



HAL
open science

Étude par microscopie électronique STEM des joints de grains dans les céramiques électroniques

Annick Poupard-Potin

► **To cite this version:**

Annick Poupard-Potin. Étude par microscopie électronique STEM des joints de grains dans les céramiques électroniques : Application aux cas des varistances à base de ZnO et des diélectriques BaTiO₃-LiF. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1986. Français. NNT : 1986BOR10622 . tel-00182709

HAL Id: tel-00182709

<https://theses.hal.science/tel-00182709>

Submitted on 26 Oct 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

PAR

Annick POTIN

**ÉTUDE PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE STEM DES JOINTS DE GRAINS
DANS LES CÉRAMIQUES ÉLECTRONIQUES :
APPLICATION AUX CAS DES VARISTANCES A BASE DE ZnO
ET DES DIÉLECTRIQUES BaTiO₃ - LiF.**

Soutenue le 8 septembre 1986, devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
A. MOCELLIN	} <i>Examineurs.</i>
J. ÉTOURNEAU	
M. ONILLON	
J. RAVEZ	
J.P. BONNET	

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de Bordeaux I, sous la direction de M. Le Professeur HAGENMULLER. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Bordeaux I, qui me fait l'honneur de juger ce travail.

Monsieur le Professeur MOCELLIN de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne a accepté de participer à mon jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en venant juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur BONNET, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui a dirigé mes travaux avec compétence et efficacité. Il a su tout au long de ce travail me faire profiter de sa grande expérience et de son dynamisme.

Monsieur RAVEZ, Directeur de Recherches au C.N.R.S., a apporté sa compétence à certaines parties de ce travail et a accepté de participer au jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à assurer Monsieur ONILLON de ma sincère reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser ce travail au sein de son équipe et pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Monsieur SALMON, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I m'a fait profiter de son expérience dans le domaine des varistances. Qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements pour sa collaboration fructueuse.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Centre de Microscopie Electronique de l'Université de Bordeaux I pour leur aide et leur disponibilité. Je tiens à remercier plus particulièrement Messieurs CHAMBON, BARRE et PANZERI.

Pour leur esprit de camaraderie et d'entraide, mes remerciements s'adressent également à Melle DENAGE et MM. BENJELLOUN, BINESTI, SANTILLI, RONGIONE et TANOUTI.

J'associe dans cette même pensée amicale tous les membres du Laboratoire pour leur esprit de coopération et l'amabilité de leur concours technique. Pour leur participation active et consciencieuse à la mise en oeuvre de cette thèse, je remercie Mme ARTAL et Melle HEMERY.

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DES JOINTS DE
GRAINS DANS LES CERAMIQUES ELECTRONIQUES : APPLICATION
AUX CAS DES VARISTANCES À BASE D'OXYDE DE ZINC ET DES
DIELECTRIQUES BaTiO_3 - LiF.

INTRODUCTION

Parmi les divers matériaux à applications technologiques actuellement en développement, les céramiques font l'objet d'une attention particulière par suite de la demande sans cesse croissante de l'industrie. Sous l'effet conjoint des progrès de la technologie de fabrication et du développement de la science des matériaux, de nouveaux produits à hautes performances ont pu être mis au point et commercialisés. De plus en plus utilisées dans les télécommunications, l'électronique, les opérations d'usinage, les systèmes d'automatisation et l'industrie automobile ces céramiques doivent présenter des propriétés optimales reproductibles et stables dans le temps, tout en restant relativement peu coûteuses.

Seul milieu continu, les joints de grains constituent le lieu privilégié des échanges de matière ou d'énergie au sein de la céramique. Fortement affectés par l'histoire du matériau, ils contribuent aux propriétés et à leur évolution. L'étude de ces interphases a longtemps été limitée par l'absence de technique d'analyse et d'observation de résolution suffisamment élevée. Le développement récent de la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) permet d'établir des relations entre les propriétés, la microstructure et l'histoire du matériau.

Capable de visualiser des objets d'un nanomètre et d'analyser des volumes de 10^3 nm^3 , le microscope électronique STEM constitue un outil de choix pour l'étude des céramiques. Il est particulièrement adapté au cas des matériaux à effet de joint de grains tels que les varistances, les thermistances et les diélectriques à couches d'arrêt.

Après avoir décrit en détail les possibilités de cette technique et la mise en oeuvre qu'elle nécessite, nous avons, dans une troisième partie, cherché à établir les possibles corrélations entre les conditions de frittage,

la microstructure et les propriétés électriques des varistances industrielles à base d'oxyde de zinc. Pour cela nous nous sommes plus particulièrement intéressé à l'évolution de la structure des joints de grains au cours du traitement thermique. L'objectif des travaux décrits dans la quatrième partie a été de contribuer à la compréhension du frittage des diélectriques à base de titanate de baryum en présence de fluorure de lithium. Bien que l'importance de ce dernier soit admise, son rôle précis lors du traitement thermique est encore inconnu.

CHAPITRE I

CARACTERISATION DES CERAMIQUES PAR MICROSCOPIE

ELECTRONIQUE STEM

I - A - INTRODUCTION

=====

L'accroissement considérable du marché des céramiques observé depuis la fin des années 70 résulte moins de la mise au point de matériaux nouveaux que de l'amélioration de ceux déjà existants. Industriellement l'optimisation des performances peut être réalisée par une grande maîtrise du process d'élaboration (1). Ceci suppose que le céramiste soit à même de définir au préalable, pour une formulation donnée, les relations existant d'une part entre process et microstructure, d'autre part entre microstructure et propriétés.

Les informations indispensables à l'identification des mécanismes de frittage et à la compréhension des propriétés physiques ou mécaniques des céramiques sont :

- la taille, la morphologie et la composition des grains.
- la nature d'éventuelles phases intergranulaires cristallisées ou amorphes.
- la présence de pores, fissures, dislocations ou défauts de réseau.

De nombreuses techniques permettent de préciser cette microstructure. De part leur potentialité elles peuvent être classées en deux types :

- celles qui fournissent des informations statistiques à partir d'analyses globales du matériau telles que diffraction des rayons X, mesure de densité, mesure de surface spécifique, porosimétrie...

- celles qui permettent des analyses ponctuelles, telles que microsonde de Castaing, microsonde Auger, ESCA, SIMS, microscopie électronique à balayage ou à transmission.

Leur intérêt réside dans leur possibilité de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur des surfaces très localisées.

Les interphases en général, et plus particulièrement les joints de grains, jouent un rôle déterminant au cours du frittage dans la mesure où ils sont le lieu de tous les échanges chimiques. De plus ils sont à même de régir les propriétés du matériau ; alors qu'un simple cristal d'oxyde de zinc dopé au bismuth est un bon conducteur, le même échantillon polycristallin est un excellent isolant électrique aux faibles tensions. Ces phénomènes intergranulaires sont prépondérants dans les céramiques utilisées en tant que varistance, diélectrique à couches d'arrêt ou thermistance (2 à 4).

Ces joints de grains sont d'épaisseur variable mais généralement faible ; elle peut ne pas excéder quelques couches atomiques. Leur étude nécessite donc l'utilisation d'une technique de haute résolution telle que la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) (5). En effet, dans sa meilleure configuration ce type d'appareillage permet :

- de visualiser des phases d'épaisseur inférieure à 1 nm.
- de réaliser des analyses chimiques avec une résolution spatiale supérieure à 20 nm.
- d'apporter des informations sur la nature cristallographique des phases de surface inférieure à 10^4 nm^2 .

Ces résolutions élevées ne sont possibles que si les échantillons observés sont suffisamment minces pour être transparents aux électrons ($e < 0,1 \mu\text{m}$). Les céramiques n'étant généralement pas conductrices, le décapage par

bombardement ionique est la méthode la plus utilisée pour les amincir (cf. II-B).

Afin de montrer les applications potentielles de la microscopie électronique à balayage en transmission, nous allons en détailler les diverses possibilités pour l'étude des phases existant au sein des matériaux polycristallins et pour la caractérisation des phénomènes intergranulaires. Au cours de ce mémoire nous envisagerons toujours le microscope électronique STEM couplé à un dispositif d'analyse chimique.

I - B - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DE LA MICROSTRUCTURE D'UNE CERAMIQUE.

De part sa mise en oeuvre délicate, la microscopie électronique STEM n'a d'intérêt pour caractériser une microstructure que si les informations qu'elle peut fournir sont inaccessibles par la microscopie électronique à balayage traditionnelle. Les différents modes d'utilisation permettent de visualiser les phases présentes et d'en déterminer la nature chimique et cristallographique.

I-B-1- Visualisation de la microstructure d'une céramique.

Dans le cas des matériaux polycristallins la microscopie électronique à balayage permet de définir la répartition, la taille et la forme des grains. Elle apporte ainsi des informations sur l'homogénéité et la compacité de l'échantillon. De plus elle contribue à la mise en évidence de phases minoritaires disséminées dans la céramique ou localisées autour des grains. Cependant la limite de résolution de l'appareillage rend impossible la visualisation des phases de taille inférieure à quelques dizaines de nanomètres. Il est alors nécessaire d'avoir recours à la microscopie électronique à transmission qui constitue l'une des fonctions d'un microscope STEM.

En microscopie électronique à transmission, l'échantillon est éclairé par un faisceau quasi-parallèle. Les électrons qui traversent l'objet sont soumis à l'action d'une lentille objectif qui assure la formation de l'image. Celle-ci est projetée à des grandissements variables sur un écran d'observation fluorescent (annexe 1). Le contraste des images ainsi obtenues résulte de la variation d'intensité diffusée en fonction de l'épaisseur, de la densité locale de l'échantillon, du pouvoir diffuseur des atomes et de l'orientation des réseaux cristallographiques par rapport aux électrons incidents (6). L'intensité du faisceau transmis varie donc d'un point à l'autre de la surface de l'échantillon.

Dans le cas de céramiques suffisamment minces, et pour des tensions d'accélération des électrons supérieures à 100 kV, il est possible de séparer des objets distants de moins d'un nanomètre sans avoir recours à la technique de haute résolution décrite par ailleurs (cf. I-C-2-b). Il est ainsi permis d'observer les phases intergranulaires, les microprécipités, les joints de grains et les amas de dislocations.

I-B-2- Analyse chimique des différentes phases.

I-B-2-a- Principe de l'analyse.

L'intérêt de ce type d'étude réside dans la possibilité de réaliser simultanément l'observation et l'analyse chimique de chacune des phases ou microphases existant au sein du matériau. Ceci suppose que le microscope STEM soit couplé à un dispositif d'analyse chimique par perte d'énergie des électrons (7) ou par dispersion d'énergie des rayons X émis. Cette dernière technique est actuellement la plus appliquée (8). Elle utilise le rayonnement X obtenu par l'action du faisceau électronique sur l'échantillon. Les photons émis sont captés par un détecteur Si(Li) dit "sélectif en énergie". Le signal est amplifié et traité. Le spectre obtenu pour un temps donné constitue un histogramme du nombre de photons détectés

en fonction de leur énergie. Chaque élément émet des rayons X dont la distribution énergétique en quelques raies lui est caractéristique. La nature des atomes contenus dans l'échantillon peut ainsi être déterminée.

La résolution spatiale de cette analyse dépend essentiellement de l'élargissement du faisceau lors de la traversée de l'objet. Influencé par la nature des éléments présents, par la tension d'accélération des électrons et par la taille du faisceau incident, le volume analysé est surtout fortement dépendant de l'épaisseur de l'échantillon (11). Il est de l'ordre du μm^3 pour des matériaux épais. Dans ce cas, comme le montre le schéma de la figure 1, les électrons de la sonde diffusent sous la surface de l'échantillon et les rayons X détectés proviennent en majorité du bulk.

Pour des tensions d'accélération élevées ($> 100\text{kV}$); ce phénomène d'élargissement peut être éliminé si le matériau étudié est suffisamment mince ($< 0,1 \mu\text{m}$). Dans ce cas le volume activé est assimilable à un cylindre de diamètre égal à celui du faisceau incident (Fig. 2). En première approximation, l'absorption des rayons X et la fluorescence peuvent alors être négligées (9). Dans ce cas le rapport de l'intensité de deux raies observées I_A/I_B est lié au rapport des fractions massiques correspondantes C_A/C_B par la relation de CLIFF-LORIMER (10) :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

où k_{AB} est une constante indépendante de l'épaisseur et de la composition de l'échantillon pour une tension d'accélération donnée (9).

La courbe représentée à la figure 3 est extraite des travaux de LORIMER (9). Pour une tension d'accélération de 100kV , elle montre les variations de l'absorption des rayons X avec l'épaisseur de la lame étudiée. Dans le cas où l'échantillon n'est pas suffisamment mince ($e > 0,1 \mu\text{m}$),

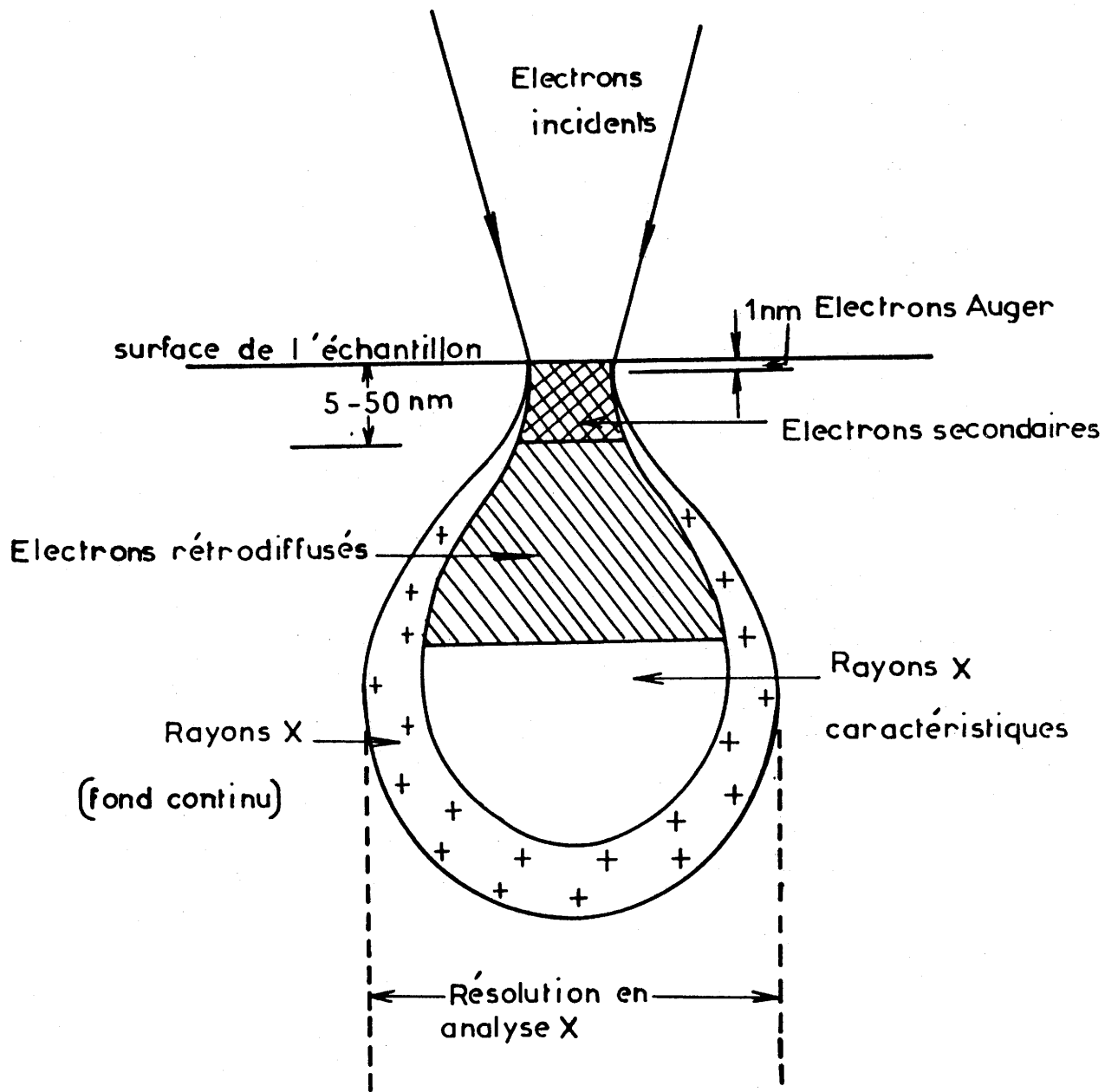


Fig. 1 - Elargissement du faisceau électronique à l'intérieur de l'échantillon : résolution spatiale limite dans le cas d'un échantillon épais.

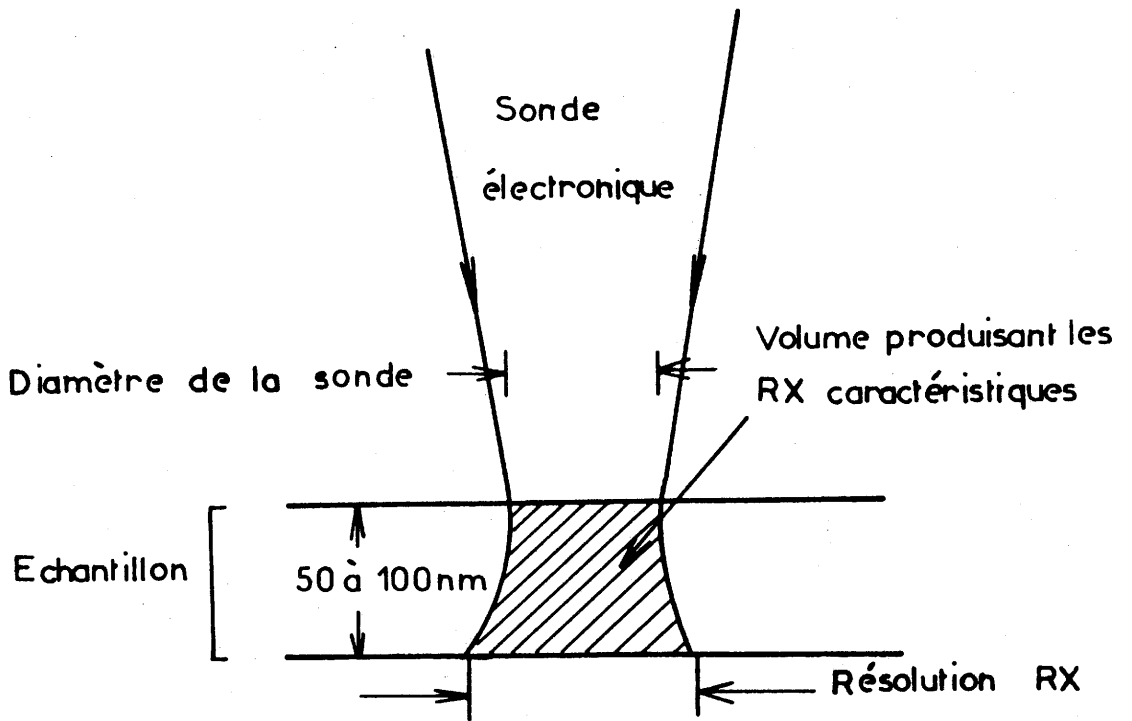
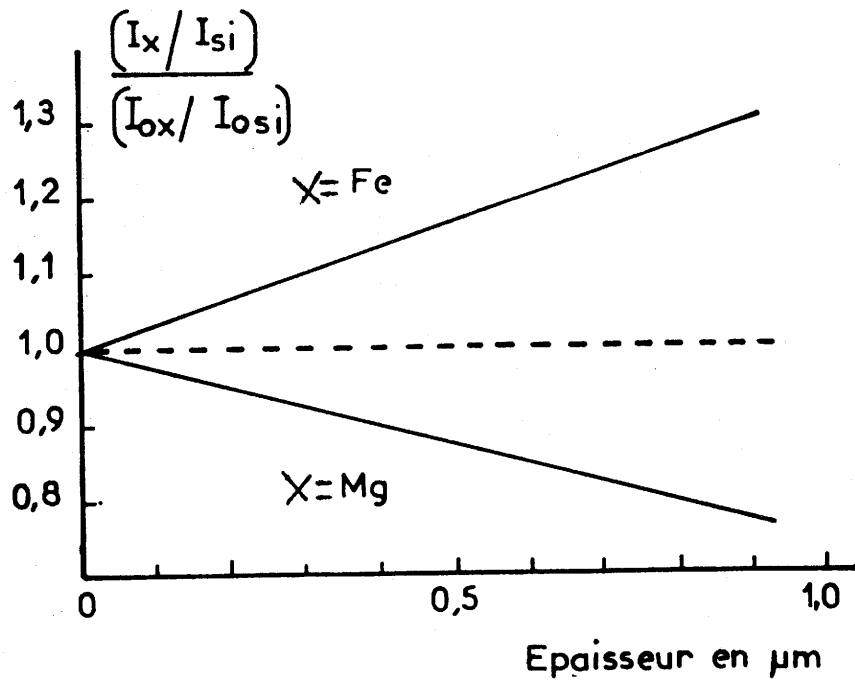


Fig. 2 - Résolution spatiale limite dans le cas d'un échantillon très aminci.



I = intensité des rayons X émis avec absorption
 I_0 = intensité des rayons X émis sans absorption

Fig. 3 - Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les rapports d'intensité des rayons X émis pour $MgFeSi_2O_6$.

il faut tenir compte des corrections de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence (ZAF) qui nécessitent de connaître l'épaisseur précise de l'objet et la longueur du trajet des rayons X à l'intérieur du matériau (9-12-13)

I-B-2-b- Fonction STEM et microanalyse.

Dans le cas d'un microscope électronique utilisé en mode transmission le faisceau incident est fixe et parallèle à l'axe optique. Ces conditions sont incompatibles avec l'obtention d'un faisceau électronique de diamètre inférieur à 0,1 μm .

En fonction STEM une petite sonde balaye systématiquement l'échantillon et génère l'image point par point. Dans ce cas le faisceau est convergent et mobile grâce à un dispositif de bobines défectrices placées sur la trajectoire des électrons. Un détecteur situé au dessus de l'échantillon collecte les électrons secondaires émis et permet de faire une image de réflexion. Un second détecteur placé sous l'échantillon permet de capter les électrons transmis pour former une image de transmission. A chaque instant la comparaison de ces deux images apporte des informations sur la topographie de l'échantillon (annexe 1).

Toutefois l'intérêt principal de la microscopie électronique STEM réside dans la très petite taille de la sonde électronique (2,5 nm). En effet, compte-tenu des remarques du paragraphe précédent, un tel faisceau maintenu fixe permet pour des échantillons très minces de réaliser des microanalyses chimiques sur des surfaces inférieures à 100 nm².

Du fait de la difficulté rencontrée pour contrôler les paramètres de forme du matériau, il faut noter que ces microanalyses sont dans la majorité des cas seulement "semi-quantitatives". En effet les céramiques amincies par décapage ionique présentent des irrégularités d'épaisseur.

De plus l'apport d'énergie important par le faisceau électronique sur une surface extrêmement réduite de l'échantillon peut provoquer des phénomènes de volatisation-redéposition ou de contamination (13-14).

L'utilisation d'un dispositif d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDAX) exige la prise en compte d'autres limitations. Ainsi l'emploi de spectromètre à sélection d'énergie ne permet que l'analyse des éléments chimiques de numéro atomique supérieur à 11 (Na). Par ailleurs la résolution relativement modeste du détecteur Si(Li) diminue la hauteur des pics par rapport au bruit de fond et conduit à des sensibilités faibles (quelques % pour les éléments légers et quelques o/oo pour les plus lourds) (12).

Malgré ces restrictions, l'utilisation simultanée du faisceau électronique convergent STEM et du dispositif d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDAX) permet de réaliser des microanalyses de très haute résolution. Elle contribue à l'identification des impuretés présentes dans les grains et à la détermination de la composition des phases intergranulaires et des microprécipités. Cet ensemble d'information est indispensable pour caractériser une microstructure.

I-B-3- Structure cristallographique des différentes phases.

I-B-3-a- La diffraction électronique .

Comme dans le cas des RX la diffraction des électrons résulte de la diffusion cohérente au sein d'un cristal des particules constituant le faisceau incident monochromatique. De part la périodicité de l'arrangement des atomes, une diffraction pourra être détectée dès qu'une famille de plan de distance réticulaire d formera avec le faisceau incident de longueur d'onde λ un angle θ tel que la relation de Bragg $2d \sin\theta = n\lambda$ soit vérifiée.

En microscopie électronique, la longueur d'onde du faisceau incident est très inférieure aux distances réticulaires ; pour une tension d'accélération de 120kV, λ est égale à 0,0033 nm. Dans ces conditions l'angle de diffraction n'excède pas 1 à 2 degrés, et seuls les plans cristallins pratiquement parallèles au faisceau électronique sont à même de diffracter. De plus la valeur élevée du rayon $1/\lambda$ de la sphère d'Ewald par rapport à celles des paramètres du réseau réciproque permet d'observer simultanément un grand nombre de tâches de diffraction (correspondant à l'intersection du plan réciproque avec la sphère) (Fig. 4).

Un porte-échantillon tournant muni d'une platine goniométrique permet d'orienter chaque petit cristal par rapport au faisceau incident et ainsi d'observer directement une série de sections planes successives de l'espace réciproque (15).

Parmi les divers types de spectres de diffraction nous ne décrivons ici que ceux rencontrés dans les céramiques granulaires (nous n'évoquons pas le cas particulier des fibres et des phases bidimensionnelles). Des spectres de diffraction électronique caractéristiques d'un monocristal, d'un polycristal et d'une phase amorphe sont présentés respectivement aux figures a, b, et c de la planche I^{*}. Le dernier cas est aisément reconnaissable à l'absence de maxima distincts d'intensité et à la présence des cercles diffus et larges.

I-B-3-b- Orientation des cristallites : lignes de KIKUCHI.

De part la faible longueur d'onde du faisceau incident les conditions de diffraction ne sont pas aussi strictes que dans le cas des rayons X et une désorientation de 1 à 2 degrés ne provoque pas la disparition des spots de diffraction. Une orientation plus précise peut être obtenue dans certains cas.

* la planche I est reportée à la page 24

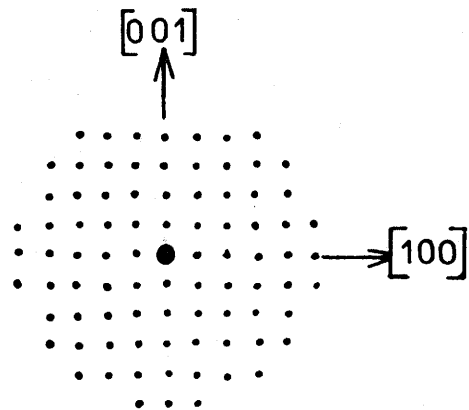
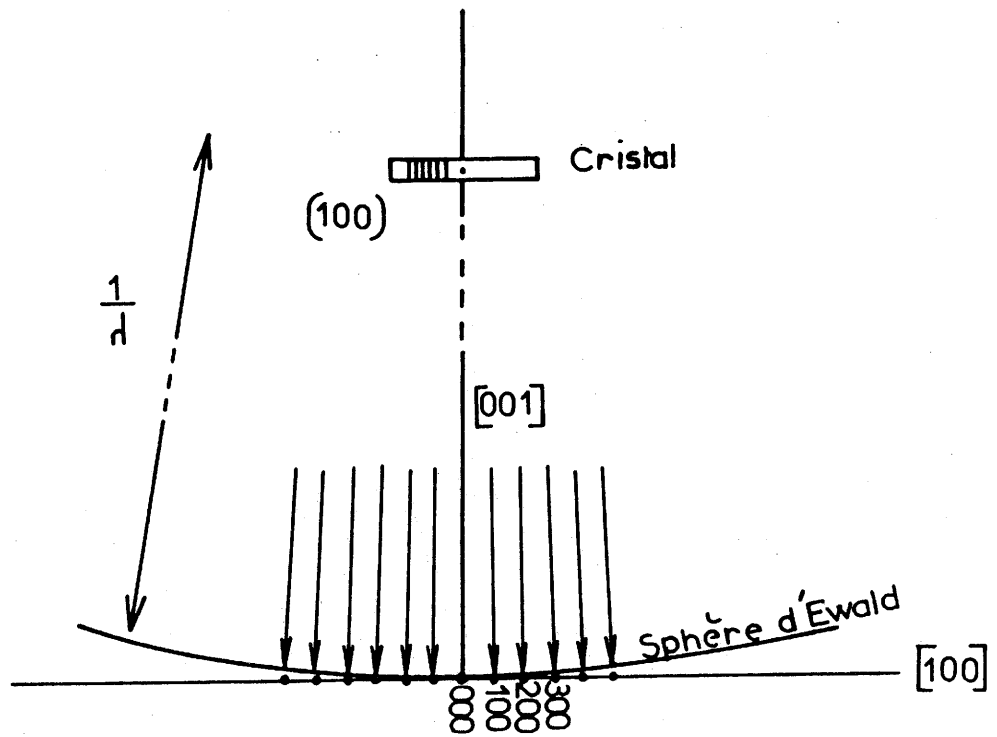


Fig. 4 - Représentation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec l'espace réciproque - Aspect du diagramme de diffraction correspondant.

Le spectre de diffraction électronique d'un cristal "épais" ($e > 0,1 \mu\text{m}$) contient, en plus des spots habituels un réseau complexe de paires de lignes sombres et brillantes (Fig. d Planche I). Ces lignes dites de KIKUCHI résultent de la diffusion élastique secondaire des électrons ayant préalablement subi des déviations importantes de trajectoire par diffusion inélastique. Elles peuvent être indexées comme les spots correspondants (16).

L'utilisation de ces lignes de KIKUCHI permet de connaître l'orientation d'un cristallite avec une précision de quelques minutes et donc de déterminer une structure cristalline (18).

I-B-3-c- Microdiffraction .

La diffraction électronique classique utilise un faisceau incident parallèle de diamètre variable mais toujours supérieur au micron. Il est possible de diminuer notablement le volume étudié en utilisant un faisceau convergent dont la taille peut être réduite à $0,1 \mu\text{m}$. Cependant le nombre réduit des plans cristallographiques à l'origine de la diffraction et la nature convergente du faisceau électronique provoquent alors un élargissement important des spots (Fig. e Planche I) qui rend difficile l'interprétation des clichés de microdiffraction (17).

Cette méthode permet toutefois de confirmer la structure d'une microphase connue ou d'en déterminer la nature monocristalline, polycristalline ou amorphe.

I - C - CARACTERISATION DES JOINTS DE GRAINS PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM.

I-C-1- Les joints de grains.

Une céramique peut être représentée schématiquement comme étant constituée de grains d'une ou plusieurs phases, séparés par des joints de grains. L'épaisseur de ces

derniers, variable selon leur nature, évolue de quelques couches atomiques à plusieurs centaines de nanomètres suivant que les grains sont adjacents ou non.

