

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE : Sciences et Ingénierie pour l'Information

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Institut de recherche XLIM (UMR 6172) - Département MINACOM

Année : 2010

Thèse n°92-2010

Thèse pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue par

Romain COSTES

Le 15 décembre 2010

*COMPOSITES FERROELECTRIQUES/DIELECTRIQUES
COMMANDABLES POUR RESONATEURS ACCORDABLES &
DEPHASEURS RF/HF DE PUISSANCE*

Thèse dirigée par Valérie MADRANGEAS, Michel PATE et
Jean-Pierre GANNE

Jury :

Rapporteurs :

Sylvain MARINEL, Professeur CRISMAT - Université de CAEN
Jean Claude NIEPCE, Professeur Emérite - Université de Bourgogne, DIJON

Examineurs :

Catherine ELISSALDE, Chargé de Recherche CNRS - ICMCB Bordeaux
Gilles NEVEU, Ingénieur Thales Communications - Colombes
Corinne CHAMPEAUX, Maître de Conférences-HDR -SPCTS Université de Limoges
Alain REINEIX, Directeur de Recherche CNRS - XLIM Limoges
Michel PATE, Ingénieur Thales Research & Technology - Palaiseau
Valérie MADRANGEAS, Professeur XLIM - Université de Limoges

Invité :

Jean-Pierre GANNE, Ingénieur Thales Research & Technology - Palaiseau

Table des matières

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes..	1
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Etat de l'art des céramiques ferroélectriques et de leurs composites pour applications microondes	5
1.1 Présentation du contexte.....	5
1.2 Rappels sur les propriétés diélectriques	9
1.3 Sélection de la phase ferroélectrique :.....	19
1.4 Etat de l'art des composites BST diélectrique	22
1.5 Conclusion.....	30
1.6 Bibliographie.....	31
Chapitre 2 : Techniques instrumentales	37
2.1 Caractérisations des matières premières	37
2.2 Procédé céramique	42
2.3 Caractérisations physico chimiques	50
2.4 Caractérisation des propriétés diélectriques	52
2.5 Bibliographie.....	61
Chapitre 3 : Etude de la phase titanate de Baryum Strontium	64
3.1 Etudes des matières premières	64
3.2 Etude d'un matériau paraélectrique à l'ambiante : $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})	70
3.3 Etude d'un matériau ferroélectrique à l'ambiante : $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})	77
3.4 Etude du procédé de dopage.....	80
3.5 Influence de la stœchiométrie Ti/(Ba+Sr) pour $Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$..	92
3.6 Conclusion.....	120
3.7 Bibliographie.....	121
Chapitre 4 : Mise en évidence de la diffusion du magnésium dans les composites Titanate de baryum strontium – magnésie	123
4.1 Composites BST60/40 dopé 1% manganèse - MgO.....	123
4.2 Composites BST 70/30 dopé 1% manganèse – MgO	130
4.3 Conclusion.....	147
4.4 bibliographie.....	148
Chapitre 5 : Influence de la substitution du magnésium sur les titanates de baryum strontium et sur leurs composites	150
5.1 BST60/40 dopés en Mn et Mg	150
5.2 Composites à 24 % en volume de MgO.....	157
5.3 BST70/30 dopé en Mn et Mg	160
5.4 Composites à 24 % de MgO.....	164
5.5 Composites à 60 % de MgO.....	168
5.6 Conclusion.....	171
5.7 Bibliographie.....	173

Chapitre 6 : Optimisation du cofrittage des phases titanate de baryum strontium et magnésie	175
6.1 Réduction de la température de frittage de la magnésie par ajout de TiO_2	175
6.2 Composites « BST 70/30 dopé Mn et Mg » - « $\text{MgO}+\text{TiO}_2$ »	180
6.3 Conclusion.....	200
6.4 Bibliographie	200
Conclusion générale	201

Introduction générale

Le but de ces travaux de thèse est d'explorer de nouveaux matériaux ferroélectriques pour une intégration dans des dispositifs accordables en hyperfréquences tels les déphaseurs variables, les filtres agiles en fréquence, les capacités variables, les oscillateurs accordables. Les applications potentielles sont autant militaires que civiles avec en particulier les télécommunications. Dans tous ces cas, les matériaux recherchés doivent être capables de modifier leur permittivité par application d'un champ électrique statique. Cette propriété est appelée agilité.

Pour pouvoir être intégrés dans ces dispositifs, les matériaux doivent respecter le cahier des charges suivant :

- Posséder une agilité suffisante. La variation de la constante diélectrique lorsqu'un champ électrique est appliqué devra être au moins de 10%.
- La valeur de la constante diélectrique devra être faible voire moyenne, soit des valeurs comprises entre 30 et 1000.
- Il est nécessaire d'avoir des pertes diélectriques les plus faibles possibles pour autoriser l'intégration du matériau dans le circuit. La tangente de pertes ($\tan \delta$) devra être inférieure à 0,01. Plus la valeur de la tangente de pertes sera petite, plus les pertes d'insertion du dispositif seront faibles. Pour de nombreux matériaux ferroélectriques, une faible valeur de la constante diélectrique entraîne une valeur plus faible des pertes diélectriques.
- Le matériau devra présenter des valeurs de permittivité et de tangente de pertes indépendantes de la fréquence et de la température. Un tel comportement en température requiert la maîtrise des transitions de phase qui pourraient avoir lieu dans le matériau aux températures d'utilisation.
- Le coût et l'encombrement seront réduits.

Les matériaux possédant la dépendance de la permittivité en fonction d'un champ électrique sont des oxydes ferroélectriques, par exemple, de type BaTiO_3 . Depuis les années 40, dates auxquelles les propriétés des matériaux ferroélectriques ont été découvertes, les chercheurs n'ont eu de cesse de les explorer. En 1960, Georg Rupprecht [1] se demandait déjà pourquoi les matériaux ferroélectriques n'avaient pas jusqu'alors trouvé leur application dans les dispositifs micro-ondes. La réponse est simple. La plupart d'entre eux possèdent des pertes diélectriques trop élevées. Il se posait de ce fait la question suivante : quelle est la raison des pertes micro-ondes observées dans les matériaux ferroélectriques et comment sont-elles reliées à leurs propriétés diélectriques?

Actuellement, les matériaux diélectriques du diagramme de phases $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, sous forme massive et de couches minces, pour des applications en hyperfréquences suscitent de nombreuses recherches, notamment aux USA [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9]. Ils possèdent des propriétés originales qui pourraient permettre leur utilisation dans les filtres tractables ou les déphaseurs variables.

Ces matériaux ferroélectriques agiles présentent des permittivités élevées et sont d'autant plus agiles que l'on se situe proche de leur point de Curie. Etre proche de la température de Curie signifie que l'on a des permittivités très élevées (quelques milliers) et une moins bonne stabilité en température du matériau. De façon à concilier toutes les caractéristiques requises, ajoutée à une volonté de réduction des pertes diélectriques, les chercheurs américains ont proposé de réaliser des céramiques composites. Ces matériaux sont formés de deux phases : une phase $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ferroélectrique dont la température de Curie est inférieure à l'ambiante et qui confère au composite son agilité, et une phase diélectrique telle que $MgTiO_3$, MgO ou $MgAl_2O_4$ qui permet d'abaisser la constante diélectrique et les pertes du matériau, au prix d'une certaine perte de l'agilité. Notons, dès à présent, que le matériau qui confère au composite ses propriétés originales, $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$, doit être utilisé dans son état paraélectrique car, dans la phase ferroélectrique, ces matériaux présentent des pertes trop importantes [10].

En parallèle des travaux réalisés aux USA, le Laboratoire des Nano-structures et Matériaux Multi-fonctionnels (LNMM) où j'ai effectué la thèse a exploré également les céramiques composites. Ainsi, des matériaux ferroélectriques à base de titanate de baryum strontium ont été étudiés suite à une demande de Thales Communications pour être intégrés dans des oscillateurs commandés en tension (VCO = Voltage Controlled Oscillator). Suite à cette étude, une thèse, sur l'influence de la taille des grains, sur les propriétés électriques des composites agiles à base de titanate de baryum strontium et d'oxydes non ferroélectriques a été soutenue par Sandrine Nénez en collaboration avec le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (LRRS) de Dijon.

C'est donc dans la continuité de ces études, que s'inscrivent les travaux exposés dans ce mémoire.

Ces travaux ont été réalisés en parallèle avec un projet ANRT, d'acronyme ACOR2 pour Architectures, Composants, Matériaux ferroélectriques pour têtes RF reprogrammables. Ce projet visait à développer de nouveaux matériaux ferroélectriques pour répondre aux besoins en composants passifs programmables des futures radios logicielles des standards PMR, GSM et UMTS. Il comportait 7 partenaires de différents domaines complémentaires. La mise en place du cahier des charges et la caractérisation des systèmes radiofréquences ont été effectuées par Thales Communications, Chelton et Arialcom. La recherche de nouveaux matériaux a été réalisée par TRT, l'ICMCB et TEMEX. L'intégration de ces matériaux dans les systèmes radiofréquences a été prise en charge par XLIM.

Le mémoire est articulé autour de six chapitres.

Le premier chapitre montre la nécessité de travailler en couche épaisse pour réaliser des dispositifs RF de puissance. Un bilan des différents matériaux pouvant répondre aux besoins de ces dispositifs est présenté.

Le deuxième chapitre explique le procédé de fabrication de céramique employé et les techniques expérimentales associées, ainsi que les techniques d'analyses physico-chimiques et les techniques de mesures diélectriques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la phase ferroélectrique du composite. Nous examinons les principaux paramètres du procédé d'élaboration des céramiques et nous présentons le mode de synthèse des céramiques retenu.

Le chapitre quatre décrit la réalisation et la caractérisation de composites. L'analyse des caractéristiques diélectriques a conduit à la compréhension du comportement des composites.

Le dopage en magnésium des matériaux ferroélectriques et la réalisation de matériaux composites font l'objet du cinquième chapitre. Nous présentons les microstructures obtenues ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et discutons de l'influence du dopage sur ces matériaux composites.

L'aspect cofrittage des composites est abordé dans le chapitre six. Une étude sur la réduction de la température de frittage de la magnésie est exposée. La réalisation et l'analyse de nouveaux matériaux composites issus des améliorations apportées aux cours de la thèse sont décrites dans ce chapitre.

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui s'ouvre sur les perspectives suscitées par ces travaux.

Bibliographie.

- [1] G. Rupprecht, "Investigation of microwave properties of ferroelectrics," United States Air Force, Bedford, Massachusetts 1960.
- [2] R. W. Babbitt, T. E. Kosciwa & W. C. Drach, "Planar Microwave Electro-optic Phase Shifters," *Microwave Journal*, 1992.
- [3] J. B. L. Rao, D. P. Patel & G. V. Trunk, "Two low cost Phased Arrays," *IEEE*, pp. 119-124, 1996.
- [4] V. K. Varandan, V. V. Varandan, K. A. Jose & J. F. Kelly, "Electronically steerable leaky wave antenna using a tunable ferroelectric material," *Smart Mater. Struct.*, vol. 3, pp. 470-475, 1994.
- [5] J. Mathew, R. A. Meger, J. A. Gregor & D. P. Murphy, "Electronically steerable plasma mirror for surveillance radar applications," presented at *IEEE*, 1996.
- [6] J. B. L. Rao, P. K. Hugues, G. V. Trunk & J. C. Sureau, "Affordable phased array for ship self-defense engagement radar," *IEEE*, National Radar Conference, pp. 32-37, 1996.
- [7] V. K. Varandan, V. V. Varandan & K. A. Jose, "Design and development of electronically tunable microstrip antennas," *Smart Mater. Struct.*, vol. 8, pp. 238-242, 1999.
- [8] S. F. Barnes, J. Price, A. Hermann & Z. Zhang, "Some microwave applications of BaSrTiO₃ and high temperature superconductors," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 8, pp. 171-184, 1995.
- [9] C. M. Weil, R. G. Geyer & L. Sengupta, "Microwave dielectric characterisation of bulk ferroelectrics," *J. Phys. IV*, vol. 8, pp. 113-116, 1998.
- [10] M. Labeyrie, F. Guerin, T. M. Robinson & J. P. Ganne, "Microwave characterisation of ferroelectric Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics," *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, vol. 2, pp. 710-713, 1994.

Chapitre 1 : Etat de l'art des céramiques ferroélectriques et de leurs composites pour applications microondes 5

1.1	Présentation du contexte.....	5
1.2	Rappels sur les propriétés diélectriques	9
1.2.1	Polarisation spontanée. Susceptibilité.....	9
1.2.2	Caractérisations structurales et diélectriques de BaTiO ₃	10
1.2.2.1	La structure cristalline dans les principaux états cristallins de BaTiO ₃	10
1.2.2.2	Les propriétés diélectriques.....	11
1.2.3	Etude des transitions de phase.....	12
1.2.3.1	Théorie phénoménologique de Landau	12
1.2.3.2	Approche microscopique de la ferroélectricité.	13
1.2.4	Résonances et relaxations.....	14
1.2.4.1	Origine des contributions à la polarisation.....	14
1.2.4.2	Origine des pertes.....	17
1.2.5	Mise en forme des composites ferroélectriques / diélectriques.....	18
1.3	Sélection de la phase ferroélectrique :.....	19
1.3.1	(Ba,Sr)TiO ₃	19
1.3.2	K(Ta,Nb)O ₃	20
1.3.3	Conclusion.....	21
1.4	Etat de l'art des composites BST diélectrique	22
1.4.1	Travaux de l'US Army lab puis de la société Paratek.....	22
1.4.2	Littérature après 2000.....	25
1.4.3	Etat de l'art du laboratoire.....	28
1.4.4	Bilan	29
1.5	Conclusion.....	30
1.6	Bibliographie.....	31

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART DES CERAMIQUES FERROELECTRIQUES ET DE LEURS COMPOSITES POUR APPLICATIONS MICROONDES

La première partie de ce chapitre est consacrée au contexte dans lequel s'effectuent ces travaux de thèse.

Puis les principes de la ferroélectricité nécessaires à la compréhension des phénomènes qui contrôlent les propriétés des matériaux ferroélectriques sont développés. Nous justifions ensuite le choix de la phase ferroélectrique : $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, noté BST.

Enfin, un bilan des essais de réalisations de composites pour hyperfréquences est présenté. Suite à cette analyse bibliographique, nous serons à même de décrire le type de composite et la méthodologie retenue pour notre étude.

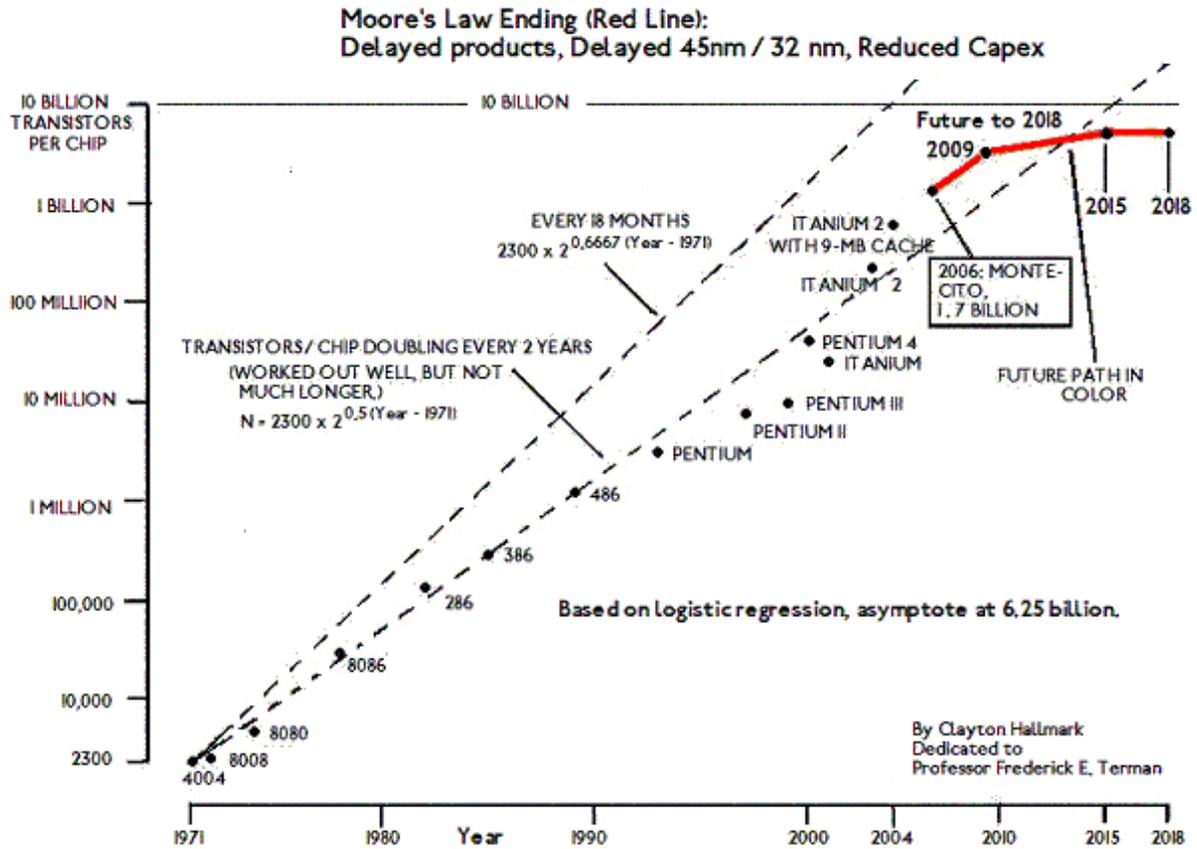
1.1 Présentation du contexte

Le maître-mot de la microélectronique est la miniaturisation. En effet, depuis que Gordon Moore a affirmé en 1965 que le nombre de transistors sur un circuit de taille définie devait doubler tous les 18 mois, les fabricants de composants se sont efforcés de suivre cette tendance (Figure 1.1(a)) [1].

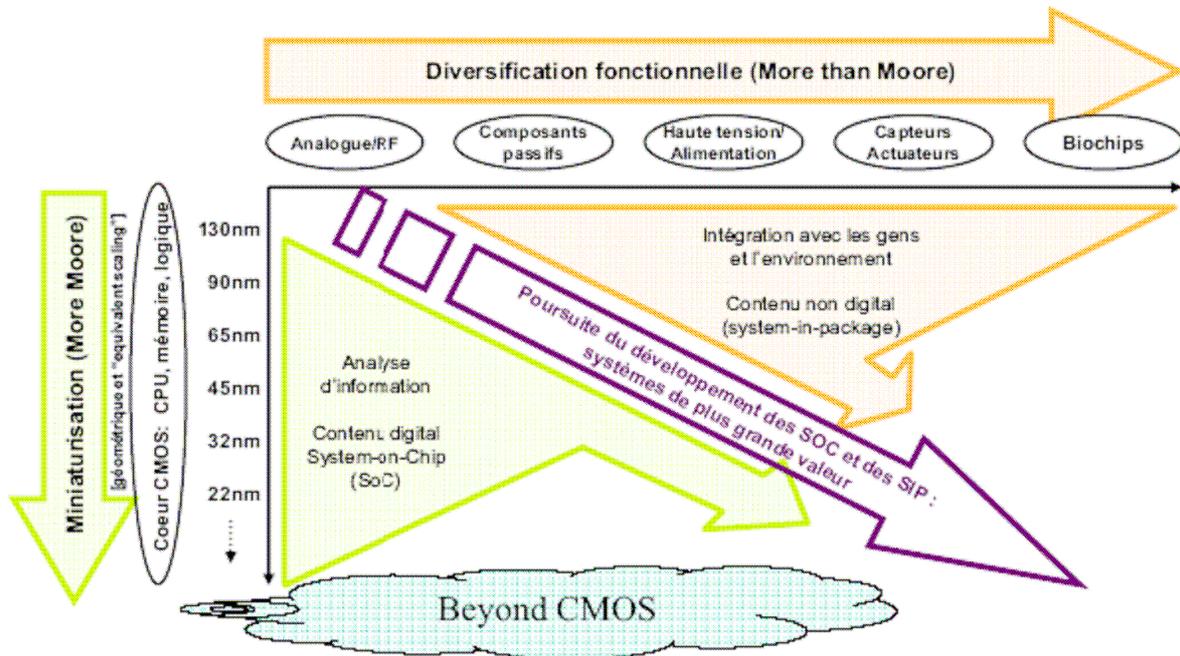
Cette loi empirique, connue sous le nom de Loi de Moore, trouve cependant ses limites depuis quelques années. En effet, la réduction des dimensions devrait finir par atteindre les limites de la physique en 2017, lorsque les épaisseurs des couches minces seront de la taille d'un atome. Actuellement, deux solutions sont envisagées pour diminuer l'encombrement des dispositifs. La première consiste à utiliser l'approche "More than Moore". Il s'agit dans ce cas là de poursuivre la miniaturisation au plus loin, en remplaçant notamment certains matériaux par d'autres. Par exemple pour l'oxyde de grille des transistors, le SiO_2 sera remplacé par des matériaux à haute permittivité diélectrique (High-K).

