

L'Ecole doctorale : Interfaces : approches interdisciplinaires, fondements, applications  
et innovation

et le Laboratoire de recherche [UMR 8580] Laboratoire Structures, Propriétés,  
Modélisation des Solides

présentent

l'AVIS DE SOUTENANCE de Madame Vitoria MUSSI TOSCHI

Autorisée à présenter ses travaux en vue de l'obtention du Doctorat de l'Université Paris-Saclay, préparé à  
CentraleSupélec en :

chimie

**« Céramiques ferroélectriques sans plomb pour condensateurs  
céramiques multicouches »**

le JEUDI 21 NOVEMBRE 2019 à 15h00

à

Amphi V, Eiffel

Bâtiment Eiffel, 8-10 rue Joliot-Curie - 91 190 Gif-sur-Yvette

**Membres du jury :**

**M. Pierre-Eymeric JANOLIN**, PR2, CentraleSupélec, FRANCE - Directeur de these

**Mme Cécile AUTRET-LAMBERT**, Maître de Conférences, Université de Tours, UMR Université-CNRS 7347

- Matériaux, microélectronique, acoustique, nanotechnologies (GREMAN), FRANCE - Rapporteur

**Mme Mojca OTONICAR**, chercheur, Institut Josef Stefan, Ljubljana, SLOVENIE - Rapporteur

**M. Raphaël HAUMONT**, Professeur des Universités, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux  
d'Orsay(ICMMO), Université Paris-Sud, FRANCE - Examineur

**M. Henri LAVILLE**, Responsable R&T chez Exxelia, Exxelia, FRANCE - CoDirecteur de these

## « Céramiques ferroélectriques sans plomb pour condensateurs céramiques multicouches »

présenté par Madame Vitoria MUSSI TOSCHI

### Résumé :

De nos jours, la consommation des MLCC augmente, en raison de leur rendement élevé et de leur fiabilité. La miniaturisation et de nouvelles applications, demandent des MLCC qui peuvent travailler de 300 à 350°C, au-delà des limites actuelles de 200-250°C. Les exigences environnementales augmentent aussi, avec les réglementations REACH et RoHS, interdisant l'utilisation du plomb. Il est donc impératif de créer de nouveaux matériaux sans plomb capables de répondre aux attentes de l'électronique à 300-350°C. Toutefois, la compatibilité avec les méthodes de production industrielle ainsi que le prix et le marché constituent des limites importantes. Trois familles de matériaux sans plomb ont été examinées : les matériaux à base de BaTiO<sub>3</sub>, de K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> et de Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>. Le NBT-BT à la MPB (avec 6% BT) a été choisie comme matériau diélectrique de base. Différentes méthodes et paramètres de synthèse ont été étudiés pour déterminer les meilleures conditions de synthèse pour le NBT-BT, compte tenu des exigences d'Exxelia. La synthèse à l'état solide et les méthodes de frittage traditionnelles ont d'abord été choisies. Pour éviter l'évaporation des espèces volatiles, le frittage sous poudre de ZrO<sub>2</sub> a été choisi. Les couches céramiques ont été faites par coulée en bande, la seule méthode disponible chez Exxelia. Tous les échantillons présentent des phases secondaires contenant du Ba (Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> et Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>/2BaO.TiO<sub>2</sub>), dues à l'évaporation du Na lors du frittage. Un effet de peau dû à une coexistence de phases (tétragonale, rhomboédrique et cubique) a été observé, dû à la concentration locale de Ba dans le réseau NBT. Les effets des paramètres de synthèse sur les propriétés diélectriques, la résistance d'isolement et la séparation des phases ont été analysés. La stœchiométrie nominale Na<sub>0.44</sub>Bi<sub>0.48</sub>Bi<sub>0.48</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> était la plus adaptée (résistance d'isolement élevée, faibles pertes et permittivité stable en température). La séparation des phases peut être bénéfique, en raison de l'élimination des lacunes d'oxygène. Au-dessus d'une fraction volumique (2,5 à 3,0%) et d'une surface moyenne critique (0,9 à 3,0microm<sup>2</sup>), la tendance s'inverse, en raison du caractère conducteur de la phase secondaire. Pour obtenir une séparation de phase intermédiaire, un agent dispersant est utilisé lors du broyage dans une jarre en YSZ, en MEK et éthanol et sans séchage des réactants avant le pesage. Enfin, la relaxation des contraintes doit se faire à 400°C pendant 3h. Trois modèles expliquent la dispersion de fréquence des propriétés diélectriques : Maxwell-Wagner (composites), Nyquist (comportements du noyau et des joints des grains) et Curie-Weiss modifiée (relaxeurs). Les incompatibilités entre les propriétés diélectriques du NBT-BT rapportées dans la littérature ont été expliquées et l'importance d'avoir une méthode stricte de synthèse et de mesure a été présentée. La stœchiométrie modifie la conductivité, la permittivité, la dispersion en fréquence et les températures des transitions de phase. L'hystérèse des propriétés diélectriques en température diminue la permittivité et augmente le bruit lors du premier chauffage, dû à la métallisation et la fixation du fil électrique par laque d'argent. Enfin, des pertes diélectriques croissantes à haute température sont observées après chaque cycle thermique à plus de 300°C, indiquant une dégradation thermique. Pour les couches céramiques avant frittage, aucune fissure et une épaisseur uniforme ont été observés. Cependant, une faible densité (62%) a été mesurée après frittage. La densité limite pour l'instant le domaine en température où ces couches correspondent au cahier des charges. Des pistes pour augmenter cette densité sont présentées.