Ces joints de grains constituent le plus souvent le seul milieu continu au sein de la céramique. Ainsi interviendront-ils dans les phénomènes de transport qu'ils soient chimiques, électroniques ou même énergétiques ;

- ils constituent un chemin privilégié pour la diffusion chimique. Par conséquent ils sont à même de régir au moins en partie le mécanisme de frittage et la réactivité de la céramique élaborée.
- ils sont le siège de barrière de potentiel. L'effet thermoionique, tunnel ou avalanche résultant est à l'origine de nombreuses propriétés électriques non linéaires.
- ils peuvent posséder leur propre comportement sous contrainte et régir les propriétés mécaniques de la céramique.

Considérée comme épaisseur du joint de grains, la largeur de la zone affectée dépend de la propriété étudiée. Ainsi, alors que l'épaisseur cristallographique est souvent assimilée à celle de la phase intergranulaire, l'épaisseur chimique prend en compte la largeur des zones de ségrégation à l'intérieur des grains. Dans le cas des propriétés électriques la situation est encore plus complexe du fait de l'éventuelle existence de zone désertée de part et d'autre du joint.

Bien que partie intégrante de la microstructure, l'importance du rôle des joints de grains justifie une attention plus particulière. La faible épaisseur de ces interphases impose l'utilisation d'une technique de très haute

résolution. La microscopie électronique STEM utilisée dans des conditions optimales s'avère constituer une technique de choix dans la mesure ou elle permet de visualiser les joints de grains (transmission, fond noir et haute résolution) et d'en déterminer la nature (diffraction, microdiffraction, microanalyse).

I-C-2- Visualisation des joints de grains (19).

Le joint de grains appartenant à un échantillon aminci doit être au préalable localisé et orienté parallèlement au faisceau incident.

La microscopie électronique à transmission décrite précédemment (cf. I-B-1) permet théoriquement de visualiser les joints de grains dès qu'une phase d'épaisseur supérieure à 1 nm y est présente. Toutefois en l'absence de couche intergranulaire ou de contraste marqué, l'interphase ne peut être révélée que par l'utilisation des techniques de fond noir et de haute résolution.

I-C-2-a- Image en fond noir (20).

En transmission l'image, dite en fond clair, est obtenue à partir de l'ensemble des faisceaux transmis et diffractés. En fond noir un diaphragme occulte le faisceau directement transmis et seule une partie des électrons diffusés est utilisée pour fournir le contraste. On obtient une image sur fond sombre où les zones éclairées sont celles associées au faisceau diffusé isolé par le diaphragme. Peu contrasté en fond clair, un film amorphe situé entre deux grains adjacents peut être visualisé ainsi par une ligne brillante (21) (Fig. 5).

I-C-2-b- Image de haute résolution.

Lorsque l'épaisseur du joint de grains est inférieure à 1 nm la présence ou l'absence d'une phase intergranulaire ne peut être prouvée que par la visualisation des

réseaux cristallographiques des grains adjacents. Une telle étude est réalisable à l'aide d'un microscope électronique utilisé en mode haute résolution (19).

Cette technique consiste à isoler par un diaphragme le faisceau transmis et un petit nombre de faisceaux diffractés. Ils sont ensuite combinés à l'aide de la lentille objectif pour former un réseau de franges d'interférence dont la périodicité, compte tenu du grossissement du microscope, est la même que celle des plans diffractants. Utilisée au voisinage des joints de grains, la haute résolution permet de visualiser les plans cristallographiques des deux grains adjacents. Toute discontinuité autre qu'une ligne est alors identifiée comme étant un film intergranulaire (Fig. 5).

Ces images haute résolution sont difficiles à obtenir car elles nécessitent les conditions géométriques et électro-optiques suivantes :

- le joint de grains doit être parallèle au faisceau électronique.
- les deux grains adjacents doivent être orientés de façon à présenter simultanément des spectres de diffraction constitués de spots symétriques et intenses.
- les distances réticulaires des familles de plans des deux cristaux doivent être suffisamment grandes pour être compatibles avec la résolution de l'appareil ($d_{hkl} > 0,2\text{nm}$).
- l'épaisseur de l'échantillon doit être inférieure à 10 nm pour obtenir le contraste optimal.

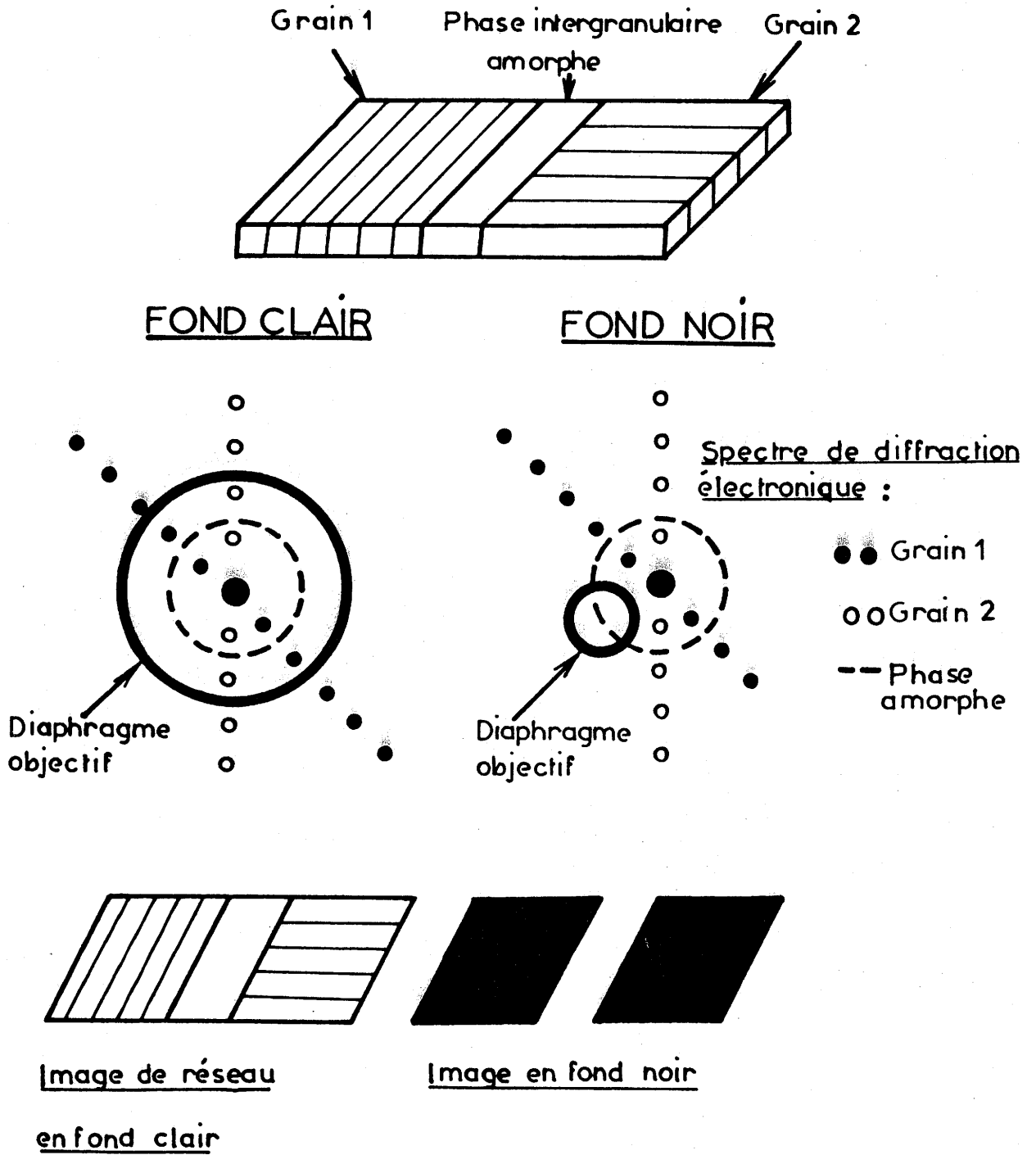


Fig. 5 - Image en haute résolution en fond clair et en fond noir d'une phase intergranulaire amorphe.

I-C-3- Caractérisation des joints de grains.

La microscopie électronique permet essentiellement de caractériser la nature chimique et cristallographique du joint de grains. Les techniques employées à ces fins sont les mêmes que pour l'étude des microstructures. Toutefois leurs méthodes d'utilisation sont spécifiques.

I-C-3-a- Analyse chimique des joints de grains.

Le dispositif de microanalyse chimique par dispersion d'énergie des rayons X décrit au paragraphe I-B-2-b, présente dans le cas d'un échantillon mince une résolution spatiale de 10 nm environ. Il est donc à même d'identifier la nature chimique des éléments constituant une phase intergranulaire d'épaisseur supérieure à cette résolution. Mais il permet surtout la réalisation de profil de concentration de part et d'autre de l'interphase orientée parallèlement au faisceau électronique. L'étendue et la nature chimique des zones de ségrégation ou de diffusion peuvent être ainsi déterminées.

I-C-3-b- Structure des joints de grains.

Comme il a été montré précédemment la structure d'une phase intergranulaire est accessible par diffraction (cf. I-B-3-a) ou microdiffraction (cf. I-B-3-c) électronique dès que son épaisseur atteint 100 nm.

Dans le cas où les grains sont en contact direct, les différentes techniques de diffraction électronique décrites au paragraphe I-B-3 permettent d'identifier la désorientation entre grains et donc de connaître la nature des plans cristallins constituant l'interface. Ces informations sont importantes dans la mesure où le frittage est régi par les énergies de surface fortement dépendantes de la nature cristallographique du joint de grains.

Plusieurs méthodes ont été décrites pour déterminer la désorientation entre grains adjacents (22-23-24-25). Nous avons plus particulièrement retenu celle qui consiste à replacer indépendamment l'un de l'autre, le trièdre $\langle 100 \rangle$ de chaque grain dans un même repère de référence choisi comme étant celui du microscope (26-27-28) (annexe 2). L'existence d'une orientation préférentielle ou d'un type d'interface prédominant peut ainsi être révélée.

I - D - CONCLUSION.

L'importance de la contribution de la microstructure aux propriétés des céramiques n'est plus à démontrer. Cette influence surtout due à la présence des joints de grains met en cause des phénomènes très localisés. Leur étude nécessite l'utilisation d'un appareillage présentant une grande résolution spatiale tel qu'un microscope électronique de type STEM.

Les diverses possibilités de cette technique permettent d'obtenir des informations sur les mécanismes de frittage en révélant la nature des phases intergranulaires, la présence de phénomènes de ségrégation et l'existence d'orientations préférentielles. Par ailleurs elles contribuent à la compréhension et donc au contrôle des propriétés des céramiques en montrant l'existence dans le matériau de défauts de structure, de zones de diffusion, d'inhomogénéité ou de gradients de concentration.

Par la suite nous illustrerons les possibilités de la microscopie électronique STEM par l'étude de deux céramiques électroniques. Nous nous intéresserons dans un cas au mécanisme de frittage de BaTiO_3 en présence de LiF et dans l'autre aux relations entre microstructure et propriétés électriques des joints de grains dans les varistances à base de ZnO .

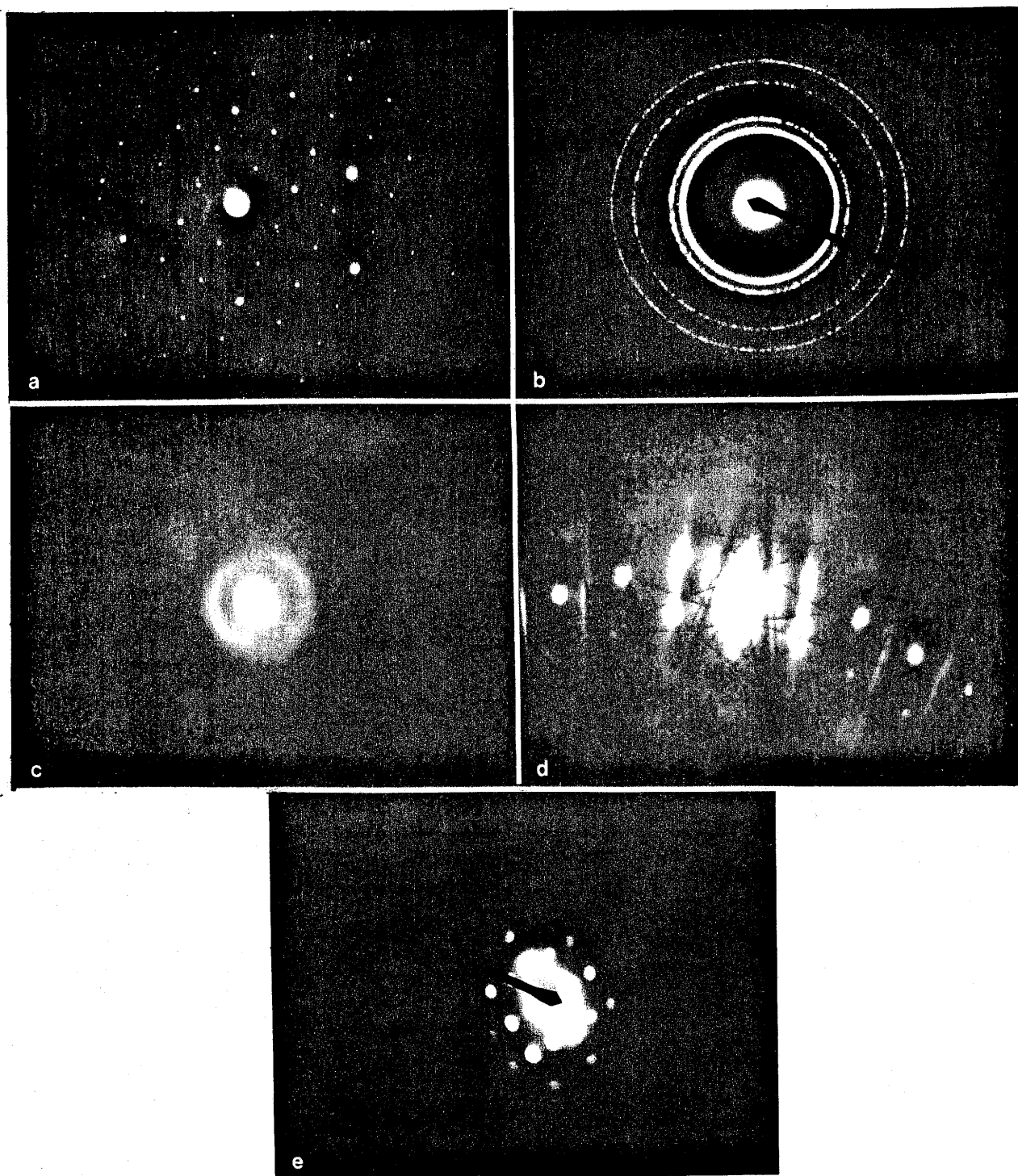


Planche I : Spectres de diffraction électronique :
a- d'un monocristal
b- d'un polycristal
c- d'un amorphe
d- présentant des lignes de KIKUCHI
e- obtenu avec un faisceau convergent

CHAPITRE II

MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE DE L'ETUDE
DES CERAMIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Cette partie est consacrée à la description des modes opératoires choisis et des types d'appareils utilisés. Bien que l'étude des céramiques par microscopie électronique soit maintenant généralisée, chaque matériau constitue un cas particulier auquel il faut adapter une mise en oeuvre spécifique. En effet, la préparation des échantillons sera différente suivant leur nature et le choix des fonctions du microscope utilisées dépendra des informations recherchées.

II - A - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

En préalable à toute étude par une technique de résolution spatiale élevée, la microstructure d'une céramique doit être caractérisée par microscopie électronique à balayage.

Les échantillons observés sont massiques et les images d'électrons secondaires et rétrodiffusés obtenues sont caractéristiques de la surface. Les matériaux étudiés sont soigneusement polis à l'aide d'une pâte diamantée (5 μm), puis les joints de grains sont chimiquement ou thermiquement révélés.

La surface des échantillons polis de varistance à base d'oxyde de zinc a été chimiquement attaquée par une solution d'acide perchlorique ($\text{HClO}_4 \frac{\text{M}}{10}$) pendant 30s à 295K. Celle de BaTiO_3 fritté en présence de LiF l'a été par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique ($\text{HCl } 1,5\text{M} + \text{HF } 0,5\text{M}$) pendant 70s à température ambiante.

Afin d'éliminer toute accumulation des charges sur la surface de l'échantillon lors de l'observation, celle-ci est rendue conductrice à l'aide d'un dépôt d'or et de palladium de carbone obtenu par évaporation sous vide.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type ETEC Autoscan. La tension d'accélération des électrons était de 20kV.

II - B - PREPARATION DES LAMES MINCES POUR L'ETUDE PAR MICROSCOPIE STEM.

Pour être transparent aux électrons et afin de permettre une analyse chimique de haute résolution spatiale, les objets observés au microscope STEM doivent être amincis jusqu'à une épaisseur inférieure au dixième de micron (100nm) (cf. I-B-1 et I-B-2).

Dans une première étape, les échantillons sont amenés à une épaisseur minimum par polissage sur papier abrasif (SiC). Elle varie de 20 à 60 μm suivant la taille des grains présents, la nature et la compacité de la céramique.

Dans une seconde étape, ils sont amincis jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. Les procédés les plus couramment utilisés sont les suivants :

- si le matériau est monophasé, une attaque chimique acide ou basique (29) peut permettre d'en diminuer l'épaisseur. Toutefois celle-ci reste difficile à contrôler et à reproduire. De plus, de nouveaux composés dus à la réaction chimique peuvent se former et altérer les résultats de l'étude microscopique.

- si le matériau étudié est un bon conducteur électrique, le décapage électrolytique peut être utilisé (29). Deux jets d'une solution d'électrolyte sont dirigés vers le centre de l'échantillon, maintenu à un potentiel positif, jusqu'à apparition d'un trou. Comme la précédente, cette technique présente aussi l'inconvénient de faire apparaître des espèces parasites au cours du décapage.

- dans le cas d'un échantillon polyphasé non conducteur, l'amincissement ionique est le plus utilisé. Sa mise en oeuvre est généralement longue et des attaques préférentielles peuvent être observées.

La nature des matériaux étudiés au cours de ce travail, varistance à base d'oxyde de zinc et diélectrique à base de BaTiO_3 , nous a conduit à n'envisager que la dernière technique mentionnée. Le décapeur ionique utilisé de type EDWARDS IBT 200, est schématisé à la figure 6. Dans un tel appareillage, l'objet poli est au préalable fixé sur une grille de cuivre monotrou de diamètre 3mm (dimension compatible avec les porte objets du microscope). Il est ensuite placé dans une enceinte sous vide entre deux canons à ions. Ceux-ci sont constitués d'une anode et d'une cathode entre lesquelles est établie une tension d'accélération permettant d'ioniser les atomes d'argon. Ces ions Ar^+ possèdent alors une énergie cinétique importante qui leur permet d'être projetés sur l'échantillon. L'ensemble des chocs reçus par l'objet en réduit mécaniquement l'épaisseur.

L'obtention de zones très minces suppose une vitesse de décapage lente ($1 \text{ à } 2 \mu\text{m.h}^{-1}$) et un angle d'attaque faible entre l'objet et le faisceau d'argon. Une lunette optique placée au-dessus de l'enceinte permet de contrôler l'évolution de l'échantillon.

Pour éviter que le décapage soit sélectif, une attention particulière doit être portée aux paramètres expérimentaux. Les conditions optimales d'utilisation de l'appareillage ont été les mêmes pour les deux types de céramiques étudiées, soit :

- Tension d'accélération = 5kV
- Courant échantillon = 3 à 4 μA
- Pression du vide dans l'enceinte sans argon = $1,3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
- Pression du vide dans l'enceinte avec argon = $65 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
- Angle d'attaque = 10 degrés

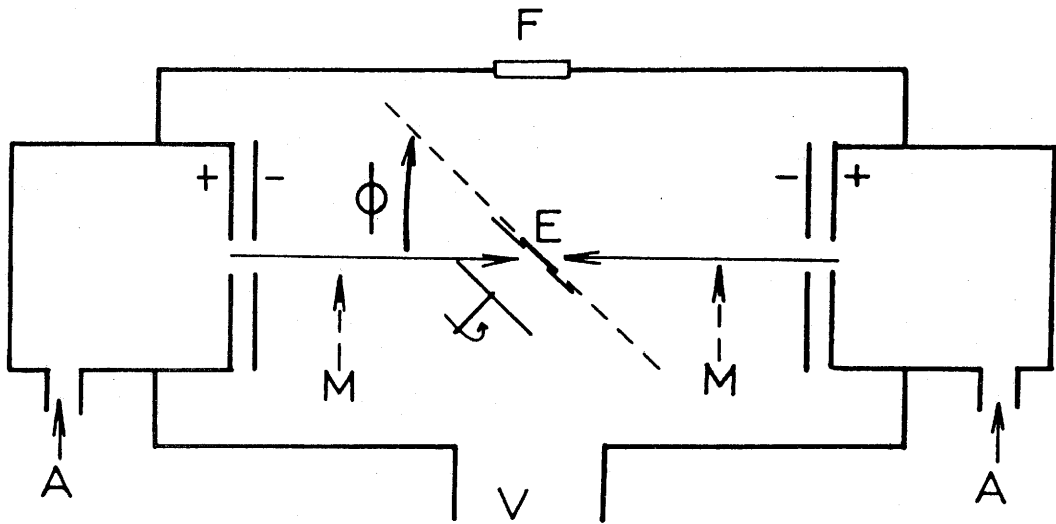


Fig. 6 - Schéma d'un décapeur ionique :

A = entrée d'argon

E = échantillon

F = Fenêtre d'observation

V = pompes à vide primaire et secondaire

M = mesure du courant du faisceau ionique

ϕ = angle d'attaque.

De mise en oeuvre longue, l'amincissement par décapage ionique reste l'étape de la préparation des échantillons la plus difficile à maîtriser. En effet l'objet n'est pas perforé sur toute sa surface, et seule la zone située à l'impact des faisceaux ioniques est suffisamment amincie pour être observable au microscope électronique STEM. Cette technique de préparation des lames minces ne permet que l'étude des phénomènes existant en nombre suffisant pour que leur probabilité de présence dans la zone amincie soit importante.

II - C - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM.

Les lames minces ont été étudiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage en transmission (STEM) de type JEOL 1200 EX, sous une tension d'accélération de 120kV. Dans cet appareillage le faisceau d'électrons est obtenu à partir d'une source constituée d'un filament de tungstène dans lequel passe un courant d'environ 90 μ A. Les échantillons collés sur une grille de cuivre sont placés sur un support de graphite. L'ensemble est fixé sur un porte-échantillon présentant un (simple tilt) ou deux (double tilts) axes de rotation. Une platine goniométrique adaptée permet de repérer les angles correspondants.

Le porte-objet simple tilt a été utilisé chaque fois qu'une analyse chimique devait être effectuée ; sa géométrie particulière étant compatible avec la position du détecteur. Le porte-objet double tilts permet d'orienter parfaitement les cristallites par rapport au faisceau électronique. Il n'a été utilisé que dans le cas où l'obtention de spectre de diffraction totalement symétrique était nécessaire (image haute résolution, détermination de désorientation intergranulaire). La platine goniométrique utilisée autorise des rotations de ± 40 degrés pour le premier porte-échantillon et de ± 30 degrés pour le second.

Les images ont été obtenues en utilisant des diaphragmes de contraste de diamètre 20, 50 ou 80 μ m.

La taille de ceux utilisés pour la diffraction électronique était de 20, 100 ou 300 μm , et celle des faisceaux de microdiffraction était de 0,1 ou 0,5 μm .

Au microscope est associé un dispositif d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (cf. I-B-2) de type TRACOR. Comme le montre la figure 7, le détecteur Si(Li) est placé dans une direction faisant un angle de 30 degrés avec l'axe du faisceau électronique. Aussi l'échantillon analysé doit être tourné d'autant, afin que la majorité des photons X émis soient détectés par le scintillateur.

La taille du faisceau utilisé pour réaliser les microanalyses chimiques était de 2,5 ; 4 ou 10 nm. Les profils de concentration ont été réalisés perpendiculairement aux joints de grains à partir d'analyses ponctuelles dont le pas variait de 30 à 100 nm suivant la nature et l'épaisseur de l'objet. Le temps d'analyse choisi relativement court, 30s, permet de limiter les phénomènes de contamination tout en maintenant un bon rapport signal sur bruit.

Les profils de concentration ont pu être réalisés uniquement lorsque les deux conditions suivantes étaient remplies :

- le joint de grains étudié devait être parallèle au faisceau électronique pour une inclinaison de l'échantillon de 30 degrés (conditions d'analyse Fig. 7).

- les zones de part et d'autre de l'interphase étudiée devaient être transparentes aux électrons.

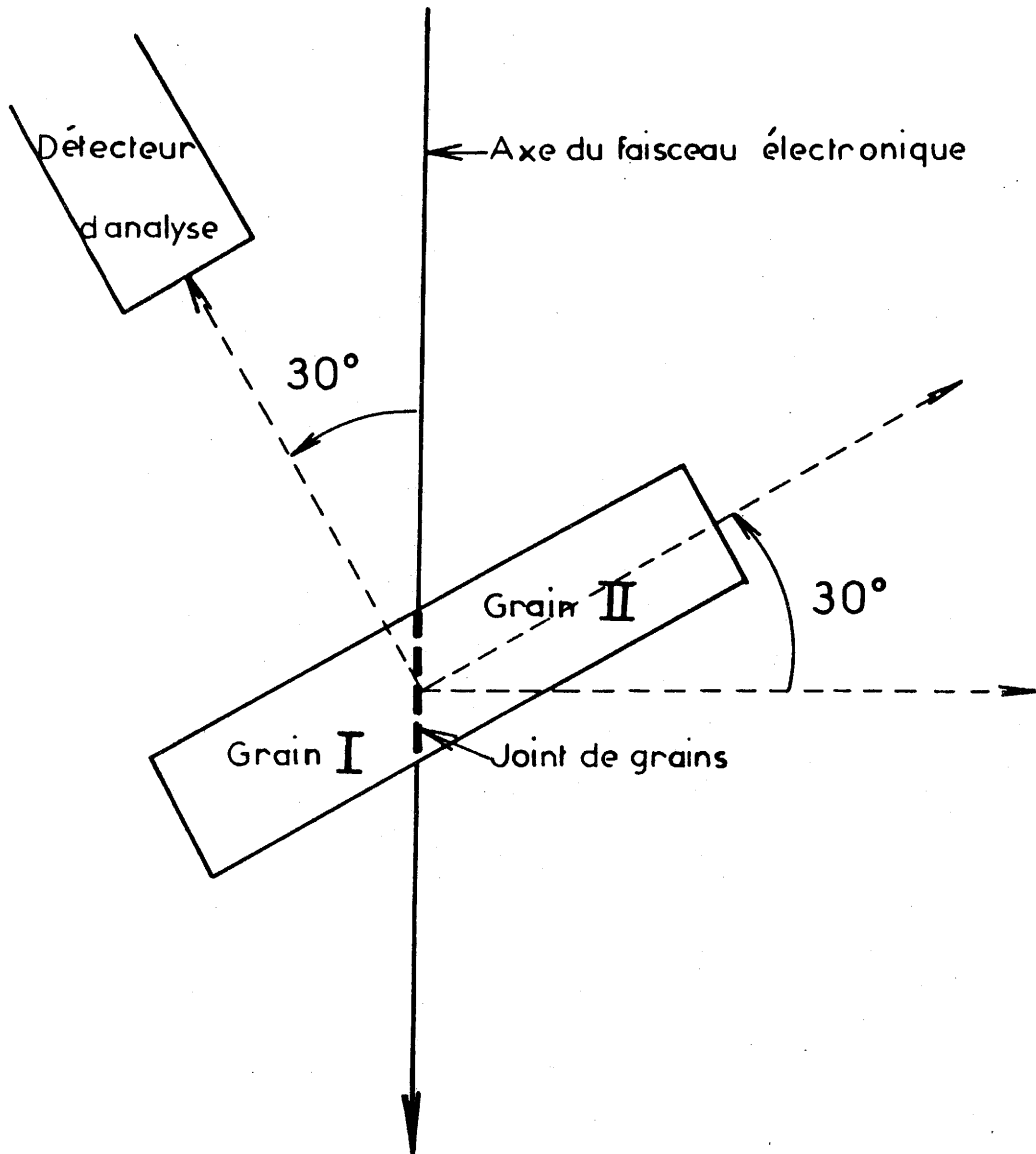


Fig. 7 - Orientation de l'échantillon par rapport à l'axe optique et au détecteur d'analyse.

CHAPITRE III

CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DE LA
MICROSTRUCTURE DES VARISTANCES A BASE D'OXYDE DE ZINC.

III - A - INTRODUCTION.

Les varistances sont utilisées pour protéger les installations électriques ou électroniques contre les surtensions momentanées survenant lors du fonctionnement. Ces céramiques présentent une caractéristique courant-tension (Fig. 8) fortement non linéaire. Dans le cas d'une varistance à base d'oxyde de zinc le coefficient de non linéarité α , défini par la relation $I = kV^\alpha$, peut dépasser 50.

La microstructure type d'une varistance industrielle est reproduite à la figure a planche II^{*}. Sur celle-ci, nous pouvons distinguer les grains d'oxyde de zinc de structure würtzite ($P6_3mc$) plus ou moins entourés par une phase riche en bismuth le plus souvent constituée de $Bi_2O_3\gamma$ (I23). Dans les zones intergranulaires sont amassés des petits grains d'une phase de composition proche de $Zn_7Sb_2O_{12}$ et de structure spinelle ($Fd3m$). Les spectres de diffraction électronique ayant permis d'identifier la nature cristallographique de ces phases dans le cas des matériaux industriels étudiés dans ce travail sont reportés aux figures b, c et d de la planche II.

Dans l'état actuel des connaissances, la propriété non linéaire des varistances est attribuée à l'existence de barrières de potentiel entre grains d'oxyde de zinc adjacents (Fig. 9) (30-31-32). A température ambiante, cet effet varistance ne peut être observé pour l'oxyde de zinc pur et polycristallin que sous des pressions partielles d'oxygène particulières (33). Cependant la présence d'additifs favorise son obtention (Co, Bi) et son optimisation (Sb, Ni, Mn, Cr, Si, ...). A titre d'exemple la composition d'une des varistances étudiées est reportée au tableau I.