Dans l'autre cas, on se propose de diversifier les applications présentes sur le circuit intégré, c'est l'approche "More than Moore". De nouvelles fonctionnalités sont donc intégrées au plus près du circuit. Les composants passifs volumineux (capacités, inductances), usuellement situés hors de la puce (off-chip), pourront être déplacés sur celle-ci (on-chip) ou encore dans le boîtier du circuit intégré (in package).

Ces deux tendances sont résumées dans le graphe de la Figure 1.1(b). Il apparaît que pour optimiser au mieux la miniaturisation, il faudra associer les deux approches.



(a)



(b)

Figure 1.1 : (a) Loi de Moore et performances réalisées par les constructeurs au cours des dernières années - (b) Solutions envisagées pour contourner la limitation physique de la loi de Moore [2]

bleu). On citera notamment les VCO (Voltage Control Oscillator), les filtres ou les déphaseurs. Parmi toutes les applications recensées, les filtres accordables, présentent un besoin en éléments passifs ajustables qui s'avère être le plus fort.

En vue d'effectuer un état de l'art des solutions envisageables, on peut par exemple se concentrer sur les besoins de filtres accordables des stations de base de téléphonie mobile. Une comparaison des différentes solutions existantes aujourd'hui est donnée dans le tableau 1.1.

Technologie	Description	Performance typique	Applications RF
Cavités motorisées	Duplexeurs commandés à distance, solution mature	Très bonnes, mais lent gros et coûteux	Duplexeurs et combineurs bande étroite
MEMS	Lignes micro-usinées commutées ou accordées - demande encore du développement	Bonnes pour les faibles puissances, petite taille	Filtrage réception
Diodes	Varactor (analogique, mature) PIN (numérique, mature)	Varactor est non linéaire, PIN demande du courant	PIN pour filtres commutés
Supraconducteurs	Refroidissement nécessaire Peut être commuté - demande du développement	Très bon à bas niveau, problèmes de mise en oeuvre	Filtres de réception à très hautes performances
Ferroélectriques	Lignes microstrip sur matériau ferroélectrique - demande encore du développement	Problème de matériau à améliorer	Filtres accordables sur une large bande, déphaseurs

Tableau 1.1 : Comparaison des différentes technologies envisageables pour la réalisation de filtre accordables

Dans le cas de l'émission, une contrainte supplémentaire apparaît en plus des faibles pertes, c'est la linéarité que doivent présenter ces composants compte tenu de la puissance émise (de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de watts par porteuse).

La technologie la plus prometteuse pour la réalisation de composants accordables est celle à base de matériaux ferroélectriques dont la permittivité varie en fonction d'un champ électrique appliqué. Elle s'est particulièrement développée au cours des dernières années (Paratek). En effet, ces matériaux permettent de réaliser des résonateurs accordables, ou des déphaseurs variables. Dans la littérature, nous pouvons citer les travaux de Z. Feng et al. [4] sur la réalisation de filtres accordables ou de C. Fu et al. [5] sur les déphaseurs accordables. L'agilité pour le filtre est de 22,7 % sous 90 V et les pertes d'insertions sont de 10,7 dB (pour 0V). Le déphaseur quant à lui présente une variation de phase de 180° sous 20V et des pertes d'insertions de 15 dB (pour 0V).

Ces deux dispositifs souffrent de pertes importantes. Ce défaut ne pourra être surmonté qu'en développant de nouveaux matériaux céramiques ferroélectriques. Le challenge principal consiste à combiner leurs agilités en tension avec de faibles pertes diélectriques. Les objectifs visés sont des pertes diélectriques 10 fois inférieures à celles des matériaux de référence actuels, pour les mêmes exigences de stabilité en température.

C'est ce type de matériaux que nous proposons de développer durant les travaux de thèse. Le but à terme est de les intégrer dans des maquettes de filtres et de déphaseurs agiles au laboratoire XLIM sous forme de capacités MIM (Métal Isolant Métal).

Avant de dresser l'état de l'art des matériaux ferroélectriques, il est important d'expliquer les principes fondamentaux de ces matériaux pour comprendre leur fonctionnement.

1.2 Rappels sur les propriétés diélectriques

1.2.1 Polarisation spontanée. Susceptibilité

A l'échelle macroscopique, c'est à dire dans le cadre de la théorie de Maxwell [6], il est possible d'interpréter les propriétés des diélectriques par la présence en volume d'une polarisation, parfois permanente (cas des électrets et des ferroélectriques), mais le plus souvent induite par le champ électrique. Dans un matériau diélectrique linéaire, la relation entre ces deux grandeurs est décrite par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1)$$

où χ_e est appelée la susceptibilité électrique, grandeur sans dimension. Dans le cas de matériaux non isotropes, χ_e est un tenseur. La forme tensorielle permet de rendre compte de l'anisotropie de la matière, liée soit à la structure cristalline, soit à un paramètre extérieur (ex : polarisation de l'échantillon).

La permittivité ϵ d'un milieu linéaire et isotrope est définie en fonction du champ macroscopique par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \text{avec } \epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e) \quad (2)$$

Dans le vide, on a $\epsilon = \epsilon_0$. D'où le nom de permittivité relative, ou constante diélectrique, qui est donnée à $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$, soit $\epsilon_r = 1 + \chi_e$.

Lorsque le diélectrique est soumis à un champ électrique variable, la polarisation peut ne pas arriver à suivre instantanément le champ électrique. Cela se traduit par une constante diélectrique dépendante de la fréquence (c'est le phénomène de dispersion) et par une absorption et une dissipation de l'énergie dans le milieu (phénomène à associer aux pertes diélectriques). Les formules (1) et (2) restent valables mais la susceptibilité et par conséquent la permittivité deviennent des grandeurs complexes tensorielles dépendantes notamment de la température et de la fréquence. On écrit alors :

$$\chi^* = \chi' - i\chi'' \quad \text{et} \quad \epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3)$$

La partie réelle (ϵ' , χ') de ces grandeurs est à associer au phénomène de dispersion tandis que la partie imaginaire (ϵ'' , χ'') est à associer à la dissipation d'énergie.

1.2.2 Caractérisations structurales et diélectriques de BaTiO_3

1.2.2.1 La structure cristalline dans les principaux états cristallins de BaTiO_3

Le titanate de baryum au-dessus de sa température de Curie T_c , située entre 120 et 130 °C, possède une structure cristalline pérovskite (du nom du titanate naturel CaTiO_3) illustrée Figure 1.3 [7]. Les sommets sont occupés par des ions baryum, le centre par un ion titane et le centre des faces par des ions oxygène. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement octaédrique formé par les ions oxygène. La structure pérovskite idéale est cubique.

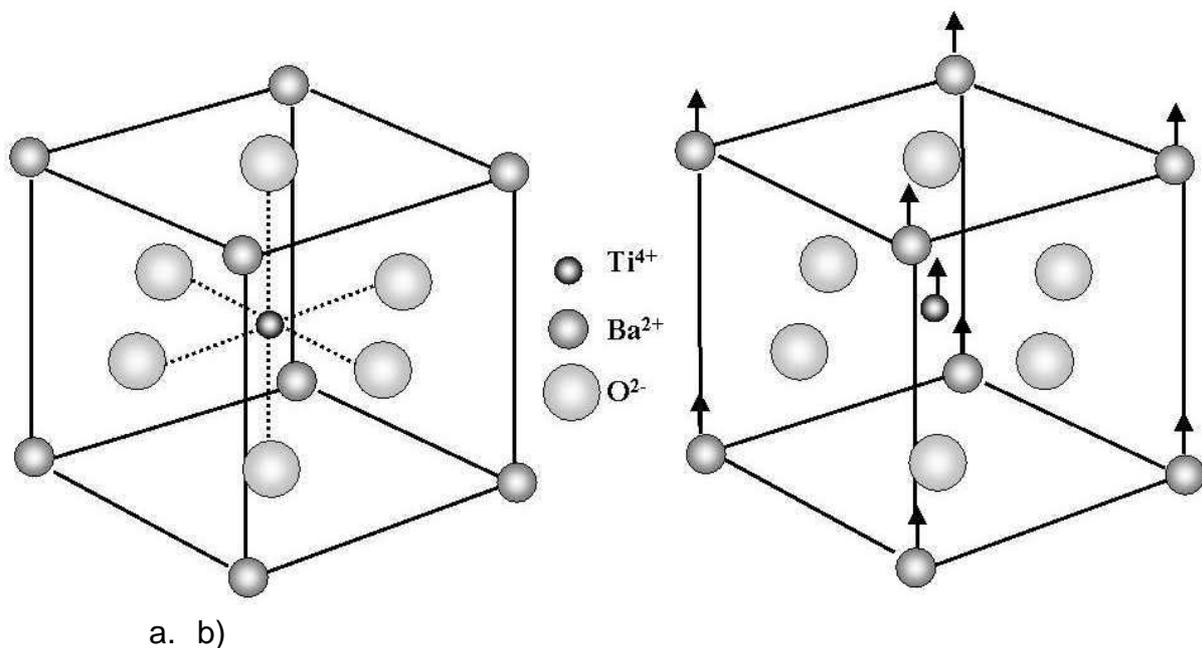


Figure 1.3 : Représentation de la structure du titanate de baryum BaTiO_3 . a) Cas de la structure pérovskite cubique - b) Déformation tétragonale de la structure en dessous de la température de Curie [2]

En dessous de la température de transition (température de Curie) T_c , les ions se déplacent les uns par rapport aux autres. Cela se traduit par une déformation et un abaissement de symétrie de la maille comme le montre la Figure 1.3b. Le barycentre des charges négatives ne coïncide alors plus avec celui des charges positives. Le groupe ponctuel n'est alors plus centrosymétrique et un axe polaire apparaît.

Il est courant de représenter cette déformation comme le déplacement des ions oxygène en sens opposé de l'ion titane présent dans la cavité octaédrique selon trois directions quaternaires [100], [010] ou [001] et deux sens possibles, soit six possibilités.

1.2.2.2 Les propriétés diélectriques

Pour $T > T_C$, BaTiO_3 , sous sa forme cubique, est dans un état paraélectrique : le matériau a un moment dipolaire macroscopique nul tout en conservant une forte polarisabilité d'orientation conférée principalement par la grande mobilité de l'ion Ti^{4+} dans la cavité octaédrique.

En dessous de la température de Curie, la maille devient tétragonale. Le matériau est alors dans un état ferroélectrique, c'est-à-dire qu'il possède un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique extérieur. Le matériau peut présenter des propriétés de piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité et ferroélasticité [6]. Tous les matériaux à l'état ferroélectrique sont aussi piézoélectriques : une contrainte appliquée au matériau change la polarisation électrique. De même, un champ électrique E appliqué au matériau provoque sa déformation. Seuls les matériaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Parmi eux, certains peuvent ne pas changer de moment dipolaire lorsque l'on applique un champ électrique intense. Dans ces matériaux, nous pouvons souvent observer un changement du moment dipolaire lorsqu'ils sont chauffés. C'est le phénomène de pyroélectricité. Parmi les corps pyroélectriques, le sous-groupe des corps ferroélectriques présente la particularité qu'un champ électrique appliqué peut modifier et renverser le sens de la polarisation. Enfin, un matériau est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables, énergiquement équivalents, et dont le passage de l'un à l'autre se fait par application temporaire d'une contrainte mécanique externe.

Le titanate de baryum, BaTiO_3 , illustre bien ces définitions. La Figure 1.4 montre l'évolution de la permittivité d'un monocristal mesurée selon les axes $[100]$, ϵ_a , et $[001]$, ϵ_c . Les valeurs de permittivités apparaissent fortement dépendantes de la température. Les anomalies qui se manifestent par des valeurs extrêmement élevées, observées aux températures de 120°C , 0°C et -90°C , sont à associer aux transitions de phase dans le cristal. En conclusion, ces évolutions montrent un lien étroit entre les propriétés diélectriques de BaTiO_3 et sa structure cristalline, mettant particulièrement en évidence l'importance des transitions de phase.

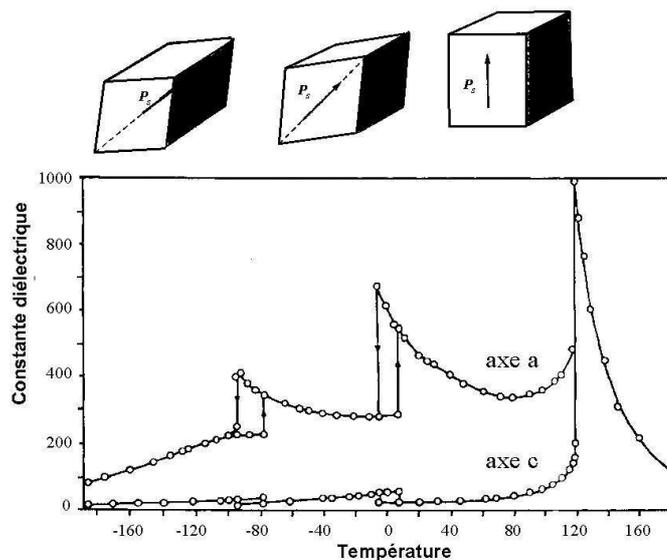


Figure 1.4 : Evolution de la permittivité d'un monocristal de BaTiO_3 selon les axes a et c en fonction de la température (Les déformations de la maille cristalline sont schématisées pour chaque structure) [8]

1.2.3 Etude des transitions de phase.

Deux approches complémentaires permettent de comprendre l'apparition de la ferroélectricité. La première, macroscopique, consiste en la théorie phénoménologique de Landau (1937), dont les concepts de base ont été repris par Devonshire (1949). La seconde, microscopique, consiste en une approche vibrationnelle du réseau atomique.

1.2.3.1 Théorie phénoménologique de Landau

Landau a établi une théorie thermodynamique cohérente du comportement d'un cristal ferroélectrique en considérant un développement en série de Taylor de l'énergie libre F en fonction de la polarisation P :

$$F = F_0 + aP^2 + bP^4 + \dots \quad (4)$$

La théorie de Landau fournit un cadre général à l'étude des transitions de phases. Il en résulte un comportement universel des grandeurs telles que le paramètre d'ordre qui définit une transition de phase, la chaleur spécifique ou la susceptibilité associée. Ce comportement est caractérisé par des lois de variations des grandeurs physiques qui sont les mêmes pour tous les systèmes physiques et qui prévoient une divergence des grandeurs telles que la susceptibilité à la température de transition, T_c .

La théorie de Landau présume un développement linéaire de la permittivité ϵ en fonction de la température T et du champ appliqué E :

$$\epsilon(E, T) = \epsilon_L(T) - \epsilon_{NL}(T)E^2 + \epsilon_{NL}^*(T)E^4 - \theta(E^6) \quad (5)$$

Dans cette équation, on définit ϵ_L comme la partie linéaire de la dépendance en polarisation de la permittivité, ϵ_{NL} et ϵ_{NL}^* respectivement comme les premier et deuxième termes de la partie non linéaire de la dépendance en champ de la permittivité.

En intégrant l'équation (5), on obtient une expression de la polarisation :

$$P(T) = \int \epsilon(E, T) dE = \epsilon_L(T)E - \frac{1}{3}\epsilon_{NL}(T)E^3 + \theta(E^5) \quad (6)$$

Les équations de la thermodynamique $(\partial F / \partial P) = E$ et $(\partial P / \partial E)(\partial E / \partial P) = 1$ permettent d'exprimer les termes linéaire et non-linéaire de la permittivité par :

$$\epsilon_L(T) = \frac{\partial P(T)}{\partial E} \propto \frac{1}{a} \quad \text{et} \quad \epsilon_{NL}(T) \propto \frac{1}{a^4} \quad (7)$$

En accord avec la théorie de Landau, on peut décrire la dépendance de « a » en température comme :

$$a \propto (T - T_c)^\gamma \quad (8)$$

ce qui conduit à $\epsilon_L = \frac{const}{(T - T_c)^\gamma} \quad T > T_c \quad (9)$

et

$$\epsilon_{NL} = \frac{const}{(T - T_c)^{4\gamma}} \quad T > T_c \quad (10)$$

Pour une transition de phase purement ferroélectrique, où la principale symétrie de translation est conservée en-dessous et en-dessus de T_c , le modèle de Landau s'applique parfaitement et on trouve alors un exposant critique γ égal à 1. Le tracé de $\log(\epsilon_{NL}) = f \log(\epsilon_L)$ permet d'atteindre la valeur expérimentale de l'exposant critique puisque la pente n'est autre que le rapport (γ_{NL} / γ_L) , qui vaut 4 dans le cadre du modèle de Landau.

1.2.3.2 Approche microscopique de la ferroélectricité.

La ferroélectricité peut être étudiée à l'échelle microscopique [13] [6]. Kazaoui et al. ont bien décrit cet aspect dont nous rappelons ici les principes [14] [15].

Dans les cristaux de $BaTiO_3$, les transitions de phase sont de nature ordre-désordre. Elles sont liées d'une part aux sauts de l'atome Ti dans l'octaèdre des atomes d'oxygène d'un puits de potentiel à un autre et d'autre part au phénomène coopératif des chaînes. Les chaînes peuvent être distordues sur quelques mailles cristallines (Figure 1.5).

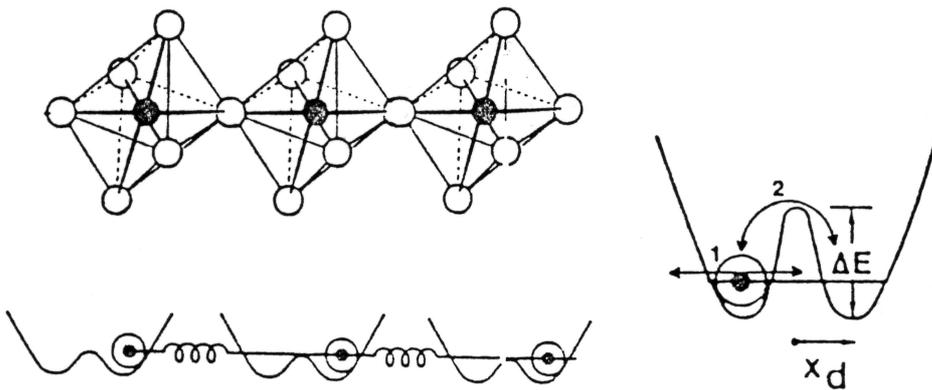


Figure 1.5 : Aspect vibrationnel des transitions de phase. Vibrations des chaînes atomiques [10]

La réponse dynamique associée à ce mouvement des chaînes présente deux pics. Celui de plus haute fréquence correspond aux oscillations de faible amplitude dans un puits de potentiel (il est appelé mode mou ferroélectrique). Celui de plus basse fréquence correspond à un saut de plus forte amplitude, à relier à des oscillations

thermiques, permettant de passer d'un minimum à un autre (appelé mouvement de relaxation).