### Abstract :

Nowadays, MLCC consumption increases due to their high efficiency, reliability and frequency characteristics. Miniaturization and new applications require MLCCs that can work from 300 to 350°C, beyond the current limits of 200-250°C. Environmental requirements are also increasing, with REACH and RoHS regulations prohibiting the use of lead. It is therefore imperative to create new lead-free materials able to meet the expectations of electronics at 300-350°C.

However, compatibility with industrial production methods, price and market are important limitations. Three families of lead-free materials were examined: BaTiO<sub>3</sub>-based, K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-based and Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-based materials. NBT-BT at the MPB (6% BT) was chosen as the base dielectric material. Different synthesis methods and parameters were studied to determine the best synthesis conditions. Solid state synthesis and traditional sintering were first chosen. To avoid the evaporation of volatile species, sintering under ZrO<sub>2</sub> powder was chosen. The ceramic layers were shaped by tape casting, the method available at Exxelia. All samples had secondary Ba-containing phases (Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> and Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>/2BaO.TiO<sub>2</sub>) due to the evaporation of Na during sintering. A skin effect due to phase coexistence (tetragonal, rhombohedral and cubic) also was observed, due to the local concentration of Ba in the NBT lattice. The effects of the synthesis parameters on dielectric properties, insulation resistance and phase separation were analysed. The Na<sub>0.44</sub>Bi<sub>0.48</sub>Bi<sub>0.48</sub>Bi<sub>0.48</sub>Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> nominal stoichiometry was the most suitable for the MLCC production due to its high insulation resistance, low dielectric losses and stability of permittivity in temperature. The phase separation is initially beneficial, due to the elimination of oxygen deficiencies. Above a critical volume fraction (2.5 to 3.0%) and a critical mean surface area (0.9 to 3.0 microm<sup>2</sup>), the trend is reversed due to the conductive nature of the secondary phases. To achieve an intermediate phase separation, a dispersing agent was used during ball-milling in YSZ jar, with MEK and ethanol and without drying the reactants before weighing. Finally, strain relaxation was done at 400°C for 3 hours. Three models explained the frequency dispersion of dielectric properties: Maxwell-Wagner (composites), Nyquist (core and grain boundaries behaviour) and modified Curie-Weiss law (relaxors). Incompatibilities between dielectric properties of NBT-BT reported in the literature were resolved to show the importance of having a strict synthesis and measurement methods. Stoichiometry modifies conductivity, permittivity, frequency dispersion and phase transition temperatures. The hysteresis of the dielectric properties in temperature reduced the permittivity and increased the measurement noise during the first heating, due to the metallization and fixing of the electrical leads by silver paste. Finally, an increasing dielectric loss at high temperature was observed after each thermal cycle reaching more than 300°C, indicating a thermal degradation. Ceramic layers before sintering showed no cracks and a uniform thickness, but a low density (62%) was measured after sintering. The density currently limits the temperature range where these layers correspond to Exxelia's specifications. Suggestions for increasing this density are presented.