Le rôle de chacun de ces adjuvants est encore sujet à controverses. Toutefois il est généralement admis que l'oxyde de bismuth contribue au frittage de cette céramique, à 1575K à l'air, en formant un liquide (32). De même la présence d'antimoine permet la formation de la phase spinelle qui bloque la croissance des grains d'oxyde de zinc (31-36). La contribution des autres additifs à l'effet

* La planche II est reportée à la page 58

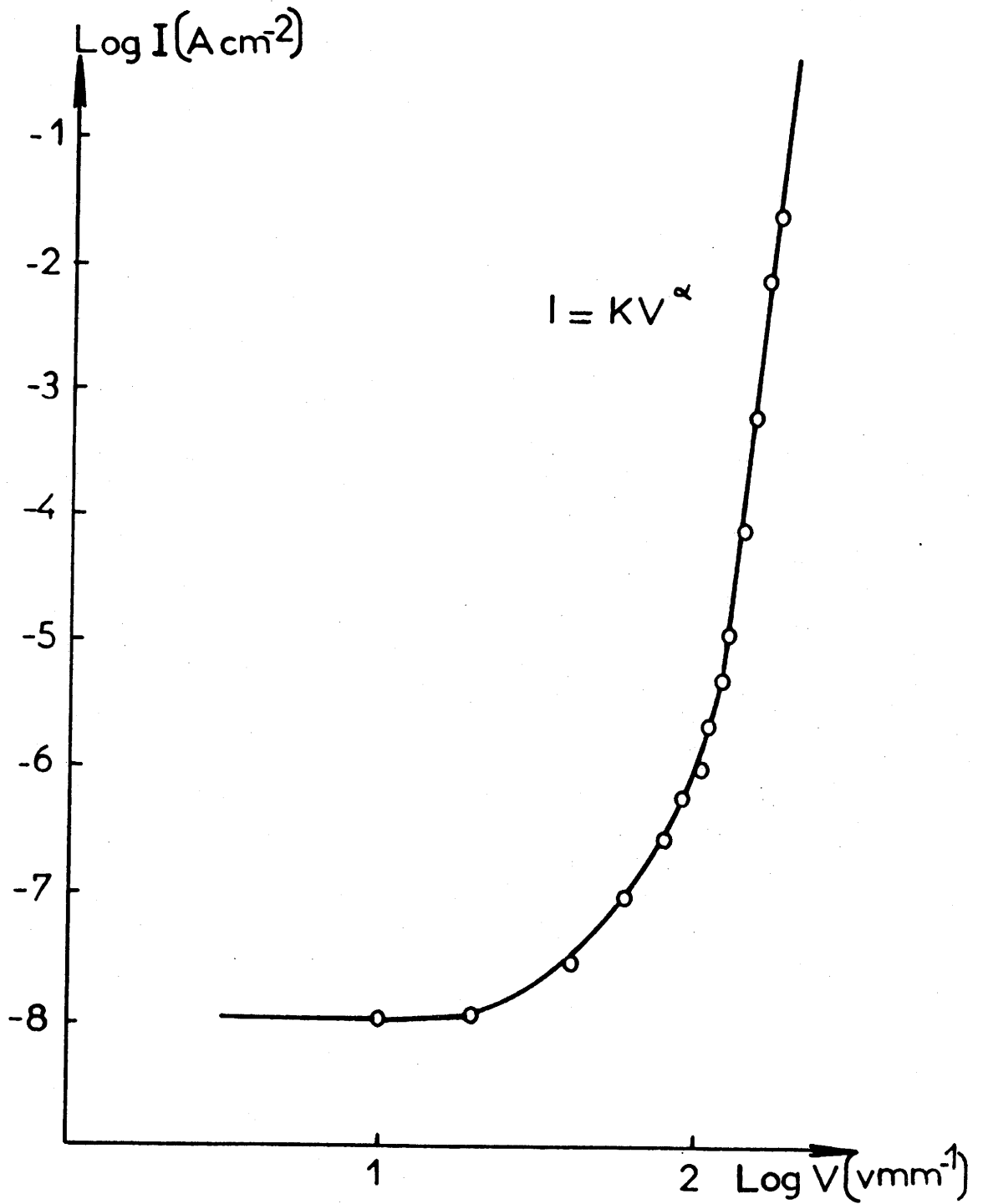
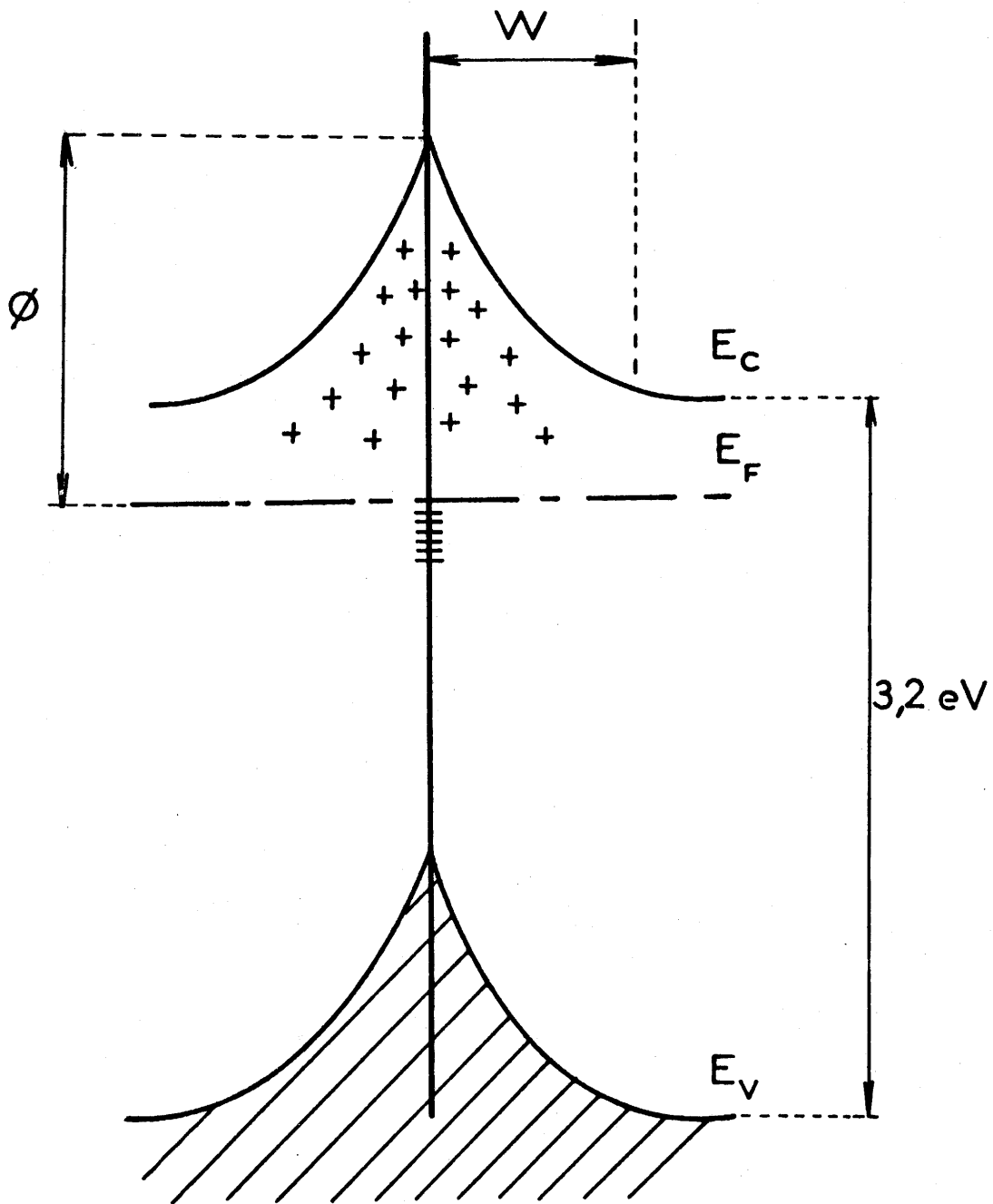


Fig. 8 - Caractéristique électrique d'une des varistances étudiées.



E_c , E_v et E_f représentent respectivement l'énergie du bas de la bande de conduction, du haut de la bande de valence et du niveau de Fermi.

ϕ : hauteur des barrières de Schottky
 W : largeur d'une zone désertée

Fig. 9 - Barrières de Schottky intergranulaires à l'origine de l'effet varistance.

Elément	Co	Sb	Bi	Ni	Mn	Cr
% massique	0,79	3,24	3,10	0,94	0,40	0,63

Tableau I : Concentrations massiques en élément dopant déterminées par analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis.

varistance est plus complexe. En effet la caractéristique électrique de ce type de matériau, qui dépend de la composition et des conditions de frittage, peut-être modifiée par application d'un champ électrique (36-37) ou par traitement thermique (35). Il a été montré que ces phénomènes de dégradation et de restauration des propriétés étaient associés à des transferts de matière au sein de la céramique. La contribution des additifs à ces échanges chimiques n'a jamais été clairement établie.

L'objectif de ce travail est de montrer l'influence des divers adjuvants sur les phénomènes intergranulaires d'origine chimique (frittage) ou électrique (effet non linéaire) et d'établir les inévitables corrélations entre composition, conditions d'élaboration et propriétés de la céramique. Une telle étude nécessite une caractérisation microscopique de l'interface ZnO-ZnO au sein de céramiques finies, en cours d'élaboration ou dégradées.

III - B - ETUDE DE LA REPARTITION DES ELEMENTS CHIMIQUES AU VOISINAGE DES JOINTS DE GRAINS DANS LES VARISTANCES A BASE D'OXYDE DE ZINC.

Tous les modèles proposés pour expliquer l'effet non-linéaire des varistances à base d'oxyde de zinc font intervenir des mécanismes localisés aux joints de grains (annexe III). L'observation par microscopie électronique STEM d'échantillons amincis de céramiques industrielles permet de visualiser ces interphases et d'analyser la répartition spatiale des éléments de part et d'autre des joints de grains. Les varistances étant des matériaux inhomogènes fortement hors-équilibre, l'étude pour être significative doit être réalisée sur un nombre important d'interfaces.

III-B-1- Matériaux étudiés.

Plusieurs céramiques d'origine industrielle ont été étudiées. Une composition, une microstructure et une caractéristique courant-tension représentatives ont été

reportées respectivement au tableau I et aux figures a (planche II) et 8.

Les matériaux ont été prélevés au sein de disques de céramique de diamètre 70mm et d'épaisseur 30mm. La préparation des échantillons pour l'étude par microscopie électronique STEM a été décrite par ailleurs (cf. II-B).

III-B-2- Etude des phases intergranulaires.

Les travaux les plus anciens ont attribué l'effet varistance à l'existence d'une phase secondaire de haute résistivité enrobant les grains d'oxyde de zinc conducteurs (38). D'après LEVINSON et PHILIPP (39) l'épaisseur de cette phase intergranulaire isolante constituée essentiellement d'oxyde de bismuth serait de une à plusieurs dizaines de nanomètres. Plus récemment MORRIS (40) et CLARKE (41), au cours d'études par microscopie électronique à haute résolution, n'ont pas observé de phase au niveau des interfaces ZnO-ZnO. SANTANAM et al (42) ont montré par microscopie électronique à transmission que si un film intergranulaire continu existait entre les grains son épaisseur serait inférieure à la limite de détection de l'appareil utilisé (quelques nanomètres).

La plupart des joints de grains (94%) observés dans les varistances industrielles étudiées sont semblables à celui représenté sur la figure a de la planche III^{*}. Ce résultat confirme les travaux précédents et permet d'affirmer que l'existence d'une phase intergranulaire continue d'épaisseur supérieure à 1-2nm n'est pas indispensable pour l'obtention d'un effet non linéaire.

III-B-3- Répartition des éléments chimiques au voisinage des joints de grains.

A partir des résultats reportés à la figure 10 et obtenus par microscopie STEM pour une varistance de synthèse, KINGERY et al. (43-44) associent la non linéarité à une ségrégation du bismuth de part et d'autre des joints

* La planche III est reportée page 59

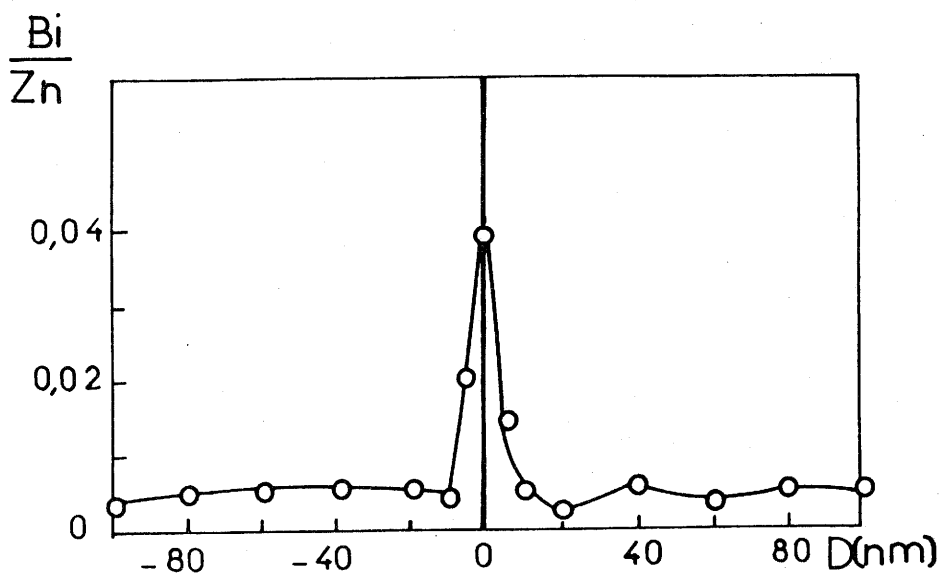
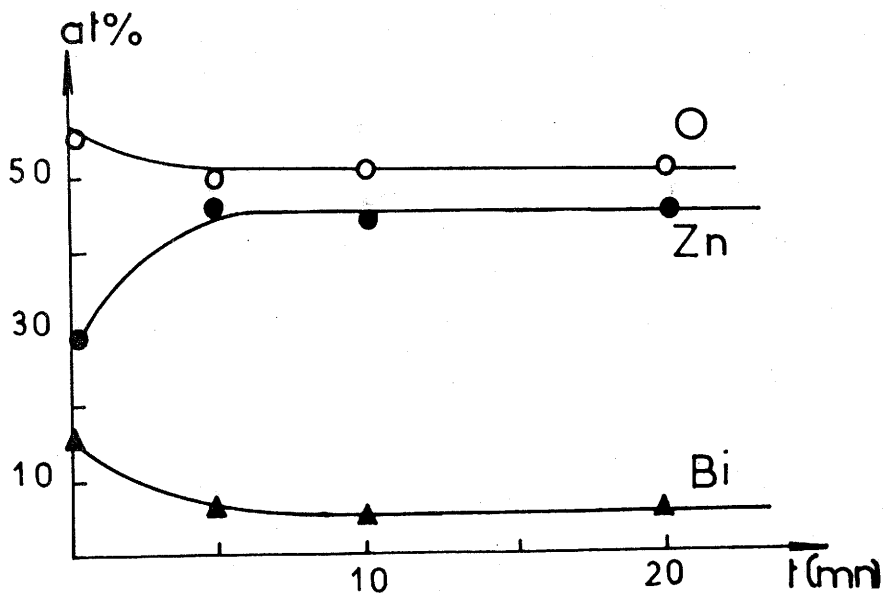


Fig. 10 - Evolution de la concentration en Bi de part et d'autre d'un joint de grains (d'après Kingery et al 43-44).



Vitesse d'attaque ionique égale $\pm 0,5$ nm/mm

Fig. 11 - Variation de concentrations des éléments (ESCA) dans une surface de matériau de varistance ZnO fracturée le long des jonctions, pendant l'attaque ionique (d'après FRANKEN et al. 45).

de grains sur une épaisseur d'environ 10nm. Par ailleurs, FRANKEN et al. (45) ont observé un phénomène semblable par ESCA (Fig. 11).

La réalisation de profils de concentration de part et d'autre d'une quarantaine de joints de grains n'a pas permis de confirmer ces résultats. En effet, seule une très faible minorité d'entre eux (5%) présente un excès de bismuth (Figs. 12 et 13). En revanche plusieurs constatations peuvent être énoncées :

- 1- la composition des grains d'oxyde de zinc se révèle très inhomogène. Les profils de concentration reportés à la figure 12 montrent le cas où un seul des deux grains contient du baryum. La figure 14 correspond à un joint où les éléments Sb, Ni, Co, Cr et Mn sont en quantité plus importante dans le grain situé à droite.
- 2- l'observation des divers profils obtenus ne permet pas de dégager de systématique dans l'évolution des concentrations en cations au voisinage des joints de grains. Selon le cas, des excès de Ni (Fig.15), de Co (Fig.16) de Sb (Fig.17) et des déficits en Bi (Fig.16) et en Co (Figs. 15 et 18) peuvent être observés.
- 3- l'absence d'anomalie de concentration en Bi (Figs. 14 et 15) en Mn (Fig.15) en Cr (Fig.15) en Sb (Fig.16) et en Ni (Fig.17) est souvent constatée au niveau des interfaces ZnO-ZnO.
- 4- l'évolution de la concentration de nombreux éléments se présente sous forme de vague. Ce phénomène serait caractéristique de la croissance des grains à partir d'une phase liquide et serait associé à des sursaturations (46).

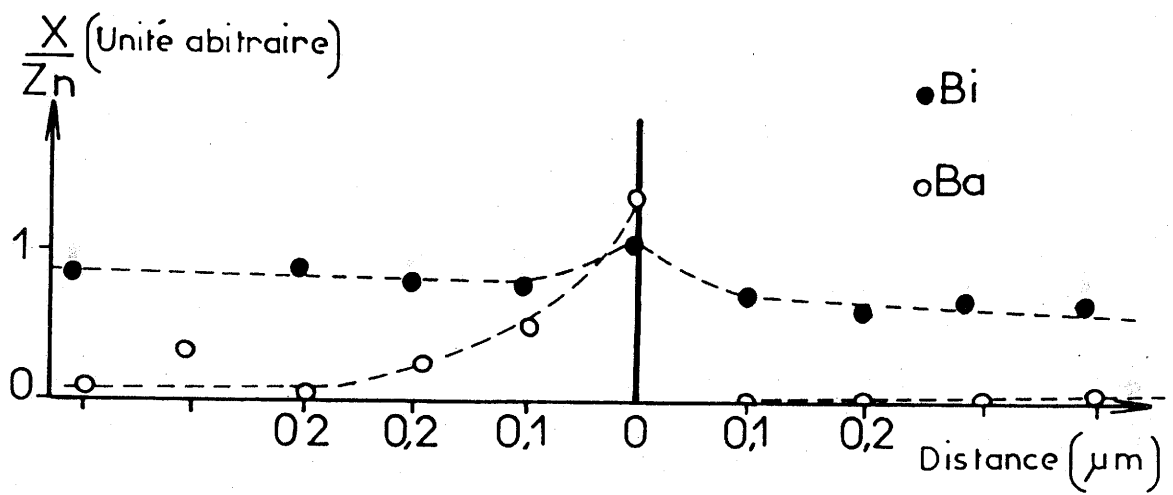


Fig. 12 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

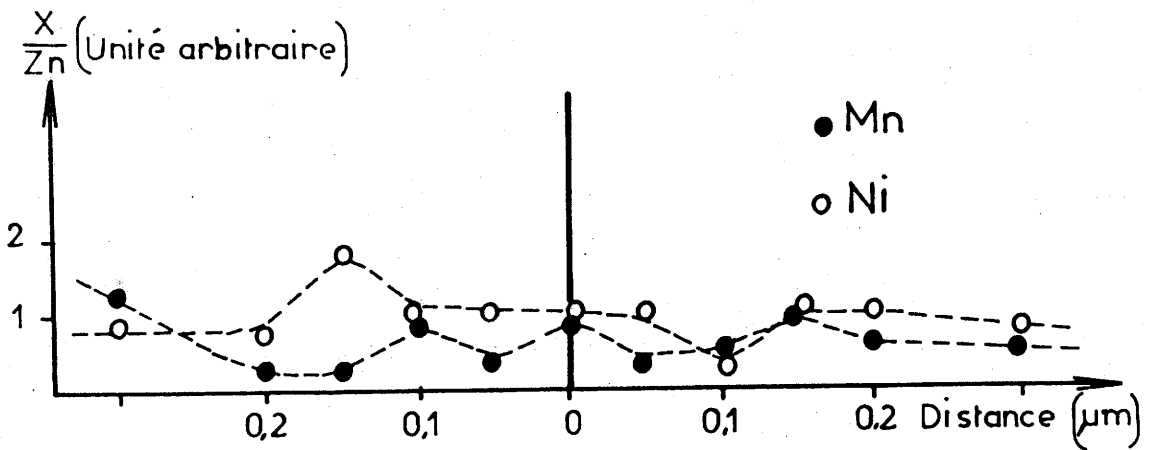
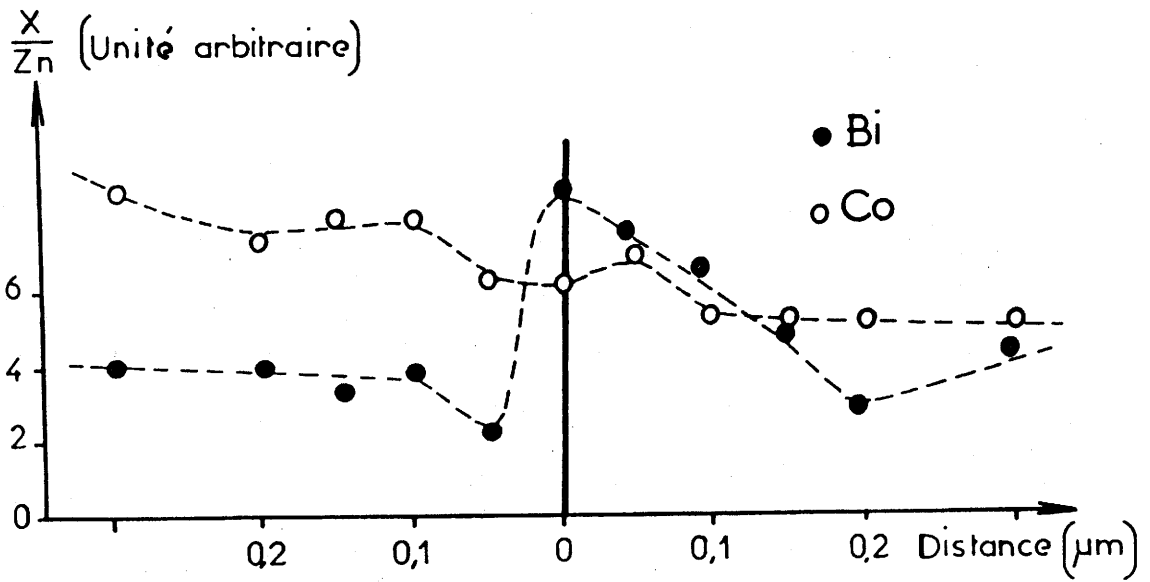


Fig. 13 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

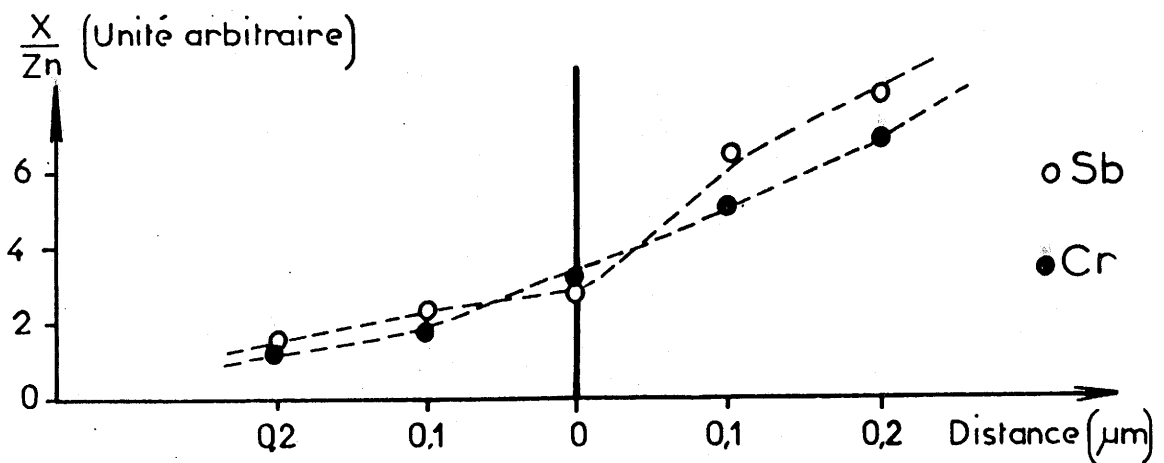
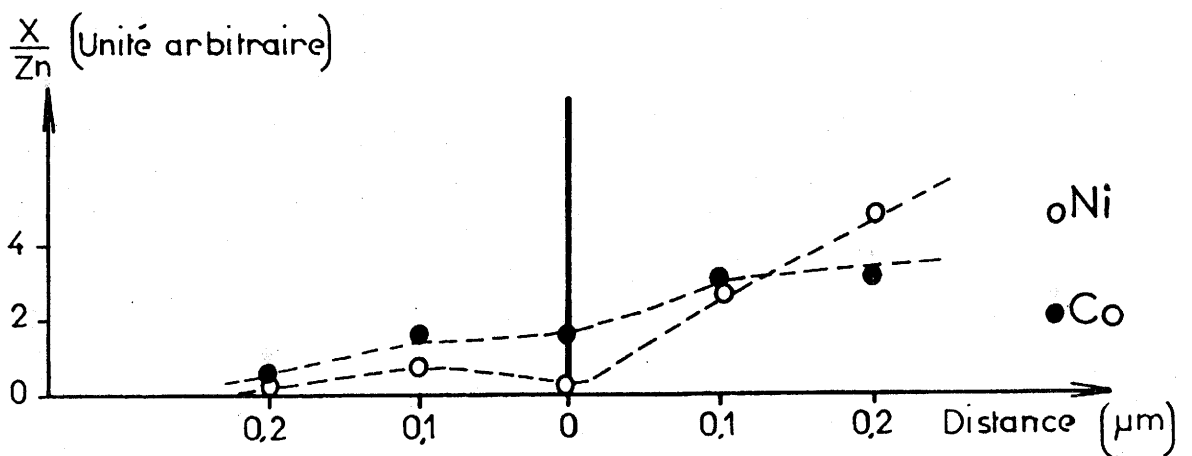
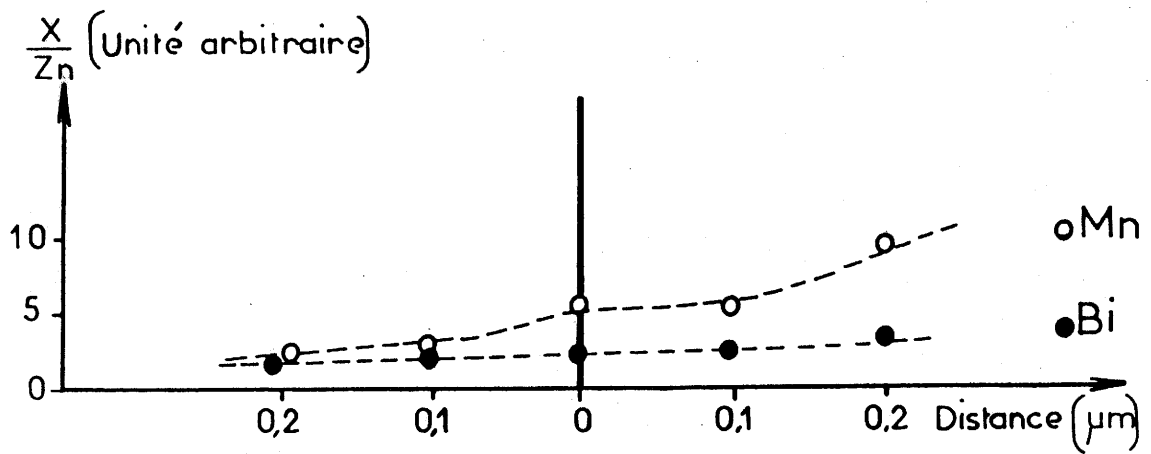


Fig. 14 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

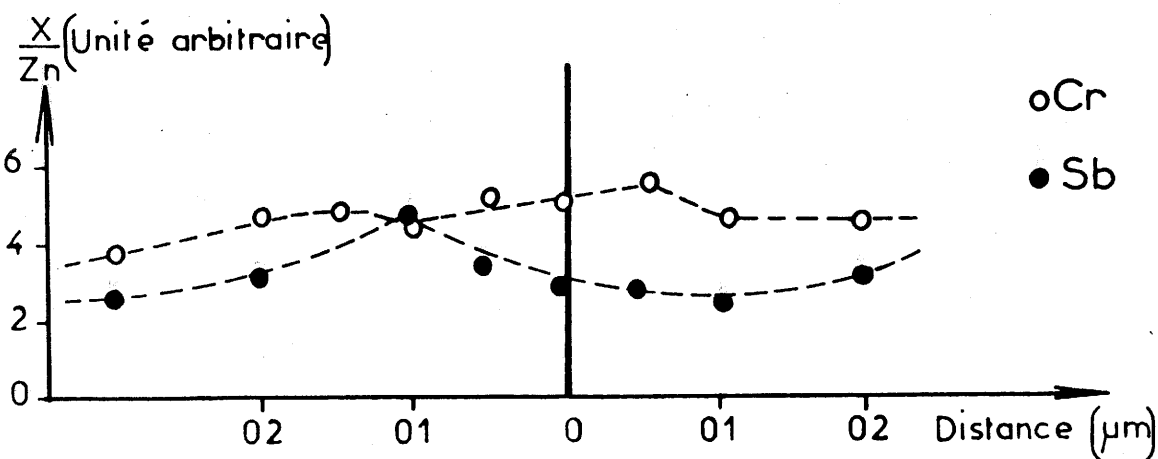
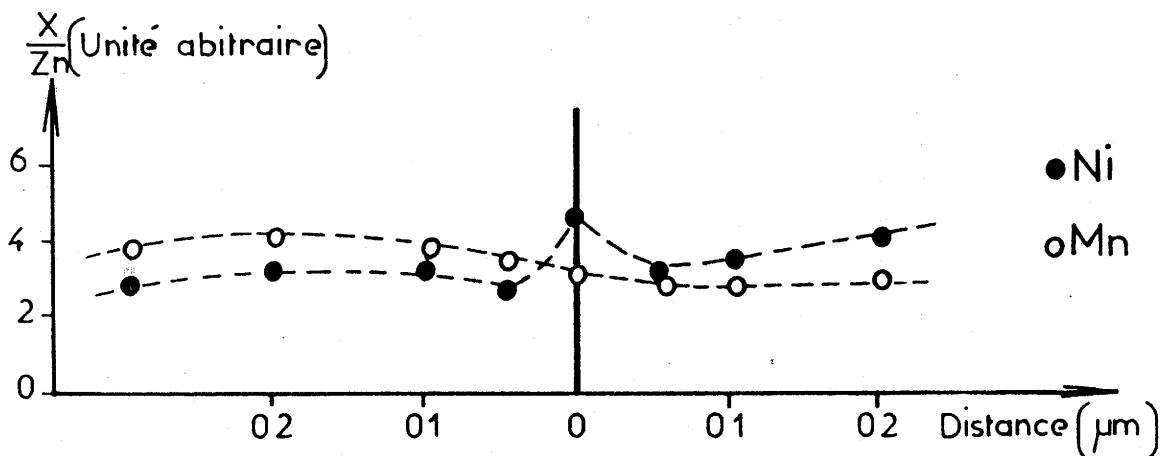
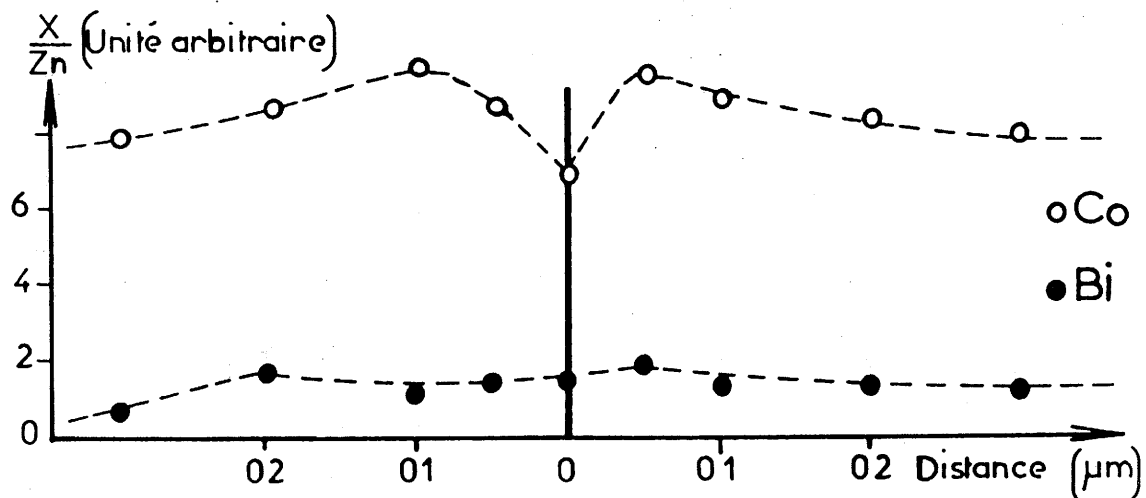