Les interactions entre les oscillations du mode mou et les oscillations thermiques (interactions phonons – quantum d'énergie) dans le matériau, qui sont responsables du phénomène de dissipation, déterminent à chaque instant la nature ferroélectrique du matériau. Lorsque l'on s'approche de la température de Curie, la fréquence des phonons optiques transversaux devient presque nulle. La relation de Lyddane-Sachs-Teller [7] (11) impose à la constante diélectrique statique de devenir infinie quand la fréquence des phonons optiques transversaux tend vers zéro. Cela constitue l'approche microscopique de la « catastrophe de polarisation ».

$$\omega_T^2 / \omega_L^2 = \varepsilon(\infty) / \varepsilon(0) \quad (11)$$

avec ω_T = fréquence des phonons optiques transversaux

ω_L = fréquence des phonons optiques longitudinaux

$\varepsilon(\infty)$ = constante diélectrique à haute fréquence

$\varepsilon(0)$ = constante diélectrique statique,

1.2.4 Résonances et relaxations.

1.2.4.1 Origine des contributions à la polarisation.

La connaissance de l'origine des différentes contributions à la polarisation dans le matériau est fondamentale pour la compréhension des propriétés électriques [16]. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action d'un champ électrique variable. La polarisation totale peut habituellement être décomposée en plusieurs contributions (12).

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_d + \mathbf{P}_s \quad (12)$$

- P_i est la polarisabilité ionique : elle provient du déplacement d'ions chargés par rapport aux autres. Toutefois, leur inertie plus grande ramène la limite de cette contribution vers des fréquences plus basses, de l'ordre de 10^{11} - 10^{12} Hz. C'est ici qu'intervient la catastrophe de polarisation.
- P_e est la polarisabilité électronique : elle provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. Les électrons ayant une masse très faible, il est compréhensible que les effets d'inertie ne se manifestent qu'à très haute fréquence ; il faut des champs électriques oscillant à des fréquences «optiques», soit 10^{14} à 10^{16} Hz, pour les observer.
- P_d est la polarisabilité dipolaire ou orientationnelle : elle provient des molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation avec un champ électrique appliqué. Cette polarisation est peu commune dans les céramiques et n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à 10^8 Hz. On peut assimiler à ce mécanisme la contribution de certains complexes de défauts chargés, par exemple la formation d'une paire de Schottky par association d'une lacune d'oxygène et d'une lacune cationique.

- P_s est la polarisabilité de charges d'espace : ces charges d'espace, de mobilité réduite, peuvent être des porteurs qui ne se sont pas recombinaés aux électrodes ou encore des impuretés piégées dans la céramique, par exemple aux joints de grains. Ces charges ne sont sensibles qu'à des fréquences inférieures à 10^6 Hz.

Dans le cas des céramiques, une cinquième contribution peut être rencontrée P_{int} .

- P_{int} polarisation interfaciale ou effet Maxwell-Wagner-Sillars : Certaines céramiques possèdent des grains semi-conducteurs séparés par des joints qui se comportent comme s'ils étaient composés d'une mince couche isolante. La céramique peut alors être décrite par le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars où le grain est associé à une résistance série faible R_g et le joint de grain à une forte résistance R_j en parallèle avec une capacité C_j (Figure 1.6).

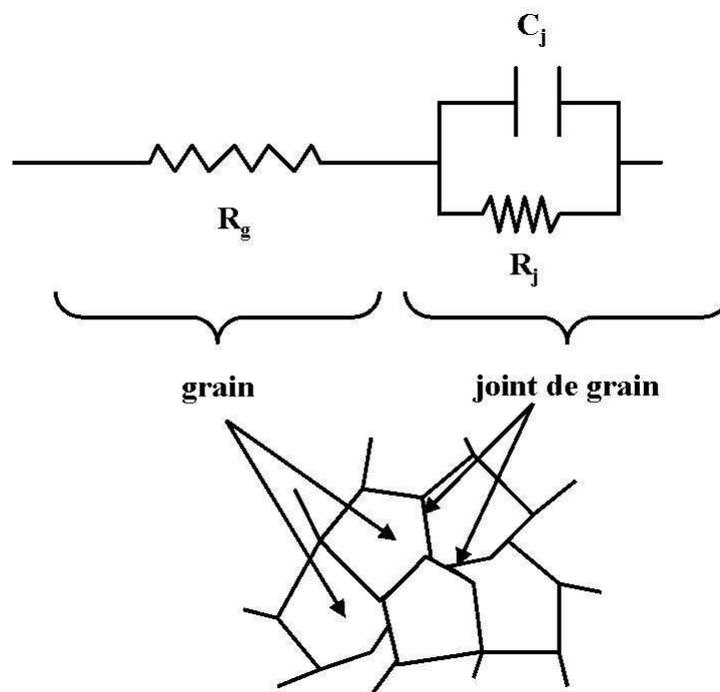


Figure 1.6 : Modèle de Maxwell-Wagner-Sillars

Le matériau fonctionne comme un diélectrique tant que $R_g \ll 1/\omega C_j$. Lorsque $R_g \gg \omega C_j$, la résistance série du grain n'est plus négligeable, la céramique présente alors une relaxation associée à un maximum de pertes diélectriques.

La Figure 1.7 illustre ces différents mécanismes de polarisation. Une représentation schématique des contributions à la polarisabilité, et par conséquent à la permittivité, est donnée Figure 1.8. Dans le domaine des hyperfréquences, on remarque que la constante diélectrique provient presque uniquement de la polarisabilité électronique et ionique.

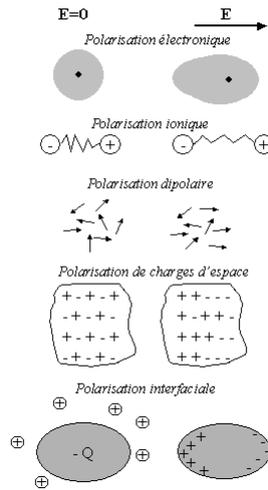


Figure 1.7 : Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation d'après [17]

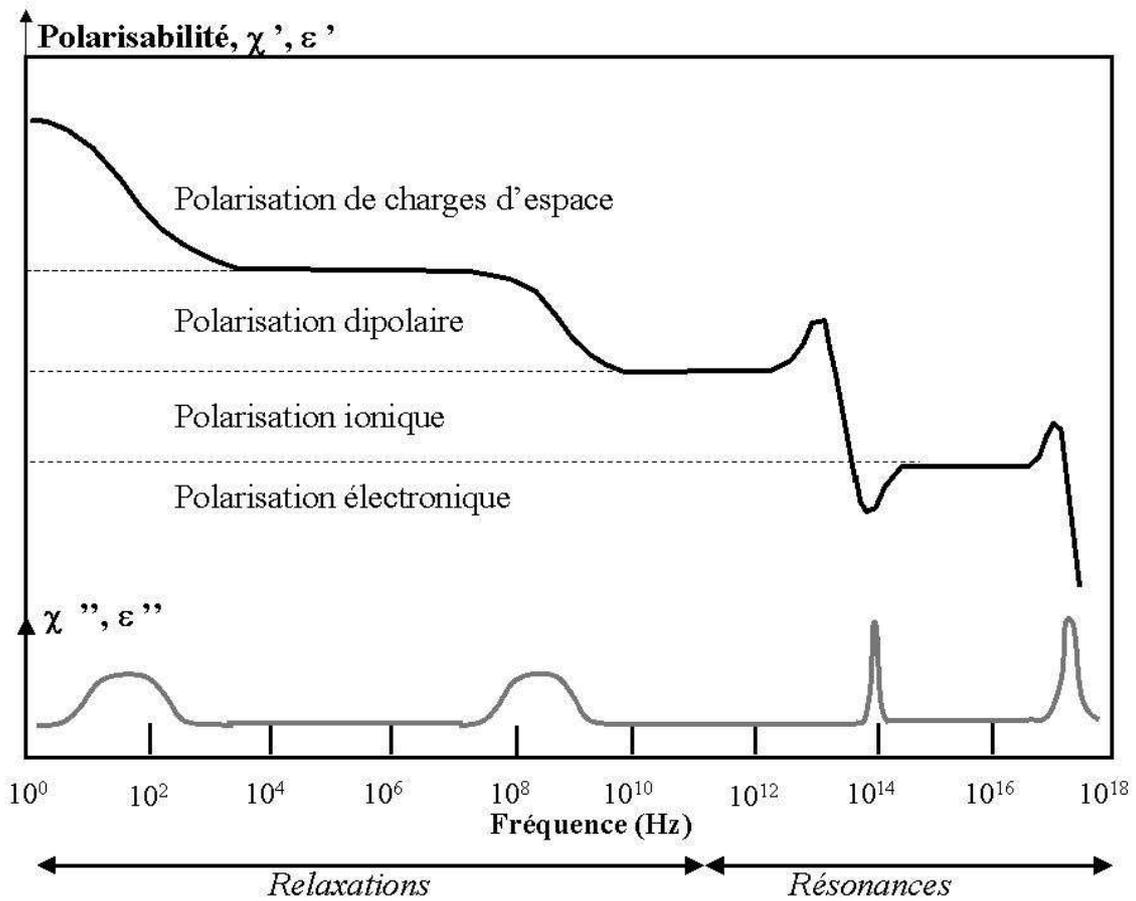


Figure 1.8 : Dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisation. Conséquences sur le comportement en fréquence de la susceptibilité et de la permittivité complexes, d'après [14] [17]

1.2.4.2 Origine des pertes

Aux basses fréquences, les pertes diélectriques sont à associer à la polarisation de charges d'espace (pertes par conductivité) et à la polarisation dipolaire, phénomènes décrits dans les paragraphes précédents diélectriques [18][19][20].

Comme nous l'avons vu, la permittivité aux fréquences micro-ondes est essentiellement due à la polarisation ionique P_i . Le mécanisme de polarisation P_i est responsable des résonances qui se situent dans la gamme des térahertz, soit trois ordres de grandeur au-dessus des fréquences micro-ondes. Cet éloignement n'a pas d'influence sur la partie réelle de la permittivité, il n'en va pas de même pour la partie imaginaire qui croît régulièrement avec la fréquence. Ce comportement peut être expliqué comme une sous-structure du spectre infrarouge. En effet, celui-ci comporte d'une part des raies d'absorption principales correspondant aux phonons optiques transverses, d'autre part des raies secondaires qui sont liées à des interactions additives ou soustractives entre les différentes branches de phonons. Ce sont ces dernières qui contribuent aux pertes diélectriques.

Les pertes intrinsèques du matériau sont à associer aux vibrations anharmoniques des phonons dans les cristaux parfaits.

Une autre source de pertes est celle causée par les ruptures de périodicité dans le réseau du fait de défauts ponctuels, tels que les dopants ou les impuretés, les lacunes, les paires de défauts (paire de Schottky ou de Frenkel). Ces défauts conduisent à des termes de diffusion de phonons ou à de l'atténuation.

Enfin, les pertes dans les céramiques (cas d'un matériau réel) dues aux dislocations étendues, aux joints de grains, aux inclusions et aux phases secondaires sont appelées des pertes extrinsèques. Elles sont dues aux relaxations dipolaires des impuretés (P_d), aux relaxations des charges d'espace (P_s) ou à l'effet Maxwell-Wagner-Sillars, phénomènes dus aux porteurs de charges présents aux interfaces qui ont été polarisés préalablement. A ces pertes s'ajoutent les relaxations dues aux déplacements des murs de domaines à 90°, phénomène qui sera développé ultérieurement.

Cette description des pertes diélectriques est correcte dans le cas des oxydes diélectriques normaux. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, ou paraélectriques proches de la température de transition, les pertes intrinsèques contribuent fortement aux pertes totales dans le matériau. Tangantsev [21] s'est attaché à décrire les mécanismes de pertes micro-ondes. La théorie de transport des phonons a permis une évaluation de la relation qui lie les pertes diélectriques et la permittivité d'un cristal. Cette étude théorique a été conduite dans le cas des interactions entre les phonons et le champ électromagnétique dans le cristal. Le modèle a été établi dans le cas où la réponse diélectrique du cristal est contrôlée uniquement par un mode optique transversal. C'est une bonne approximation pour les matériaux présentant un mode mou ferroélectrique. Pour les cristaux centrosymétriques, il a été démontré que :

$$\varepsilon'' \propto \varepsilon^x, \text{ avec } x = 2.5-5 \quad (13)$$

La tendance qui est de dire que «plus la permittivité est élevée, plus les pertes sont élevées» est d'autant plus juste dans le cas des pertes intrinsèques. Le rôle des pertes intrinsèques dans le processus des pertes croît quand la permittivité du matériau augmente. Pour les bons ferroélectriques, à l'état paraélectrique ou proche de la transition, les pertes intrinsèques contrôleraient même en majorité les pertes diélectriques totales.

1.2.5 Mise en forme des composites ferroélectriques / diélectriques

Pour réaliser des capacités MIM, la mise en forme du matériau est une étape primordiale car elle influe directement sur les performances. Deux possibilités existent : couche mince ou massif. Les principaux avantages et inconvénients des deux mises en oeuvre sont résumés dans le Tableau 1.2.

Couche mince		Massif	
avantages	inconvénients	avantages	inconvénients
Agile sous une faible tension (+)	Ne supporte pas des puissances élevées (---)	Supporte les puissances élevées (+++)	Nécessite des tensions élevées (-)
dépendance des propriétés diélectriques en température limitée (++)	Procédé de fabrication complexe et long (--)	Procédé de fabrication facilement et rapidement transférable en industrie (++)	Dépendance en température non négligeable (--)

Tableau 1.2 : Comparaison des deux moyens de mises en oeuvre des céramiques

Pour les applications envisagées, comme le déphaseur, il est nécessaire d'avoir un matériau capable de supporter de forte puissance : donc nous avons décidé de travailler en massif. La distance entre les deux électrodes impliquera l'utilisation de tension élevée, de l'ordre de quelques centaines de Volts.

1.3 Sélection de la phase ferroélectrique :

L'agilité nécessaire pour la réalisation de dispositifs accordables ($\geq 10\%$) est atteignable par presque tous les matériaux ferroélectriques de permittivité élevée aux fréquences micro ondes. Par contre, la valeur élevée de la permittivité pour un matériau massif (supérieure à 1000) pose problème pour l'intégration d'un matériau dans un dispositif accordable. En effet, cela conduit à des capacités MIM de trop petite taille. A ce problème s'ajoute le besoin d'une faible tangente de pertes diélectriques ($\leq 1\%$) pour limiter les pertes d'insertions des circuits accordables.

Jusqu'à maintenant, de nombreux matériaux ferroélectriques ont été envisagés pour les applications accordables en fréquences. Dans cette partie, nous allons discuter des propriétés des candidats les plus prometteurs.

1.3.1 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$

La solution solide $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) est adaptée aux applications accordables dans le domaine des microondes. En effet, selon la concentration de baryum, ce matériau présente des maximums de permittivité dans la gamme de température 0-390 K. De plus, le comportement des monocristaux et des céramiques sont très proches (Figure 1.9 (a)). La Figure 1.9 (b) montre que pour une température donnée, une valeur suffisamment élevée de la permittivité diélectrique peut être obtenue par le choix d'une bonne concentration en baryum.

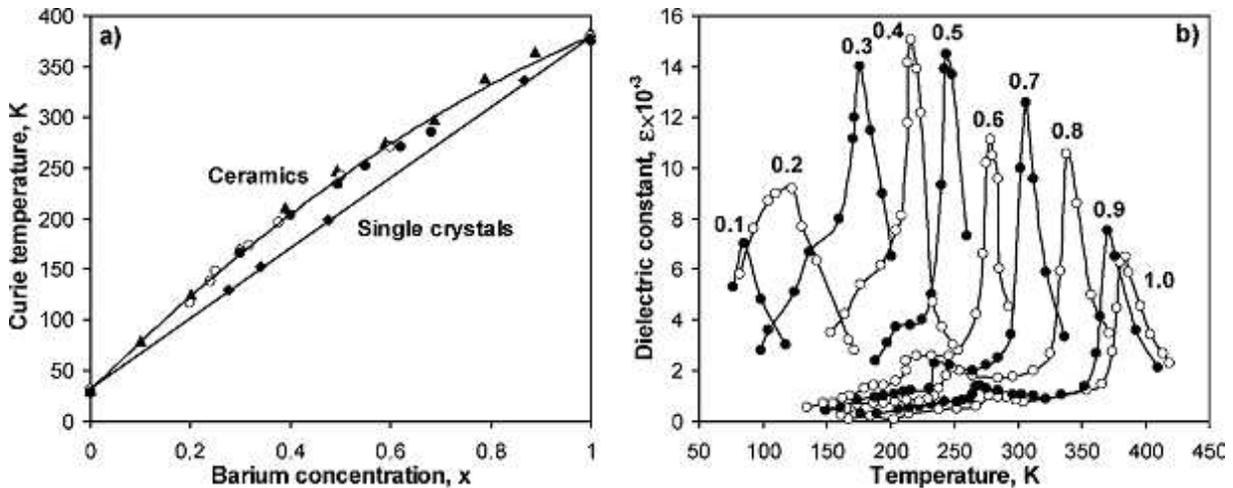


Figure 1.9 : (a) Dépendance de la température de Curie de BST sous forme de monocristaux ou céramique en fonction de la concentration en baryum [26]– (b) Dépendance de la permittivité de céramique $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ en fonction de la température pour différentes concentrations en Ba [27]

Les fractions volumiques de 35% à 55% en strontium dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ permettent d'obtenir des matériaux massifs dont la température de Curie est proche de l'ambiante. De plus, il est important de souligner que les pertes diélectriques peuvent être sensiblement abaissées par de faibles ajouts de dopants (1 à 4%), tels que Fe, Ni ou Mn.

1.3.2 $K(Ta,Nb)O_3$

$K(Ta,Nb)O_3$ (KTN) sous forme solide est un candidat possible pour les applications micro-ondes accordables. C'est un matériau composé d'une solution solide entre $KTaO_3$ paraélectrique (très similaire à $SrTiO_3$) et $KNbO_3$ ferroélectrique (avec une séquence de transitions de phase identique à celle de BST, voir Figure 1.10 a)). Le KTN possède beaucoup d'analogies avec le BST. En effet, il présente une gamme de température de Curie T_C comprise entre 0 K et 700 K [23] (Figure 1.10 b)). Les monocristaux de KTN sont soumis à de fortes premières transitions de phase de telle sorte que la permittivité diélectrique est supérieure à 1000 sur une large gamme de température (Figure 1.10 b)).

