît que la plupart des échantillons étudiés se trouvent en dessous de la ligne de lieu également représentée en Fig. 7.

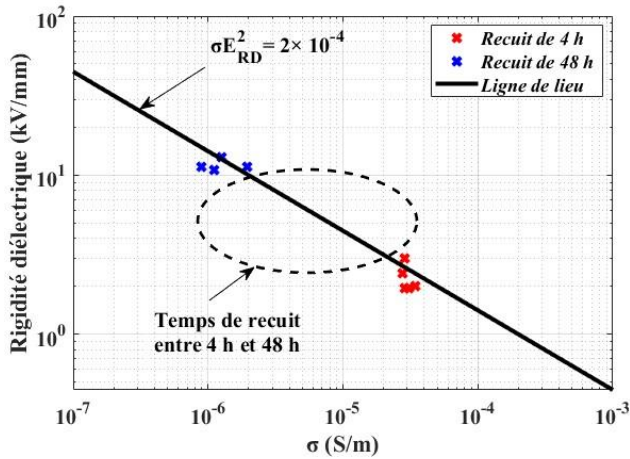


Fig. 7. Relation inverse entre la conductivité σ et la rigidité diélectrique E_{RD} .

Dans la littérature consacrée aux diélectriques, des auteurs relèvent une relation inverse entre la rigidité diélectrique de la céramique et sa permittivité [13], [14]. Neusel *et. al* [15] ont obtenu BaTiO₃ par frittage conventionnelle avec une rigidité diélectrique de 0.14 MV/cm et une permittivité jusqu'à 1599. En outre, Gavrilenko *et. al* [6] ont étudié la rigidité diélectrique de BaTiO₃ fritté par SPS avec une permittivité relative comprise entre 10^4 to 10^6 et les pertes diélectriques inférieures à 5 %. Les résultats obtenus dans la présente étude pour les échantillons de BaTiO₃ recuits pendant 4 et 48 heures sont confrontés avec les données de la littérature en Fig. 8.

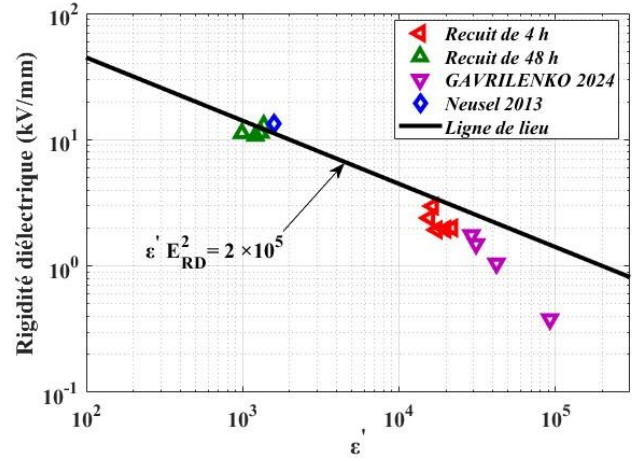


Fig. 8. Relation inverse entre la permittivité relative ϵ' et la rigidité diélectrique E_{RD} : projection des résultats obtenus et comparaison avec la littérature.

On peut constater une fois de plus qu'il existe une relation inverse entre la permittivité relative et la rigidité diélectrique ; la plupart des échantillons se situent en dessous de la ligne de lieu en Fig. 8. Les échantillons recuits pendant un temps plus court ont une valeur de ϵ' élevée avec une faible rigidité diélectrique se trouvant plus à droite, alors qu'avec le recuit plus long ils sont décalés plus à gauche sur la ligne définie. Dans le but de l'intégration dans un module d'électronique de puissance, un condensateur synthétisé devrait être optimisé en respectant ce compromis pour avoir une rigidité diélectrique suffisante en maintenant une valeur de capacité requise.