Fig. 15 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

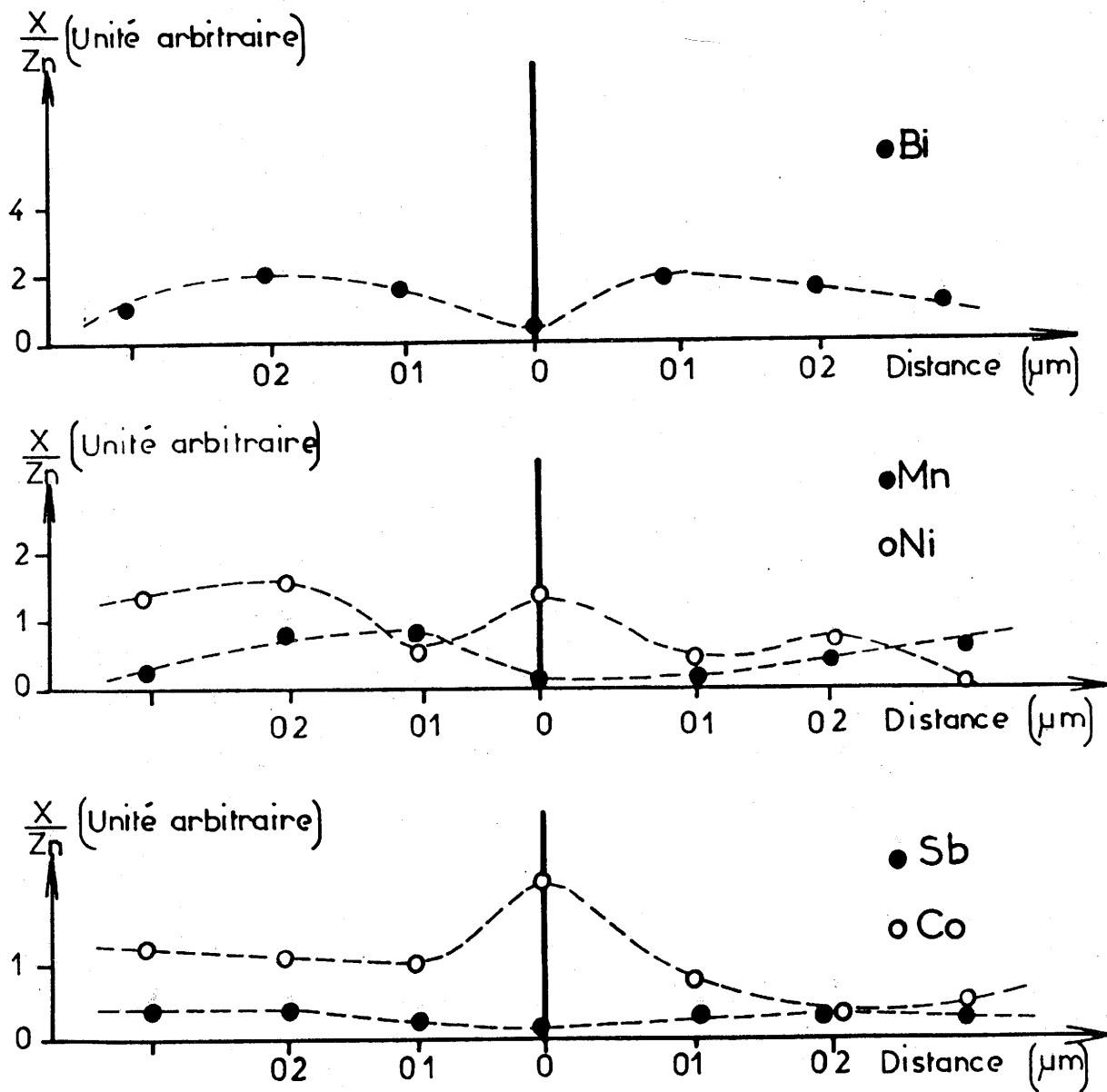


Fig. 16 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

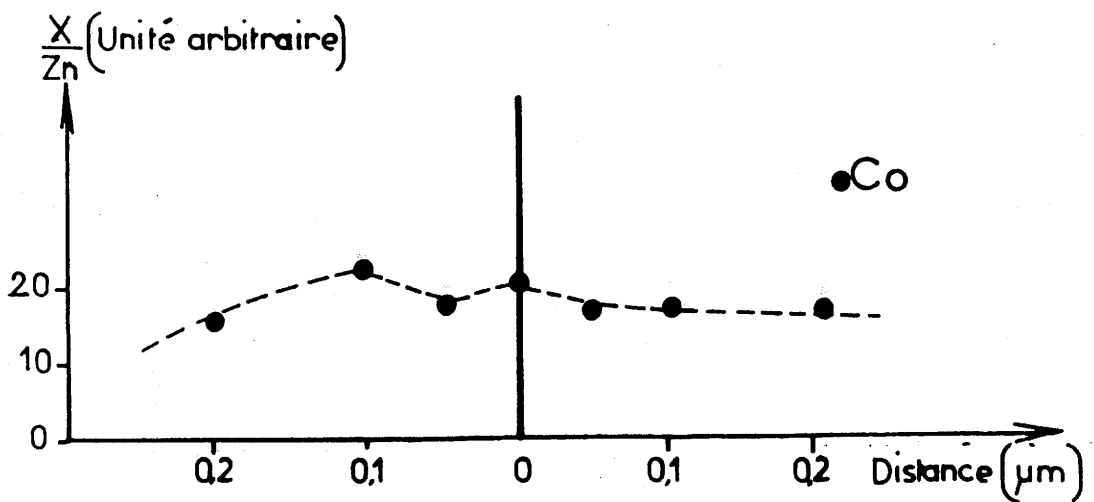
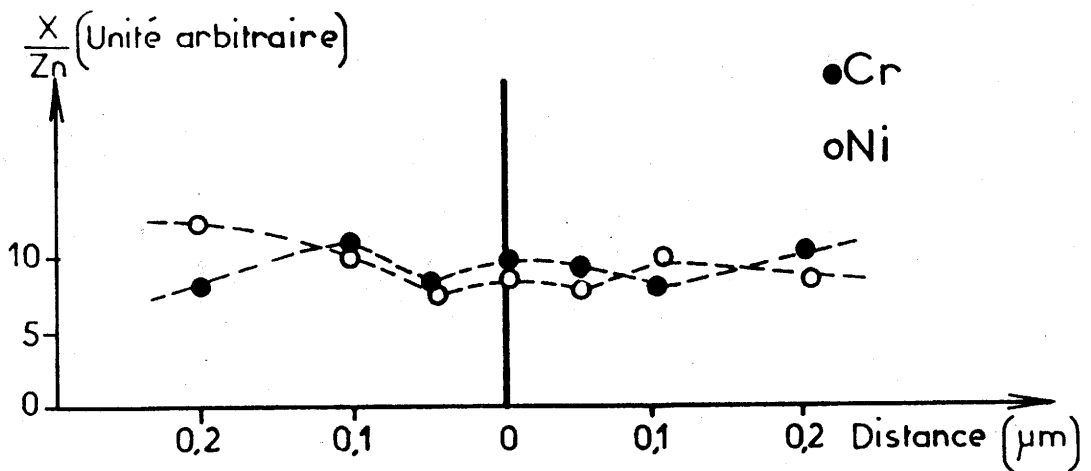
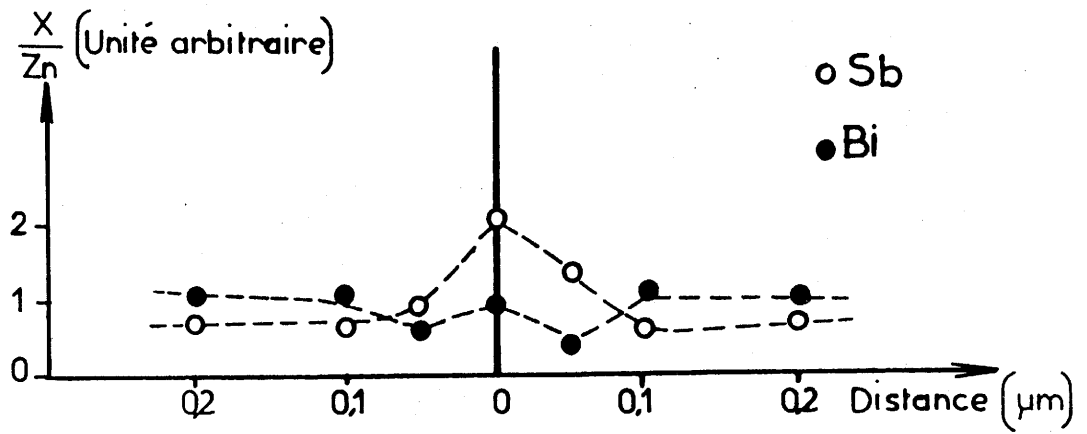


Fig. 17 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

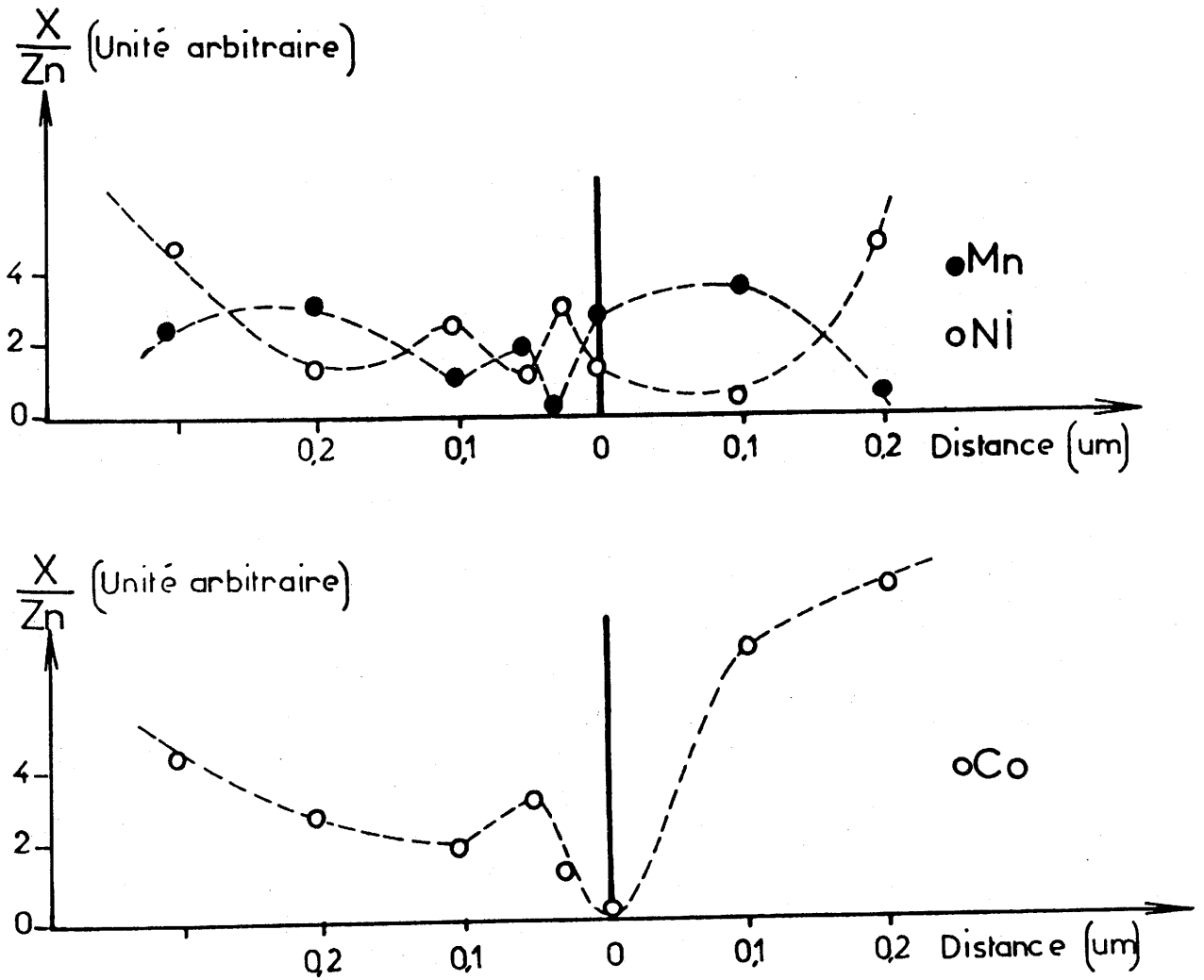


Fig. 18 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

Dans une varistance industrielle la majorité des joints de grains doivent être électriquement actifs, c'est-à-dire présenter une barrière de potentiel efficace. Les microanalyses chimiques reportées précédemment ne permettent donc pas de corrélérer les propriétés électriques des interphases avec l'existence d'un film intergranulaire ou d'une couche de ségrégation chimique de quelques nanomètres d'épaisseur. Seules des modifications superficielles (quelques couches atomiques), non détectables par microscopie STEM, peuvent être raisonnablement envisagées.

Indispensables à l'optimisation de l'effet varistance, les adjuvants ne semblent pas se localiser au niveau des joints de grains. De plus les fluctuations de concentrations en cations observées ne permettent pas d'établir le rôle précis de chacun d'entre eux. Toutefois leurs quantités relativement importantes au sein même des grains d'oxyde de zinc sont cohérentes avec le contrôle du niveau de Fermi du bulk par les adjuvants. En se dissolvant dans l'oxyde de zinc, les cations le maintiendraient à une valeur compatible avec l'existence d'un effet non linéaire à température ambiante (35).

III-B-4- Etude des joints multiples.

Dans les varistances à base d'oxyde de zinc les joints multiples sont constitués par un phase riche en bismuth, le plus souvent identifiée comme étant $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$. L'analyse chimique montre une augmentation systématique des concentrations en cobalt, chrome et nickel au voisinage de l'interface ZnO-ZnO (Figs. b et d planche III^{*}). Cet accroissement est tel qu'au cours du refroidissement il peut donner lieu à une démixion avec précipitation d'une phase au voisinage des surfaces à forte courbure (Fig. c planche III). Cet enrichissement superficiel en Co, Cr et Ni suggère une influence de ces éléments sur la tension interfaciale Bi_2O_3 liquide - ZnO et par conséquent sur le mécanisme de frittage.

* La planche III est reportée page 59

* * *

L'ensemble des résultats précédents indique que dans les varistances à base d'oxyde de zinc, le rôle des adjuvants n'est pas de contribuer à l'existence d'une phase intergranulaire ou d'une couche de ségrégation au niveau des joints de grains. En revanche, il est probable que ces additifs participent à la formation d'une phase liquide et contrôlent la conductivité de l'oxyde de zinc en se dissolvant dans les grains. Ils seraient donc directement impliqués dans le mécanisme de frittage de la céramique et dans la formation de la barrière de potentiel à la jonction entre grains.

* * *

III - C - CORRELATION ENTRE VITESSE DE REFROIDISSEMENT APRES FRITTAGE ET MICROSTRUCTURE DANS LES VARISTANCES A BASE D'OXYDE DE ZINC.

Le comportement électrique des varistances à base d'oxyde de zinc ne dépend pas seulement de la nature et de la concentration des additifs. Il est aussi affecté par certaines conditions d'élaboration telles que vitesse de refroidissement, température, temps et atmosphère de frittage (31). La barrière de potentiel semble même se développer pendant le refroidissement de la céramique frittée à 1575K (47).

L'objectif de l'étude décrite ici est de corréler la caractéristique électrique et la microstructure des céramiques avec la vitesse de refroidissement après frittage.

III-C-1- Evolution de la barrière de potentiel avec le traitement thermique.

Les varistances sont des matériaux polyphasés "hors équilibre". Elles sont donc sensibles à toutes contraintes susceptibles de les faire évoluer. Une caractérisation complète d'un échantillon nécessite la connaissance de son histoire en général et de son processus d'élaboration en particulier. Parmi les paramètres de fabrication, l'atmosphère de frittage et le cycle thermique sont ceux qui régissent la caractéristique électrique de la varistance.

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur l'effet non linéaire est un phénomène expérimentalement bien établi (36) : le traitement thermique en atmosphère oxydante est susceptible d'améliorer la caractéristique $I = f(V)$, en revanche la réduction conduit à sa dégradation (48-49).

De même, il a été montré que la vitesse de refroidissement après frittage conditionne les propriétés des varistances obtenues (35). En étudiant des matériaux refroidis entre 5 et 100 $K.h^{-1}$, TANOUTI a observé l'existence d'une vitesse critique de 30 $K.h^{-1}$, au-dessous de laquelle l'effet non linéaire est fortement affecté. Toutefois cet auteur suggère que des refroidissements très lents pourraient améliorer la caractéristique courant-tension. Ces comportements ont été interprétés comme résultant d'échanges d'oxygène, sans tenir compte de l'évolution de la microstructure au cours du refroidissement (35).

III-C-2- Echantillons étudiés.

Pour déterminer l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des varistances, plusieurs céramiques industrielles, traitées à nouveau

une heure à l'air à 1575 K puis refroidies à différentes vitesses, ont été observées par microscopie électronique STEM.

Les caractéristiques $I = f(V)$, à température ambiante, des échantillons refroidis très lentement (8 K.h^{-1}) (B) et trempés dans l'azote liquide (C) sont reportées à la figure 19. Elles y sont comparées à celles du matériau industriel (A) avant traitement thermique. Le matériau trempé (C) a subi une dégradation qui se traduit aussi bien par une augmentation du courant de fuite que par une diminution du coefficient de non linéarité. En revanche l'effet varistance de l'échantillon refroidi lentement (B) jusqu'à température ambiante est amélioré. Il est à noter que ces résultats apparemment contradictoires avec ceux de TANOUTI (35) ont été obtenus dans des conditions de refroidissement différentes de celles utilisées par cet auteur.

La préparation des lames minces nécessaires pour l'étude par microscopie électronique STEM a été décrite par ailleurs (cf. II-B).

III-C-3- Evolution de la microstructure des varistances avec la vitesse de refroidissement.

III-C-3-a- Microstructure d'une varistance refroidie lentement (8 K.h^{-1}).

La visualisation des joints de grains et la réalisation de profils de concentration de part et d'autre des interphases ont conduit aux mêmes résultats que ceux observés dans le cas du matériau commercial (A) (cf. III-B-2 et III-B-3). L'absence de phase intergranulaire continue (Fig. a Planche IV)^{*} et de couche de ségrégation est constatée pour la majorité des joints étudiés.

La seule évolution notable concerne la taille des joints triples qui diminue (40nm au lieu de 300nm) après un refroidissement lent (Fig. b planche IV)^{*}. Ce phénomène

* La planche IV est reportée page 60

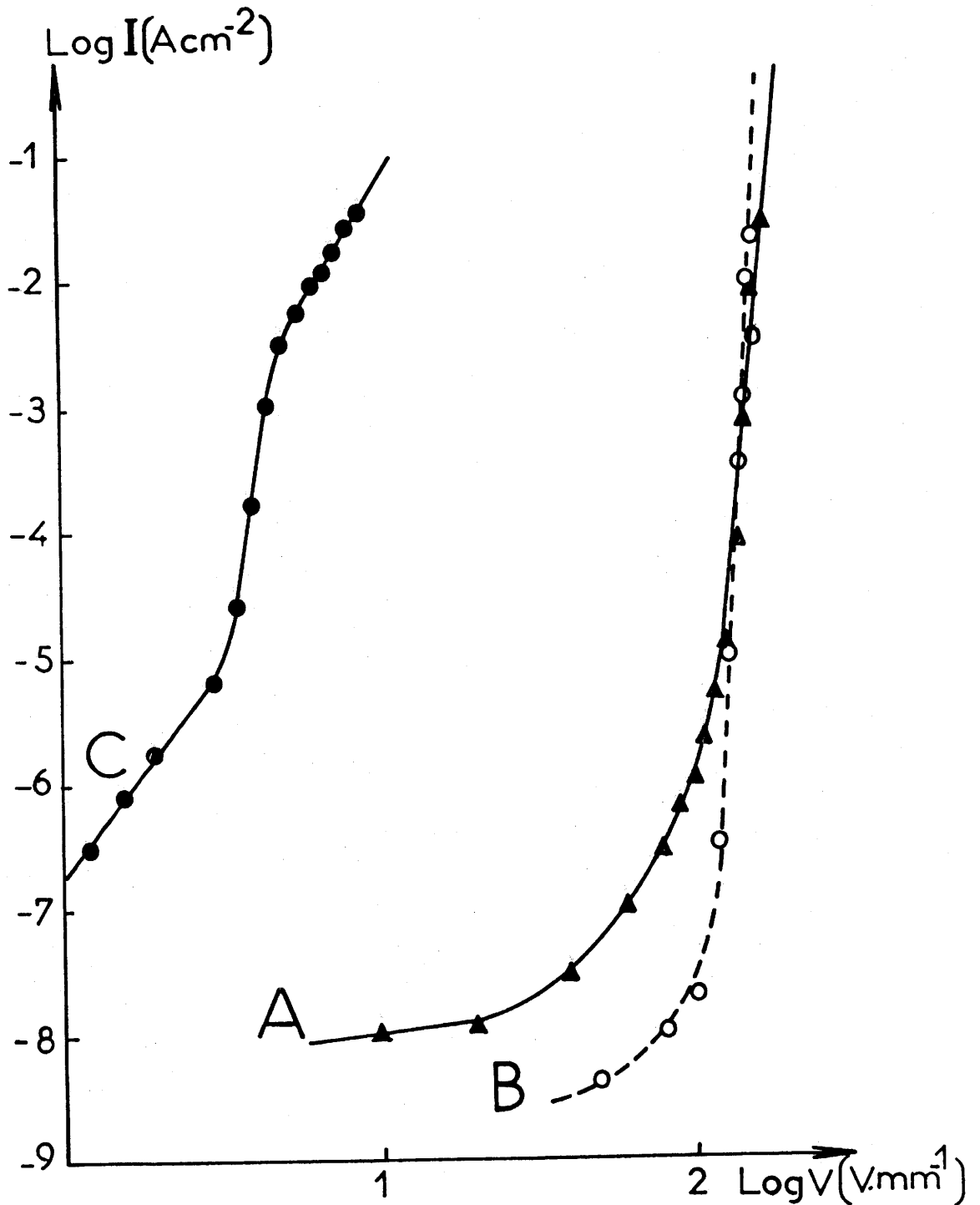


Fig. 19 - Caractéristiques électriques des varistances industrielles

- neuve (A)

- refroidie lentement (8K.h^{-1}) (B)

- trempée dans l'azote liquide (C)

peut s'expliquer par la volatilité des composés du bismuth dont la concentration dans la céramique diminue d'autant plus que le maintien à haute température se prolonge et par conséquent que le refroidissement est lent.

III-C-3-b- Microstructure d'une varistance trempée dans l'azote liquide.

Le fait de refroidir brutalement un échantillon de 1575K à la température de l'azote liquide (77K) permet de figer le matériau. Ainsi la microstructure observée est proche de celle existant à haute température au moment du frittage.

L'étude par microscopie électronique STEM de ces échantillons a permis de constater que la majorité (80%) des joints de grains comporte une phase intergranulaire continue analogue à celle visualisée aux figures c et d de la planche IV ^{*}. Cette phase riche en bismuth est généralement amorphe. Son épaisseur importante, plusieurs dizaines de nanomètres, est variable (10 à 20nm) le long d'un même joint.

Les profils de concentration en cation réalisés de part et d'autre de ces joints confirment l'existence d'une couche précipitée riche en bismuth entre les grains d'oxyde de zinc (Fig. 20). En revanche aucune particularité n'apparaît pour les autres éléments chimiques.

Ils est à noter que les résultats décrits ci-dessus ont été confirmés sur des varistances de différente origine industrielle.

III-C-3-c- Rôle de la phase riche en bismuth.

La présence d'une phase amorphe aux joints de grains est observée uniquement après un refroidissement très rapide. Ceci permet d'affirmer qu'à 1575 K une phase liquide riche en bismuth, enrobant les grains, contribue au

* La planche IV est reportée à la page 60

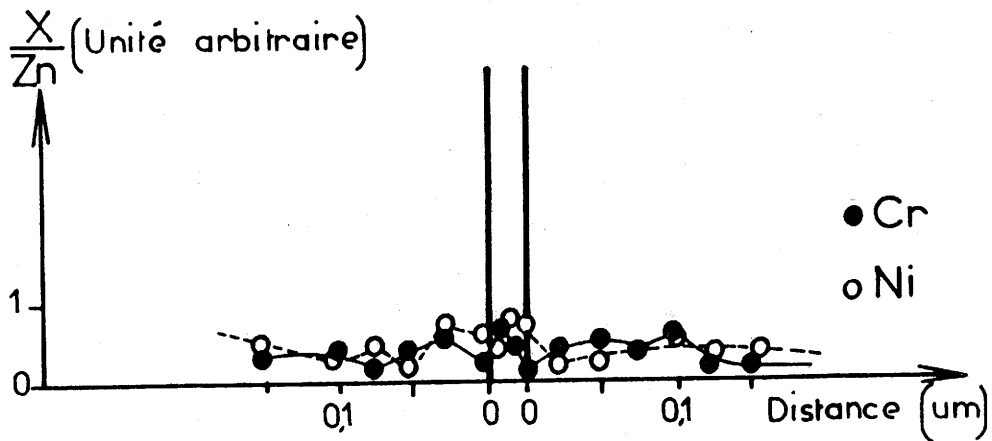
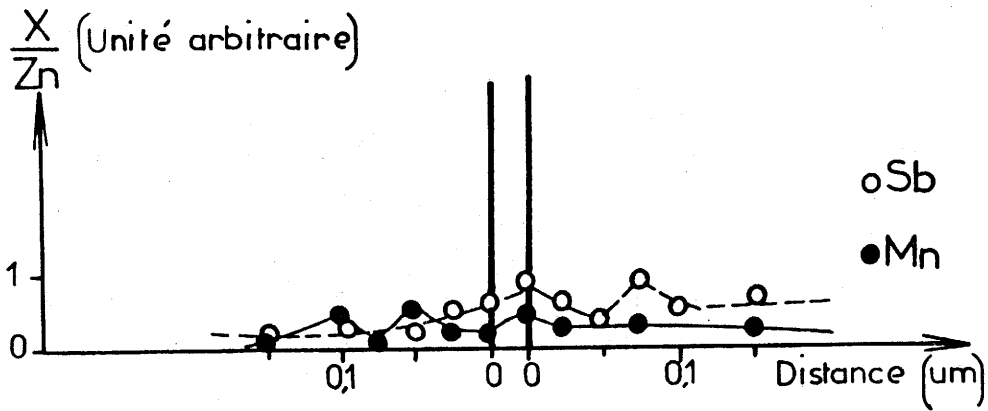
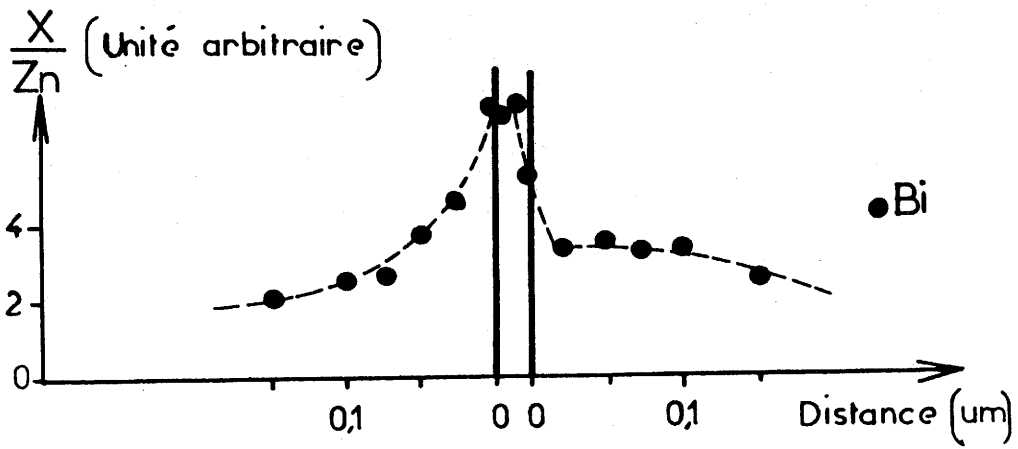


Fig. 20 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains dans une varistance à base de ZnO trempée (matériau C).

frittage. Lors du refroidissement lent cette phase, se rétractant, a le temps de se retirer des joints de grains vers les joints triples afin de diminuer son énergie superficielle. Ce phénomène a déjà été observé dans d'autres matériaux (50-51). Simultanément, au cours du maintien en température, se produit une volatilisation des composés du bismuth.

Par ailleurs, l'obtention d'une caractéristique électrique dégradée dans le cas de la varistance trempée présentant une phase intergranulaire riche en Bi est cohérente avec les résultats d'EINZINGER (33,52). En effet cet auteur a constaté, d'une part que la présence d'oxyde de bismuth aux joints de grains tend à inhiber la propriété non linéaire de ce dernier (52), et d'autre part que l'effet varistance est localisé aux joints entre grains d'oxyde de zinc apparemment en contact direct (33). En fait ces conclusions paraissent hâtives dans la mesure où, simultanément au non retrait de la phase riche en Bi, le refroidissement est à même d'altérer les phénomènes d'oxydo-réduction aux joints de grains et donc d'affecter leur caractéristique électrique.

III - D - CONCLUSIONS.

L'étude par microscopie électronique STEM de varistances industrielles neuves ou refroidies à des vitesses variables après traitement thermique a permis de montrer que dans une céramique présentant un effet non linéaire la majorité des joints de grains ne possède pas de phase intergranulaire continue. Elle a aussi révélé l'absence de ségrégation chimique systématique au voisinage des interphases et l'existence d'une grande disparité dans la composition des grains. Bien que les additifs ne semblent pas jouer de rôle précis au niveau des joints de grains, les résultats obtenus suggèrent une influence de certains d'entre eux, Co, Cr et Ni, sur le frittage.