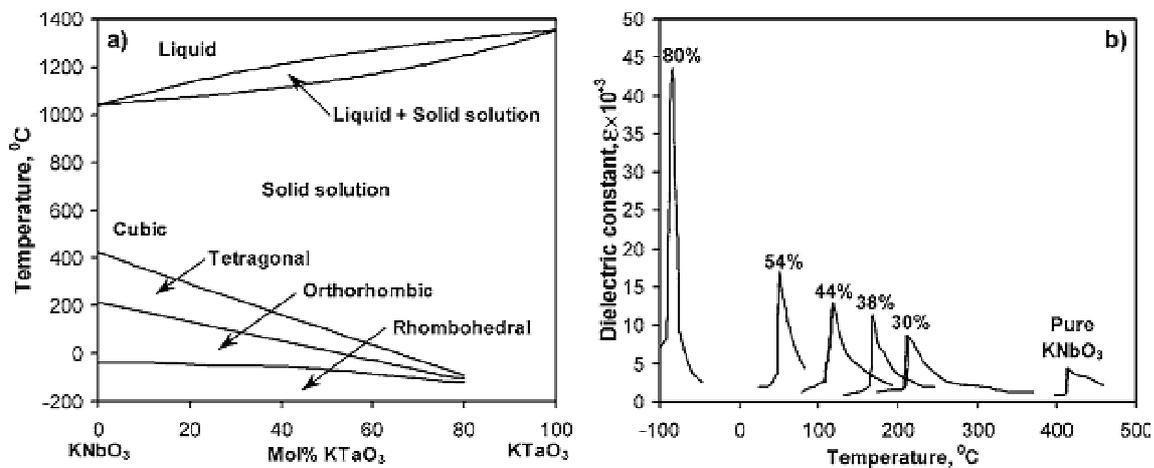


Figure 1.10 : a) Diagramme de phase de $KNbO_3 - KTaO_3$ [23] b) Evolution de la permittivité en fonction de la température ; les pourcentages indiquent la proportion de $KTaO_3$; mesures sous un champ de 5 V/cm et 10 kHz [23]

La céramique de KTN présente une anomalie diélectrique qui se traduit par une importante dispersion de fréquence du comportement diélectrique de type relaxeur [22][24][25]. La constante diélectrique de la céramique est plus petite que dans les monocristaux, mais reste élevée (Figure 1.11). L'agilité est plus importante que dans la céramique BST (pour une même valeur de la permittivité et du champ appliqué). Par exemple, une céramique massive de $K(Ta_{0.6}Nb_{0.4})O_3$ à température ambiante ($\epsilon_r = 1700$ agilité = 17%) nécessite un champ de polarisation en continu de 11 kV/cm [22]. Alors que dans une céramique massive de $Ba_{0.65}Sr_{0.45}TiO_3$, les mêmes valeurs d'agilité et de permittivité correspondent à un champ de polarisation de 28 kV/cm.

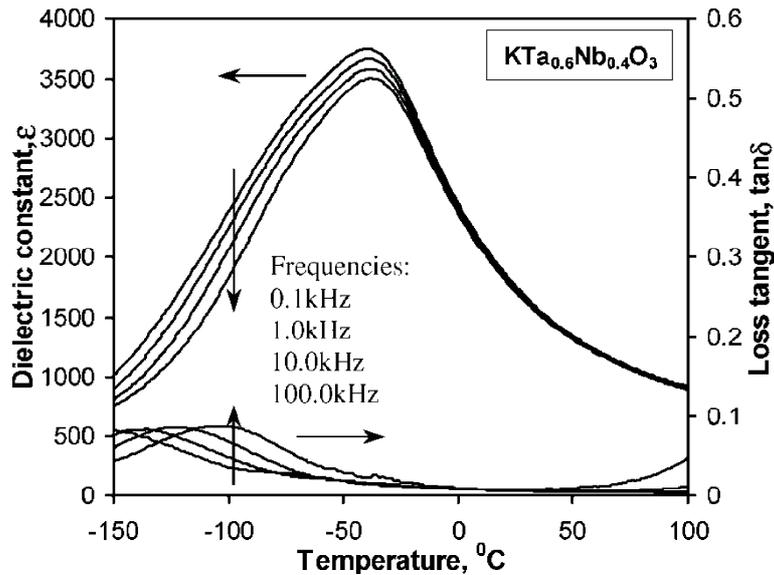


Figure 1.11 : Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes de $\text{KTa}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_3$ à différentes fréquences [22]. Les flèches verticales indiquent la direction du changement de fréquence (de la fréquence la plus petite à la plus élevée)

Le point pénalisant dans la céramique KTN est la nature relaxeur de la matière, qui est apparemment liée à des fluctuations de composition dans le composé (forte volatilité du potassium). Ce point peut entraîner une dispersion de l'agilité et de fortes pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes.

1.3.3 Conclusion

Cette étude a permis de montrer les principaux matériaux ferroélectriques pour la réalisation de dispositifs agiles.

Il existe une multitude de matériaux ferroélectriques déjà explorés dans la littérature. De tous les articles publiés sur ce sujet, deux matériaux semblent être plus prometteurs que les autres : le KTN et le BST.

Le KTN est un matériau qui a été récemment sujet à un grand nombre de publications. Ses performances sont prometteuses cependant, son procédé de fabrication est rendu difficile par la forte volatilité du potassium. Cette difficulté peut induire une relaxation en fréquence de ce matériau, et entraîner une dispersion de l'agilité et de fortes pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes.

Le BST a été également très étudié depuis un grand nombre d'années. Son principal avantage est son procédé de fabrication, plus simple que celui du KTN. Son agilité est excellente et ses pertes diélectriques sont raisonnables aux fréquences micro-ondes. Il existe de nombreuses méthodes pour réduire les pertes comme le dopage ou la voie composite avec un matériau à faibles pertes diélectriques. De plus le laboratoire de Nanocomposites et Matériaux Multifonctionnels (LNMM) de Thales TRT a une connaissance approfondie de ce matériau.

Dans la suite du manuscrit, la phase retenue est le titanate de baryum strontium qui sera noté BST.

1.4 Etat de l'art des composites BST diélectrique

Une étude bibliographique a été réalisée à partir des publications « externes » (littérature) et « internes » (laboratoire LNMM) pour déterminer quel type de composite BST – diélectrique est le mieux adapté aux besoins des applications envisagées dans le domaine des microondes.

Dans une première partie, nous avons décidé de décrire les travaux de Sengupta et al. de la société Paratek qui se distinguent de ceux de la littérature conventionnelle pour deux raisons. La principale étant qu'ils ont été les précurseurs de ce sujet en le relançant dans les années 90.

Dans une seconde partie, nous présentons une étude bibliographique plus générale en englobant les publications du laboratoire LNMM pour déterminer quel type de composite est le plus adapté à notre problème et pour mieux comprendre la nature des interactions entre les deux phases. Nous reviendrons également sur les publications sur les BST. Cette analyse permettra également de situer les résultats du laboratoire LNMM par rapport à l'état de l'art mondial.

1.4.1 Travaux de l'US Army lab puis de la société Paratek

Sengupta et al., particulièrement actifs depuis 1994 dans le domaine des matériaux ferroélectriques ont travaillé dans un premier temps au laboratoire de recherche de l'US Army puis dans la société Paratek. Pour donner un ordre d'idée, Sengupta et al. ont déposé dix sept brevets lors des seize dernières années. Il est donc important de rappeler leurs principales innovations qui se partagent en 3 différents domaines :

1. Etude des formulations chimiques de céramiques composites [39] [40] [41] [46] [47] [48] [50] [51] [52] [53]
2. Méthode de fabrication des couches minces [43] [44]
3. Mises en forme des condensateurs [42] [49]

Nous avons étudié principalement les brevets ou articles traitant des formulations retenues par Sengupta et al. car c'est un point essentiel à la bonne conduite de nos travaux. Sengupta et al. ont montré l'intérêt de développer des céramiques composites de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde de faible constante diélectrique.

Leur démarche a consisté à tester toutes les combinaisons possibles de composites potentiellement valables. Cependant, toutes les stœchiométries du BST n'ont pas été explorées. En effet, il est nécessaire de choisir une composition dont la température de Curie est proche de la température ambiante pour obtenir de l'agilité. C'est pourquoi, ils ont testé cinq BST de différents taux de strontium : 0,35, 0,4, 0,45, 0,5 et 0,55. Les oxydes diélectriques qui ont été introduits étaient les suivants : MgO, MgZrO₃, MgTiO₃, MgZrSrO₃, Al₂O₃ et ZrO₂.

En résumé, leurs travaux concernant le choix du composite ont abordé trois problématiques, à savoir :

1. Quel oxyde diélectrique choisir ?
2. Quel taux de strontium choisir dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$?
3. Dans quelle proportion doit-on les mélanger ?

Le BST60/40 a été sélectionné pour synthétiser les différents composites [28] [29] [30] [31] [32]. Les propriétés diélectriques - à savoir la permittivité, les pertes diélectriques et l'agilité - de ces composites ont été mesurées à 1 kHz à la température ambiante pour différents taux d'oxyde dans les composites. Sur la Figure 1.12, nous proposons un résumé de leurs différentes expériences. De façon générale, on remarque que la constante diélectrique, les pertes et l'agilité diminuent quand on augmente le pourcentage d'oxyde diélectrique. Les pertes diélectriques des composites à base de zircon ZrO_2 ou d'alumine Al_2O_3 sont nettement supérieures à celles obtenues avec les autres oxydes, c'est pourquoi ils ne les ont pas retenus.

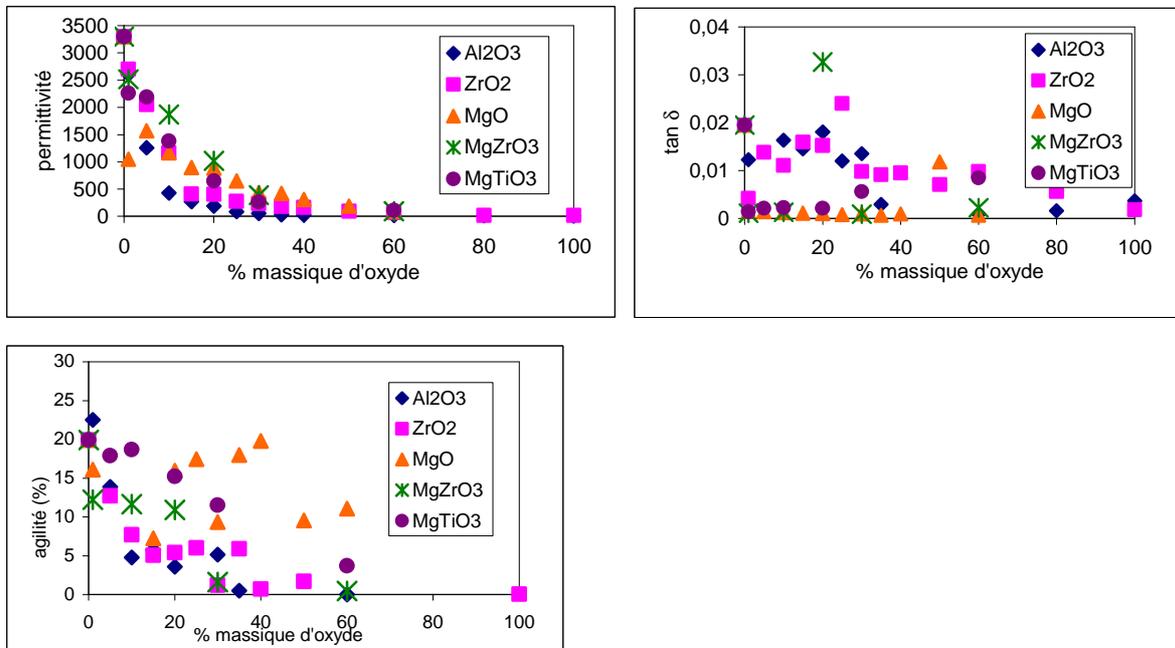


Figure 1.12 : propriétés diélectriques de différents composites en fonction du % massique d'oxydes. Mesures à 1 kHz et T = 25°C.

Deux oxydes ont retenu leur attention : MgO et MgTiO₃. Ils ont conduit aux composites qui présentaient les meilleures propriétés diélectriques. Ils possédaient les pertes diélectriques les plus faibles et de l'agilité. A partir de 1996, leur choix a semblé s'orienter vers le MgO puisque toutes les publications suivantes ont été consacrées à de tels composites.

Leur choix s'étant arrêté sur le MgO, il leur restait à optimiser la stœchiométrie de la phase BST. Les résultats présentés dans leurs différents articles [33] [34] [35] [36] [37] [54] sont résumés sur la Figure 1.13. Ils illustrent l'effet de la fraction molaire de baryum dans le BSTO en fonction du taux massique de MgO sur la permittivité, les pertes diélectriques et l'agilité. Les mesures ont été réalisées à 1 kHz à la température ambiante.

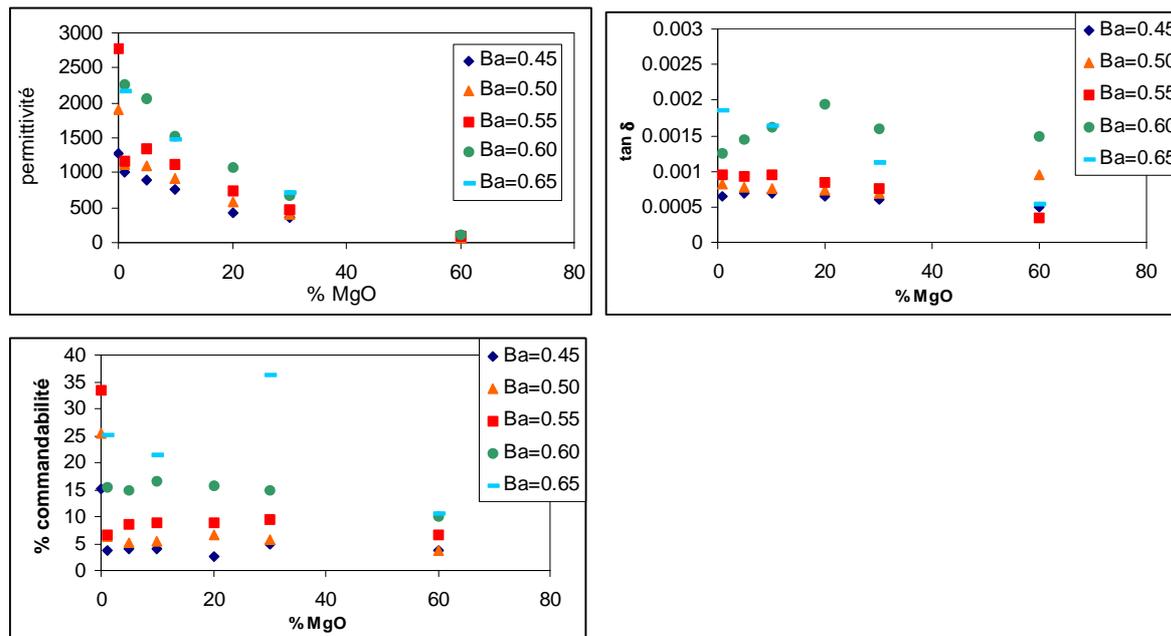
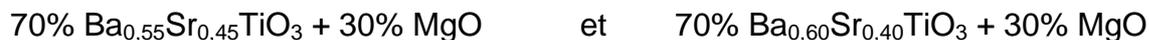


Figure 1.13 : Evolution des propriétés diélectriques en fonction du taux massique de MgO dans les composites pour plusieurs BST à 1 kHz et T = 25°C

Ces résultats montrent que plus le taux de strontium est faible dans les BST, plus les pertes sont élevées mais meilleure est l'agilité. Afin de conserver de l'agilité, leur choix s'est positionné sur BST55/45 et BST60/40 avec une préférence pour le BST55/45 qui présente une agilité acceptable avec des pertes plus faibles. Ces comparaisons sont valables quel que soit le taux de MgO dans le composite.

A partir de ces résultats, Sengupta et al. ont proposé deux compositions optimisées pour les composites, à savoir [58]:



Cependant leur thème principal de publication est orienté vers les performances diélectriques plutôt que vers les analyses physico chimiques. Ceci s'explique par le fait qu'un industriel leader dans son domaine ne tient pas à exposer ses secrets de fabrication à la vue de ses concurrents. Afin de mieux comprendre leurs travaux, nous avons étudié la littérature des dix dernières années.

1.4.2 Littérature après 2000

Cette partie recense les articles parus au cours des dix dernières années sur les composites massifs. Nous avons retenu une trentaine d'articles de 20 laboratoires. Tous ces articles expliquent la nature des composites obtenus par des analyses physico-chimiques (diagrammes de rayons X, MEB ou analyse EDS).

Sur les 20 laboratoires, seulement 9 traitent en même temps des pertes en hyperfréquences et de l'agilité. Or, ce sont des caractéristiques essentielles dans le cadre de nos travaux pour les applications envisagées.

Nous avons donc étudié les 14 papiers de ces 9 laboratoires afin de sélectionner, pour chaque article, le composite correspondant le mieux aux besoins. Ces matériaux sélectionnés ont été regroupés dans le Tableau 1.3 pour établir un plan de travail (choix des deux phases du composite et des proportions).

Les composites ont été référencés par leurs différentes phases et leurs proportions en masse entre parenthèses. Afin de faire un premier tri, nous les avons classés en fonction de la tangente de pertes $\text{tg } \delta$ des plus faibles aux plus fortes $\text{tg } \delta$.

De ce tableau, nous pouvons dégager les grandes tendances de ces 14 composites :

- 1) 8 composites sont à base de MgO.
- 2) Les pertes les plus faibles sont obtenues en utilisant de la magnésie.

D'après ces deux remarques, notre choix de la phase diélectrique s'oriente logiquement sur la magnésie.

- 3) le taux de strontium x dans les BST est compris entre 0,5 et 0,7.
- 4) x est égal à 0,4 pour 7 composites et $x = 0,45$ pour 5 autres.

Ces remarques nous incitent à choisir x égal à 0,4 pour notre premier composite.

- 5) Les champs électriques E à appliquer pour obtenir une agilité suffisante (entre 7,5 et 40 %) sont compris entre 2 et 8 kV/mm.

Ces champs électriques sont parfois très difficiles à atteindre, voire impossibles en massif. Par exemple pour obtenir un champ E de 8 kV/mm en appliquant une tension de 200 V entre les électrodes d'une capacité MIM, il est nécessaire que celles-ci soient distantes de 25 μm . Une telle capacité ne sera réalisable que par les techniques de coulage en bande (condensateur multicouche). Seule une augmentation de l'agilité des composites devrait permettre de s'affranchir du coulage, qui nécessite une grande quantité de travail pour optimiser le frittage des bandes. L'augmentation de l'agilité constitue donc un axe important de notre plan de travail.

- 6) Leurs permittivités ont toutes été abaissées significativement par rapport à celles des BST utilisés.

Les permittivités ainsi obtenues permettent de réaliser des capacités MIM de taille plus importantes et donc plus facilement intégrables dans des dispositifs microondes. Pour 10 composites, la permittivité est inférieure à 400. La diminution de la permittivité devra donc être un autre axe important de notre plan de travail.

- 7) Indépendamment des phases utilisées, une grande proportion de composites (10/14) a une proportion des deux phases proche de 50 / 50.

Cette remarque doit être prise en considération dans notre travail.