Le SPS est une technique qui permet d'obtenir des pastilles densifiées à partir des poudres et se fait dans une atmosphère réductrice. Les pastilles de BaTiO₃ produites ainsi sont déficientes en oxygène, ce qui se reflète dans leur couleur bleu foncé. C'est pourquoi le recuit est essentiel après le SPS pour réoxyder les échantillons et former une couche barrière isolante autour de la pastille. Pendant cette étape, le comportement isolant est restauré par une -oxydation partielle ; par conséquent, la pastille peut être modélisée comme une fine couche barrière isolante abritant en intérieur le noyau semi-conducteur ce qui est similaire à l'effet de capacité à couche barrière, modèle « Barrier Layer Capacitor » [16]. Le noyau semi-conducteur maintient la permittivité relative élevée grâce aux lacunes d'oxygène aux joints de grains et des électrons mobiles dans les grains. Par conséquent, la permittivité colossale résulte des polarisations par saut (hopping) et interfaciales [17].

Avec de longs temps de recuit, l'échantillon voit son noyau semi-conducteur au fur et à mesure que la réoxydation progresse dans l'épaisseur. Ce phénomène peut être corrélé à la couleur de l'échantillon. Effectivement, en sorti de SPS l'échantillon est bleu foncé. Au cours du recuit, l'échantillon perd sa couleur bleu foncé et devient de plus en plus blanc à cause de la réoxydation des lacunes d'oxygène. Tel était le cas dans cette étude où les échantillons sans recuit apparaissaient bleu foncé et présentaient les pertes diélectriques et la conductivité élevées. Les échantillons recuits pendant 48 heures apparaissaient complètement blancs en raison de la réoxydation des lacunes d'oxygène plus profondément dans la microstructure et avaient le meilleur comportement isolant

avec la plus haute rigidité diélectrique atteignant 11 kV/mm en moyenne. Il est cependant probable que ces échantillons aient également retrouvé un comportement ferroélectrique, c'est à dire une permittivité dépendante de la température, contrairement à ceux en sortie de SPS [3].

Enfin, les échantillons recuits pendant 4 heures présentaient une couleur bleu clair indiquant la formation de la couche barrière isolante due au recuit suffisant et permettant d'obtenir une rigidité diélectrique supérieure à 1 kV/mm. Ces échantillons ont encore des lacunes d'oxygène dans leur microstructure, ce qui rend possible les mécanismes de polarisation mentionnés précédemment qui contribuent à une permittivité relative atteignant 2×10^4 en moyenne. Ces échantillons recuits pendant 4 heures représentent un bon point de départ dans la conception d'un condensateur pour l'intégration dans des modules d'électronique de puissance.

5. CONCLUSIONS

Dans ce papier, l'effet du temps de recuit effectué après le frittage SPS sur les propriétés diélectriques des condensateurs céramiques de BaTiO₃ a été évalué. Cette évaluation a impliqué des essais de spectroscopie diélectrique large bande et de rigidité diélectrique conformément aux normes internationales. Les résultats obtenus montrent l'importance de ce traitement thermique car il permet de réduire les pertes diélectriques et la conductivité, mais la valeur de permittivité est réduite également. On constate l'augmentation de la rigidité diélectrique avec la diminution de la permittivité, ce qui implique la recherche d'un compromis pour un temps de recuit optimal.

Les échantillons recuits pendant 4 heures se sont avérés être un bon point de départ dans la conception des condensateurs intégrés avec leur bon comportement isolant et leur permittivité relative assez élevée. D'autre part, les échantillons recuits pendant 48 heures ont démontré une rigidité diélectrique plus élevée ainsi qu'un profil plus stable de la capacité à des fréquences plus élevées. Ce compromis pourrait être optimisé pour avoir un temps de recuit entre 4 et 48 heures avec des caractéristiques des condensateurs souhaitées et appropriées en vue de leur intégration au sein des modules d'électronique de puissance.

6. REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été co-financés par le programme doctorale EDENE de l'UPPA (Horizon 2020 de l'Union européenne dans le cadre des actions Marie Skłodowska Curie, accord de subvention N ° 945416), le Communauté d'Agglomération Pau Béarn Pyrénées et la Chaire d'Excellence EFICIENCE (PIA-ANR-16-IDEX-0002, projet Energy And Solution for Environment - E2S UPPA).