Enfin, l'existence d'une phase liquide à haute température a pu être confirmée et l'importance du mode de refroidissement après traitement thermique a été clairement établie.

Des travaux menés sur les dégradations électriques des varistances (35, 36) ont permis d'associer celles-ci à des transferts d'oxygène des parties superficielles des grains d'oxyde de zinc vers l'atmosphère ambiante ou les phases intergranulaires. Compte-tenu du rôle important de ces échanges et de la grande disparité observée à la fois dans la composition des grains et dans la répartition des additifs au voisinage des joints, il est raisonnable d'affirmer qu'au-delà d'une concentration minimale en chacun des adjuvants l'effet non linéaire est davantage contrôlé par des phénomènes d'oxydo-réduction aux interphases que par la répartition des cations.

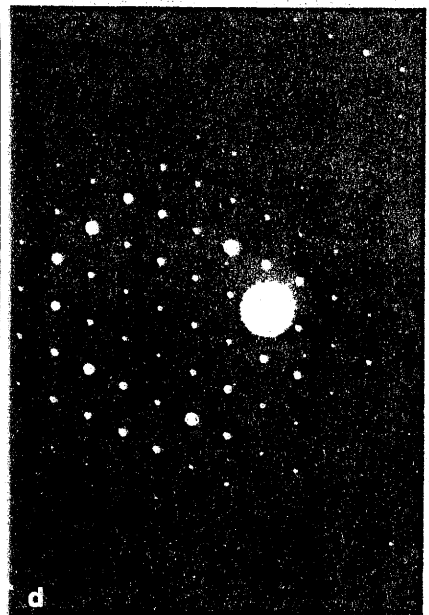
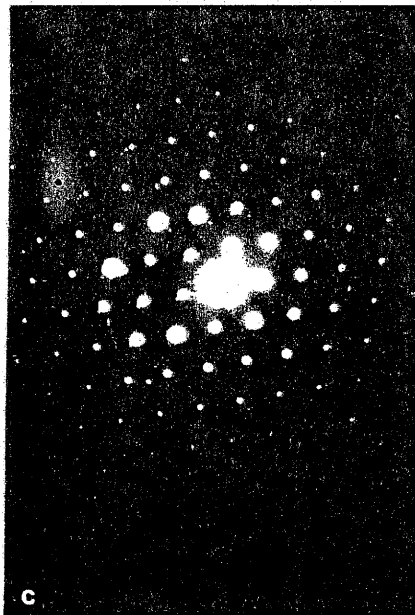
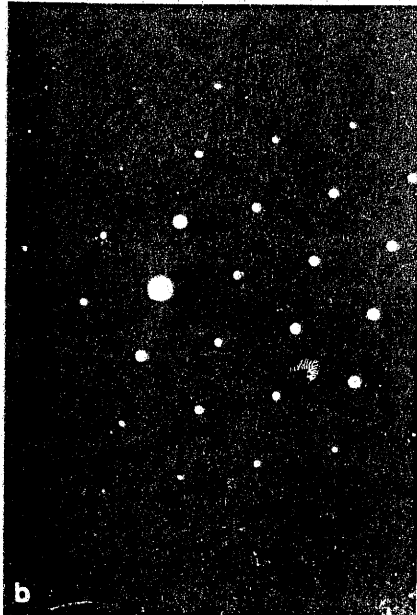


Planche II : Microstructure type d'une varistance industrielle à base d'oxyde de zinc (a) et spectres de diffraction électronique des phases présentes :

b - ZnO (plan $\bar{1}01$)

c - $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ (plan $\bar{1}10$)

d - Bi_2O_3 (plan $2\bar{1}0$)

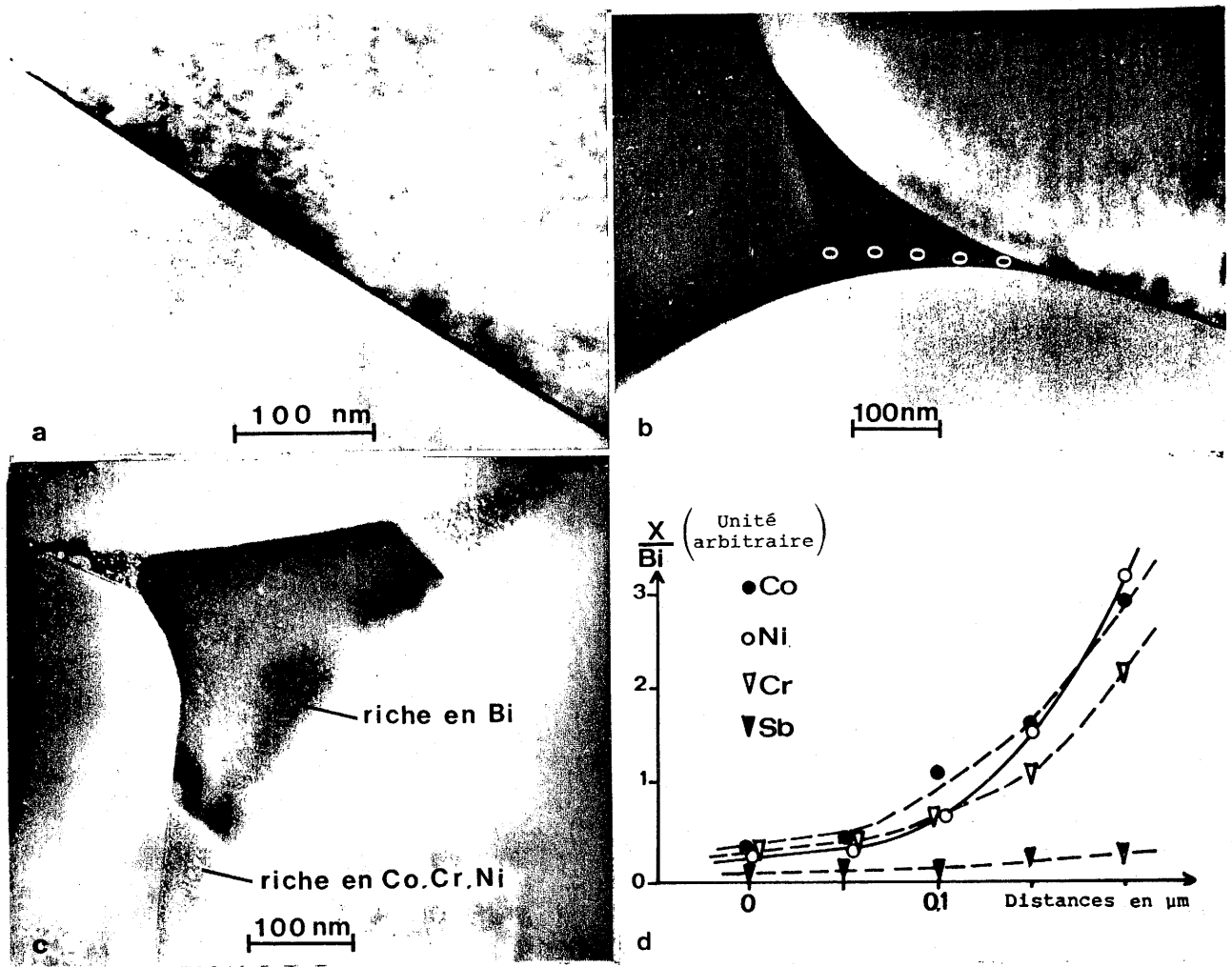


Planche III : a - Joint entre deux grains de ZnO au sein d'une varistance industrielle

c - Joint multiple présentant des précipitations d'une phases riche en Co, Cr et Ni

d - Evolution de la concentration en Co, Cr, Ni et Sb au sein de la phase riche en bismuth présente au joint triple b.

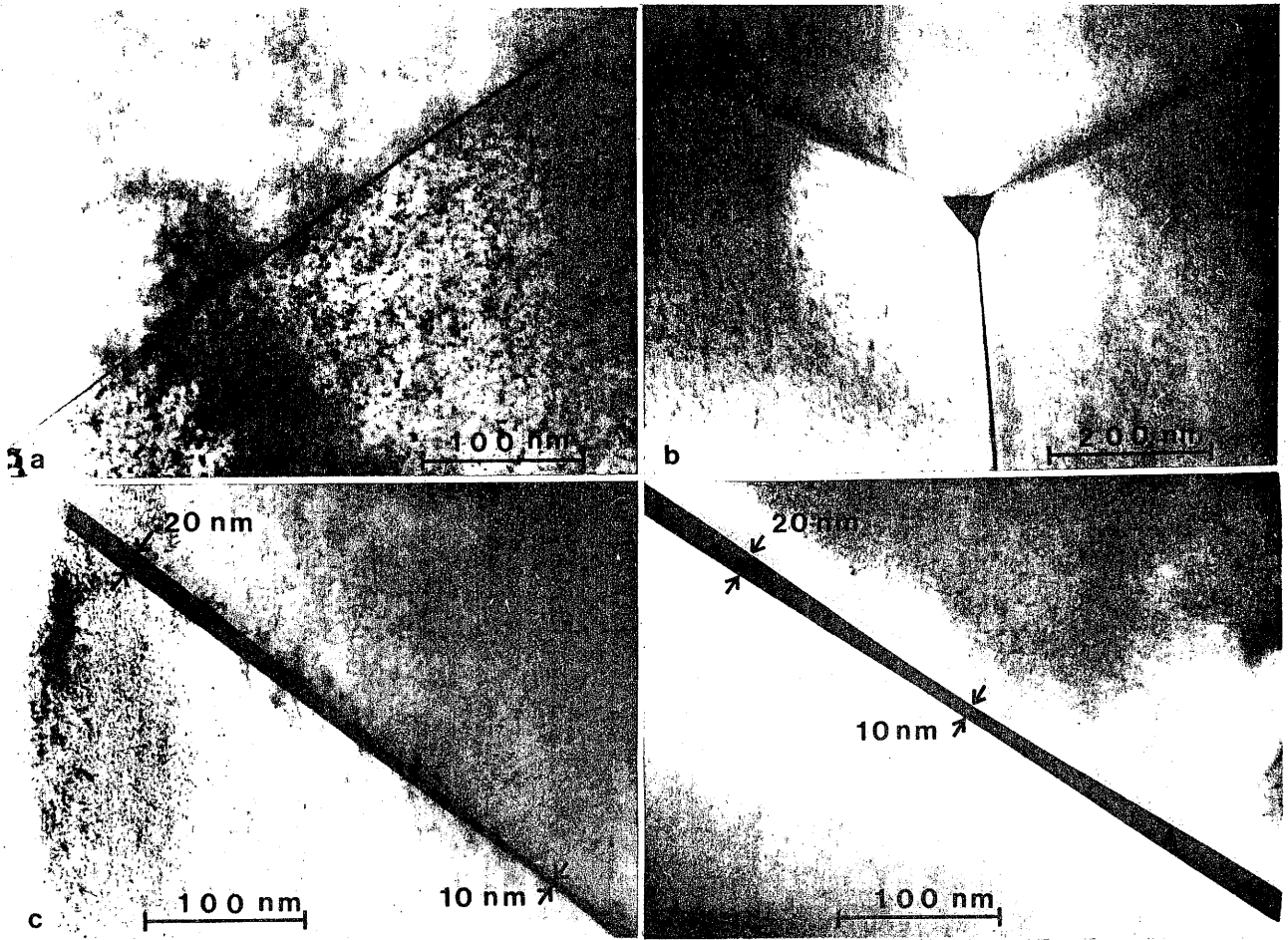


Planche IV :

- a - Joint entre deux grains de ZnO dans la varistance refroidie lentement (B).
- b - Joint entre trois grains de ZnO dans la varistance refroidie lentement (B).
- c-d - Joints de grains dans la varistance trempée (C).

CHAPITRE IV

ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DU PROCESSUS
DE FRITTAGE DU TITANATE DE BARYUM EN PRESENCE DE
FLUORURE DE LITHIUM

IV - A - INTRODUCTION.

De nombreuses recherches sont actuellement menées sur les matériaux diélectriques susceptibles d'être utilisés pour la fabrication de condensateurs céramiques multicouches. Elles ont pour but d'améliorer leurs performances, leur fiabilité et surtout d'en diminuer le coût (53).

Les diélectriques utilisés sont à base de titanate de baryum. Ce type de composé présente des valeurs de permittivité ϵ_r très élevées du fait de leurs propriétés ferroélectriques. Toutefois leur température de frittage élevée, 1670K, constitue un inconvénient notable. En effet la technologie de fabrication de ces condensateurs multicouches impose un cofrittage à 1670K de l'ensemble diélectrique -électrodes internes rendant indispensable l'utilisation de métaux précieux tel que le palladium. Un abaissement notable de la température de frittage, qui permettrait l'utilisation d'électrodes internes constituées de métaux ou d'alliages (Pd(10%)-Ag(90%)) nettement moins onéreux (54), conduirait à une diminution sensible du coût du composant.

Des travaux récents (55-56-57) ont mis en évidence la possibilité de fritter, à l'air, le titanate de baryum en présence de faibles quantités de fluorure de lithium à des températures inférieures à 1270K. Ainsi un ajout de LiF à un mélange ($\text{BaTiO}_3 + 0,03 \text{Ba}_2\text{TiO}_4$) permet d'abaisser la température de frittage de 1670 à 1200 K et la température de Curie de 390 à 280 K. La valeur de la permittivité à température ambiante, $\epsilon_r \approx 6000$, augmente par rapport à celle de BaTiO_3 en raison de l'abaissement de T_C au voisinage de 300K (Fig. 21).

Malgré de nombreuses études (53 à 61) réalisées afin de corrélérer les divers paramètres intervenant au cours de ce frittage, son mécanisme reste encore mal défini. L'objectif de ce travail est d'étudier par microscopie électronique STEM la microstructure d'échantillons représentatifs des diverses étapes du frittage.

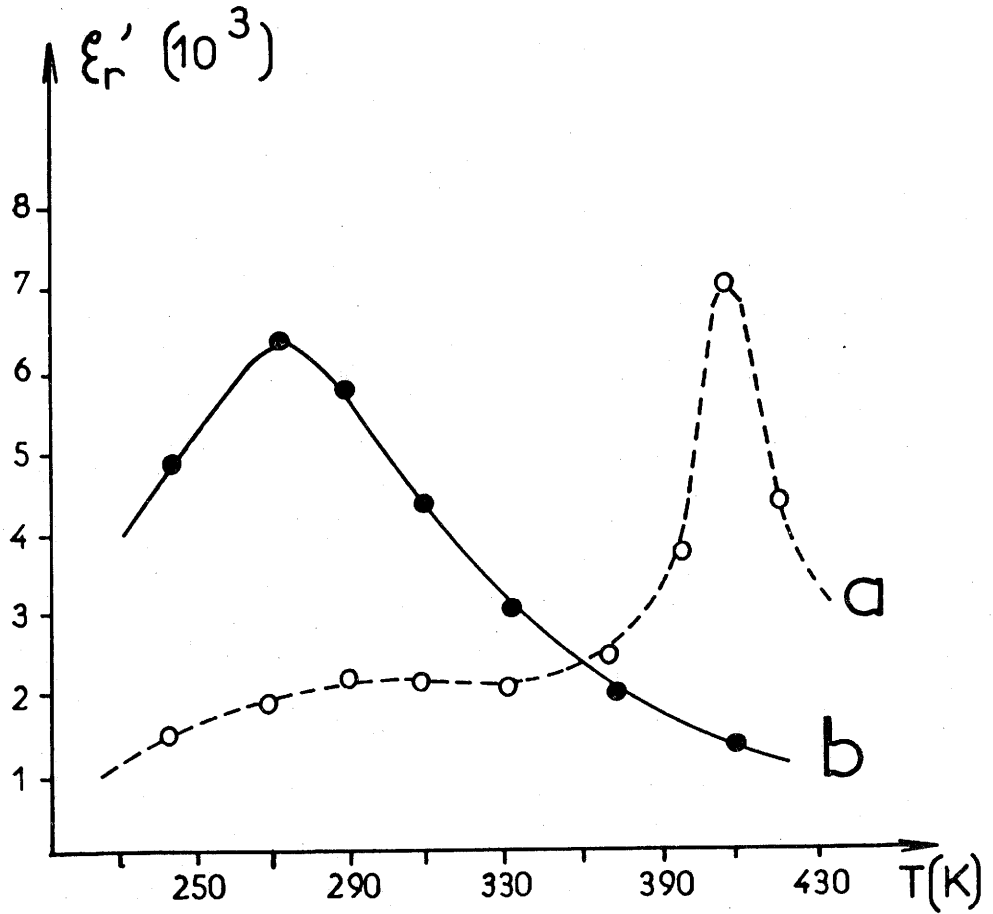


Fig. 21 - Evolution de la permittivité diélectrique en fonction de la température de BaTiO_3 (a) et de " BaTiO_3 " + 2% LiF (b). " BaTiO_3 " est tel que $\text{TiO}_2/\text{BaO} = 0,97$ (d'après A. BEAUGER et al. (56)).

IV - B - LES CERAMIQUES A BASE DE BaTiO₃ et LiF.

IV-B-1- Rôle de la composition de départ.

La frittage à 1200K à l'air du titanate de baryum en présence de fluorure de lithium est fortement influencé par la composition du mélange de départ. Ainsi les plus fortes densifications ont pu être obtenues pour les matériaux présentant un faible excès de baryum (Ba/Ti = 1,03) (57-58). De plus l'augmentation de la teneur en LiF de 0,1 à 2% en poids provoque un accroissement de la taille moyenne des grains de 0,2 μm à 2 μm . Elle permet aussi d'abaisser la température de frittage (57).

Par ailleurs, le choix de la composition de départ est prépondérant pour l'optimisation de la caractéristique diélectrique de la céramique $\epsilon_r = f(T)$. En effet la présence simultanée des atomes de Li et de F abaisse la température de Curie du matériau en diminuant la distorsion quadratique du titanate de baryum (57). L'évolution de cette déformation ne dépend pas seulement du taux de fluorure mais aussi du rapport Ba/Ti.

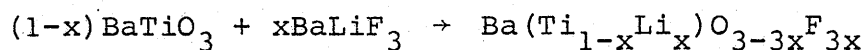
IV-B-2- Phénomènes observés au cours du frittage.

Chauffée à l'air pendant une heure entre 1000 et 1300K, une céramique BaTiO₃ + LiF présente un retrait d'autant plus important que la concentration en LiF est plus grande. Il est de 15% pour un ajout de 2% en poids de LiF (57). De plus il s'accompagne d'une perte de poids correspondant à un départ de lithium et de fluor.

IV-B-3- Nature des grains obtenus après frittage.

Au voisinage de la température ambiante les propriétés diélectriques du titanate de baryum dépendent fortement de la température de la transition paraélectrique-ferroélectrique associée au changement de structure cubique-quadratique. L'étude à température ambiante, par diffraction

des rayons X des céramiques obtenues après frittage en présence de LiF a mis en évidence une nouvelle perovskite indexée dans une maille cubique de paramètre 4,01 Å. L'évolution du cycle d'hystérésis polarisation-champ électrique implique que cette phase, encore ferroélectrique, est non-centrosymétrique. De symétrie réelle non cubique, elle ne peut donc pas être considérée comme résultant de la stabilisation de la forme haute température (cubique) de BaTiO₃ (58). L'abaissement de la température de Curie, généralement associé à la substitution de l'oxygène par le fluor (59), suggère pour la nouvelle perovskite une composition de type Ba(Ti_{1-x}Li_x)O_{3-3x}F_{3x}. Certains auteurs (60) ont émis l'hypothèse que l'apparition de ce composé résulterait de la formation intermédiaire du fluorure BaLiF₃ qui serait à même de réagir avec le titanate de baryum selon la réaction :



Toutefois il a été montré que la formation dans une étape intermédiaire du composé BaLiF₃ ne permet pas à elle seule d'expliquer la chute brutale de la température de frittage observée en présence de LiF (61).

Bien que l'origine du frittage des matériaux du système titanate de baryum-fluorure de lithium soit encore mal connue, ces céramiques présentent un intérêt industriel évident. La composition permettant d'optimiser leurs propriétés est BaTiO₃ + 0,03 Ba₂TiO₄ + 0,16 LiF. Elle présente les caractéristiques suivantes :

T _{frittage}	≈ 1200K
ε' _r (300K)	≈ 6000
T _C	≈ 285K
tg δ	≈ 0,012

Par la suite cette composition sera notée BaTiO₃(1,03)+2%LiF par référence au rapport atomique Ba/Ti = 1,03 et au pourcentage massique de LiF.

IV - C - CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE DU DIELECTRIQUE CERAMIQUE BaTiO₃(1,03) + 2% LiF.

IV-C-1- Préparation et propriétés électriques du matériau étudié.

Le mélange de BaTiO₃ et de Ba₂TiO₄ est obtenu à partir des composés BaCO₃ (Merck réf. 1718) et TiO₂ (Toho). A cet oxyde BaTiO₃(1,03) est ensuite ajouté 2% en poids de fluorure de lithium (pureté 99%). L'ensemble est broyé dans l'eau pendant 24 heures. Après séchage à 370K et addition d'un liant organique (Rhodoviol), la poudre est pressée ($P = 2 \times 10^7$ Pa) pour former des plaquettes de 8x8x1mm³. Les échantillons sont alors maintenus pendant une heure à 575K pour brûler le liant, puis chauffés à raison de 400K.h⁻¹ jusqu'à 1200K. Ils sont frittés à l'air pendant 1h30 à cette température et refroidis à la vitesse de 100K.h⁻¹. Le retrait linéaire mesuré est de 19% (matériau A).

Les caractéristiques diélectriques de ce matériau sont reportées à la figure 22 : la valeur ϵ'_R max = 6400 est observée à $T\epsilon'_R$ max = 295K.

IV-C-2- Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique.

IV-C-2-a- Taille de grains.

L'image d'électrons secondaires de la figure a planche V* montre que la céramique BaTiO₃(1,03) + 2% LiF fabriquée est constituée d'une majorité de petits grains de diamètre moyen compris entre 1 et 2 μ m et de quelques uns dont la taille est plus importante. La plupart de ces grains possède une structure perovskite cubique de paramètre $a = 4,00 \pm 0,02$ Å. Un spectre de diffraction électronique correspondant est reporté à la figure b planche V*.

* La planche V est reportée page 80

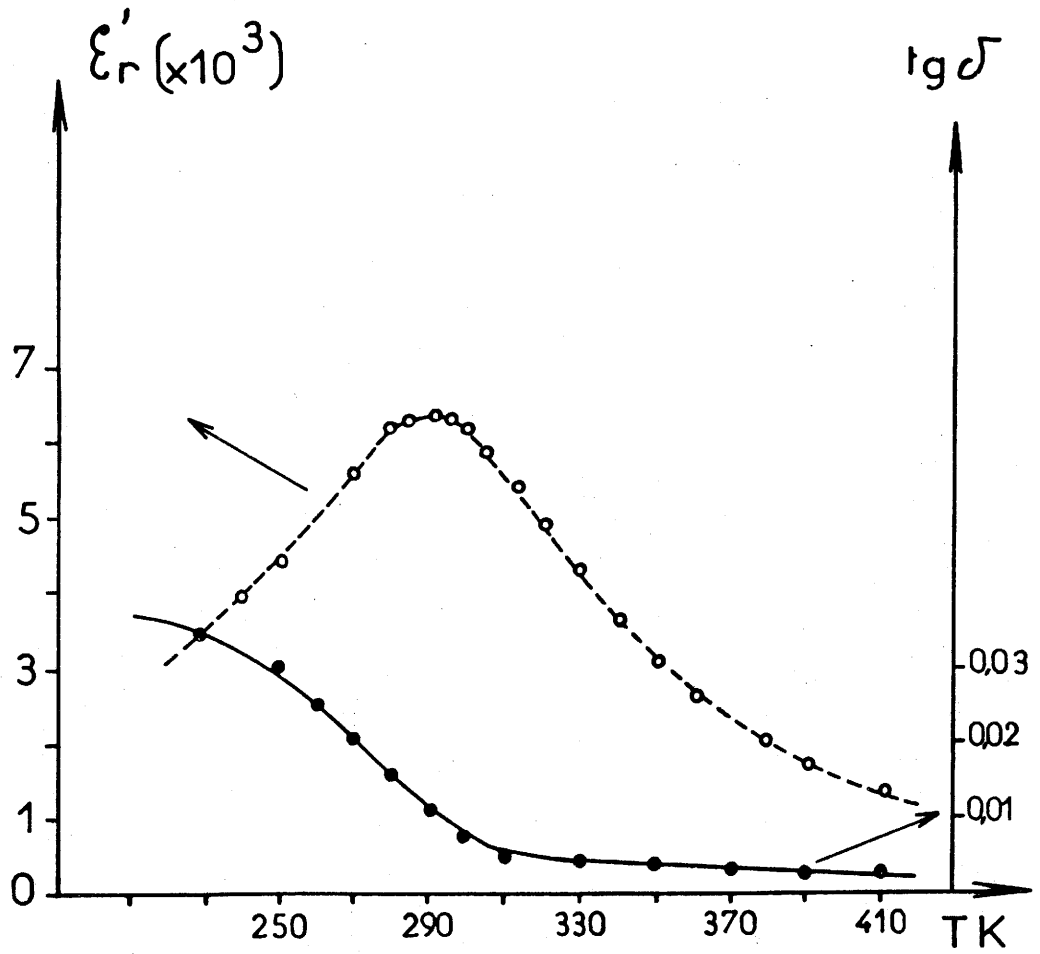


Fig. 22 - Caractéristiques diélectriques de BaTiO₃ (1,03) + 2% LiF.

IV-C-2-b- Phases minoritaires.

Cette étude a révélé la présence de deux phases minoritaires. En effet elle a mis en évidence l'existence de quelques grains cristallisés dans une structure de type Li_2TiO_3 monoclinique (62) et la présence en quantité importante d'une phase donnant des spectres de diffraction électronique diffus analogues à celui de la figure b planche VI*. L'analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDAX) nous a permis de préciser que cette phase est riche en Ti et Ba.

Un tel spectre de diffraction caractéristique d'une diffusion diffuse est généralement associé à l'existence d'un désordre (63). Ce phénomène a déjà été observé dans des matériaux, qui comme BaTiO_3 pur, présentent une transition de phases quadratique - cubique. Le désordre mis en cause dans un cristal imparfait et qui présente une distortion est caractérisé par de petits déplacements des atomes corrélés sur des rangées. Ainsi, alors que l'intensité des taches de diffraction dues à un cristal parfait tridimensionnel est exclusivement localisée aux noeuds du réseau réciproque, celle diffusée par les imperfections est répartie suivant des plans parallèles équidistants et perpendiculaires à la direction des files d'atomes corrélés.

La diffusion diffuse apparaît dans des domaines de température restreints au moment des transitions de phases (63). Il est admis que le passage de la structure cubique à la structure quadratique lors du refroidissement correspond au gel du désordre. Les spots de la figure b planche VI sont caractéristiques de la structure perovskite cubique. Le spectre diffus observé simultanément pour les mêmes cristallites à température ambiante est cohérent avec l'existence de la transition cubique - non cubique au voisinage de cette température. Ce résultat est en accord avec les variations de $\epsilon'_r = f(T)$ (Fig. 22) qui indiquent d'une part une large distribution de la température de Curie et d'autre part un maximum de ϵ'_r pour $T_C = 295\text{K}$. En effet, plus on se rapproche

* La planche VI est reportée page 81

de la température de transition plus le nombre de grains présentant des diffusions diffuses doit être important.

IV-C-2-c- Joints de grains.

La caractérisation des joints de grains a été réalisée par microscopie électronique STEM sur des échantillons amincis par décapage ionique.

En analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDAX) les éléments légers Li, Fe et O ne peuvent pas être détectés (cf. I-B-2). Comme les raies correspondant au titane sont superposées à celles du baryum aucun profil de concentration significatif n'a pu être réalisé au voisinage des joints de grains.

L'observation par microscopie STEM des joints de grains présents dans un échantillon du diélectrique BaTiO_3 (1,03) + 2% LiF a révélé l'absence de phase intergranulaire. Seul un nombre extrêmement réduit d'entre eux présente un film fin de 1 à 2 nm d'épaisseur. De même aucune microphase précipitée n'apparaît au niveau de la majorité des jonctions entre trois grains. La figure a planche VI montre un joint triple représentatif.

Bien que les conditions de frittage ne soient pas identiques, cette étude n'a pas révélé de différence notable entre la microstructure d'un diélectrique à base de titanate de baryum pur ou dopé (64 à 68) et celle du même matériau fritté en présence de LiF. La compréhension du mécanisme de frittage de ce dernier exige l'étude d'échantillons figés dans des états haute température.

IV - D - EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DE BaTiO_3 (1,03)+2%LiF AU COURS DU FRITTAGE.

IV-D-1- Préparation des échantillons.

Les différents matériaux étudiés, de même composition initiale, ont été préparés comme le

diélectrique BaTiO_3 (1,03) + 2 % LiF analysé précédemment (cf. IV-C-1). Ils ne diffèrent entre eux que par la température et la durée du frittage ainsi que par le mode de refroidissement. Ces conditions sont reportées ci-dessous pour chaque échantillon :

- A, matériau étudié précédemment, fritté à l'air à 1200 K pendant 1 h 30 et refroidi relativement lentement ($100\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$).
- B, fritté à l'air à 1200 K pendant 1 h 30 et trempé dans l'azote liquide.
- C, fritté à l'air à 1000 K pendant 15 heures et trempé dans l'air.

Des analyses thermogravimétriques préalables, réalisées sur le matériau avant frittage, avaient montré une perte de poids à partir de 1070 K (Fig. 24) et des analyses thermiques différentielles avaient mis en évidence une transition endothermique vers 1035 K (Fig. 23). Les températures de frittage des matériaux B et C trempés ont été choisies afin que leurs microstructures illustrent d'une part l'état de la céramique à la fin du frittage à 1200 K et d'autre part la situation avant toute perte de masse ou transition.

Les échantillons ont été amincis suivant la technique décrite précédemment (cf. II-B). Les principaux résultats obtenus au cours de l'étude par microscopie électronique STEM sont reportés au tableau II.

IV-D-2- Mise en évidence du frittage en phase liquide.