Chapitre 1 : Etat de l'art des céramiques ferroélectriques et de leurs composites pour applications microondes

Compositions	Fréquence (GHz)	permittivité	tg δ	agilité (%) - E(kV/mm) - fréquence de mesure
$Ba_{0,55}Sr_{0,45}TiO_3$ / MgO (50/50) + ajout de 0,5% en poids de La_2O_3 [55]	2,740	225	0,0026	11 - 2,0 - 10 kHz
$Ba_{0,55}Sr_{0,45}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O_3$ / MgO (40/60) [56]	4,190	95	0,0029	7,5 - 2,0 - 10 kHz
$Ba_{0,55}Sr_{0,45}Ti_{0,995}Zr_{0,005}O_3$ / MgO (50/50) [57]	2,000	196	0,0034	14 - 2,5 - 10 kHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O_3$ / MgO (40/60) [58]	3,640	132	0,0045	27,3 - 8,0 - 500 Hz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / $Mg_{0,9}Zn_{0,1}O$ (100/65) + 1% en masse de Ta_2O_5 [59]	4,025	81	0,0049	15 - 7,0 - 500 Hz
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$ / MgO (80 / 20) [60]	10,000	515	0,0050	9,9 - 2,4 - 10 kHz
$Ba_{0,55}Sr_{0,45}TiO_3$ / Mg_2TiO_4 / MgO (100 / 5 / 20) [61]	10,000	560	0,0060	21,5 - 4,0 - 1 MHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / $Mg_{0,9}Zn_{0,1}O$ (40 / 60) [62]	3,538	136	0,0062	25 - 8,0 - 500 Hz
$Ba_{0,55}Sr_{0,45}TiO_3$ / MgO (50/50) [63]	2,500	91	0,0071	13,8 - 4,0 - 10 kHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / $BaZn_6Ti_6O_{19}$ (100 / 60) [64]	1,940	584	0,0078	37,6 - 3,0; - 10 kHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / MgO (40 / 60) + 0,2 % en poids ajout La_2O_3 [65]	2,853	94	0,0120	16,26; 3,6; 10 kHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / MgO (40 / 60) [66]	10,000	120	0,0130	40 - 8,0 - 1 MHz
$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ / $BaTi_4O_9$ (70 / 30) [67]	1,257	865	0,0200	38,6 - 3,0 - 10 kHz
$(Ba_{0,7}Sr_{0,3})TiO_3$ / SiO_2 , / AlF_3 (60 / 25 / 15) [68]	5,000	320	0,4000	27,3 - 4,5 - 5 GHz

Tableau 1.3 : Etat de l'art des composites BST / diélectrique parus entre 2000 et 2010

Cette étude de la littérature a permis également d'observer des phénomènes d'inter-diffusions des phases BST et diélectrique. Pour exemple, l'approche de C. Yang d'un composite $Ba_{0,55}Sr_{0,45}Ti_{0,995}Mn_{0,005}O_3$ / MgO [56] est digne d'intérêt. Deux spectres EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) pris aux différentes phases du composite (Figure 1.14) montrent une diffusion du Ba dans les grains de MgO alors que dans les grains de BST, la diffusion du Mg n'est pas détectée par l'appareil.

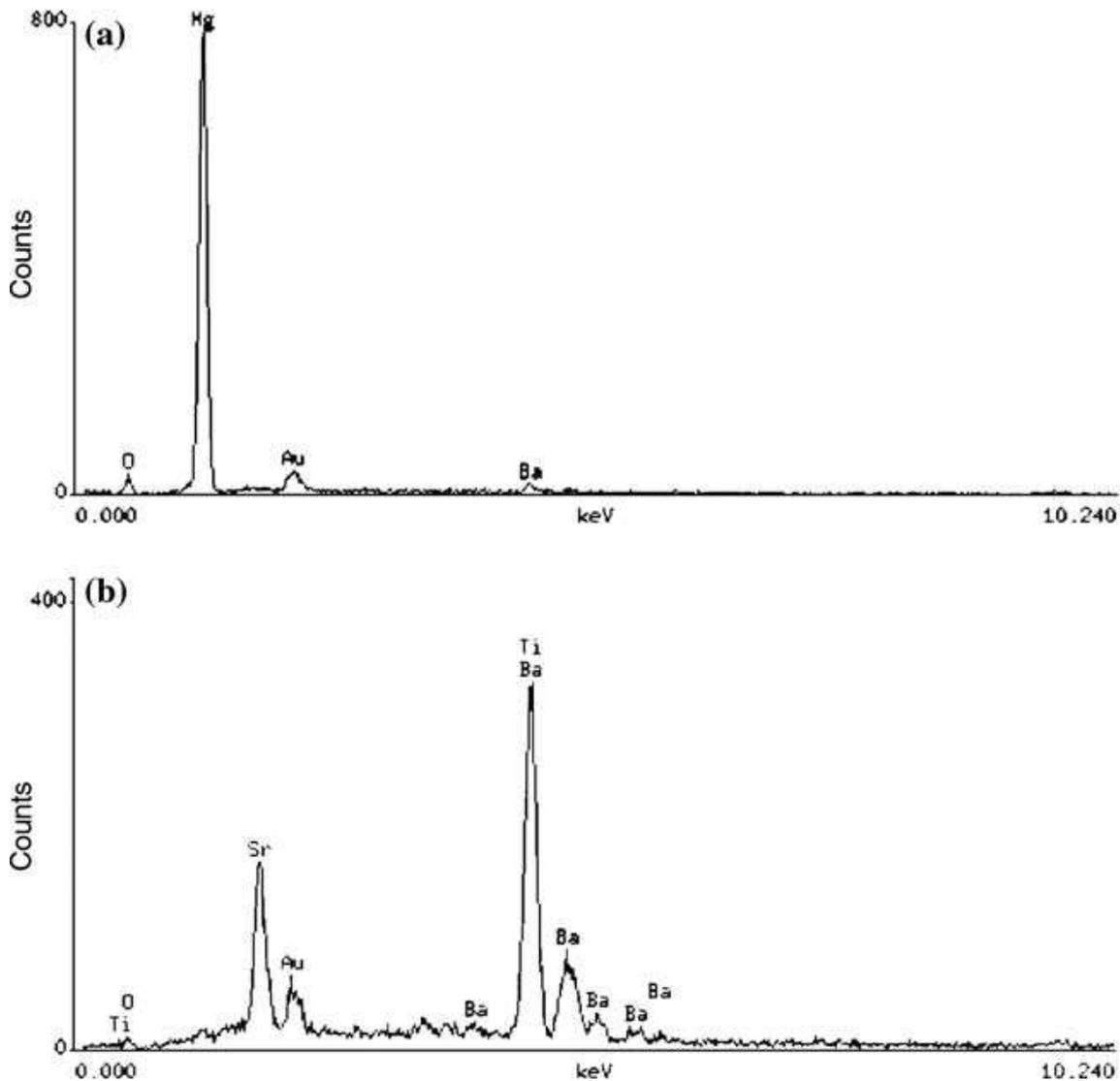


Figure 1.14 : Spectre EDS pour des positions différentes de la sonde dans $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3 / \text{MgO}$ a) MgO et b) BST [56]

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence des dopages des phases BST dans les composites. R-H. Liang et al. [57] ont analysé plus particulièrement l'effet d'un dopage au Zr du BST dans les composites BST / MgO. Lorsque le dopage est en faible quantité (de l'ordre de 1 % en mol), il augmente l'agilité et diminue les pertes. Cet effet a été attribué à la substitution des ions Ti^{4+} par des ions Zr^{4+} de plus grandes taille et à la contribution de polarisations extrinsèques.

La littérature après 2000 sur le titanate de baryum strontium a été également étudiée. Nous y avons recensé 44 articles publiés par 29 laboratoires. Ces articles corrélient les propriétés diélectriques avec les analyses micro structurales aux différentes échelles.

Au niveau des propriétés électriques, seulement 16 % (=7/44) des articles présentent les mesures des pertes diélectriques en hyper fréquences et plus étonnant, seulement 50 % des articles montrent des mesures d'agilité. Et enfin, seul 5 % des articles (=2/44) présentent en même temps l'agilité et les pertes hyperfréquences des matériaux étudiés.

Les mesures des propriétés diélectriques des matériaux des deux articles concernés sont présentées dans le Tableau 1.4. A. Feteira et al. [69] ont étudiés un BST60/40 et J. Zhang et al. [70] un BST40/60 dopé Mn. La comparaison des résultats permet de monter l'importance du taux de strontium x. En effet pour x= 0,4, le rapport agilité sur pertes est maximisé au détriment de la valeur de la permittivité qui reste élevée. Pour x = 0,6, la permittivité vaut 969 c'est à dire 5 fois moins que celle du BST60/40, et le rapport agilité sur pertes reste bon, mais en contrepartie l'agilité est divisée par deux (8,7).

Compositions	Fréquence (GHz)	permittivité	tg δ	agilité (%) - E(kV/mm) - fréquence de mesure (kHz)
Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ [69]	0,600	5000	0,0048	18 - 2,0 - 10
Ba _{0,4} Sr _{0,6} Ti _{0,99} Mn _{0,01} O ₃ [70]	1,205	969	0,0016	8,7 - 3,0 - 10

Tableau 1.4 : Etat de l'art des BST parus entre 2000 et 2010

1.4.3 Etat de l'art du laboratoire

Le laboratoire LNMM s'est concentré dans un premier temps, sur l'optimisation du rapport agilité sur pertes du BST. Le BST possédant un taux de strontium de 0,4 et un dopage de 1 % en manganèse a conduit au meilleurs résultats (Tableau 1.5). Les personnes travaillant sur ce sujet se sont rapidement aperçues que lorsque le rapport agilité sur pertes est optimisé, la valeur de la permittivité (3237) est trop élevée pour pouvoir utiliser le matériau dans des dispositifs agiles.

Des composites à faibles quantités de diélectrique ont été également réalisés. Le Tableau 1.5 montre les propriétés diélectriques d'un composite chargé à 99% en volume de BST60/40 et à 1 % de MgO. L'agilité est plus faible et les pertes plus élevées que celles du BST60/40 dopé Mn pour une permittivité 3 fois plus petite.

Composite	Fréquence (GHz)	permittivité	Tan δ	agilité (%) - E(kV/mm) - fréquence de mesure
Ba _{0,6} Sr _{0,4} Ti _{0,99} Mn _{0,01} O ₃	1,54	3237	0,0078	12,5 - 1 - 100 kHz
Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ / MgO (99 / 01)	1,5	1315	0,027	5,2 - 1 - 100 kHz

Tableau 1.5 : Etat de l'art du laboratoire LNMM des matériaux agiles à fortes permittivités

La permittivité de ces deux matériaux n'étant pas suffisamment faible (<1000), des composites avec des taux plus importants de diélectrique ont été réalisés.

En résumé, les meilleures performances électriques obtenues au laboratoire à 1,5 GHz sont récapitulées dans le Tableau 1.6.

Composite	Fréquence (GHz)	permittivité	Tan δ	agilité (%) - E(kV/mm) - fréquence de mesure
Ba _{0,6} Sr _{0,4} Ti _{0,99} Mn _{0,01} O ₃ / MgTiO ₃ (78 / 28)	1,5	615	0,007	4,8 - 1 - 100 kHz
Ba _{0,6} Sr _{0,4} Ti _{0,99} Mn _{0,01} O ₃ / MgO (80 / 20)	1,5	430	0,01	2,9 - 1 - 100 kHz

Tableau 1.7 : Etat de l'art des composites BST / diélectrique du laboratoire LNMM

Le composite BST-MgTiO₃ a été obtenu lors de la thèse de Sandrine Nénez [71]. Il se compose à 72 % en volume de BST60/40 dopé 1% Mn et à 28 % de MgTiO₃. L'étude ainsi menée a permis de montrer qu'une phase parasite proche de Ba_{1-x}Sr_xMg₆Ti₆O₁₉ apparaissait lors du frittage qui pouvait détériorer les performances diélectriques. Nous n'avons donc pas retenu la phase MgTiO₃ pour la réalisation des composites lors de ces travaux de thèse.

Le composite BST MgO réalisé par Stéphane Abily (rapport interne TRT) se compose à 80 % en volume de BST60/40 dopé 1% Mn et à 20 % de MgO. Dans ce cas, aucune phase parasite n'a été mise en évidence. Cependant l'analyse des propriétés diélectriques et physico-chimiques laisse à penser à une inter-diffusion des deux phases lors du frittage. S. Abily a montré que plus les composites contenaient de la magnésie (MgO), plus la densification des échantillons se dégradait. Malgré de bonnes performances électriques, la densité relative de ce composite vaut 80%. Ce qui nous permet d'envisager une voie possible pour l'amélioration des performances.

1.4.4 Bilan

La comparaison des deux tableaux (1.3 et 1.6) nous permet de constater que :

- Le champ E appliqué aux composites réalisés au laboratoire LNMM (1 kV/mm) est inférieur à ceux de la littérature, où le plus petit vaut 2 kV/mm. Il est donc nécessaire de créer ou d'améliorer le dispositif de mesure pour appliquer des champs électriques au moins égaux à 2 kV/mm pour pouvoir effectuer des comparaisons avec des données relevées dans les différents articles.
- Cette contrainte rend délicate la comparaison de l'agilité mais on peut penser raisonnablement que l'agilité des composites du laboratoire LNMM est du même ordre de grandeur que celles des composites de la littérature.
- Les pertes des composites du laboratoire sont dans la fourchette basse de celles des composites de la littérature.
- Il en est de même pour la permittivité.

Au regard des phases présentes dans les « meilleurs » composites de la littérature et du laboratoire, notre sélection des phases devient facile. Pour la phase diélectrique, dans les deux cas, la magnésie est employée. Pour la phase BST, le taux de strontium x est dans les deux cas proche de 0,4.

1.5 Conclusion

Dans un premier temps, le contexte des travaux de recherche a été présenté. Il montre l'importance de développer des dispositifs agiles pour les besoins actuels et futurs.

Dans un second temps, le principe physique des matériaux ferroélectriques a été expliqué par deux différentes approches (thermodynamique et microscopique) à travers un cas d'école, le BaTiO_3 .

Dans un troisième temps, il a été prouvé l'intérêt de l'emploi des céramiques massives pour la réalisation de dispositifs agiles à forte puissance par rapport aux céramiques en couches minces.

Dans un quatrième temps, nous avons discuté des différents matériaux ferroélectriques envisageables. En conclusion nous avons retenu le BST, largement étudié dans la littérature et au laboratoire, ce qui nous a permis de démarrer sur un socle solide de connaissances. Cependant, il reste à améliorer ses pertes diélectriques.

Dans un cinquième temps, une étude bibliographique sur les composites à partir de BST et d'oxyde non ferroélectrique nous a permis d'exposer un profil complet sur les composites céramiques agiles à faibles pertes réalisés par la société Paratek et par d'autres laboratoires au cours des dix dernières années. Elle montre qu'il existe deux présentations différentes : les articles de Paratek se focalisent sur les performances diélectriques des composites sans expliquer leurs fonctionnements alors que tous les articles des autres équipes de recherche traitent essentiellement de l'analyse physico chimique des composites en omettant de préciser leurs pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes.

Cela a permis de montrer que l'état de l'art du laboratoire LNMM est très proche de celui de la littérature. Nous avons pu ainsi définir les grands axes de notre travail (pertes à diminuer, champ électrique et agilité des composites à augmenter).

Ces comparaisons nous ont également permis de sélectionner le type de composite à étudier dans la suite : les premiers composites auront pour phase agile un BST avec un taux de strontium égal à 0,4 et pour phase non ferroélectrique, de la magnésie dont le taux doit être compris entre 30 et 50 % en masse d'après la littérature.

1.6 Bibliographie

- [1] G. Moore, *Electronics*, 38 (1965)
- [2] ITRS, <http://public.itrs.net>, 2007
- [3] AgileRF, <http://www.agilematerials.com>, 2007
- [4] Zhiping Feng, Wael M. Fathelbab, Peter G. Lam, Vrinda Haridasan, Jon-Paul Maria, Angus. I Kingon & Michael B. Steer, "Narrowband Barium Strontium Titanate (BST) Tunable Bandpass Filters at X-band", *Microwave Symposium Digest*, 2009. MTT '09. IEEE MTT-S International, pp. 1061 – 1064
- [5] Chunlin Fu, Fusheng Pan, Hongwei Chen, Shucheng Feng, Wei Cai & Chuanren Yang, "Coplanar Phase Shifters Based on Ferroelectric Thin Films", *Int J Infrared Milli Waves* (2007) 28:229–235
- [6] M. Bertin, J. P. Faroux & J. Renault, "Electromagnétisme 4, cours de physique," , Dunod, Ed., 1994, pp. 70.
- [7] C. Kittel, "chapitre 13 : diélectriques et ferroélectriques", *Physique de l'état solide*, Dunod, 1995, pp. 620.
- [8] W. Merz, *Phys. Rev*, vol. 76, pp. 1221, 1949.
- [9] A. F. Devonshire, *Phil. Mag.*, vol. 40, pp. 1040, 1949.
- [10] A. F. Devonshire, *Philos. Mag.*, vol. 42, pp. 1065, 1951.
- [11] J.-W. Liou & B.-S. Chiou, "Effect of Direct-Current on the Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, pp. 3093-3099, 1997.
- [12] K. M. Johnson, "Variation of dielectric constant with voltage in ferroelectrics and its application to parametric devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2826-2831, 1962.
- [13] O. G. Vendik, L. T. Ter-Martirosyan & S. P. Zubko, "Microwave losses in incipient ferroelectrics as fonction of the temperature and the biasing field," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 993-998, 1998.
- [14] S. Kazaoui, "Etudes diélectriques en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO₃," Ph-D, Sciences des matériaux. Bordeaux, 1991.
- [15] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Ellisalde & M. Maglione, "High frequency dielectric relaxation in BaTiO₃ derived materials," *Ferroelectrics*, vol. 135, pp. 85-99, 1992.
- [16] C. Kittel, "chapitre 13 : diélectriques et ferroélectriques," *Physique de l'état solide*: Dunod, 1995, pp. 459.
- [17] W. D. Kingery, H. K. Bowen et D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second edition. New York, 1976.
- [18] J. C. Mage & M. Labeyrie, "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences," *L'onde Electrique*, vol. 70, pp. 6-13, 1990.
- [19] J. C. Mage, "Les Matériaux Diélectriques pour Résonateurs Hyperfréquences", *Congr  Ceramiques en Hyperfréquences et Nouvelles Applications*, CRT-CNET Issy les Moulineaux, 1989.
- [20] W. Wersing, "Microwave ceramics for resonators and filters," *Current Opinion in Solid State and Material Science*, vol. 1, pp. 715-731, 1996.

- [21] A. Tagantsev, "Mechanisms of dielectric loss in microwave materials," Congr  Materials Issues for Tunable RF and Microwave Devices, Boston, 1999.
- [22] A. Tagantsev, V. Sherman, K. Astafiev, J. Venkatesh & N. Setter, "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications", Journal of Electroceramics, 11, 5–66, 2003
- [23] S. Triebwasser, "Study of Ferroelectric Transitions of Solid-Solution Single Crystals of $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ ", Phys. Rev., 114, 63 (1959).
- [24] B. Cristopher, C.B. DiAntonio & S.M. Pilgrim, "Processing, Characterization, and Dielectric Studies on $\text{K}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ for Use at Cryogenic Temperatures", J. Am. Ceram. Soc., 84, 2547 (2001).
- [25] P. Debely, P. Gunter & H. Arend, "Preparation and electrooptic properties of hot-pressed potassium niobate-tantalate ceramic", Am. Ceram. Soc. Bull., 58, 606 (1979).
- [26] O.G. Vendik & S.P. Zubko, "Ferroelectric phase transition and maximum dielectric permittivity of displacement type ferroelectrics ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$)", J. Appl. Phys., 88, 5343 (2000).
- [27] G.A. Smolenskii & V.A. Isupov, "Segnetoelektricheskie Svoistva Tverdykh Rastvorov Stannata Bariya V Titanate Bariya", Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki, 24, 1375 (1954).
- [28] L. C. Sengupta, S.Stowell, E. Ngo, M. E. O'Day & R. Lancto, "Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phase array antennas," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 8, pp. 77-88, 1995.
- [29] E. Ngo, S.Stowell, L. C. Sengupta, M. E. O'Day & R. Lancto, "Fabrication and characterization of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 360, pp. 45-50, 1995.
- [30] L. C. Sengupta & S. Sengupta, "Novel ferroelectric materials for phased array antennas," *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 44, pp. 792-797, 1997.
- [31] L. C. Sengupta, E. Ngo, M. E. O'Day, S.Stowell & R. Lancto, "Fabrication and characterisation of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites for used in phased array antennas and other electronic devices," *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, pp. 622-625, 1994.
- [32] L. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-magnesium based compound," *US Patent 5.635.434*, 1997.
- [33] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Sengupta & S. Stowell, "Multi-process synthesis of novel ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas," *Proceedings of 20th Army Science Conference*, vol. 1:15, pp. 126-134, 1996.
- [34] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day & R. Lancto, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-MGO," *US Patent 5.427.988*, 1995.
- [35] L. C. Sengupta, E. Ngo & J. Synowczynski, "Fabrication and characterization of ferroelectric composite ceramics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 15, pp. 181-190, 1997.
- [36] B. L. J. Rao, D. P. Patel & L. C. Sengupta, "Phased array antennas based on bulk phase shifting with ferroelectrics," *Intergrated Ferroelectrics*, vol. 22, pp. 307-316, 1998.