7. REFERENCES

- [1] B. Li *et al.*, "Dielectric properties of fine-grained BaTiO₃ prepared by spark-plasma-sintering," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, no. 1, pp. 23–28, 2004.
- [2] M. F. S. Alves *et al.*, "High density nanostructured BaTiO₃ ceramics obtained under extreme conditions," *Scr. Mater.*, vol. 66, no. 12, pp. 1053–1056, 2012.
- [3] Z. Valdez-Nava, S. Guillemet-Fritsch, C. Tenailleau, T. Lebey, B. Durand, and J. Y. Chane-Ching, "Colossal dielectric permittivity of BaTiO₃-based nanocrystalline ceramics sintered by spark plasma sintering," *J. Electroceramics*, vol. 22, no. 1–3, pp. 238–244, 2009.
- [4] R. Raison *et al.*, "Single step processing of an integrated FGM BaTiO₃-Ni capacitor for power modules' assembly," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. PP, p. 1, 2024.
- [5] M. Spieler, O. Vanegas, and G. Marek, "Performance analysis of decoupling DC-link capacitors for a SiC-MOSFET-inverter module," *8th Int. Conf. Renew. Energy Res. Appl. ICRERA 2019*, pp. 200–205, 2019.
- [6] V. Gavrilenko *et al.*, "Breakdown Strength Study of Barium Titanate Ceramics for Power Electronics Applications," in *2024 IEEE 5th International Conference on Dielectrics (ICD)*, IEEE, Jun. 2024, pp. 1–4.
- [7] C. Voisin, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, H. Han, and J. C. Nino, "Influence of Oxygen Substoichiometry on the Dielectric Properties of BaTiO_{3-δ} Nanoceramics Obtained by Spark Plasma Sintering," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. s1, pp. E122–E133, Sep. 2013.
- [8] "ASTM D618-21 (2021), Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing," ASTM International, West Conshohocken, PA, Jul. 15, 2021, www.astm.org.
- [9] "ASTM D150-22 (2022), Standard Test Methods for AC Loss Characteristics and Permittivity (Dielectric Constant) of Solid Electrical Insulation," ASTM International, West Conshohocken, PA, Sep. 01, 2022, www.astm.org.
- [10] "IEC 60243-2, 'Electric strength of insulating materials - Test methods - Part 2: Additional requirements for tests using direct voltage', 2013. [Online]. Available: <https://webstore.iec.ch/en/publication/1102>."
- [11] A. K. Rashed, D. A. Mansour, A. Rezk, and M. Ghali, "Effect of Oxidation of Aged Power Transformer Insulating Oil on UV-Vis Spectra," in *IEEE 21st International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, Sevilla, Spain, pp. 6–9, 2022.
- [12] "IEC 60156 'Insulating liquids - Determination of the breakdown voltage at power frequency - Test method' 2025," 2018. [Online]. Available: <https://webstore.iec.ch/en/publication/66317>
- [13] J. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul, and J. Rodriguez, "Proposed universal relationship between dielectric breakdown and dielectric constant," in *Digest. International Electron Devices Meeting*, IEEE, 2002, pp. 633–636.
- [14] P. Jain and E. J. Rymaszewski, "Embedded thin film capacitors - Theoretical limits," *IEEE Trans. Adv. Packag.*, vol. 25, no. 3, pp. 454–458, 2002.
- [15] C. Neusel and G. A. Schneider, "Size-dependence of the dielectric breakdown strength from nano- to millimeter scale," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 63, no. 1, pp. 201–213, 2014.
- [16] T. Takeuchi, Y. Suyama, D. C. Sinclair, and H. Kageyama, "Spark-plasma-sintering of fine BaTiO₃ powder prepared by a sol-crystal method," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, no. 9, pp. 2329–2334, 2001.
- [17] H. Han *et al.*, "Origin of colossal permittivity in BaTiO₃ via broadband dielectric spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, pp. 0–8, Jan. 2013.