Dans le matériau B trempé à partir de 1200 K la majorité des joints de grains possède une phase intergranulaire amorphe de faible épaisseur (1 à 2 nm), analogue à celle existant aux interfaces représentées aux figures c et d de la planche VI^{*}. La présence de cette phase amorphe

* La planche VI est reportée page 81

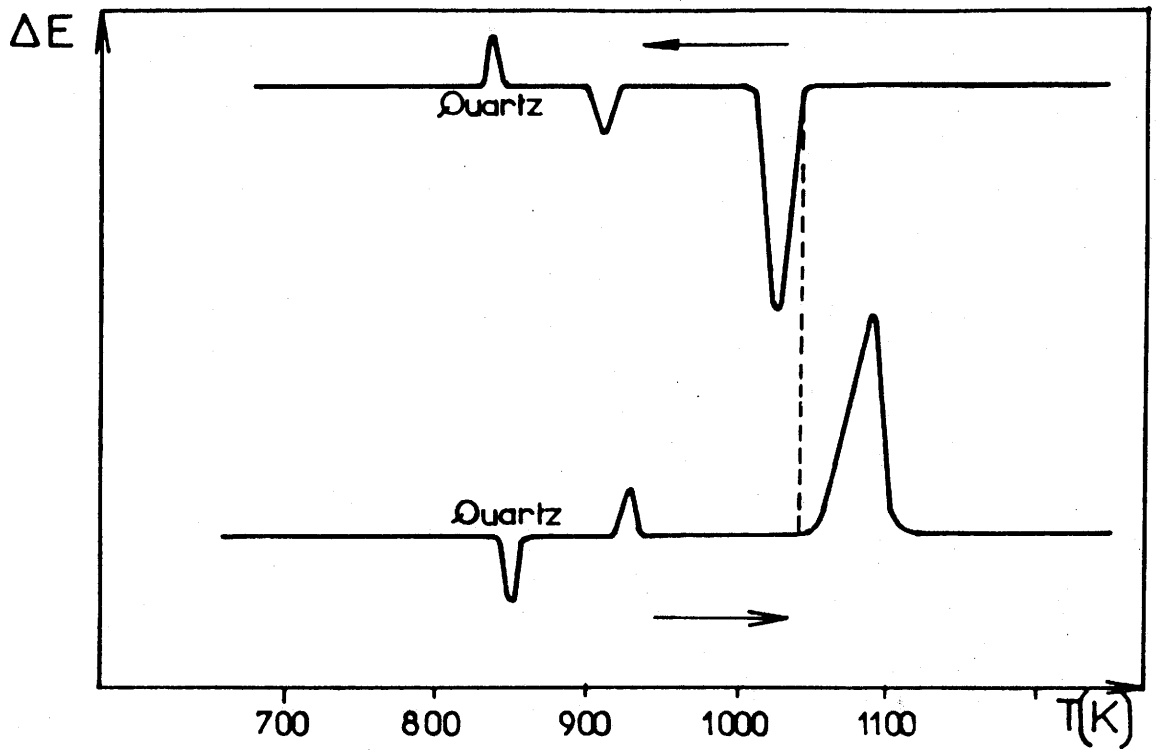


Fig. 23 - Analyse thermique différentielle du mélange $BaTiO_3 (1,03) + 2\% LiF$.

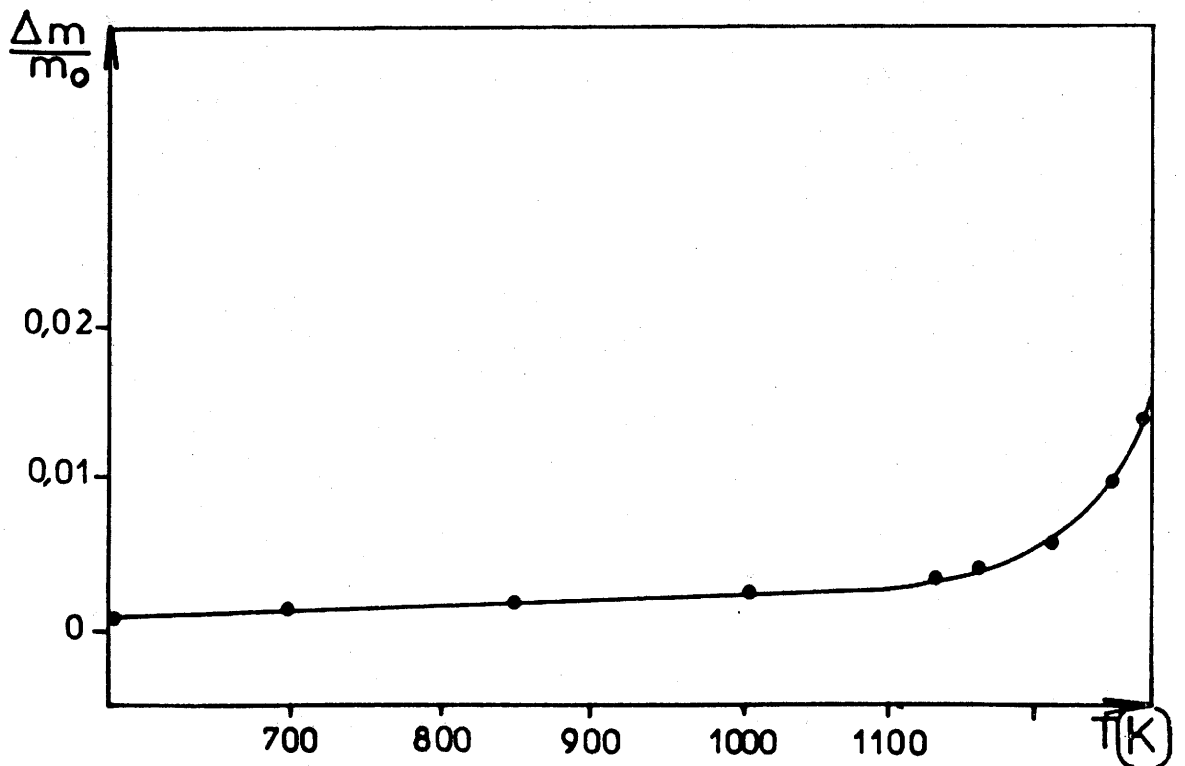


Fig. 24 - Analyse thermogravimétrique du mélange $BaTiO_3 (1,03) + 2\% LiF$.

Echantillon	A	B	C
Traitement thermique	1200 K et refroidissement lent	1200 K et trempe	1000 K et trempe
Taille des grains (μm)	1 - 2	1 - 2	0,2 - 0,4
Joints de grains linéaires	peu avec PI	avec PI (1-2nm)	avec PI (1-2nm)
Joints multiples	sans PI	avec PI amorphe et trou	avec PI amorphe
Phases cristallisées autres que les grains de perovskite	Li_2TiO_3 + phase inconnue	amas de cristaux de Ba_2TiO_4	amas de cristaux de Ba_2TiO_4
Domaines maclés	peu	beaucoup	aucun

* PI = phase intergranulaire

Tableau II - Principaux résultats obtenus au cours de l'étude par STEM des céramiques BaTiO_3 (1,03) + 2 % LiF.

autour des grains de perovskite indique l'existence d'un liquide à la température de frittage du diélectrique. Ce résultat est confirmé par l'observation de trou au sein de la phase intergranulaire présente aux joints multiples (Figs. c et d planche VI^{*}). La forme triangulaire de celui représenté à la figure d indique qu'il ne peut résulter de la formation d'un pore mais seulement d'une contraction rapide du liquide lors de la trempe.

Lors du refroidissement rapide, le liquide se rétracte brusquement en quittant les zones de plus grande fluidité, c'est à dire le centre des joints triples. Dans ce cas c'est la fluidité du liquide qui contrôle le déplacement de matière. Au cours du refroidissement lent, celui-ci se fait de telle sorte que l'énergie superficielle soit minimisée. L'absence de phase entre les grains, observée dans le cas du matériau A refroidi lentement (cf. IV-C-2), s'explique par le fait que le liquide a le temps de se retirer des joints linéaires vers les joints multiples. Il diminue ainsi son énergie interfaciale (69).

A ce phénomène se superpose une volatilisation de la phase liquide d'autant plus importante que le matériau est fritté à haute température et que la durée du traitement thermique est longue. Ainsi la quantité apparente de phase amorphe est nettement plus faible dans le matériau B fritté à 1200 K que dans C fritté à 1000 K. De plus le matériau A, refroidi lentement et donc maintenu plus longtemps à haute température, ne présente plus cette phase. L'existence de ce phénomène de volatilisation est en bon accord avec les analyses thermogravimétriques qui montrent une perte de poids au dessus de 1070 K.

* planche VI cf page 81

Une étude similaire réalisée sur l'échantillon C indique que la phase liquide apparaît à une température inférieure à la température de frittage (1000 K). La photo a de la planche VII* montre des grains de structure perovskite parfaitement entourés par une phase amorphe résultant de la trempe d'un liquide. Le spectre de diffraction électronique correspondant est reporté à la figure b planche VII*.

IV-D-3 - Evolution de la microstructure pendant le traitement thermique.

* Taille des grains.

La taille moyenne des grains de perovskite diminue de 1-2 μm (matériaux A et B) à 0,2 - 0,4 μm (matériau C) lorsque la température de frittage décroît de 1200 à 1000 K.

* Phases minoritaires.

Les observations par microscopie électronique STEM et l'étude par diffraction électronique des échantillons trempés B et C n'ont pas révélé la présence du composé de structure de type Li_2TiO_3 mis en évidence au sein du matériau A. En revanche des amas de petits cristaux de Ba_2TiO_4 ($\phi=70\text{nm}$) ont été détectés dans le cas des céramiques trempées (B et C). Cette différence dans la nature d'une des phases minoritaires pourrait être due à une démixion au cours du refroidissement de la phase qui était liquide à haute température. Toutefois il semble plus raisonnable d'impliquer dans ce phénomène une évolution de la composition du liquide au cours du traitement thermique. En effet une analyse AUGER a révélé une augmentation du rapport Ba/Ti du centre des grains de structure perovskite vers la périphérie. Une telle variation, due au mécanisme de frittage, doit être associée à une diminution au cours du temps de la concentration en baryum (ou une augmentation de la concentration en titane) dans le liquide mouillant les grains. Ainsi le traitement thermique plus long (matériau A), résultant du refroidissement lent, peut être à l'origine de la précipitation d'une phase riche en Ti telle que Li_2TiO_3 .

* La planche VII est reportée page 82

Dans les échantillons B et C trempés, donc maintenus moins longtemps à haute température, la phase liquide contient encore assez de baryum pour permettre l'apparition de petits cristaux de Ba_2TiO_4 quand la température diminue.

* Domaines maclés (twin).

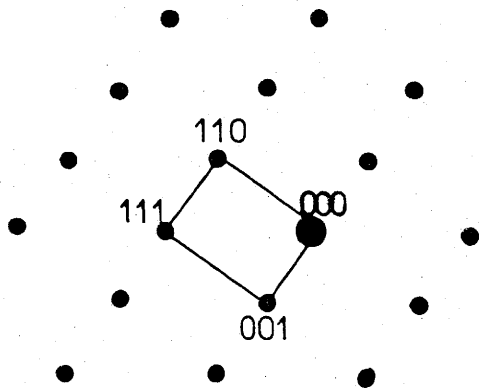
Les domaines maclés observés dans les grains de structure perovskite des échantillons A et B (Fig. C planche VII^{*}) sont similaires à ceux étudiés par OPPOLZER et SCHMELZ (70) dans $BaTiO_3$ dopé. Comme le montre la photo d planche VII^{*} et les schémas de la figure 25, le spectre de diffraction électronique du petit domaine maclé appelé twin est obtenu à partir de celui du grain par une opération de miroir par rapport au plan (111).

Le mécanisme de formation de ces plans maclés est mal compris. Il n'a pas encore été établi clairement s'ils sont la cause ou la conséquence d'une croissance anormale des grains de perovskite. Toutefois il est à noter qu'ils apparaissent préférentiellement après frittage à haute température dans les grains de taille supérieure à 0,5 μm . En effet nous n'avons jamais observé de twin dans le matériau C fritté à plus basse température (1000K) et présentant une taille moyenne de grains de 0,2 à 0,4 μm .

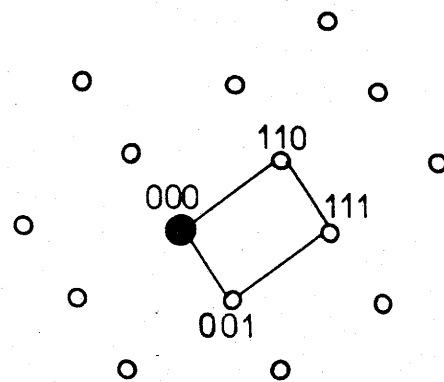
IV-D-4- Influence de la vitesse de refroidissement sur les propriétés diélectrique de $BaTiO_3$ (1,03) + 2% LiF.

La permittivité, ϵ'_r max = 500 à $T_C = 275$ K, mesurée pour l'échantillon B trempé est plus faible que celle (ϵ'_r max > 6000) obtenue dans le cas du matériau A refroidi lentement (Fig. 26). La présence de la phase intergranulaire qui enrobe les grains de perovskite dans B peut justifier la faible valeur de la permittivité observée. En effet ces céramiques sont assimilables à un circuit de capacités connectées en série dont la valeur équivalente C s'exprime pour le matériau global par la relation suivante ;

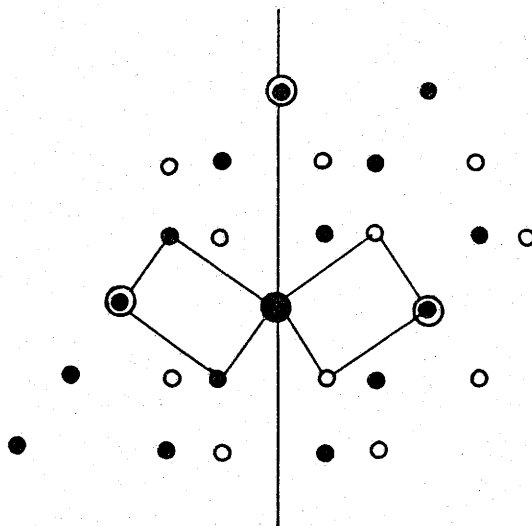
* La planche VII est reportée page 82



Spectre de diffraction
du grain de perovskite
(Projection sur
le plan $(\bar{1} 1 0)$)



Spectre de diffraction du domaine
maclé présent dans le grain
(Projection sur
le plan $(\bar{1} 1 0)$)



Plan (111)

Superposition des deux spectres de diffraction

Fig. 25 - Diffraction électronique d'un grain de perovskite
présentant un domaine maclé.

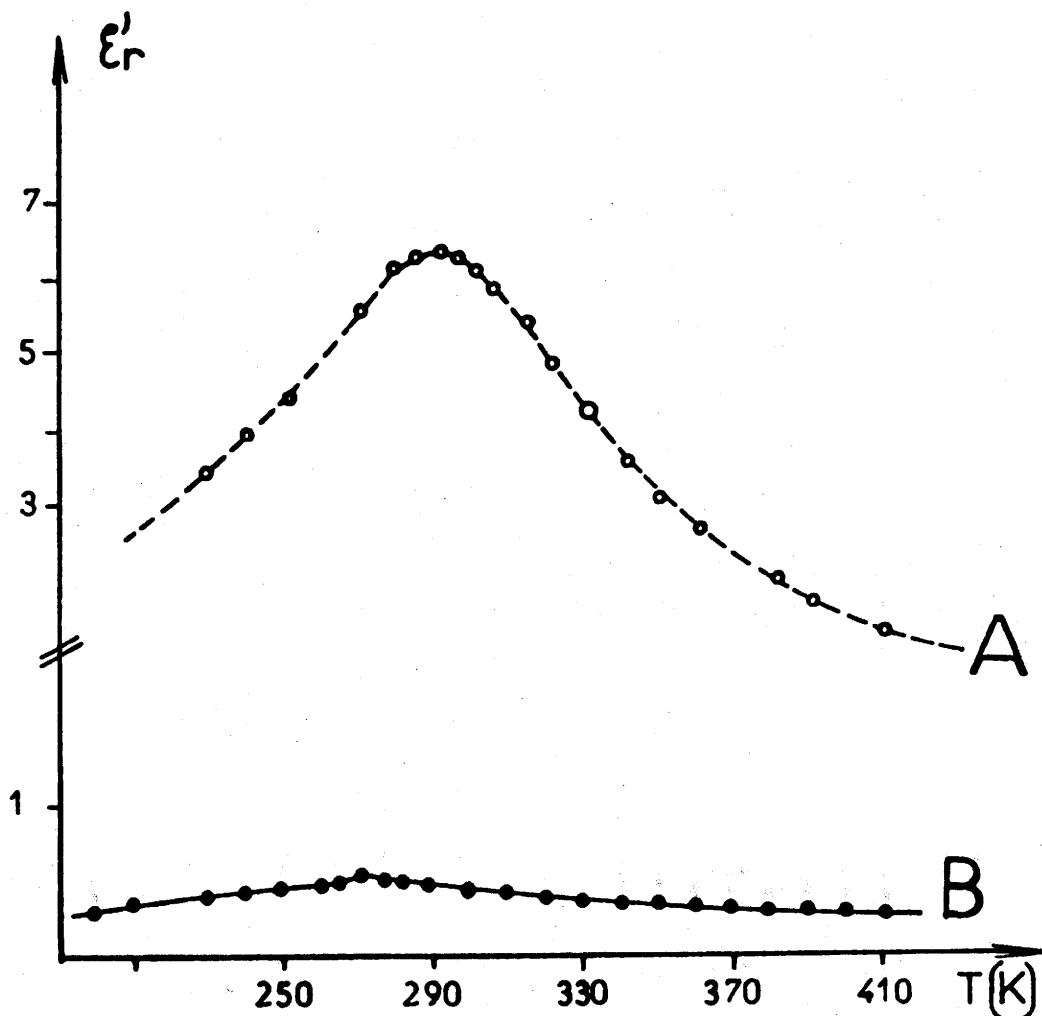


Fig. 26 - Permittivité relative diélectrique du matériau BaTiO_3 (1,03) + 2% LiF.

- refroidi lentement ($100\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$) (A)
- trempé dans l'azote liquide (B)

$$\frac{1}{C} = \sum \frac{1}{C_g} + \sum \frac{1}{C_i}$$

où C_g et C_i désignent respectivement les capacités du grain et de la phase intergranulaire amorphe. Si cette phase possède une faible caractéristique diélectrique, c'est-à-dire si le terme $\frac{1}{C_i}$ est prépondérant, les valeurs de permittivité mesurées ne sont plus propres au titanate mais caractéristiques de la phase intergranulaire.

L'absence de grains présentant des spectres de diffraction électronique diffus dans le matériau trempé B est en accord avec l'abaissement de la température correspondant à ϵ'_r max observé lorsque la vitesse de refroidissement augmente (Fig. 26). En effet l'observation ayant lieu au voisinage de la température ambiante (300K) et la diffusion diffuse apparaissant lors du refroidissement dans un domaine restreint au-dessus de la température de transition, le nombre des grains présentant ce phénomène devra être plus important dans le matériau A pour lequel $T_{\epsilon'_r \text{ max}} = 295 \text{ K}$ que pour B ($T_{\epsilon'_r \text{ max}} = 275 \text{ K}$).

IV - E - CONCLUSIONS.

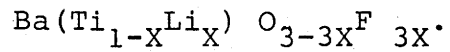
L'étude par microscopie électronique STEM d'échantillons amincis de diélectrique à base de titanate de baryum frittés à 1200K à l'air en présence de 2 % en masse de LiF a montré une forte influence du traitement thermique sur la microstructure de la céramique.

La présence d'une fine couche amorphe entre les grains de perovskite, observée dans les échantillons refroidis par trempe, est révélatrice d'un mécanisme de frittage en phase liquide dès 1000 K.

Le gradient de concentration observé dans les grains de perovskite (évolution de Ba/Ti) ainsi que la présence de Ba_2TiO_4 au sein des matériaux trempés et de Li_2TiO_3 dans le diélectrique refroidi lentement indiquent

une évolution de la composition du liquide au cours du temps.

Par ailleurs, après un refroidissement rapide, ces matériaux présentent des valeurs de permittivité anormalement faibles du fait de l'existence d'une phase intergranulaire amorphe qui enrobe les grains de



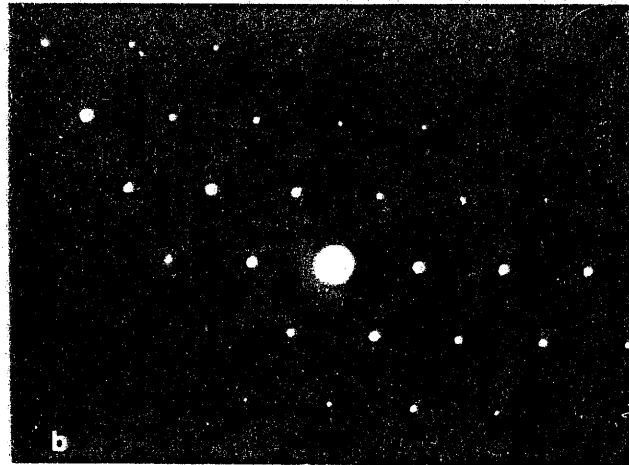
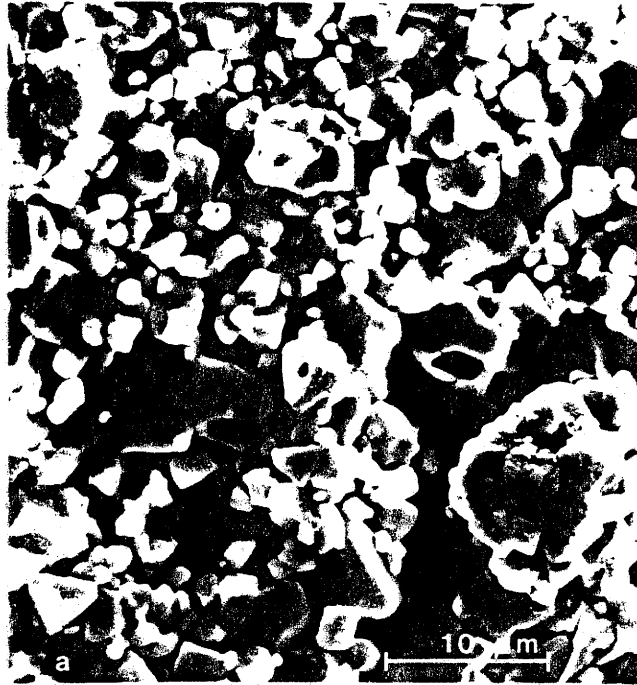


Planche V :

- a - image d'électrons secondaires de la microstructure du diélectrique céramique BaTiO_3 (1,03) + 2 % LiF.
- b - Spectre de diffraction électronique d'un grain (structure perovskite). (plan 111)

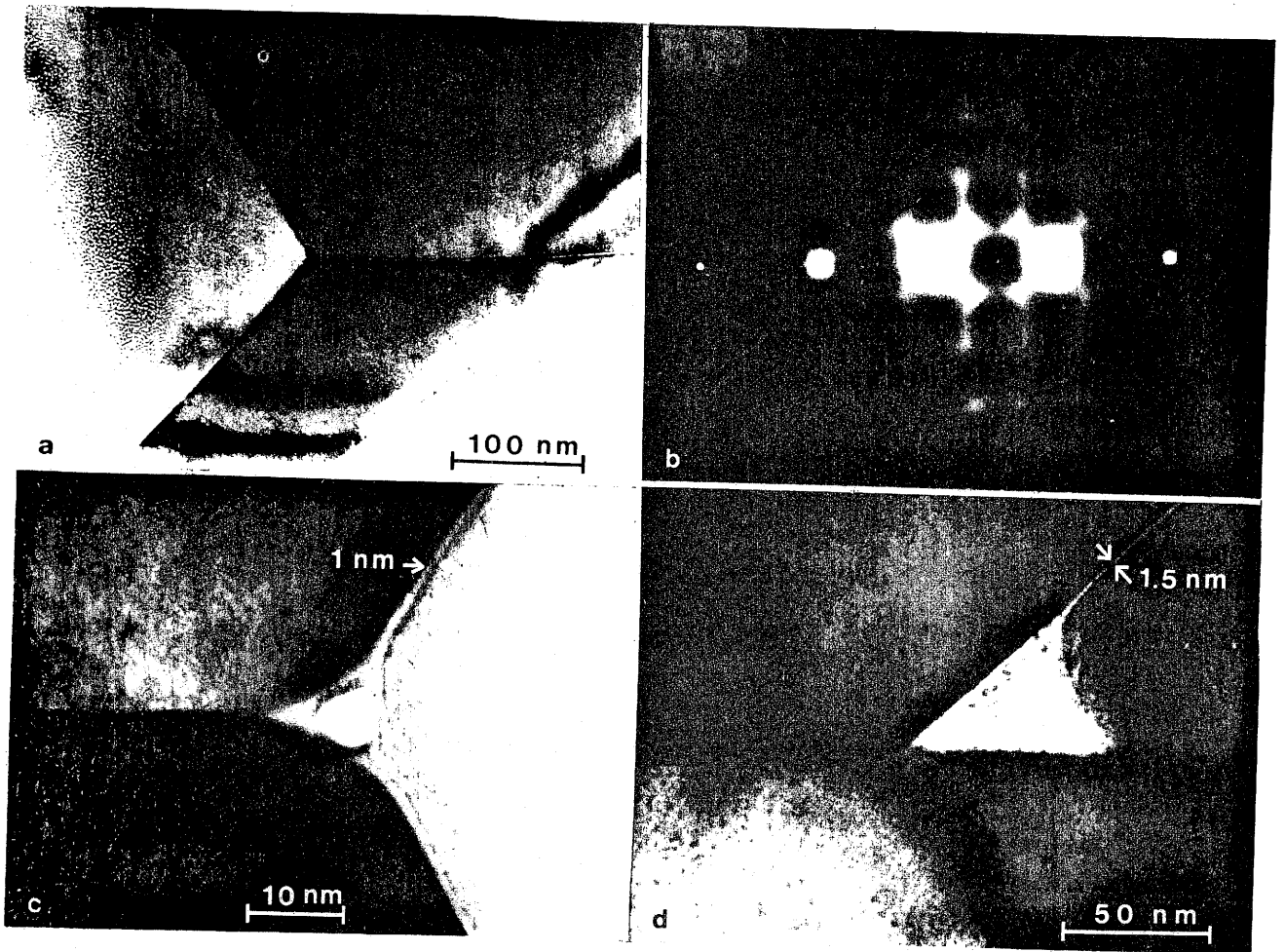


Planche VI :

a - Joint triple représentatif (matériau A)

b - Spectre de diffraction électronique diffus
observé pour le diélectrique BaTiO_3 (1,03)
2 % LiF (A).

c et d - Joints entre grains (matériau B trempé).

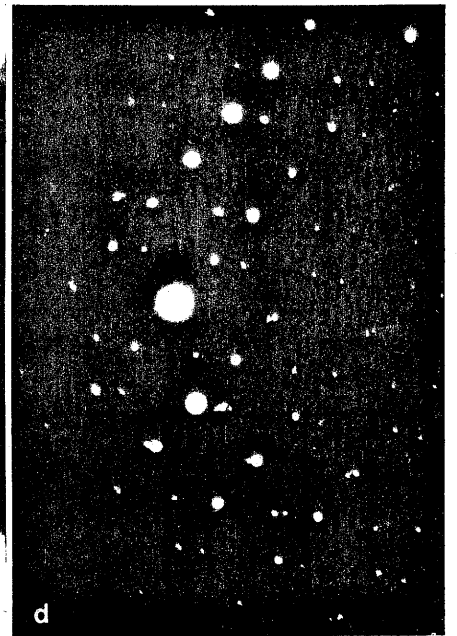
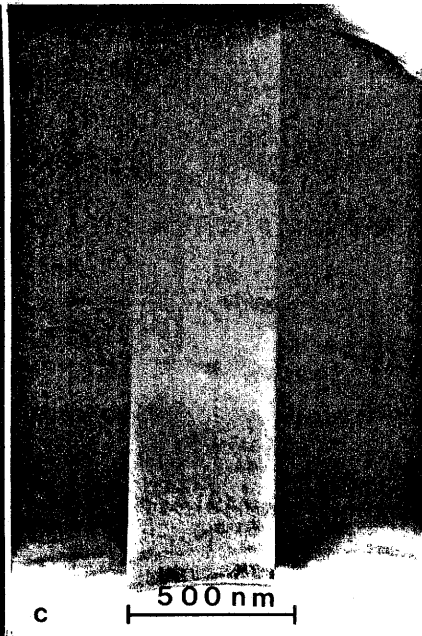
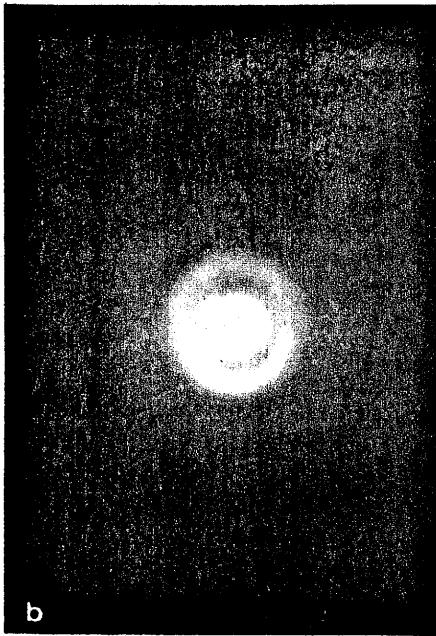


Planche VII : a - Grains de perovskite entourés par une phase amorphe (matériau C).
b - Spectre de diffraction de la phase amorphe (a) (échantillon C).
c - Domaines maclés dans un grain de perovskite (échantillon B).
d - Superposition des deux spectres de diffraction des domaines maclés (échantillon B).

CONCLUSIONS

L'observation par microscopie électronique STEM d'échantillons amincis de céramiques électroniques permet d'étudier l'évolution de la structure des joints de grains au cours du traitement thermique. Cette technique a été utilisée dans le cas des varistances à base d'oxyde de zinc et dans celui du titanate de baryum fritté en présence de fluorure de lithium.

L'analyse des varistances industrielles à base d'oxyde de zinc a révélé une grande disparité dans la composition des grains et dans la répartition des additifs au voisinage des joints. Les fluctuations de concentration en cations affecteraient donc peu les propriétés des barrières de potentiel à l'origine de l'effet non linéaire. Par ailleurs nous avons constaté que la présence de phase intergranulaire d'épaisseur supérieure à 2 nm n'est systématique que pour des matériaux dont la vitesse de refroidissement après frittage est extrêmement élevée (cas où l'effet varistance est fortement dégradé).

Compte-tenu de ces résultats et de l'importance du rôle des transferts d'oxygène, il est raisonnable d'affirmer qu'au-delà d'une concentration minimale en additif, l'effet non linéaire est contrôlé plus par les phénomènes d'oxydo-réduction aux interfaces que par la précipitation d'une phase intergranulaire ou la formation d'une couche de ségrégation.

L'observation par microscopie électronique de divers échantillons du diélectrique $\text{BaTiO}_3(1,03)+2\% \text{LiF}$ trempés à des températures variables permet d'affirmer que le frittage a lieu en présence d'une phase liquide. La composition d'un tel liquide, qui existe à basse température ($\sim 1000\text{K}$), varie durant le traitement thermique. Sa volatilité explique sa disparition lorsque le maintien à haute température se prolonge. Comme dans le cas des varistances à base d'oxyde de zinc, les diélectriques refroidis rapidement présentent une phase intergranulaire amorphe très fine qui enrobe les grains.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que la structure des joints de grains dépend des conditions de frittage et du traitement thermique. Elle est particulièrement sensible à la vitesse de refroidissement. Une bonne compréhension du mécanisme du frittage suppose l'étude de matériaux trempés.