- [37] R. G.Geyer, Jerzy Krupta, L. Sengupta & S. Sengupta, "Microwave properties of composite ceramic phase shifter materials," *Proceeding of 10th IEEE Intyernational Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 851-854, 1997.
- [38] L. C. Sengupta, J. Synowczynski & L. H. Chiu, "Investigation of the effect of particle size on the optical and electronic properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ composite ceramics", *Integrated Ferroelectrics*, vol. 17, pp. 287-296, 1997.
- [39] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day, G. Gilde & R. Lancto, "Ceramic ferroelectric material", *US Patent 5.312.790*, 1994.
- [40] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day & R. Lancto, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-ZrO₂", *US Patent 5.486.491*, 1996.
- [41] L. C. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-ZnO", *US Patent 5.635.433*, 1997.
- [42] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day, R. Lancto, S. Sengupta & T. V. Hynes, "Electronically graded multilayer ferroelectric composites", *US Patent 5.693.429*, 1997.
- [43] S. Sengupta & L. C. Sengupta, "Method of making ferroelectric thin film composites", *US Patent 5.766.697*, 1998.
- [44] S. Sengupta & L. C. Sengupta, "Thin film ferroelectric composite material", *US Patent 5.846.893*, 1998.
- [45] L. C. Sengupta & S. Sengupta, "Ceramic ferrite/ferroelectric composite material", *US Patent 6.063.719*, 2000.
- [46] S. Sengupta, S. Stowell, L. Sengupta, P. C. Joshi, S. Ramanathan & S. B. Desu, "Ferroelectric thin film composites made by metalorganic decomposition", *US Patent 6.071.555*, 2000.
- [47] L. H. Chiu, L. C. Sengupta, S. Stowell, S. Sengupta & J. Synowczynski, "Ceramic ferroelectric composite materials with enhanced electronic properties BSTO-Mg based compound-rare earth oxide", *US Patent 6.074.971*, 2000.
- [48] L. H. Chiu, X. Zhang & L. C. Sengupta, "Electronically tunable ceramic materials include tunable dielectric and metal silicate phases", *US Patent 6.514.895*, 2003.
- [49] L. C. Sengupta, "Electronically tunable dielectric composite thick films and methods of making same", *US Patent 6.737.179*, 2004.
- [50] L. C. Sengupta, X. Zhang & L. H. Chiu, "Electronically tunable, low-loss ceramic materials including a tunable dielectric phase and mulltiple metal oxide phases", *US Patent 6.774.077*, 2004.
- [51] L. H. Chiu , X. Zhang & L. C. Sengupta, "Method for producing low-loss tunable ceramic composites with improved breakdown strengths", *US Patent 7.065.468*, 2006.
- [52] L. H. Chiu , X. Zhang & L. C. Sengupta, "Method for producing low-loss tunable ceramic composites with improved breakdown strengths", *US Patent 7.297.650*, 2007.
- [53] X. Zhang, L. C. Sengupta & E. Underhill "Tunable low loss material composition", *US Patent 7.557.055*, 2009.
- [54] L. C. Sengupta & S. Sengupta, "Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials," *Mat. Res. Innov.*, vol. 2, pp. 278-282, 1999.

- [55] Rui-Hong Liang, Xian-Lin Dong, Ying Chen, Fei Cao & Yong-Ling Wang, "Improvement of Microwave Loss Tangent and Tunability of $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ Composites Using the Heterogeneous Precipitation Method", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [10] 3273–3276 (2006)
- [56] Chunxia Yang, Hongqing Zhou, Min Liu & Tai Qiu, "Effect of MnCO_3 doping on the dielectric and tunable properties of BSTO/MgO composite for phased array antennas", *J Mater Sci: Mater Electron* (2007) 18:985–989
- [57] Rui-Hong Liang, Xian-Lin Dong, Ying Chen, Fei Cao & Yong-Ling Wang, "Effect of ZrO_2 doping on the tunable and dielectric properties of $\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ composites for microwave tunable application", *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1295–1302
- [58] Jiandong Cui, Guixia Dong, Zhimin Yang & Jun Du, "Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Mn-doped BST/MgO composites", *Journal of Alloys and Compounds* (2009)
- [59] Shuwang Ma, Guixia Dong, Zhimin Yang & Jun Du, "Dielectric property of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-Mg}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}$ ceramic with additives of Sm_2O_3 and Ta_2O_5 ", *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:1106–1111
- [60] E.A. Nenasheva, A.D. Kanareykin, N.F. Kartenko, A.I. Dedyk & S.F. Karmanenko, "Ceramics Materials Based on $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ Solid Solutions for Tunable Microwave Devices", *Journal of Electroceramics*, 13, 235–238, 2004
- [61] E.A. Nenasheva, N.F. Kartenko, I.M. Gaidamaka, O.N. Trubitsyna, S.S. Redozubov, A.I. Dedyke & A.D. Kanareykin, "Low loss microwave ferroelectric ceramics for high power tunable devices", *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 395–400
- [62] Jiandong Cui, Guixia Dong, Yi Wang & Jun Du, "Microstructure and dielectric properties of BST/MZO ceramic composites for tunable microwave applications", *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:473–478
- [63] Chunxia Yang, Hongqing Zhou, Min Liu & Hongzhong Wu, "Dielectric properties of BSTO/MgO ceramic composites", *J Mater Sci: Mater Electron* (2006) 17:347–352
- [64] Siwei Wang, Jiwei Zhai, Xiujian Chou, Lingling Zhang & Xi Yao, "Dielectric tunable properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-BaZn}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ microwave composite ceramics", *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 200–203
- [65] Xiaohong Wang, Wenzhong Lu, Jian Liu, Yanling Zhou & Dongxiang Zhou, "Effects of La_2O_3 additions on properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\text{-MgO}$ ceramics for phase shifter applications", *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1981–1985
- [66] Wontae Chang & Louise Sengupta, "MgO-mixed $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications", *Journal of Applied Physics*, vol. 92, n°7, 1 octobre 2002
- [67] ZHANG Jingji, ZHAI Jiwei, JIANG HaiTao & YAO Xi, "Dielectric tunable properties of BaTi_4O_9 -doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ microwave composite ceramics", *Science in China Series E: Technological Sciences*
- [68] Keisuke Kageyama & Junichi Takahashi, "Tunable Microwave Properties of Barium Titanate-Based Ferroelectric Glass-Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [8] 1602–1605 (2004)

- [69] Antonio Feteira, Derek C. Sinclair, Ian M. Reaney, Yoshitaka Somiya & Michael T. Lanagan, "BaTiO₃-Based Ceramics for Tunable Microwave Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [6] 1082–1087 (2004)
- [70] Jingji Zhang, Jiwei Zhai & Xi Yao, "Dielectric tunable properties of low-loss Ba_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-y}Mn_yO₃ ceramics", *Scripta Materialia* 61 (2009) 764–767
- [71] Sandrine Nénez, "Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique", Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique

Chapitre 2 : Techniques instrumentales37

2.1	Caractérisations des matières premières	37
2.1.1	Détermination des phases en présence : Rayons X	37
2.1.2	Observation de la microstructure : MEB.....	39
2.1.3	Mesures de la surface spécifique.....	40
2.1.4	Analyses thermiques	41
2.1.4.1	Pertes au feu	41
2.1.4.2	ATD/ATG	42
2.2	Procédé céramique	42
2.2.1	Vue d'ensemble de la fabrication d'une céramique pour l'électronique	42
2.2.2	Calcul des compositions et pesée	43
2.2.3	1 ^{er} broyage	43
2.2.4	Mélange à sec	44
2.2.5	Calcination	45
2.2.6	2 nd broyage	45
2.2.7	Mise en forme de la poudre.....	46
2.2.7.1	Pressage isostatique.....	46
2.2.7.2	Pressage axial	47
2.2.8	Frittage	48
2.2.8.1	Dilatométrie.....	49
2.3	Caractérisations physico chimiques	50
2.3.1	Mesures de la masse volumique :.....	50
2.3.1.1	Méthode hydrostatique	50
2.3.1.2	Méthode dimensionnelle	51
2.3.2	Etude de la microstructure :	51
2.4	Caractérisation des propriétés diélectriques	52
2.4.1	Préparation des condensateurs disques	52
2.4.1.1	Découpe.....	52
2.4.1.2	La Métallisation.....	53
2.4.2	Mesures basses fréquences.....	53
2.4.2.1	Permittivité et pertes diélectrique : impédancemètre	53
2.4.2.2	Agilité.....	54
2.4.2.3	Permittivité en fonction de la température	56
2.4.3	Mesures hautes fréquences.....	57
2.4.3.1	Méthode du résonateur torique métallisé	57
2.4.3.2	Méthode du résonateur diélectrique	60
2.5	Bibliographie	61

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES INSTRUMENTALES

Ce chapitre rassemble les informations qui nous ont semblé nécessaires à une bonne perception des différentes techniques mises en œuvre pour :

- les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des matières premières
- l'élaboration des céramiques
- les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des céramiques
- les caractérisations diélectriques des céramiques. Nous insisterons sur la préparation des condensateurs disques.

2.1 Caractérisations des matières premières

Pour maîtriser le procédé des céramiques et contrôler leurs propriétés, il est nécessaire de connaître les matières premières. Cette partie décrit les différentes caractérisations employées.

2.1.1 Détermination des phases en présence :

Rayons X

L'étude du diagramme de diffraction, ou diffractogramme, d'un échantillon (poudre ou céramique) permet d'atteindre un grand nombre d'informations, telles que la nature des différentes phases présentes dans l'échantillon, leurs structures, leurs proportions, la taille des cristallites, le taux de défauts (macro et micro-contraintes), les textures. Dans ce paragraphe, nous présentons les techniques utilisées et les traitements des informations contenues dans les diffractogrammes.

Le diffractomètre utilisé est équipé d'un détecteur à localisation courbe INEL CPS 120. Le rayonnement utilisé est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) sélectionnée par une lame monocristalline en germanium. L'angle d'incidence du rayonnement vaut 8° et reste fixe au cours de l'enregistrement. L'intensité est enregistrée simultanément pour toutes les directions de diffraction (Figure 2.1).

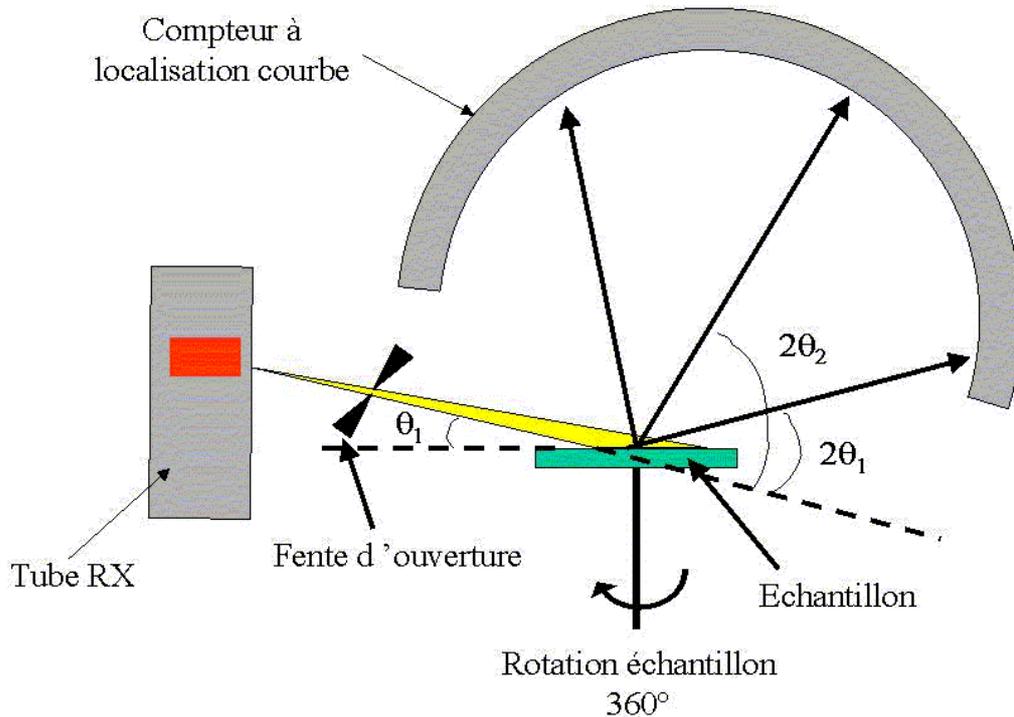


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre équipé d'un INEL CPS 120

La détermination des paramètres du matériau se fait à partir des raies de diffraction. Celles ci sont définies à partir de trois grandeurs (Figure 2.2) : l'intensité (I_{max}), la position ($2\theta_0$) et le profil de la raie. Le profil de la raie peut être partiellement caractérisé par diverses grandeurs telles que la largeur à mi-hauteur (ω), la largeur intégrale (β) et le facteur de forme ($\Phi = \omega / \beta$).

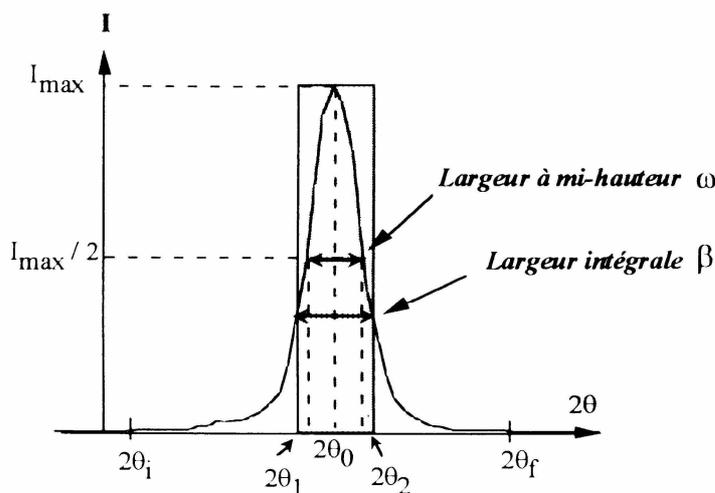


Figure 2.2 : Représentation schématique d'une raie de diffraction

En pratique, la raie de diffraction subit un élargissement dû à :

- un effet propre de l'appareillage,

- un effet de la taille des grains : lorsque la dimension des cristaux élémentaires ou cristallites, au moins dans une direction cristalline, n'est plus suffisamment grande pour respecter l'approximation du cristal infini, les raies subissent un élargissement,
- un effet de micro-distorsions : les micro-distorsions au sein d'une famille de plans (hkl) entraînent une distribution de la valeur de la distance inter-réticulaire qui a pour conséquence un élargissement des raies.

Les trois effets apparaissent dans le profil de la raie expérimentale. Les deux derniers effets peuvent exister simultanément dans un matériau. Comme ils se manifestent différemment, il est a priori possible de les distinguer moyennant des hypothèses simplificatrices.

Les analyses des profils des raies permettent d'accéder aux positions angulaires des raies de diffraction. En utilisant ces positions et le programme d'affinement CELLREF ou EVA (logiciel commercial intégré à l'application DiffracPlus), il est possible de déterminer le paramètre de maille.

2.1.2 Observation de la microstructure : MEB

La microscopie à balayage consiste à exploiter les particules émises par la surface de l'échantillon soumise à un bombardement d'électrons. Différentes particules sont émises selon la nature du choc entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon. Les différents signaux sont captés par le détecteur approprié, de façon synchrone avec le balayage de la surface à imager, et ceci de manière à reconstituer une image électronique en 2 dimensions de l'original.

Selon leur énergie, on peut distinguer différentes particules émises par la surface : les électrons rétro-diffusés, les électrons secondaires, les photons X, et les électrons Auger.

Les électrons rétro-diffusés sont les électrons du faisceau incident qui ne subissent que des chocs élastiques avec l'échantillon. Ils ressortent donc avec une énergie similaire à l'énergie du faisceau incident.

Les électrons secondaires, ceux qui servent à faire de l'imagerie. Ils sont le fruit de collisions inélastiques au cours desquelles les électrons du faisceau incident cèdent une partie de leur énergie aux atomes de la surface imagée en les excitant par éjection d'un autre électron, appelé électron secondaire et de faible énergie (quelques centaines d'eV).

Ces deux espèces, électrons rétro-diffusés et électrons secondaires sont collectés par un scintillateur. Celui-ci transforme l'énergie cinétique de l'électron entrant en photon. Le signal transformé est ensuite amplifié par un photomultiplicateur pour obtenir l'image.

Les poudres broyées, obtenues par voie solide, ainsi que les précurseurs (MgTiO_3 , MgO , BaCO_3 , SrCO_3 et TiO_2), et les microstructures des céramiques ont été observés au MEB. L'appareil utilisé est un HITACHI S4000, présenté Figure 2.3. La tension d'accélération varie de 0,5 à 30 kV. Le grossissement est compris entre 20x et 300000x.



Figure 2.3 : Microscope à balayage Hitachi S4000 utilisé pour l'imagerie

Quelle que soit la forme des échantillons, poudres ou matériaux frittés, nous sommes confrontés à leur charge, dégradant fortement la qualité des images. La charge des échantillons est causée par le caractère isolant des céramiques utilisées dans les condensateurs. Pour limiter ce problème, nous devons faciliter l'écoulement des charges vers la masse de l'appareil. Pour cela, tous les échantillons sont métallisés par un dépôt de quelques couches atomiques d'un mélange or / palladium et reliés à la masse de l'appareil par de l'encre d'argent.

2.1.3 Mesures de la surface spécifique

La surface spécifique des poudres est mesurée à l'aide d'un "area-meter" Micromeritics Flowsorb II 2300A, présenté Figure 2.4. Il s'agit d'un montage différentiel à volume constant constitué de deux cellules de volume dont l'une sert de référence et l'autre contient la poudre. La technique qui s'appuie sur la méthode Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET), utilise l'adsorption (à la température de l'azote liquide) et la désorption (à température ambiante) d'un mélange gazeux monoatomique (hélium + azote) sur la poudre à tester. A partir de la mesure de la surface spécifique (S_s en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), on peut calculer le diamètre moyen apparent des grains, en supposant que les grains sont sphériques et de surface lisse :

$$S_s = \frac{\pi \phi_{BET}^2}{\rho \frac{4}{3} \pi \frac{\phi_{BET}^3}{8}} \quad \text{d'où} \quad \phi_{BET} = \frac{6000}{\rho S_s}$$

avec ρ = masse volumique de la poudre en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($\rho = 5,683$ pour $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$; $\rho = 3,985$ pour MgTiO_3 ; $\rho = 3,674$ pour MgO), S_s = surface spécifique en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et ϕ_{BET} en nm.

Cette méthode permet de se faire une idée de la finesse des poudres : plus la surface spécifique d'une poudre est grande, plus les grains de la poudre sont petits. La reproductibilité des mesures est donnée avec une précision de $\pm 0,7 \%$.