L'évolution de l'interface est représentative du processus de fabrication de la céramique, mais il ne permet pas toujours d'interpréter le comportement électrique du matériau. En effet, les largeurs cristallographique, chimique ou physique du joint de grains sont souvent notablement différentes.

A N N E X E I

FONCTIONNEMENT DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE STEM

Le principe de fonctionnement de tous les appareils à optique électronique repose sur l'émission de divers signaux provoquée par l'interaction des électrons incidents avec l'échantillon (Fig. 27). La nature et l'intensité de ces émissions permettent d'obtenir des informations localisées sur la microstructure, la cristallographie et la composition chimique. Pour cela trois modes sont utilisés : image , diffraction et analyse.

Le schéma optique de tous les appareils électroniques, comporte trois parties (Fig. 28) :

- système d'éclairage ou de formation du faisceau électronique incident.
- système de formation de l'image.
- système de projection.

A) Fonctionnement d'un microscope électronique à transmission (TEM).

A-1- Le système d'éclairage.

L'échantillon est éclairé par un faisceau quasi-parallèle d'électrons monocinétiques produit par le système d'éclairage. Celui-ci est constitué d'un canon à électrons (filament chauffé, wehnelt et anode) ainsi que par une série de 2 ou 3 lentilles électromagnétiques formant le condenseur, qui permettent de faire varier les dimensions de la sonde et l'intensité du courant au niveau de l'échantillon (Fig. 29).

A-2- Système de formation du réseau de diffraction et de l'image agrandie.

Un faisceau traversant un objet forme à l'infini un réseau de diffraction. L'adjonction d'une lentille sur le trajet post-objet du faisceau donne :

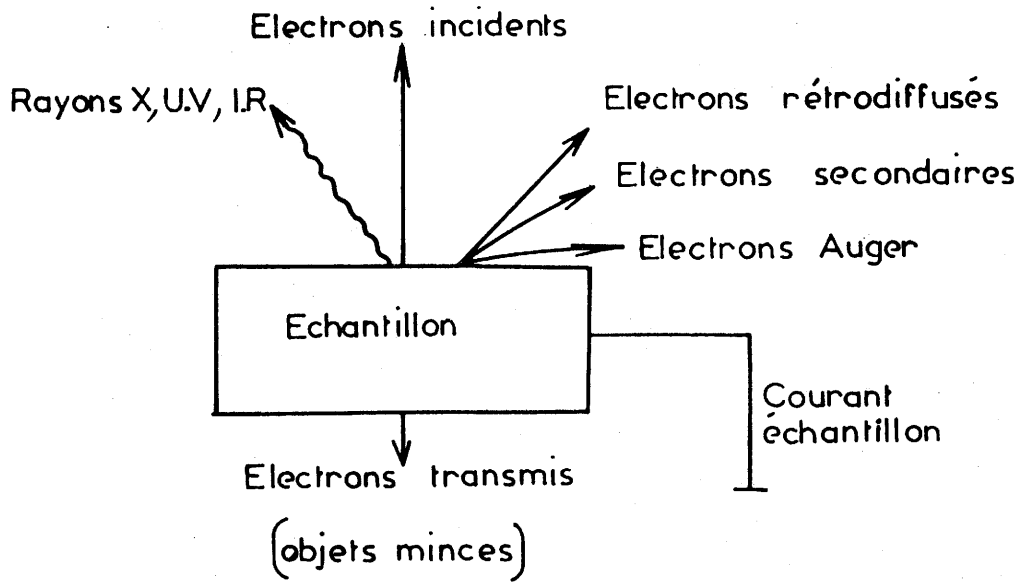


Fig. 27 - Schéma illustrant les interactions électron échantillon.

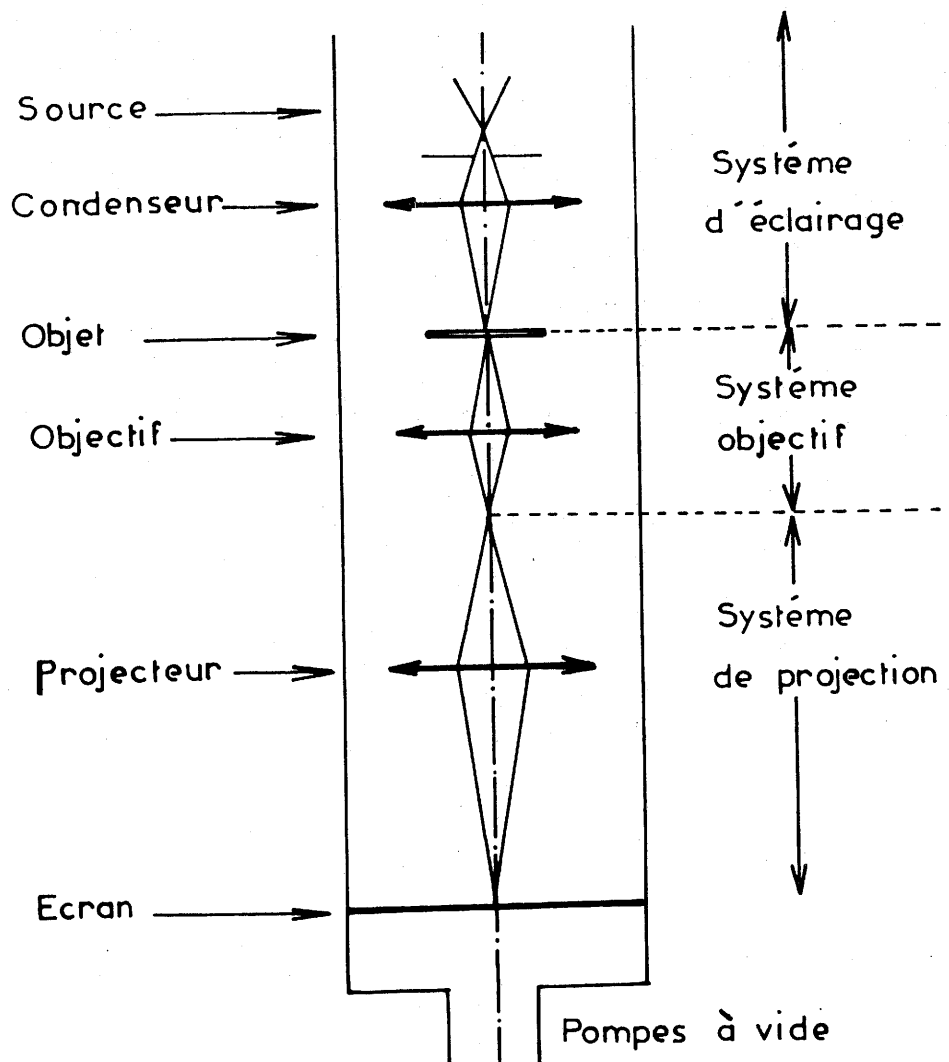


Fig. 28 - Eléments simplifiés d'un microscope électronique.

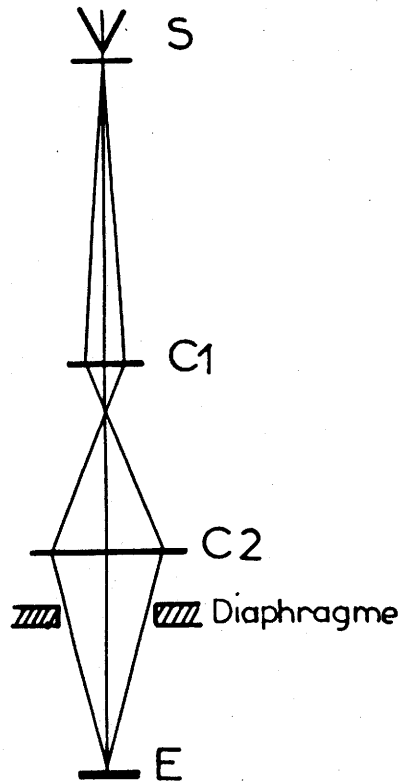


Fig. 29 - Schéma du système d'éclairage d'un appareil à optique électronique [canon à électrons (S), lentilles condenseurs (C_1 , C_2), échantillon (E)].

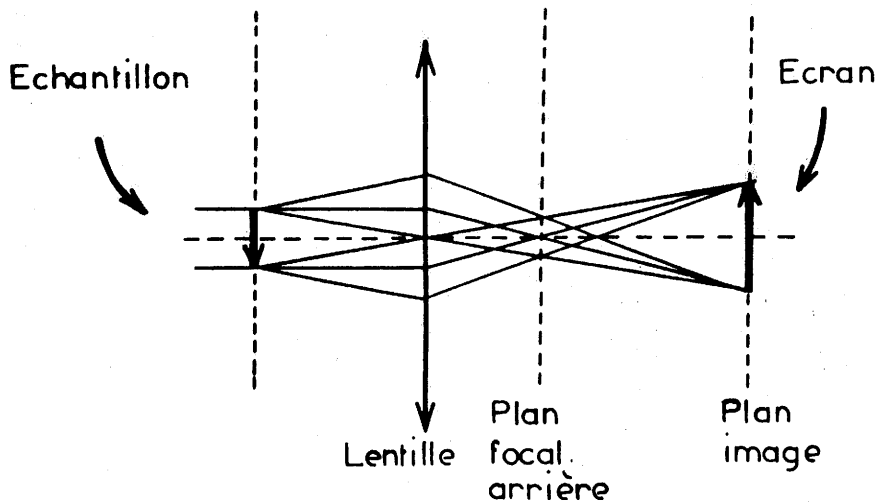


Fig. 30 - Formation par une lentille du réseau de diffraction et de l'image agrandie.

- une image du diagramme de diffraction dans le plan focal arrière de cette lentille (Fig.30).
- une image agrandie de l'objet dans le plan image de la lentille (Fig.30)

Le schéma optique du microscope électronique à transmission est reporté à la figure 31.

Un faisceau d'électrons qui traverse un échantillon est diffusé ou diffracté par les atomes. Les faisceaux diffractés convergent chacun en un point dans le plan focal arrière de la lentille objectif, formant ainsi un diagramme de diffraction dans ce plan. Au-delà, les faisceaux interfèrent de nouveau pour reconstituer une première image agrandie de l'objet dans un plan image en aval de l'objectif.

Les autres lentilles appartenant au système de projection, situé au-delà de ce premier plan image, constituent un système zoom à focale variable. Celui-ci permet d'observer sur un écran fluorescent, à un grandissement variable soit le diagramme de diffraction électronique soit l'image de l'objet.

A-2-a- Obtention de l'image et du contraste.

En raison des aberrations associées à la lentille objectif, une image convenable ne peut être obtenue que si on place un diaphragme dans le plan focal de l'objectif pour éliminer les faisceaux diffractés avec un angle trop important. Ce diaphragme objectif, appelé aussi diaphragme de contraste permet de sélectionner une partie de l'information contenue dans les diagrammes de diffraction (Fig. 31 a).

Si on ne laisse passer que le faisceau transmis, le contraste de l'image résulte du fait que l'intensité de celui-ci varie d'un point à l'autre de l'objet en raison des variations locales d'orientation du réseau cristallographique, d'épaisseur ou de densité électronique.

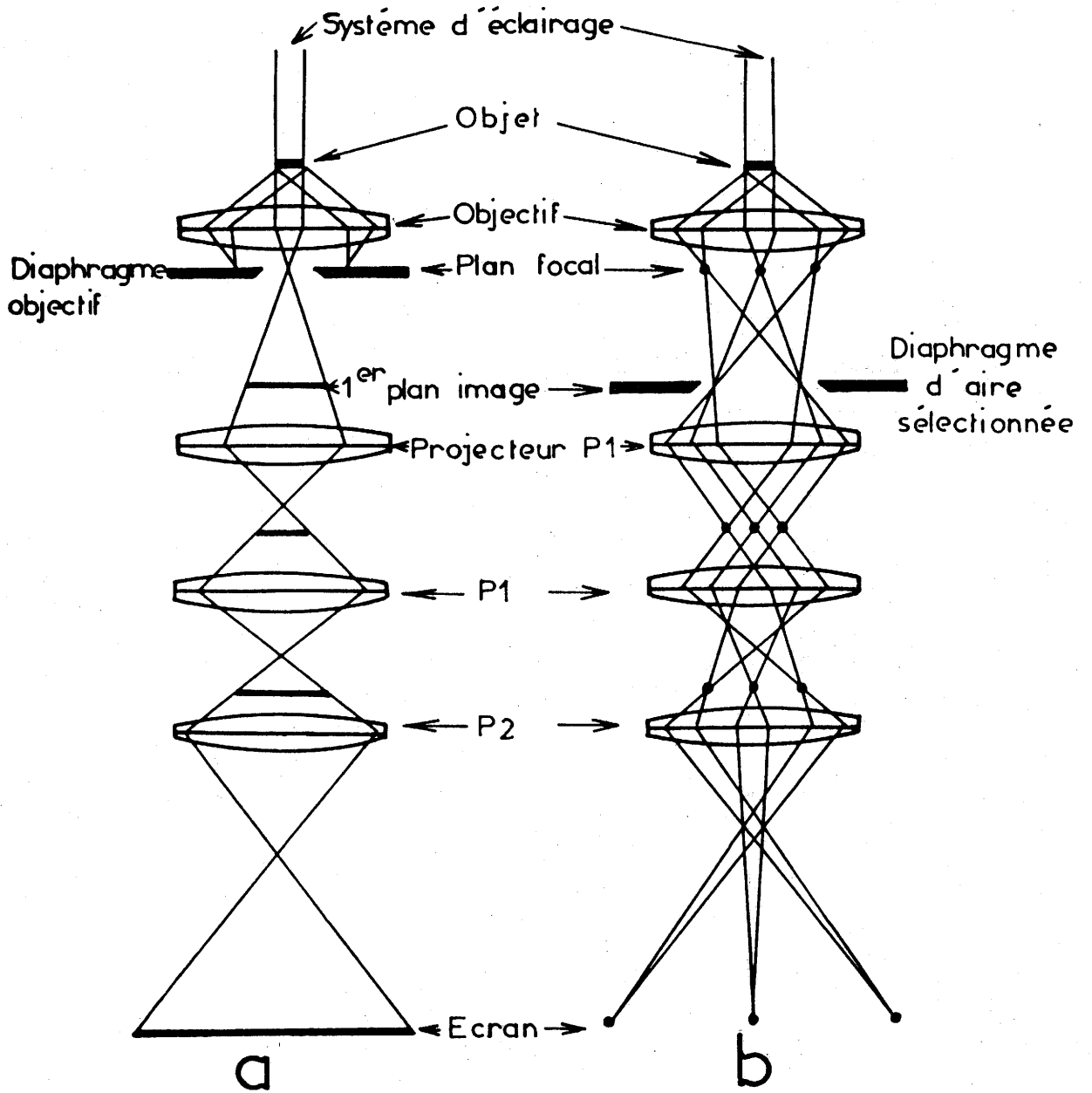


Image agrandie de l'objet

Image du spectre de diffraction

Fig. 31 - Schéma optique du microscope électronique en transmission

a - en mode image

b - en mode diffraction

Si on laisse passer à l'aide du diaphragme objectif un seul des faisceaux diffractés, au lieu du faisceau transmis, on obtient une image en fond noir.

Il est possible d'obtenir une image en laissant passer simultanément le faisceau transmis par l'objet et un nombre limité de faisceaux diffusés ou diffractés. Ils interfèrent alors et conduisent ainsi à un contraste. Les figures d'interférence qui en résultent sont utilisées pour visualiser la périodicité du réseau.

A-2-b- Diffraction électronique.

Le diagramme de diffraction est formé dans le plan focal de la lentille objectif. Pour l'observer directement, il suffit d'enlever le diaphragme objectif et de modifier la longueur focale du système de projection afin de reconstituer une image du plan focal de l'objectif sur l'écran d'observation (Fig. 31.b).

A l'aide de diaphragmes de diffraction, appelés diaphragmes d'aire sélectionnée, et situés dans le plan image de l'objectif, nous pouvons isoler une partie de l'échantillon.

B)- Fonctionnement en STEM.

Aujourd'hui la plupart des microscopes électroniques en transmission sont également équipés pour fonctionner en balayage (STEM). Pour cela, il suffit de modifier le système d'éclairage de façon à ce qu'il fournisse au niveau de l'échantillon une sonde de taille minimum susceptible de se déplacer par translation.

Cette fonction nécessite d'abord une source d'électrons à brillance très élevée. Bien que le canon à filament de tungstène soit actuellement le plus utilisé le canon à filament en hexaborure de lanthane (LaB_6), plus coûteux, est plus approprié au STEM. Il existe aussi des canons à effet de champ pour la très haute résolution.

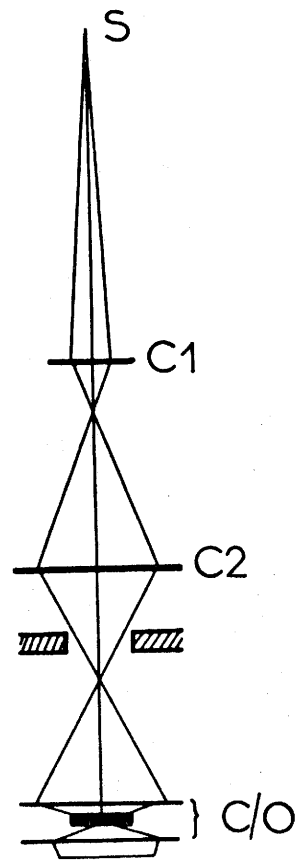
Pour fonctionner à la fois en TEM et en balayage, une lentille "condenseur-objectif" a été mise au point (Fig.32). Elle sert de lentille condenseur pour former une sonde très fine à grand angle d'ouverture et de lentille objectif usuelle pour former les diagrammes de diffraction et les images en transmission.

L'échantillon est balayé par cette sonde grâce à des bobines défectrices incluses dans le système d'éclairage. Le diamètre de la sonde est déterminé par un diaphragme placé en amont des bobines dans l'espace condenseur (Fig.33).

Pour obtenir des images par balayage, un détecteur d'électron transmis remplace l'écran fluorescent et les lentilles de projection forment une image du plan focal de l'objectif dans le plan du détecteur. Un dispositif spécifique permet de renvoyer le signal correspondant sur le tube cathodique d'observation.

Dans beaucoup de cas, il existe aussi un détecteur d'électrons secondaires placé au dessus de l'échantillon. L'intensité d'émission de ces électrons est particulièrement sensible au microrelief de la surface observée.

Chaque détecteur fournit un signal proportionnel au courant capté. Après amplification, ces signaux sont utilisés pour former des images sur des écrans cathodiques dont le balayage est en parfaite synchronisation avec celui de la surface de l'échantillon par le faisceau électronique.



- C Lentilles condenseurs
- S Source
- C/O Lentille "condenseur-objectif"

Fig. 32 - Systèmes d'éclairages en microscopie électronique à balayage en transmission.

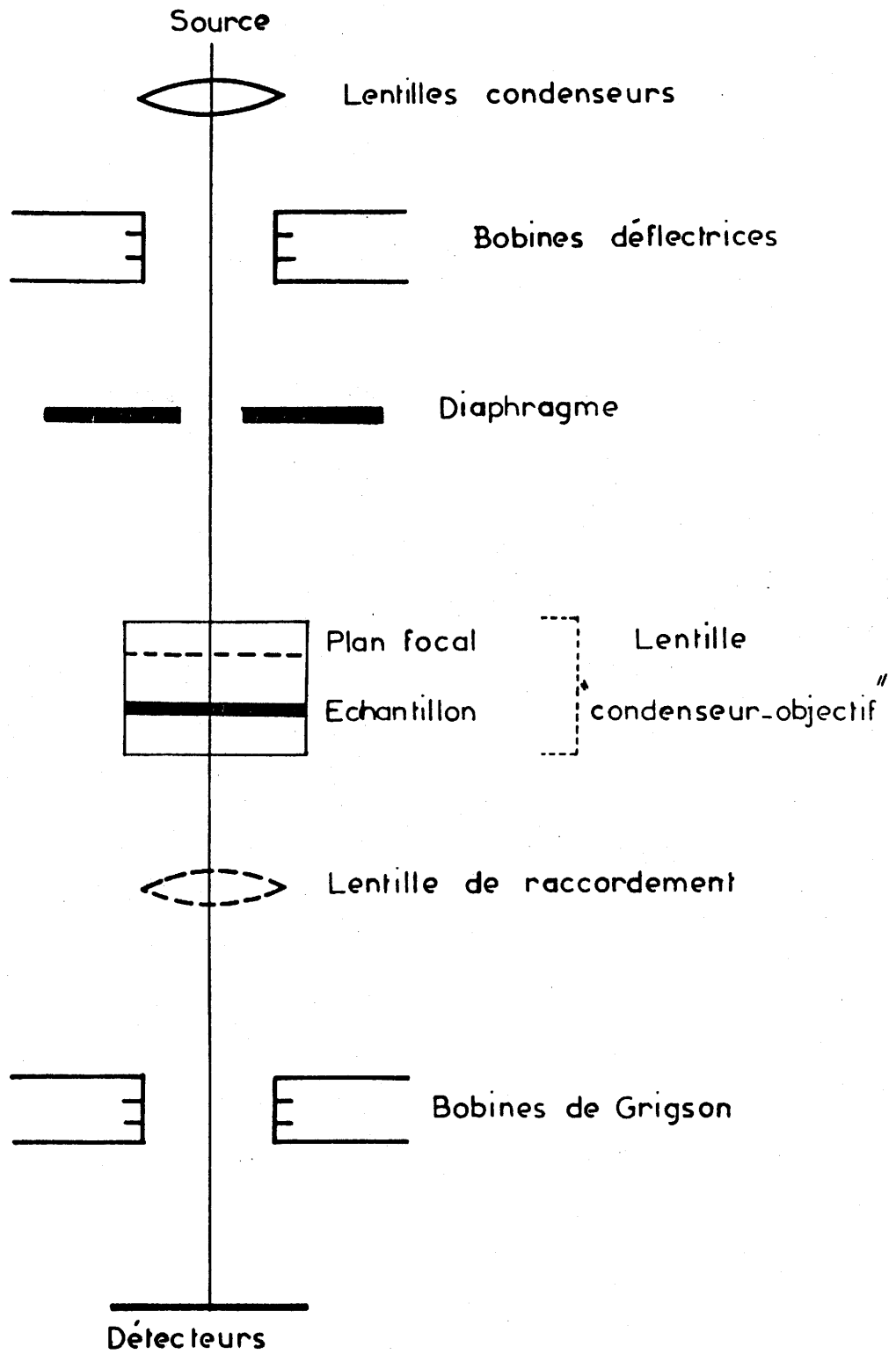


Fig. 33 - Principe d'opération STEM

ANNEXE II

DESORIENTATION INTERGRANULAIRE

Désorientation intergranulaire
(d'après C. FONTAINE et A. ROCHER (26-28))

Une méthode de calcul a été établie pour déterminer à l'aide d'un microscope électronique à transmission la relation d'orientation existant entre deux grains accolés dans un matériau polycristallin. Elle est basée sur l'indexation de plusieurs spectres de diffraction électronique obtenus pour chacun des deux cristaux.

A - Relation d'orientation entre un cristal C et un repère de référence G (microscope).

Il faut replacer indépendamment l'un de l'autre les trièdres $\langle 100 \rangle$ de chacun des deux cristaux dans le repère de référence G associé au microscope et défini par les deux axes de rotation du porte-échantillon "double-tilt" et par l'axe optique du faisceau électronique (Fig. 34 et 35). Les coordonnées dans G d'un trièdre $\langle 100 \rangle$ sont accessibles dès lors que trois directions cristallines A_i ($i=1$ à 3) non coplanaires sont positionnées dans le nouveau repère. En effet une direction cristallographique A_i est définie dans le repère du cristal* par les indices de Miller H_i, K_i, L_i et dans le repère G à partir des coordonnées sphériques α_i, β_i . Ces dernières sont assimilables aux angles dont il faut tourner le cristal pour que, les conditions de diffraction étant vérifiées, la direction A_i soit parallèle au faisceau électronique.

Dans G, la direction A_i se définit à partir de α_i, β_i par ses cosinus directeurs :

$$A_i \begin{pmatrix} \sin \beta_i \\ -\cos \beta_i \cdot \sin \alpha_i \\ \cos \beta_i \cdot \sin \alpha_i \end{pmatrix}$$

L'angle entre deux directions A_i, A_j d'un même cristal est déterminé par le produit scalaire normalisé. Il s'exprime dans le repère de référence G par :

* le trièdre $\langle 100 \rangle$ est analogue au repère C du cristal

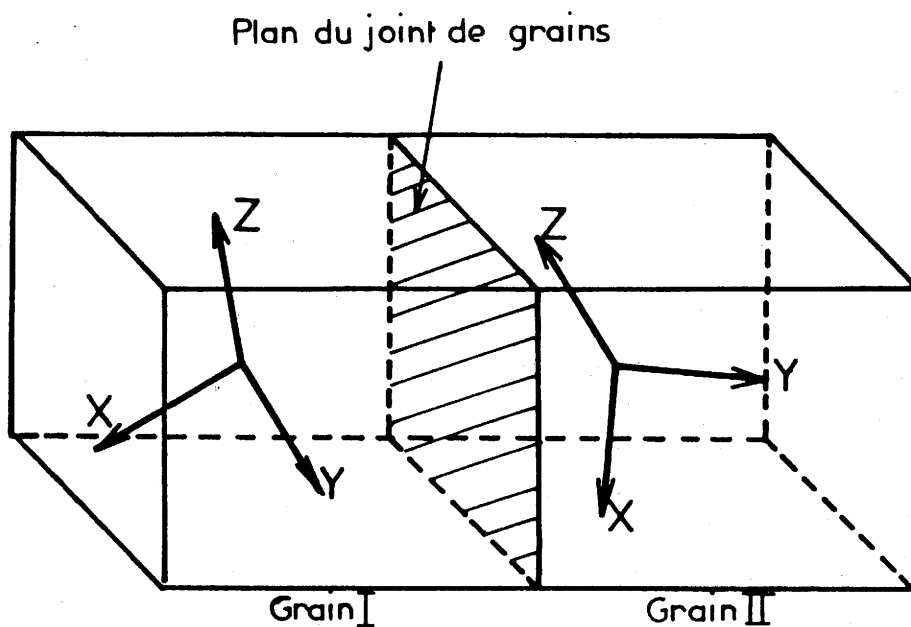


Fig. 34 - Un joint de grains caractérisé par la désorientation intergranulaire des trièdres de référence des deux cristaux accolés.

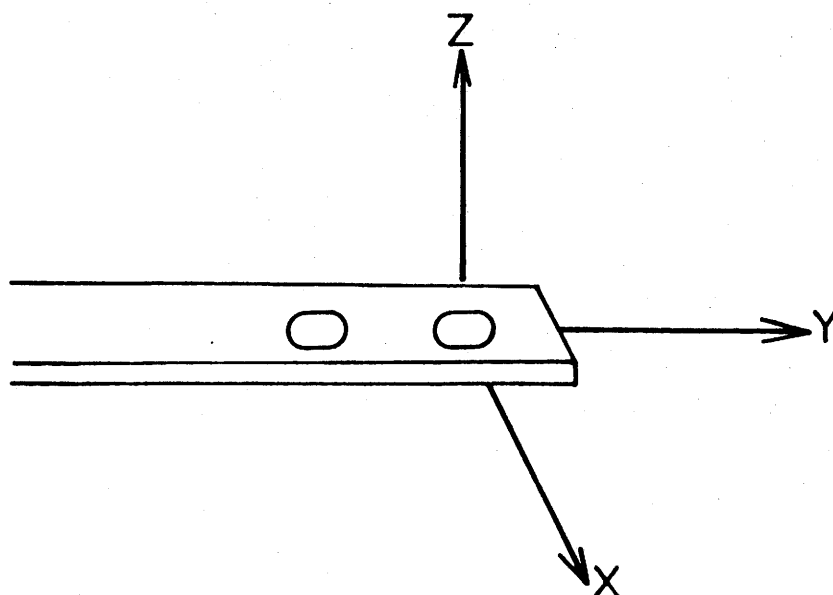


Fig. 35 - Repère de référence G construit à partir des axes de rotation du porte-échantillon et l'axe du faisceau électronique.

$$\cos(A_i, A_j) = \sin \beta_i \sin \beta_j + \cos \beta_i \cos \beta_j$$

$$\cos(\alpha_i - \alpha_j) \quad (1)$$

et dans le repère du cristal C par :

$$\cos(A_i, A_j) = \frac{\vec{A}_i \cdot \vec{A}_j}{\|\vec{A}_i\| \cdot \|\vec{A}_j\|}$$

La relation d'orientation de C par rapport au repère G est obtenue en appliquant l'équation (1) aux trois directions A_i et à chacun des axes du trièdre $\langle 100 \rangle$. Ainsi l'axe $[100]$ de C sera défini dans G par :

$$\begin{matrix} \cos(A_1, [100]) \\ \cos(A_2, [100]) \\ \cos(A_3, [100]) \end{matrix} = \begin{pmatrix} \sin \beta_1, & -\cos \beta_1 \cdot \sin \alpha_1, & \cos \beta_1 \cdot \cos \alpha_1 \\ \sin \beta_2, & -\cos \beta_2 \cdot \sin \alpha_2, & \cos \beta_2 \cdot \cos \alpha_2 \\ \sin \beta_3, & \cos \beta_3 \cdot \sin \alpha_3, & \cos \beta_3 \cdot \cos \alpha_3 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \sin \beta_{100} \\ -\cos \beta_{100} \cdot \sin \alpha_{100} \\ \cos \beta_{100} \cdot \cos \alpha_{100} \end{pmatrix}$$

En appliquant ceci aux trois axes de C nous pouvons déterminer une matrice 3×3 , \mathcal{C} , qui caractérise la relation d'orientation C/G suivant :

$$S^T \times \mathcal{C} = H$$

Relation qui conduit à :

$$\mathcal{C} = (S^T)^{-1} \times H$$

où \mathcal{C} a pour vecteurs colonnes les cosinus directeurs des 3 axes de C dans G. S^T est la transposée de la matrice S dont les vecteurs colonnes sont les cosinus directeurs des 3 axes expérimentaux A_i dans G. H est une matrice ayant pour vecteurs colonnes les cosinus directeurs des 3 axes expérimentaux A_i dans C.

B - Relation de désorientation intergranulaire.

Les repères C_1 et C_2 des deux grains situés de part et d'autre du joint sont remplacés dans G par les matrices de passage \mathcal{C}_1 et \mathcal{C}_2 définies par les relations :

$$\sigma_1 = (S_1^T)^{-1} \times H_1$$

$$\sigma_2 = (S_2^T)^{-1} \times H_2$$

La matrice de désorientation entre les deux cristaux est établie par la relation

$$\sigma_{12} = (\sigma_2^{-1}) \times \sigma_1 \quad (3)$$

La matrice de rotation obtenue permet de déterminer la direction de l'axe de rotation et l'angle de rotation θ correspondant à la désorientation entre les deux cristaux.

REMARQUES.

- 1 - Dans un système cubique (repère orthonormé) les relations se simplifient. Dans ce cas, les matrices σ_1 et σ_2 sont unitaires d'où

$$(\sigma_i)^{-1} = \sigma_i^T$$

- 2 - σ_{ij} n'est pas unique. Sa dégénérescence provient du nombre de possibilité qu'a un observateur placé dans un des deux cristaux de choisir le repère de l'autre. Ainsi la dégénérescence du système cubique est de 24, celle du système hexagonal est de 12. (nombre d'opérations de symétrie) (27).
- 3 - La détermination de la direction particulière U commune aux cristaux et invariante par l'opération de rotation, permet de calculer l'angle θ , dit de rotation, par la relation :

$$T = 2\cos \theta + 1$$

T est la trace de la matrice représentant l'opération de rotation, non plus dans le repère de référence G, mais dans un nouveau repère choisi de telle sorte que l'un de ses axes coïncide avec U (27).

ANNEXE III

MECANISMES DE CONDUCTION ET DE DEGRADATION DANS LES
VARISTANCES A BASE D'OXYDE DE ZINC

I - COMPORTEMENT NON LINEAIRE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES VARISTANCES.

La courbe caractéristique $J = f(F)$ d'une céramique à base d'oxyde de zinc est reportée à la figure 36. J représente la densité de courant qui traverse la varistance sous l'effet du champ appliqué F . Trois domaines peuvent être distingués.

Zone des faibles courants

J varie proportionnellement à la racine carrée de la tension appliquée. De plus l'évolution avec la température T , pour une tension fixée, est donnée par la relation

$$J = J_0 \exp \left(- \frac{\phi'}{kT} \right)$$

où J_0 et ϕ' sont des constantes propres au matériau et k est la constante de Boltzman.

Dans ce domaine le coefficient de non linéarité est faible.

Zone des courants intermédiaires :

Dans cette zone les variations de J sont du type

$$\log J = \text{cte} + \alpha \log F$$

Le coefficient de non linéarité α à une valeur relativement élevée ($30 < \alpha < 80$).

Zone des forts courants :

Dans ce domaine, la conduction est limitée par la résistivité interne des grains d'oxyde de zinc. Le comportement électrique redevient progressivement ohmique.

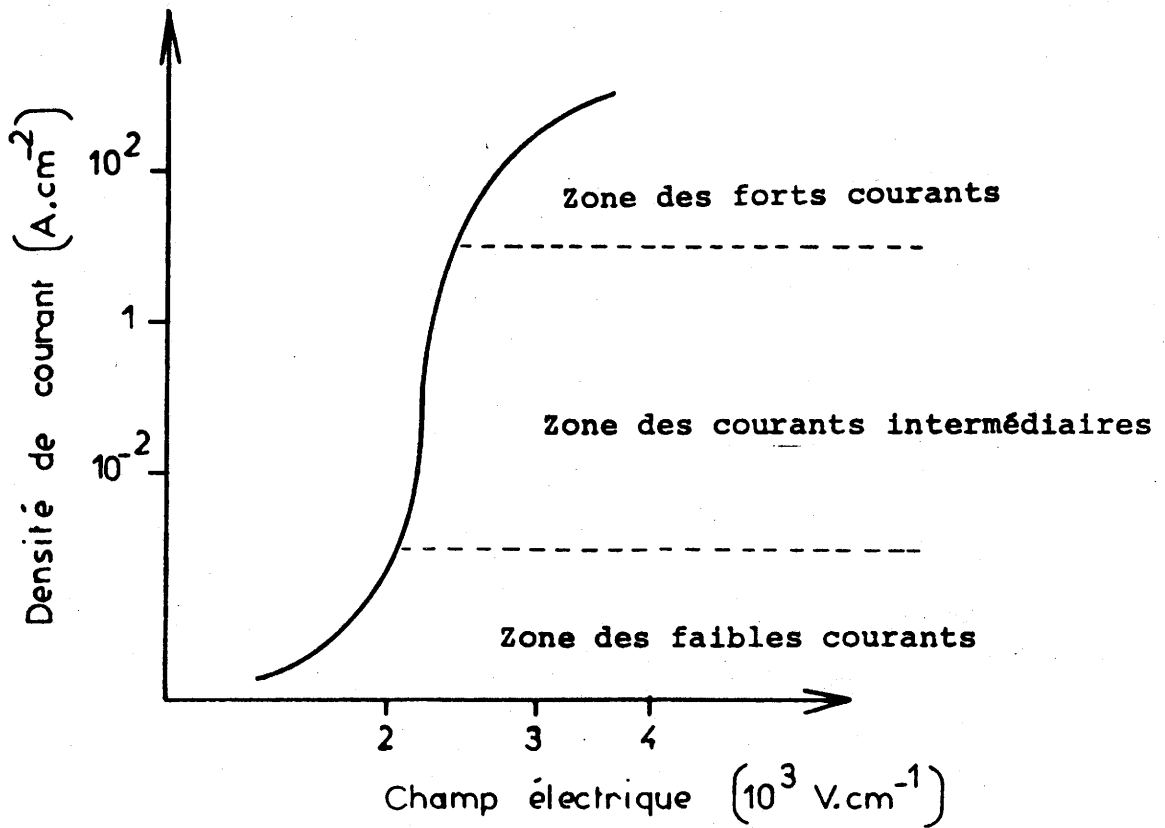


Fig. 36 - Caractéristique "courant-tension" d'une varistance à base d'oxyde de zinc.

II - INTERPRETATION DU COMPORTEMENT NON LINEAIRE.

Un premier groupe de modèle attribuait la haute résistivité à basse tension d'une varistance à l'existence d'une couche mince d'une phase secondaire enrobant les grains d'oxyde de zinc (71). Ce film intergranulaire aurait eu la propriété de demeurer isolant jusqu'à une certaine tension dépendant de son épaisseur, et serait devenu conducteur à partir d'un champ électrique donné. Cependant des études par microscopie électronique à transmission ont montré qu'aucune phase intergranulaire n'est nécessaire pour engendrer l'effet varistance (40-41-42).

De nouveaux modèles attribuent l'effet non linéaire à l'existence d'une barrière de potentiel située entre les grains d'oxyde de zinc (30-40). Celle-ci serait due à la présence d'états accepteurs à la surface des grains qui induirait de part et d'autre des interfaces, des zones désertées par les porteurs de charge. La formation de ces barrières, dites de Schottky, est attribuée à la rupture des liaisons chimiques au niveau de la jonction, à l'existence de gradient de défauts dans les grains ou à une éventuelle ségrégation des additifs au voisinage des joints.

a) - Zone des faibles courants.

Les barrières de potentiel s'opposent aux transferts de charge, donc au passage du courant entre les grains. La faible conduction observée provient d'une émission thermoionique au-dessus des barrières de Schottky. Suivant les auteurs, cette émission est simple (72) ou assistée par un effet tunnel (73).

b) - Zone des courants intermédiaires.

L'émission thermoionique ne peut à elle seule expliquer les fortes valeurs de α observées. Trois types de modèle existent pour interpréter ce comportement électrique particulier.

- Effet tunnel.

L'application d'une tension permettrait d'abaisser la bande de conduction dans un des deux grains au niveau de la bande de valence de l'autre. Ceci en diminuant la largeur de la barrière, augmenterait la probabilité pour qu'un électron transite d'un grain à l'autre. A lui seul ce modèle ne justifie pas les valeurs élevées de α (39).

-Effet tunnel indirect.

D'après BERNASCONI et al (74) il existerait des états accepteurs profonds au niveau de l'interface. L'application d'un fort champ électrique permettrait d'abaisser la barrière de potentiel de telle sorte que les électrons piégés puissent traverser par effet tunnel.

-Mécanisme basé sur l'effet avalanche.

D'après MAHAN et al (75) et PIKE (76) les électrons thermiquement excités franchiraient la barrières de Schottky et provoqueraient une ionisation des électrons appartenant à la bande de valence de l'autre côté en créant des paires électrons-trous. Les trous migreraient alors vers le sommet de la bande de valence et se recombineraient avec les électrons piégés dans les états accepteurs. Cette diminution de la charge négative totale de l'interface par les trous engendrés par ionisation permettrait de réduire la largeur de la zone désertée et d'augmenter la probabilité de l'effet tunnel.

III - DEGRADATION DES VARISTANCES.

La durée de vie des varistances est limitée par l'altération de leur caractéristique courant-tension au cours du vieillissement (37). Cette dégradation peut être obtenue par traitement thermique, par contact avec un milieu réducteur à température ambiante ou par application d'un champ électrique continu, alternatif ou pulsé. Elle se traduit par une augmentation importante d'un courant de fuite et affecte préférentiellement la périphérie des céramiques. De plus, il a été observé que la dégradation sous champ électrique est restaurable sous air ou sous oxygène (pas sous azote) à 600 ou 700K. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour interpréter cette altération de la caractéristique électrique.

* Dégradation par piégeage des porteurs (77).

Le piégeage et l'émission d'électrons à partir des zones désertées provoqueraient une accumulation des charges qui modifieraient la courbure des bandes d'énergie au voisinage de l'interface et augmenteraient le courant de fuite.

* Dégradation par diffusion d'ions.

Plusieurs auteurs ont constaté une diffusion d'espèces chimiques dans les grains d'oxyde de zinc sous l'effet d'un champ continu (43). Cette observation est à l'origine d'un ensemble de modèles (48). Ils mettent en jeu la diffusion du zinc interstitiel (Zn_i^+) dans les zones désertées où il se recombinaient sans donner Zn_i (zinc interstitiel), en neutralisant une partie des charges négatives à l'origine de la barrière de potentiel.

* Dégradation par désorption d'oxygène (78).

Ce mécanisme suppose que les charges négatives présentent à la surface des grains d'oxyde de zinc soient portées par les ions oxygènes. Leurs migrations sous l'effet d'un champ électrique provoqueraient une diminution de la concentration des états accepteurs à l'origine des barrières de potentiel.

En fait ces mécanismes ne permettent pas d'interpréter tous les phénomènes observés. En outre ils n'expliquent pas la forte influence de la composition de l'atmosphère environnante sur la dégradation ou la restauration de l'effet varistance.

L'influence sur les propriétés électriques des varistances, du traitement thermique en atmosphère contrôlée à fait l'objet d'études. Ainsi BINESTI (36) a montré qu'à la dégradation d'origine électrique des varistances est associé un transfert d'oxygène des grains d'oxyde de zinc vers les phases intergranulaires (réduction) et surtout vers l'atmosphère ambiante. C'est donc à la périphérie des céramiques, où les interactions avec l'environnement sont facilitées, que la dégradation est importante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) - G.B. KENNEY et H.K. BOWEN,
Ceram. Bull., 1983, 62 (5), 590.
- (2) - W.D. KINGERY,
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 91, Ed. L.M. LEVINSON.
- (3) - K. OKAZAKI,
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 23, Ed. L.M. LEVINSON.
- (4) - P.F. BONGERS et P.E.C. FRANKEN,
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 38, Ed. L.M. LEVINSON.
- (5) - D.R. CLARKE,
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 67, Ed. L.M. LEVINSON.
- (6) - B. THOMAS et G. HENRY,
Eléments de microscopie électronique (I.R.S.I.D.
Saint Germain en Laye), 1984.
- (7) - P. TREBBIA,
Microscopie Electronique en Sciences des Matériaux,
Ecole d'été du C.N.R.S., Bombannes, 1981, 539 Ed.
B. JOUFREY, A. BOURRET et C. COLLIEX.
- (8) - R. TIXIER,
Microscopie Electronique en Sciences des Matériaux,
Ecole d'été du C.N.R.S., Bombannes, 1981, 513 Ed.
B. JOUFREY, A. BOURRET et C. COLLIEX.
- (9) - G.M. LORIMER,
Bull. Mater. Sci., 1984, 6 (3), 503.
- (10) - G. CLIFF et G.W. LORIMER,
Proceeding of the Fifth European Congress on Electron
Microscopy, Institute of Physics, London, 1972, 140.

- (11) - J. I. GOLDSTEIN et D.B. WILLIAMS,
Scanning Electron Microscopy Proceeding, 1977, 1, 651.
- (12) - M. R. NOTIS, B. BENDER et D.B. WILLIAMS,
Adv.in Ceramics, 1981, 1, 91, Ed. L.M. LEVINSON.
- (13) - B. A. BENDER, D.B. WILLIAMS and M. R. NOTIS,
J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63 (3-4), 149.
- (14) - A. ENGEL,
Microscopie Electronique en Sciences des Matériaux,
Ecole d'été du C.N.R.S., Bombannes, 1981, 185,
Ed. B. JOUFREY, A. BOURRET et C. COLLIEUX.
- (15) - J. P. EBERHART,
Méthode physiques d'étude des minéraux et des maté-
riaux solides, 1976, 252, Ed. DOIN.
- (16) - B.E.P. BEESTON, R.W. HORNE et R. MARKHAM,
Practical methods in electron microscopy, 1972, 1,
190, Ed. A.M. GLAUERT.
- (17) - B.J. THOMAS,
Microscopie Electronique en Sciences des Matériaux,
Ecole d'été du C.N.R.S., Bombannes, 1981, 283,
Ed. B. JOUFREY, A. BOURRET et C. COLLIEUX.
- (18) - J.P. EBERHART,
Méthodes physiques d'étude des minéraux et des maté-
riaux solides, 1976, 366, Ed. DOIN.
- (19) - D.R. CLARKE,
Grain Boundaries in Semiconductors, Proc. of the
Materials Research Society, Annual Meeting, 1981, 5,
3, Ed. H.J. LEAMY, G.E. PIKE, C.H. SEAGER.
- (20) - O.L. KRIVANEK, T.M. SHAW et G. THOMAS,
J. Appl. Phys., 1979, 50 (6), 4223.

- (21) - T.M. SHAW, O.L. KRIVANEK et G. THOMAS,
J. Am. Ceram. Soc., 1979, 62 (5-6), 305.
- (22) - P.H. PUMPHREY et K.M. BOWKETT,
phys. stat. sol., 1970, a, 2, 339.
- (23) - R. BONNET,
J. Microsc. Spectro. Electron., 1978, 3, 77.
- (24) - R. BONNET et E.E. LAUFER,
phys. stat. sol., 1977, a, 40, 599.
- (25) - T.H. KARAKOSTAS, G. NOUET, G.L. BLERIS, S. HAGEGE et
P. DELAVIGNETTE,
phys. stat. sol., 1978, a, 50, 703.
- (26) - C. FONTAINE et A. ROCHER,
J. Microsc. Spectro. Electron., 1979, 4, 581.
- (27) - F.F. LANGE,
Acta Metallurgica, 1967, 15, 311.
- (28) - A. ROCHER et C. FONTAINE,
J. Microsc. Spectro. Electron., 1979, 4, 19.
- (29) - P.J. GOODHEW,
Practical Methods in Electron Microscopy, 1972, 1,
83, Ed. A.M. GLAUERT.
- (30) - I. HENNEBIQUE, G. LE ROY, A. VICAUD,
Epure, 1984, 3, 3.
- (31) - M. GRACIET,
Thèse d'état, n° 652, Bordeaux 1979.
- (32) - W.G. MORRIS,
J. Vac. Sci. Technol., 1976, 13 (4), 926.

- (33) - R. EINZINGER,
Appl. Surf. Sci., 1978, 1, 392.
- (34) - J. WONG,
J. Appl. Phys., 1975, 46, 1653.
- (35) - B. TANOUTI,
Thèse d'état, n° 845, Bordeaux I, 1985.
- (36) - D. BINESTI, J.P. BONNET, M. ONILLON et R. SALMON,
Rev. Int. Hautes Temper. Refract. Fr., 1986, 23, 1.
- (37) - K. EDA, A. IGA et M. MATSUOKA,
J. Appl. Phys., 1980, 51 (5), 2678.
- (38) - P.R. EMTAGE,
J. Appl. Phys., 1977, 48 (10), 4372.
- (39) - M. LEVINSON, H.R. PHILIPP,
J. Appl. Phys., 1975, 46 (3), 1332.
- (40) - W.G. MORRIS,
J. Vac. Sci. Tech., 1976, 13 (4), 926.
- (41) - D.R. CLARKE,
J. Appl. Phys., 1978, 49 (4), 2407.
- (42) - A.T. SANTHANAM, T.K. GUPTA et W.G. CARLSON,
J. Appl. Phys., 1979, 50 (2), 852.
- (43) - Y.M. CHIANG et W.D. KINGERY,
J. Appl. Phys., 1982, 53 (3), 1795.
- (44) - W.D. KINGERY, J.B. VANDERSANDE et T. MITAMURA,
J. Am. Ceram. Soc., 1979, 62 (3-4), 221.
- (45) - P.E.C. FRANKEN et J. RAPAILLE,
Communication présentée à la journée varistance à
Gif sur Yvette en mars 1986.

- (46) - K. LUBITZ
Mater. Sci. Monogr., 1982, 14, 343.
- (47) - P.G. MANTAS, L.F. OLIVEIRA et J.L. BAPTISTA
Communication présentée à la journée varistance
de Gif sur Yvette en mars 1986.
- (48) - T.K. GUPTA, W.G. CARLSON et P.L. HOWER
J. Appl. Phys., 1981, 52 (6), 4104.
- (49) - H.R. PHILIPP et L.M. LEVINSON
J. Appl. Phys., 1979, 50 (1), 383.
- (50) - M. FUJIMOTO et W.D. KINGERY
J. Am. Ceram. Soc., 1985, 68 (4), 169.
- (51) - R. WERNICKE
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 261, Ed. L.M. LEVINSON.
- (52) - R. EINZINGER
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 359, Ed. L.M. LEVINSON.
- (53) - A.F. DYSON
Proc. colloque international sur les nouvelles
orientations des composants passifs, Paris, 1982.
- (54) - G. DESGARDIN, I. MEY, B. RAVEAU et J.M. HAUSSONNE
Journal de Physique - Colloque C₁, supplément 2,
1986, 47, 877.
- (55) - B.E. WALKER, R.W. RICE, R.C. POHANKA et J.R. SPANN
Ceram. Bull., 1976, 55, 274.
- (56) - A. BEAUGER, A. LAGRANGE, C. HOUTTEMANE et J. RAVEZ
Proc. colloque international sur les nouvelles
orientations des composants passifs, Paris, 1982.
- (57) - G. DESGARDIN, P. BAJOLET, B. RAVEAU et J.M. HAUSSONNE
Proc. colloque international sur les nouvelles
orientations des composant passifs, Paris, 1982.

- (58) - J.M. HAUSSONNE, O. REGRENY, J. LOSTEC, G. DESGARDIN,
P. BAJOLET et B. RAVEAU.
L'industrie Céramique, n° 782, 5/84, 324.
- (59) - A. SIMON et J. RAVEZ
Ferroelectrics, 1980, 24, 305.
- (60) - G. DESGARDIN, I. MEY, B. RAVEAU et J.M. HAUSSONNE
Am. Ceram. Soc. Bull., 1985, 64 (4), 564.
- (61) - A. BENZIADA-TAIBI, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER
J. Fluorine Chem., 1984, 26, 395.
- (62) - M. MAYER
Thèse d'Etat, Université de Haute Normandie, CAEN, 1978.
- (63) - R. COMES
Thèse d'Etat, Université de Paris Sud, ORSAY, 1969.
- (64) - A. BEAUGER, J.C. MUTIN, J.C. NIEPCE
J. Materials Sci., 1983, 18, 3543.
- (65) - H. NEMOTO et I. ODA
Adv. in Ceram., 1981, 1, 167, Ed. L.M. LEVINSON.
- (66) - B.S. RAWAL, M. KAHN et W.R. BUESSEN
Adv. in Ceram., 1981, 1, 172, Ed. L.M. LEVINSON.
- (67) - H.B. HAANSTRA et H. IHRIG
J. Am. Ceram. Soc., 1980, 63 (5-6), 240.
- (68) - M.L. MECARTNEY, R. SINCLAIR et G.J. EWELL
Adv. in Ceramics, 1981, 1, 207, Ed. L.M. LEVINSON.
- (69) - W.D. KINGERY
Introduction to Ceramics, 191, Ed. J. WILEY and SONS.

- (70) - H. OPPOLZER et H. SCHMELZ
J. Am. Ceram. Soc., 1983, 66, 389.
- (71) - M. MUTSUOKA, I. MASUYAMA et Y. IDA
Jap. J. Appl. Phys., 1969, 8, 1275.
- (72) - G.D. MAHAN, L.M. LEVINSON et H.R. PHILIPP
J. Appl. Phys., 1979, 50, 2799.
- (73) - C.H. SEAGER & G.E. PIKE,
Appl. Phys. Lett., 1982, 40, 471.
- (74) - J. BERNASCONI, S. STRASSLER, A. KNECHT, H.P. KLEIN
et A. MENTH
Solid State Comm. , 1977, 21, 867.
- (75) - G.D. MAHAN, L.M. LEVINSON et H.R. PHILIPP
J. Appl. Phys., 1979, 50 (4), 2799.
- (76) - G.E. PIKE
Grain Boundaries in semiconductors, published
Elsevier Science, New York, 1982, 7, 369.
- (77) - K. SATO, Y. TAKADA, T. TAKEMURA et M. OTOTAKE
Adv. in Ceramics, 1983, 7, 22, Ed. M.F. YAN and
A.H. HEUER.
- (78) - K. TAKAHASHI, T. MIYOSHI, K. MAEDA, T. YAMAZAKI et
S. OHWADA,
Grain Boundaries in Semiconductors, published
Elsevier Science, New York, 1982, 7, 399.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>INTRODUCTION</u>	2
<u>CHAPITRE I</u> - CARACTERISATION DES CERAMIQUES PAR MICROS- COPIE ELECTRONIQUE STEM	5
I - A - <u>Introduction</u>	6
I - B - <u>Caractérisation par microscopie électronique</u> <u>STEM de la microstructure d'une céramique</u>	8
I-B-1- Visualisation de la microstructure d'une céramique	8
I-B-2- Analyse chimique des différentes phases.	9
I-B-2-a- Principe de l'analyse	9
I-B-2-b- Fonction STEM et microanalyse..	13
I-B-3- Structure cristallographique des différentes phases	14
I-B-3-a- La diffraction électronique ...	14
I-B-3-b Orientation des cristallites : lignes de KIKUCHI	15
I-B-3-c Microdiffraction	17
I - C - <u>Caractérisation des joints de grains par micros-</u> <u>copie électronique STEM</u>	17
I-C-1- Les joints de grains	17
I-C-2- Visualisation des joints de grains	19
I-C-2-a Image en fond noir	19
I-C-2-b Image de haute résolution	19
I-C-3- Caractérisation des joints de grains ...	22
I-C-3-a Analyse chimique des joints de grains	22
I-C-3-b Structure des joints de grains..	22
I - D - <u>Conclusions</u>	23

<u>CHAPITRE II</u> - MISE EN OEUVRE EXPERIMENTALE DE L'ETUDE DES CERAMIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE	25
II - A - <u>Etude par microscopie électronique à balayage</u>	26
II - B - <u>Préparation des lames minces pour l'étude par microscopie STEM</u>	27
II - C - <u>Etude par microscopie électronique STEM</u>	30
<u>CHAPITRE III</u> - CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DE LA MICROSTRUCTURE DES VARISTANCES A BASE D'OXYDE DE ZINC	33
III - A - <u>Introduction</u>	34
III - B - <u>Etude de la répartition des éléments chimiques au voisinage des joints de grains dans les varistances à base d'oxyde de zinc</u>	38
III-B-1- Matériaux étudiés	38
III-B-2- Etude des phases intergranulaires	38
III-B-3- Répartition des éléments chimiques au voisinage des joints de grains	39
III-B-4- Etude des joints multiples	49
III - C - <u>Corrélation entre vitesse de refroidissement apres frittage et microstructure dans les varistances à base d'oxyde de zinc</u>	50
III-C-1- Evolution de la barrière de potentiel avec le traitement thermique	51
III-C-2- Echantillons étudiés	51
III-C-3- Evolution de la microstructure des varistances avec la vitesse de refroidissement	52
III-C-3-a- microstructure d'une varistance refroidie lentement ..	52
III-C-3-b- microstructure d'une varistance dans l'azote liquide .	54

III-C-3-c - rôle de la phase riche en bismuth ..	54
III - D - <u>Conclusions</u>	56
<u>CHAPITRE IV</u> - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE STEM DU PROCESSUS DE FRITTAGE DU TITANATE DE BARYUM EN PRESENCE DE FLUORURE DE LITHIUM	61
IV - A - <u>Introduction</u>	62
IV - B - <u>Les céramiques à base de titanate de baryum et de fluorure de lithium : Rappels bibliographiques</u> ..	64
IV-B-1- Rôle de la composition de départ	64
IV-B-2- Phénomènes observés au cours du frittage	64
IV-B-3- Nature des grains obtenus apres frittage	64
IV - C - <u>Caractérisation de la microstructure du diélec- trique céramique BaTiO₃ (1,03) + 2 % LiF</u>	66
IV-C-1- Préparation et propriétés électriques du matériau étudié	66
IV-C-2- Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique	66
IV-C-3- Caractérisation des joints de grains ..	69
IV - D - <u>Evolution de la microstructure de BaTiO₃ (1,03) + 2 % LiF au cours du frittage</u>	69
IV-D-1- Préparation des échantillons	69
IV-D-2- Mise en évidence du frittage liquide ..	70
IV-D-3- Evolution de la microstructure pendant le traitement thermique	74
IV-D-4- Influence de la vitesse de refroidis- sment sur les propriétés diélectriques de BaTiO ₃ (1,03) + 2 % LiF	75
IV - E - <u>Conclusions</u>	78

<u>CONCLUSIONS</u>	83
<u>ANNEXE I</u>	86
<u>ANNEXE II</u>	96
<u>ANNEXE III</u>	101
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	107

LISTE DES FIGURES

=====

- Fig. 1 - Elargissement du faisceau électronique à l'intérieur de l'échantillon : résolution spatiale limite dans le cas d'un échantillon épais.
- Fig. 2 - Résolution spatiale limite dans le cas d'un échantillon très aminci.
- Fig. 3 - Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les rapports d'intensité des rayons X émis pour $\text{MgFeSi}_2\text{O}_6$.
- Fig. 4 - Représentation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec l'espace réciproque - Aspect du diagramme de diffraction correspondant.
- Fig. 5 - Principe de l'image de haute résolution en fond clair et en fond noir : cas d'une phase intergranulaire amorphe.
- Fig. 6 - Schéma d'un décapeur ionique.
- Fig. 7 - Orientation de l'échantillon par rapport à l'axe optique et au détecteur d'analyse.
- Fig. 8 - Caractéristique électrique d'une des varistances étudiées.
- Fig. 9 - Barrières de Schottky intergranulaires à l'origine de l'effet varistance.
- Fig. 10 - Evolution de la concentration en Bi de part et d'autre d'un joint de grains (d'après Kingery et al 43-44).

Fig. 11 - Variation de concentrations des éléments (ESCA) dans une surface de matériau de varistance ZnO fracturée le long des jonctions, pendant l'attaque ionique (d'après FRANKEN et al. 45).

Fig. 12 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains au sein d'une varistance à base de ZnO.

Fig. 13 - "

Fig. 14 - "

Fig. 15 - "

Fig. 16 - "

Fig. 17 - "

Fig. 18 - "

Fig. 19 - Caractéristiques électriques des varistances industrielles

- neuve (A)

- refroidie lentement ($8K.h^{-1}$) (B)

- trempée dans l'azote liquide (C)

Fig. 20 - Profils de concentration de part et d'autre d'un joint de grains dans une varistance à base de ZnO trempée (matériau C).

Fig. 21 - Evolution de la permittivité diélectrique relative en fonction de la température de $BaTiO_3$ (a) et de " $BaTiO_3$ " + 2% LiF (b). " $BaTiO_3$ " est tel que $TiO_2/BaO = 0,97$ (d'après A. BEAUGER et al. (56)).

Fig. 22 - Caractéristiques diélectriques d'une céramique $BaTiO_3$ (1,03) + 2 % LiF.

Fig. 24 - Analyse thermique différentielle du mélange $BaTiO_3$ (1,03) + 2% LiF.

- Fig. 23 - Analyse thermogravimétrique du mélange $\text{BaTiO}_3(1,03)$ + 2% LiF.
- Fig. 25 - Diffraction électronique d'un grain de perovskite présentant des domaines maclés.
- Fig. 26 - Permittivité relative de $\text{BaTiO}_3(1,03)$ + 2% LiF.
- refroidi lentement ($100\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$) (A)
- trempé dans l'azote liquide (B)
- Fig. 27 - Schéma illustrant les interactions électron - échantillon.
- Fig. 28 - Eléments simplifiés d'un microscope électronique.
- Fig. 29 - Schéma du système d'éclairage d'un appareil à optique électronique.
- Fig. 30 - Formation par une lentille du réseau de diffraction et de l'image agrandie.
- Fig. 31 - Schéma optique d'un microscope électronique à transmission
a - en mode image
b - en mode diffraction
- Fig. 32 - Système d'éclairage utilisé en microscopie électronique à balayage en transmission.
- Fig. 33 - Principe d'opération STEM
- Fig. 34 - Un joint de grains caractérisé par la désorientation intergranulaire des trièdres de référence des deux cristaux accolés.

Fig. 35 - Repère de référence G construit à partir des axes de rotation du porte-échantillon et de l'axe du faisceau électronique.

Fig. 36 - Caractéristique "courant-tension" d'une varistance à base d'oxyde de zinc.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I - Concentrations massiques en élément dopant déterminées par analyse par dispersion d'énergie des rayons X émis.

Tableau II- Principaux résultats obtenus au cours de l'étude par STEM des céramiques $\text{BaTiO}_3(1,03)$ + 2% LiF.

LISTE DES PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

- Planche I - Spectres de diffraction électronique :
- a - d'un monocristal,
 - b - d'un polycristal,
 - c - d'un amorphe
 - d - présentant des lignes de KIKUCHI
 - e - obtenu avec un faisceau convergent
- Planche II - Microstructure type d'une varistance industrielle d'oxyde de zinc (a) et spectres de diffraction électronique des phases présentes :
- b - ZnO
 - c - $Zn_7Sb_2O_{12}$
 - d - Bi_2O_3
- Planche III - a - Joint entre deux grains de ZnO au sein d'une varistance industrielle
- c - Joint multiple présentant des précipités d'une phase riche en Co, Cr et Ni.
 - d - Evolution de la concentration en Co, Cr, Ni et Sb au sein de la phase riche en bismuth présente au joint triple b.
- Planche IV - a - Joint entre deux grains de ZnO dans la varistance refroidie lentement (B).
- b - Joint entre trois grains de ZnO dans la varistance refroidie lentement (B).
 - c - d - Joints de grains dans la varistance trempée (C).

Planche V - a - Image d'électrons secondaires de la microstructure du diélectrique céramique BaTiO_3 (1,03) + 2% LiF.

b - Spectre de diffraction électronique d'un grain (structure pérovskite).

Planche VI - a - Joint triple représentatif (matériau A)

b - Spectre de diffraction électronique diffus observés pour le diélectrique BaTiO_3 (1,03) + 2% LiF (A).

c - d - Joints entre grains (matériau B trempé).

Planche VII - a - Grains de perovskite entourés par une phase amorphe (matériau C).

b - Spectre de diffraction de la phase amorphe (a) (échantillon C).

c - Domaine maclé dans un grain de perovskite (échantillon B).

d - Superposition des deux spectres de diffraction des domaines maclés (échantillon B).