Figure 2.4 : Photo de l' « area meter » Micromeritics Flowsorb II 2300

2.1.4 Analyses thermiques

Les analyses thermiques vont permettre d'une part de déterminer la quantité d'eau présente dans les poudres et d'autre part de mettre en évidence d'éventuelles transformations physico-chimiques.

2.1.4.1 Pertes au feu

Les poudres peuvent fixer de l'eau sous deux formes, eau libre (humidité de l'air ambiant) ou eau liée (par des liaisons OH). Lorsqu'une poudre subit un cycle thermique, cette eau s'évapore et la masse de la poudre diminue légèrement. Afin de se rapprocher aux mieux des proportions stœchiométriques, il est nécessaire de connaître cette perte de masse pour chaque poudre utilisée. Cette perte de masse est caractérisée par le coefficient de pertes au feu :

$$\text{coefficient de pertes aux feux} = \frac{\text{masse de poudre avant cycle thermique}}{\text{masse de poudre après cycle thermique}}$$

La méthode de mesure est simple. On remplit un creuset d'une poudre conservée à l'air ambiant et l'on pèse la masse versée. Cette poudre est chauffée dans un four à une température où les eaux libres et liées s'évaporent. Ensuite, la poudre est mise dans un dessiccateur pour que la température de la poudre retombe à l'ambiante sans que d'autres eaux libres ou liées ne se fixent de nouveau à la poudre. Une fois la température de la poudre stabilisée à l'ambiante, la masse de poudre est de nouveau pesée. Le rapport de la masse de poudre avant le traitement thermique sur la masse de poudre après le traitement thermique donne le coefficient de pertes au feu.

2.1.4.2 ATD/ATG

Les Analyses Thermiques Différentielles (ATD) sont utilisées pour la recherche et la détection des changements de phases ou des réactions chimiques au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de la température. L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de connaître plus précisément la perte de masse d'un produit en fonction de la température. Cette technique est utilisée pour observer les réactions d'oxydation réduction. L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste quant à elle à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (par exemple l'alumine). Cette différence de température existe lorsqu'une réaction se produit au sein de la poudre. Si cette réaction est exothermique, on note une élévation de la température de la poudre se traduisant par un pic positif. Dans le cas contraire, la réaction est endothermique, la diminution de température conduit à un pic négatif. Cette technique est utilisée pour observer les transitions de phase.

2.2 Procédé céramique

Les différents matériaux composites réalisés au cours de cette thèse seront élaborés en s'appuyant sur le procédé de fabrication des céramiques pour l'électronique.

2.2.1 Vue d'ensemble de la fabrication d'une céramique pour l'électronique

L'organigramme de la figure 2.5 présente les différentes étapes du procédé de fabrication d'une céramique massive pour l'électronique [1] qui seront commentées dans les paragraphes suivants.

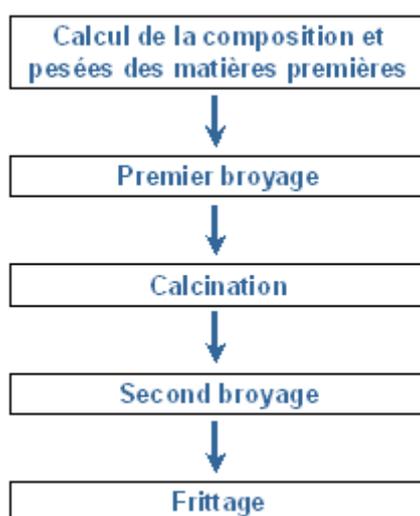


Figure 2.5 : organigramme du procédé céramique

La première étape consiste à faire la synthèse des poudres. Dans notre cas, les poudres de titanate de baryum-strontium sont préparées par voie solide. Cette

technique de synthèse est encore largement utilisée industriellement car il est aisé de fabriquer des compositions relativement complexes (à plusieurs cations) avec des quantités de matières allant de quelques kilogrammes à des tonnages importants [2]. Elle regroupe le calcul des compositions et la pesée des matières premières, le premier broyage, la calcination et le second broyage.

2.2.2 Calcul des compositions et pesée

La formule chimique de la phase titanate de baryum strontium s'écrit : $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ avec x compris entre 0 et 1.

Pour produire cette réaction, on doit réaliser un mélange de poudres dans les proportions stœchiométriques, c'est à dire $(1-x)$ mole de $BaCO_3$, x mole de $SrCO_3$ et 1 mole de TiO_2 .

La pesée des matières premières est réalisée sur une balance de précision, dont l'incertitude est de $1.10^{-4}g$, garantissant un bon respect des proportions stœchiométriques.

Les calculs des masses tiennent compte des pertes au feu, mais pas de l'usure des billes. Pour le premier et le second broyage, nous avons essayé de contrôler et de limiter la pollution des éléments broyant au maximum. Les éléments broyant sont constitués majoritairement de zirconium. Or, la littérature a montré que le zirconium est utilisé comme dopant des titanates de baryum strontium. Le zirconium se place en site B de la structure ABO_3 . Son effet principal est d'abaisser la température de Curie. Pour limiter cette pollution, nous avons cherché à minimiser les durées de broyage en jarre ou attrititeur tout en les conservant suffisamment longues pour garder leur efficacité et obtenir des poudres fines nécessaires pour densifier correctement les échantillons.

2.2.3 1^{er} broyage

Les matières premières sont introduites, à l'aide d'un entonnoir, dans une jarre en porcelaine contenant des galets en zircone. L'eau est versée en dernier dans la jarre pour être sûr que la quasi totalité des matières pesées soit contenue dans la jarre. Le fabricant de la jarre suggère de la remplir à moitié d'eau pour obtenir un broyage optimum. La jarre est fermée et posée sur le tourne-jarres (Figure 2.6). La durée du mélange a été fixée à 2 heures. L'action de broyage est faite par les billes qui s'entrechoquent. Le mélange doit être le plus intime possible pour permettre une diffusion homogène des éléments chimiques lors de l'étape de synthèse.

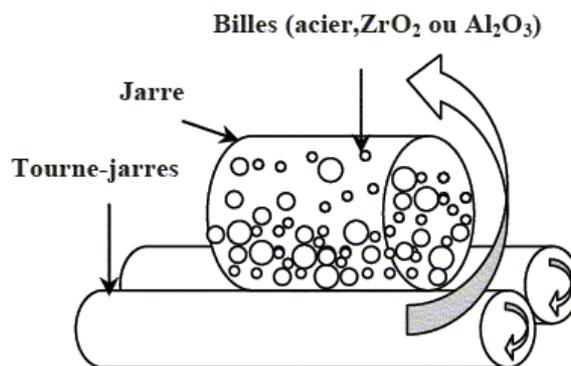


Figure 2.6 : Schéma d'un système de broyage en jarres

Avant de passer à l'opération de synthèse proprement dite, le mélange doit être séché en étuve à 90°C jusqu'à évaporation complète de l'eau. La poudre obtenue est ensuite tamisée (concassée au mortier si nécessaire) pour éviter une trop forte agglomération lors de la calcination.

2.2.4 Mélange à sec

Le mélange à sec des poudres se fait dans un mélangeur universel M20 de IKA, présenté Figure 2.7. Ce mélangeur est composé de 3 éléments (unité de commande, partie centrale et couvercle) couplés entre eux par des verrouillages à serrage rapide. L'unité de commande contient le moteur. La partie centrale est le réservoir de 250 mL de volume utile. Pour améliorer et faciliter la récupération des poudres, celles-ci doivent être séchées dans une étuve avant le mélange. Ainsi la quantité de matière restante sur les parois du réservoir et du couvercle est limitée. Les poudres sont d'abord pesées et mélangées à la spatule dans un bol en inox pour former un mélange relativement homogène avant de les introduire dans la partie centrale du mélangeur. Les poudres sont mélangées par une lame tournant à une vitesse 20000 tour/min pendant 20 secondes. Cette opération est répétée 3 fois. Entre chaque opération, le mélangeur est agité pour que le minimum de poudre reste accroché aux parois et ainsi obtenir un mélange le plus intime possible. Cet appareil est placé sous une hotte d'aspiration pour éviter la projection de la poudre la plus fine lors de l'ouverture après le mélange. La perte de masse par ce procédé est inférieure à 0,1g pour des lots de 40 g, représentant une erreur relative inférieure à 0,3 %.

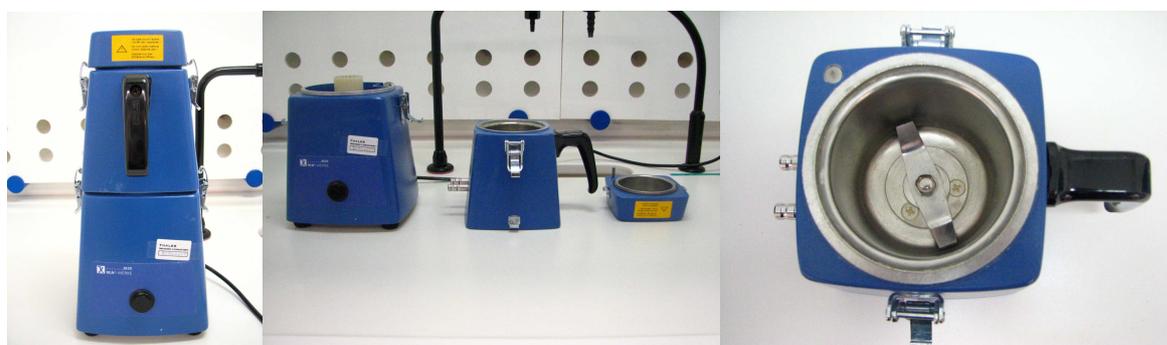


Figure 2.7 : Photos du mélangeur universel M20 de IKA

Ce procédé a été utilisé pour étudier l'influence de faibles ajouts de matière dans la fabrication de titanate de baryum strontium. Il a été également employé pour la réalisation de tous les composites de titanate de baryum strontium magnésie.

2.2.5 Calcination

C'est l'étape de synthèse. Le mélange résultant est porté à haute température pour former le titanate de baryum-strontium selon la réaction :



La formation du titanate de baryum-strontium se fait par diffusion des atomes de baryum et de strontium dans l'oxyde de titane [3]. De ce fait, il apparaît que la taille des grains de l'oxyde de titane détermine la taille des grains du titanate de baryum-strontium formé [4] [5]. Les étapes de mélange et de calcination sont cruciales pour l'obtention d'une phase la plus homogène possible. Après la calcination, la vérification de la phase formée est réalisée par diffraction des rayons X.

2.2.6 2nd broyage

Le broyeur utilisé dans cette étape, est un attriteur NETZSCH (broyeur de laboratoire type PR 01 S), schématisé sur la Figure 2.8, dont l'axe est vertical. Le bol de l'attriteur utilisé est en nylon. Les éléments broyants sont des billes en zircone stabilisées au cérium ($\text{ZrO}_2\text{-Ce}$), de diamètre 2,4-2,8 mm et fabriquées par Jyoti (choix des billes fait selon les résultats de la thèse de Sandrine Nénez). Les billes sont entraînées par des bras, liés à un axe vertical dont on impose, pour tous les broyages, une vitesse de rotation de $500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$. Afin d'homogénéiser le mélange, le bol est cylindrique et présente un col rétréci dans la partie supérieure de façon à faire refluer la barbotine vers l'intérieur.

Tous les broyages ont suivi un protocole bien précis afin de gagner du temps. Le bol et le bras sont fixés à l'attriteur. Les billes de broyage, puis la poudre à broyer et l'eau sont versées dans le bol. La durée de tous les broyages a été fixée à un quart d'heure pour limiter la pollution des billes.

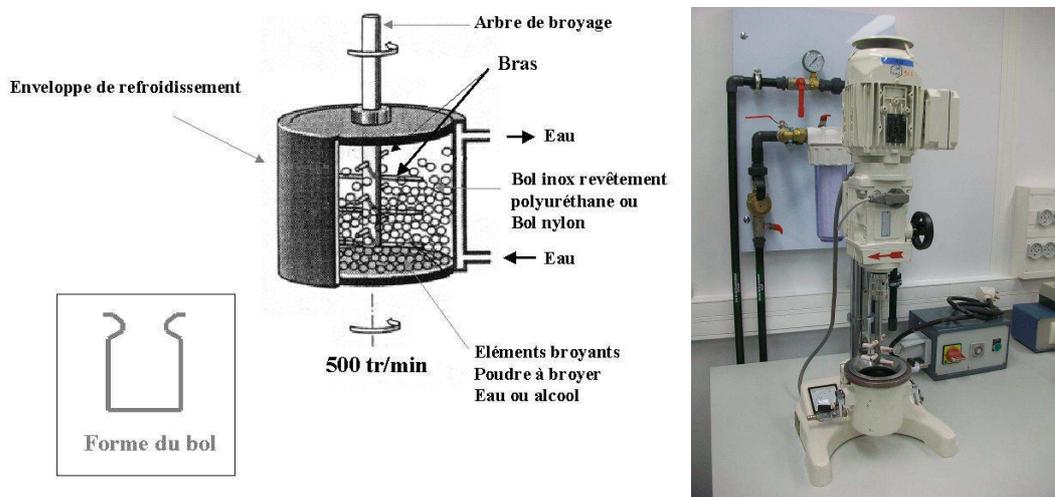


Figure 2.8 : Schéma de principe et photo de l'attriteur Netzsch

Lors de sa thèse, Sandrine Nénez avait conclu que le second broyage des poudres de titanates de baryum strontium devait être fait en milieu alcoolique pour éviter la carbonatation de l'oxyde de baryum. Malgré cela, nous avons délibérément évité de broyer en milieux alcoolique car le point d'éclair (température minimale pour démarrer la combustion de l'alcool en cas d'étincelle) est du même ordre de grandeur que la température utilisée pour sécher la barbotine, ce qui rend le procédé inexploitable pour une production industrielle. De plus, les poudres préparées lors de mes travaux sont de taille micronique donc se carbonatent moins facilement que les poudres utilisées par Sandrine Nénez, qui étaient submicroniques ou nanométriques. La poudre obtenue est ensuite tamisée pour pouvoir être mise en forme.

2.2.7 Mise en forme de la poudre

Cette étape est primordiale car elle permet après pressage, d'assurer la tenue mécanique de la pièce et d'avoir une meilleure densité finale (après frittage) et d'abaisser la température de frittage. Au laboratoire, il existe deux méthodes : le pressage isostatique et le pressage axial.

2.2.7.1 Pressage isostatique

Le pressage isostatique est utilisé principalement pour la réalisation de barreaux car il autorise des facteurs de forme hauteur sur diamètre de 20. La poudre est placée dans une membrane en latex que l'on immerge dans un liquide (Figure 2.9). Le pressage est isostatique car le fluide applique à l'échantillon la même pression dans toutes les directions.

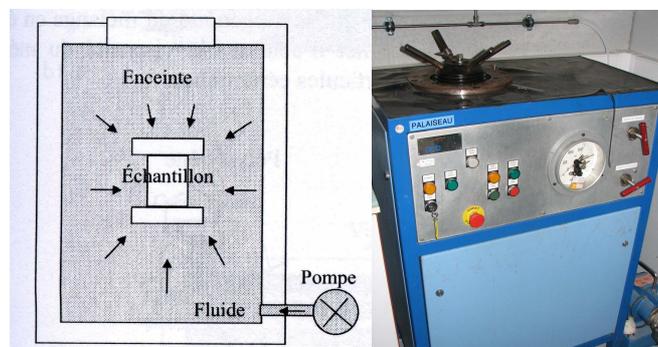


Figure 2.9 : Schéma de principe d'un pressage isostatique [6] et photo de la presse

Cette méthode permet d'obtenir une pièce crue compactée de façon homogène sans une étape d'enrobage de la poudre avec des liants organiques. Cette bonne homogénéité du compactage par pressage isostatique permet un retrait et une densification homogènes dans toutes les directions de l'échantillon (Figure 2.10). La forte pression appliquée à la poudre (1500 bars) donne un très bon compactage.

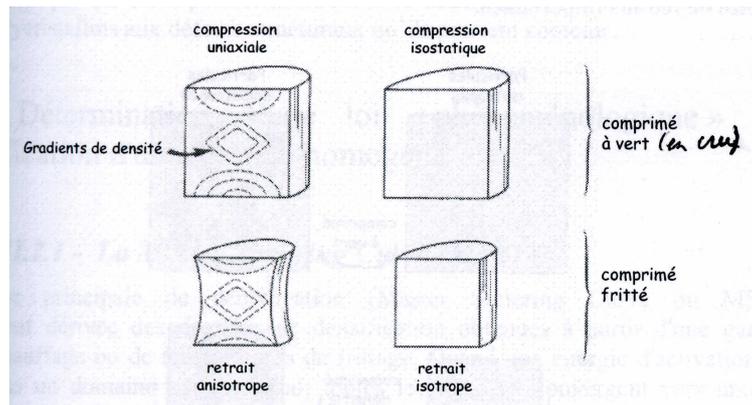


Figure 2.10 : Différence du retrait des échantillons suivant les méthodes de compactage lors du frittage [7]

Cependant cette méthode n'a pas été celle la plus employée et ce pour deux raisons pratiques. La première est que l'on ne peut pas mesurer la masse volumique de l'échantillon cru pour connaître son pourcentage de densification. Dans ce cas, la seule méthode de mesure que l'on puisse appliquer est la méthode dimensionnelle. La forme géométrique des échantillons doit alors conduire à un calcul facile du volume. Or un barreau isostatique cylindrique en cru a sa section qui varie de manière totalement arbitraire en fonction de la hauteur. La seconde et principale raison est que les barreaux ne sont pas exploitables directement et doivent être usinés par un sous-traitant pour mesurer leurs propriétés, entraînant un délai minimum de 3 semaines entre le frittage et la mesure de l'échantillon.

2.2.7.2 Pressage axial

Le pressage uniaxial (Figure 2.11) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse et nécessite l'enrobage préalable de la poudre. L'enrobage consiste à mélanger de façon homogène la poudre et l'enrobant. L'enrobant utilisé est composé à 5% en poids de liant (Butvar B98 Monsanto), 5% en poids de plastifiant (phtalate, dibutylphtalate Prolabo) et 90% en poids de solvants (alcool éthylique). La règle pour obtenir un bon dosage est d'utiliser 1,5g de liant pour 10g de poudre. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru comprise entre 50% et 60%. Pour tous les essais, la pression appliquée est choisie à 1,5 T/cm².

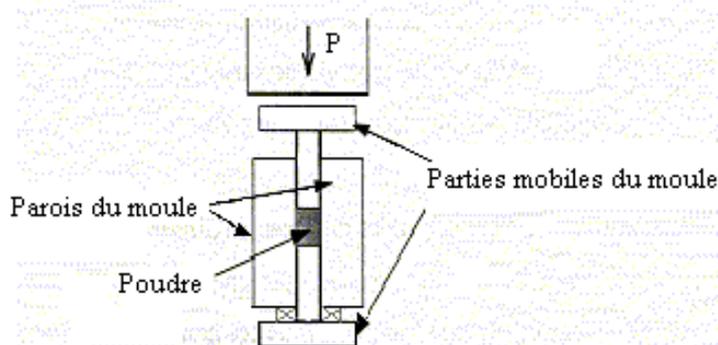


Figure 2.11 : Schéma du pressage axial et photo de la presse utilisée

Comme toute méthode de mise en forme, cette méthode possède des inconvénients. Le principal est d'induire un gradient de densité au sein du cylindre lors du pressage uniaxial ou simple effet. Pour améliorer l'homogénéité du pressage, on utilise un pressage à double effet. L'influence du type de pressage sur l'homogénéité de la

densité peut être comprise en observant les courbes isobares au cœur d'un échantillon pressé avec un outillage simple ou double effet, montrées en Figure 2.12. Cette méthode de compactage a été la plus utilisée car elle présente deux avantages non négligeables. La masse volumique en cru est facilement mesurable avec la méthode dimensionnelle, ce qui permet de s'assurer que les pourcentages de densification en cru sont suffisamment élevés pour les frittages des échantillons. Pour un même lot de poudre, la mesure de la masse volumique permet de s'assurer de la reproductibilité du pourcentage de densification. Cette méthode permet d'avoir un procédé de fabrication rapide car en utilisant des moules cylindres, la permittivité et la tangente de pertes sont mesurables directement après frittage par la méthode du résonateur.

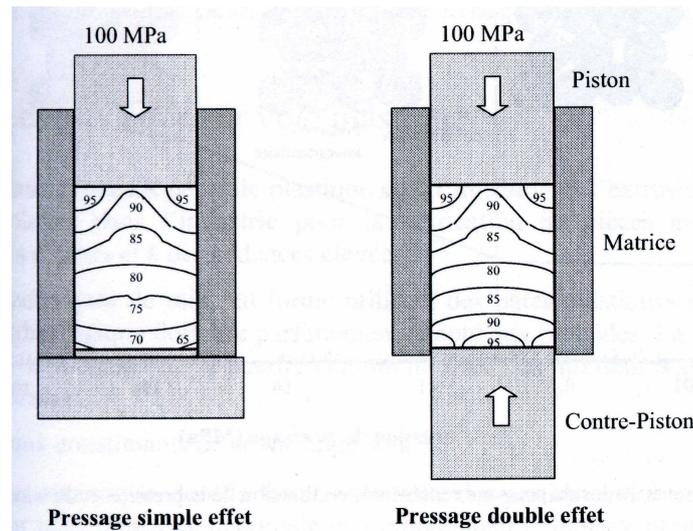


Figure 2.12 : Courbes isobares dans un échantillon comprimé avec un outillage simple ou double effet [8]

2.2.8 Frittage

Ce traitement thermique a pour but de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer la pièce crue à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forme un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente. Après frittage, la densité finale représente 90 à 98 % de la densité théorique. Pendant cette dernière étape, si tous les constituants restent en phase solide, on parlera alors de frittage en phase solide. Celui-ci peut être accéléré en ajoutant au mélange un composé fondant à plus basse température que la température de frittage. On parle alors d'un frittage en phase liquide. La diffusion en phase liquide est beaucoup plus rapide qu'en phase solide, ce qui permet d'abaisser la température de traitement par rapport à un frittage sans fondant. Contrairement au frittage conventionnel, celui en phase liquide ne permet pas de contrôler la

microstructure. L'analyse dilatométrique que nous présentons ci-dessous donne des indications sur les conditions de frittage.

2.2.8.1 Dilatométrie

L'analyse dilatométrique [9] permet d'enregistrer, en continu, l'évolution des dimensions d'une pièce crue lorsque l'on monte progressivement en température. Elle fait apparaître les phénomènes suivants (Figure 2.13):

- augmentation du volume des grains par dilatation sous l'action de la température dans un premier domaine de température. Le coefficient de dilatation d'une pièce crue de titanate de baryum strontium est de l'ordre de 10ppm/K, ainsi pour une élévation en température de 1000 K la hauteur de la pièce augmente de 1%.
- retrait important de la pièce, correspondant à son frittage, dans un deuxième domaine de température. C'est l'étape de densification de la pièce. Le retrait relatif en dimension d'une pièce crue de titanate de baryum strontium est de l'ordre de 15 à 20%.
- une légère tendance à la dilatation en fin de frittage, que l'on peut associer à une légère dé-densification du matériau par croissance exagérée des grains au-delà d'une certaine température. Ce phénomène doit être évité, c'est pour cela que la température de frittage ne doit pas être supérieure à la température où la densification commence.

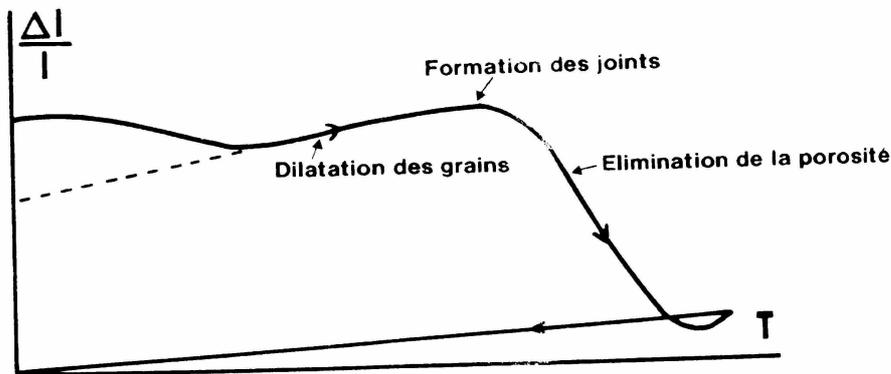


Figure 2.13 : Courbe dilatométrique d'une pièce à cru

Il est possible d'étudier la courbe dérivée du déplacement en fonction de la température qui est relative aux changements de pente de la courbe $\Delta l/l$. Celle-ci révèle les évolutions de toute nature subies par le matériau.

La Figure 2.14 montre le dilatomètre SETSYS utilisé. Il emploie un système de porte échantillon en alumine. Or on sait que l'oxyde de baryum réagit violemment avec l'alumine à 1300-1400°C. Cette réaction colle l'échantillon au palpeur et à la canne. Pour éviter cette réaction, des cales en platine sont placés aux deux extrémités de l'échantillon.

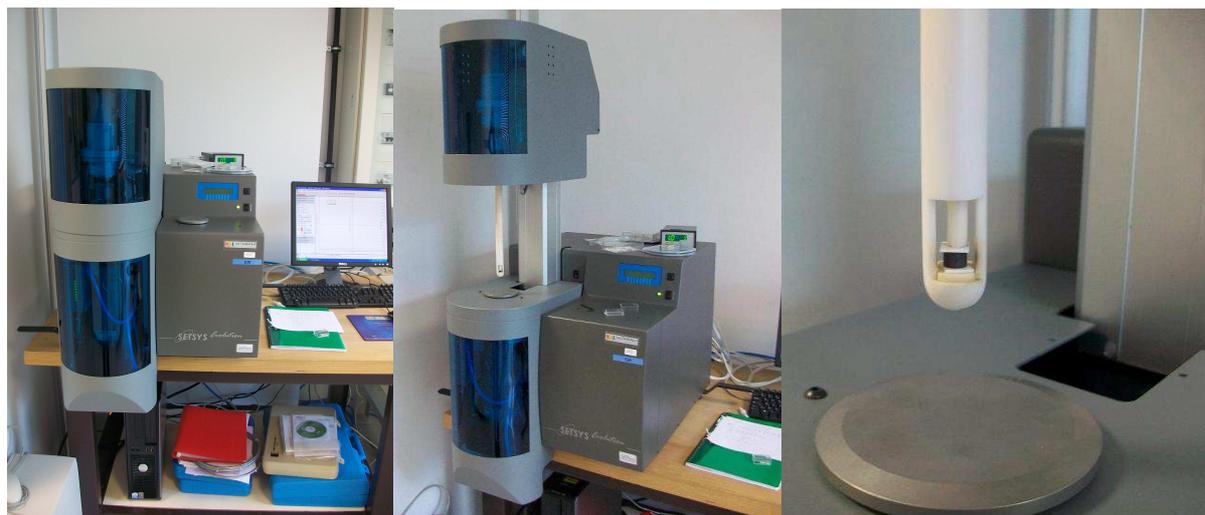


Figure 2.14 : photos du dilatomètre SETSYS evo

Avant d'utiliser les échantillons ainsi réalisés, il est nécessaire d'effectuer un certain nombre de caractérisations, notamment physico-chimiques et diélectriques.

2.3 Caractérisations physico chimiques

Les caractérisations physico-chimiques servent à déterminer les paramètres matériaux d'un échantillon, tels que sa masse volumique, sa masse volumique théorique (par Rayons X) et la taille moyenne des grains de la micro-structure. Nous présentons dans cette partie les méthodes de mesures et de caractérisations qui n'ont pas encore été présentées.

2.3.1 Mesures de la masse volumique :

La masse volumique des matériaux doit être mesurée avant (masse volumique en cru) et après frittage. Il existe deux méthodes de mesures : la méthode hydrostatique et la méthode dimensionnelle.

2.3.1.1 Méthode hydrostatique

La méthode hydrostatique permet de mesurer la masse de l'échantillon dans l'air m_{air} (g), ainsi que sa masse dans l'eau m_{eau} (g) lorsqu'il est suspendu à un fil de cuivre de masse m_{fil} (g).

Le principe d'Archimède permet de calculer la masse volumique ρ ($g.cm^{-1}$) à partir des pesées effectuées et de la masse volumique de l'eau ρ_{eau} ($g.cm^{-1}$) par :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - (m_{eau} - m_{fil})} * \rho_{eau} \quad (2.1)$$

Cette méthode est très précise car son erreur relative théorique est inférieure à 0,1 %. Cependant cette méthode est à utiliser avec précaution. En effet, si l'échantillon possède de la porosité ouverte, la mesure de la masse volumique est faussée par

m_{eau} . Pour être sûr que la masse volumique soit mesurable avec cette méthode, on vérifie que l'échantillon n'absorbe pas d'eau (test de la goutte d'eau). Cette méthode est conseillée pour mesurer un barreau dense, issu d'un pressage isostatique.

2.3.1.2 Méthode dimensionnelle

La méthode dimensionnelle consiste à peser la pièce et mesurer ses dimensions. Pour le cas d'un cylindre (pressage axial) de masse m (g), de diamètre d (cm) et de hauteur h (cm), la masse volumique ρ en g.cm^{-3} s'écrit :

$$\rho = \frac{m}{\pi * \left(\frac{d}{2}\right)^2 * h} \quad (2.2)$$

L'erreur relative de cette méthode est inférieure à 1 %. Cette méthode ne peut être appliquée que si l'on est capable de déterminer le volume avec précision, c'est à dire pour une préforme issue d'un pressage axial. Dans le cas d'un barreau réalisé par pressage isostatique, l'irrégularité du diamètre augmente considérablement l'incertitude de la mesure.

Cette méthode est rapide, facile à mettre en œuvre et possède une bonne répétabilité tout en ayant une bonne précision de mesure.

2.3.2 Etude de la microstructure :

Cette étude a pour objectif de vérifier que l'homogénéité de la microstructure d'un échantillon, et ainsi de valider le procédé de fabrication. Elle permet aussi d'analyser les échantillons suivant une différence de composition ou suivant un paramètre du procédé.

Pour observer la microstructure par microscopie électronique à balayage (MEB) ou optique, il est nécessaire de la révéler. Trois méthodes sont utilisables :

- La fracture : on casse une pastille en deux pour observer la surface créée. Cette méthode est rapide, facile, sans danger et ne nécessite pas de polissage. Elle est adaptée pour observer des microstructures au MEB mais il est impossible de réaliser des images au microscope optique à cause de la profondeur de champ limitée et de la rugosité trop importante de la surface de l'échantillon.
- L'attaque chimique : on plonge une pastille polie dans une solution contenant un acide (HF ou HCl) en faible quantité quelques dizaines de secondes. Cette méthode est rapide, permet d'observer les microstructures au MEB et au microscope optique mais elle reste dangereuse car les acides doivent être manipulés avec précaution. Le choix de l'acide est également problématique et on a souvent à mettre au point des mélanges.
- Attaque thermique : on fait subir à un échantillon poli une très grande variation de température. En effet, celui-ci est placé dans un four à haute température. La valeur de la température de l'attaque est choisie 100°C en-dessous de la température de frittage de l'échantillon. Si cette grandeur est inférieure ou égale à 1000°C, on fait une trempe, c'est-à-dire qu'on plonge la pièce polie dans l'eau lorsque celle-ci est à haute température. Si la température de

l'attaque est supérieure à 1000°C, la descente en température dépendra de l'inertie du four. Son principal avantage est, comme pour l'attaque chimique, d'avoir une surface plane. Elle offre donc la possibilité de faire une image avec les microscopes MEB et optique.

Les microstructures de tous les échantillons ont été révélées par attaque thermique car cette dernière permet d'observer les microstructures au MEB et au microscope optique, sans la recherche et la manipulation d'acides, et permet de révéler simultanément les microstructures de plusieurs échantillons (si leurs températures de frittage sont identiques). Et contrairement à la fracture ou l'attaque chimique, l'attaque thermique révèle quasiment à coup sûr la microstructure.

2.4 Caractérisation des propriétés diélectriques

Pour pouvoir évaluer la possibilité d'intégrer les matériaux ferroélectriques dans les dispositifs microondes, il est nécessaire de connaître de façon précise leur permittivité, leur agilité et leur tangente de pertes. Les mesures des caractéristiques diélectriques peuvent être effectuées à basses fréquences et à hautes fréquences. A basses fréquences des condensateurs disques doivent obligatoirement être réalisés.

2.4.1 Préparation des condensateurs disques

Cette préparation est importante car c'est elle qui détermine la précision des dimensions du condensateur disque et par conséquent détermine l'incertitude sur la mesure de la permittivité en basse fréquence.

2.4.1.1 Découpe

La découpe est réalisée avec une scie utilisant un disque diamanté permettant de découper avec une précision de 0,05 mm sous certaines conditions. Pour limiter l'erreur sur le parallélisme des faces au maximum, le cylindre de matériau fritté est collé à la cire sur un porte échantillon. En prenant cette précaution, la pièce issue de la première découpe possède un défaut de 0,1 mm sur le parallélisme représentant une erreur de 20% si l'épaisseur du disque recherché est de 0,5 mm. Cette erreur est due au défaut de parallélisme entre le plan du porte échantillon et le plan de découpe de la scie. Une fois la première pièce découpée, les autres ont un défaut de parallélisme inférieur à 0.05 mm mais l'erreur relative reste de l'ordre de 10 % pour une capacité de 0,5 mm d'épaisseur.

Nous avons cherché à améliorer cette incertitude car même si ce parallélisme reste acceptable, il est la principale source de l'incertitude de l'agilité des condensateurs disques.

Le parallélisme a été amélioré en adoptant la méthode suivante :

1. le cylindre de matériau fritté est découpé à la scie en plusieurs échantillons de $1 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ d'épaisseur.

2. ces pastilles sont polies sur une face avec des grains d'alumine de $32\mu\text{m}$ puis collées sur un substrat plan avec de la cire
3. ces pièces sont amincies en contrôlant régulièrement leurs épaisseurs ce qui permet de garantir un bon parallélisme.

Avec cette méthode, le défaut de parallélisme est de $50\ \mu\text{m}$ sur un substrat d'environ $5\ \text{cm}$ de diamètre contenant 10 échantillons de $1\ \text{cm}$ de diamètre. Le défaut de parallélisme sur une pastille est de $5\mu\text{m}$. Pour une épaisseur de $0,5\ \text{mm}$, l'erreur sur le parallélisme est de l'ordre de 1% . Cette méthode permet d'avoir des condensateurs disques de faible épaisseur et de contrôler avec une grande précision le parallélisme. La faible épaisseur permet d'appliquer des champs plus grands pour une même tension et un meilleur parallélisme permet d'avoir une meilleure précision sur l'agilité.

2.4.1.2 La Métallisation

Toutes les métallisations ont été réalisées avec de l'argent à chaud que l'on fritte à 500°C sous air. Au cours de nos travaux, la méthode de métallisation s'est améliorée, en voici les principales avancées :

La première méthode consistait à métalliser les surfaces au pinceau, tout en laissant un anneau de garde sur chaque face pour éviter le claquage dans l'air lors de la mesure de l'agilité. Mais cette méthode entraîne une incertitude importante sur la mesure de la permittivité puisque les sections n'étaient pas parfaitement cylindriques.

Avec la seconde méthode, la métallisation était réalisée par sérigraphie en laissant toujours un anneau de garde pour éviter le claquage de l'air. N'ayant pas réussi à centrer correctement les deux métallisations avec les moyens mis à disposition au laboratoire, cela a entraîné une incertitude sur la mesure de permittivité.

La troisième méthode de métallisation a consisté à déposer l'argent à chaud au pinceau sur la totalité de la surface de chaque face et à éliminer les bavures de l'argent à chaud sur les bords avec du papier abrasif. Cette méthode entraîne une meilleure précision sur la mesure de la permittivité.

Même si les deux premières méthodes ajoutent indéniablement une erreur supplémentaire sur la mesure de la permittivité, nous pensons qu'elles n'influent pas directement sur les variations de la permittivité en fonction de la température ou du champ statique appliqué. C'est pour cela que les permittivités mesurées avec ces métallisations ne seront pas présentées dans les résultats alors que les agilités et températures de Curie le seront.

2.4.2 Mesures basses fréquences

2.4.2.1 Permittivité et pertes diélectrique : impédancemètre

La capacité et la tangente des pertes des condensateurs disques sont mesurées avec un impédancemètre 4192A en mode Cs-D. La formule (2.3) du condensateur disque est utilisée pour calculer permittivité relative du matériau. La formule s'écrit :

$$\epsilon_r = \frac{C * e}{\epsilon_0 * S} \quad (2.3)$$

où ϵ_r est la permittivité relative du matériau, C la valeur de la capacité, e l'épaisseur, ϵ_0 la permittivité du vide et S la section.

Connaissant le diamètre d, l'épaisseur e en mm et la capacité C en nF, la permittivité relative ϵ_r s'écrit comme une fonction dépendante de ces trois paramètres (2.4).

$$\epsilon_r = 144000 * \frac{e}{d^2} * C \quad (2.4)$$

2.4.2.2 Agilité

L'agilité du matériau s'écrit : **agilité** = $\frac{\epsilon(E) - \epsilon(0)}{\epsilon(0)} * 100$ avec $\epsilon(E)$ la permittivité

relative du matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique E et $\epsilon(0)$ la permittivité sans champ électrique. On rappelle que pour un condensateur disque le champ électrique E est égal au rapport de la tension continue appliquée à ses électrodes U sur son épaisseur e ($E=U/e$).

La détermination de l'agilité nécessite la mesure de la permittivité d'un matériau sans et avec un champ électrique. Au préalable, le matériau est mis sous forme de condensateur disque (voir 2.4.1). Le principe de la méthode de mesure est de superposer au condensateur la tension continue et les signaux de mesures délivrés par l'impédance mètre sans que la haute tension ne soit appliquée sur l'appareil de mesure. Cette fonction est assurée par un boîtier de découplage. La fréquence de mesure est 100 kHz car à cette fréquence la permittivité est indépendante de la fréquence et au-delà de cette fréquence, des résonances de circuit apparaissent. Le schéma de principe et la photo du banc de mesure sont présentés respectivement Figure 2.15 et Figure 2.16. Le montage est composé d'une alimentation haute tension Bertan 225; d'un multimètre Keithley 192, d'une boîte de découplage, d'un boîtier de protection HP 16055A, de l'impédance mètre HP 4194A.

Le condensateur est placé dans un porte échantillon, lui même positionné à l'intérieur d'un boîtier de protection. L'ouverture de ce boîtier coupe la tension appliquée sur le condensateur et évite ainsi toute fausse manipulation de l'opérateur.

L'impédance mètre HP 4194A est utilisé dans la bande de fréquence de 1KHz à 1 MHz. Il est prévu pour fonctionner en montage 4 pointes. Pour l'utiliser en 2 pointes, on relie les sorties courant et tension hautes (Hcur et Hpot) et basses (Lpot et Lcur). Les appareils sont reliés selon le schéma du montage (Figure 2.15) à l'aide de câbles BNC et de câbles haute tension entre l'alimentation et le boîtier de découplage. Ce banc de mesure est piloté par un ordinateur commandant par GPIB les appareils. Le langage de programmation utilisé est le langage HT Basic.

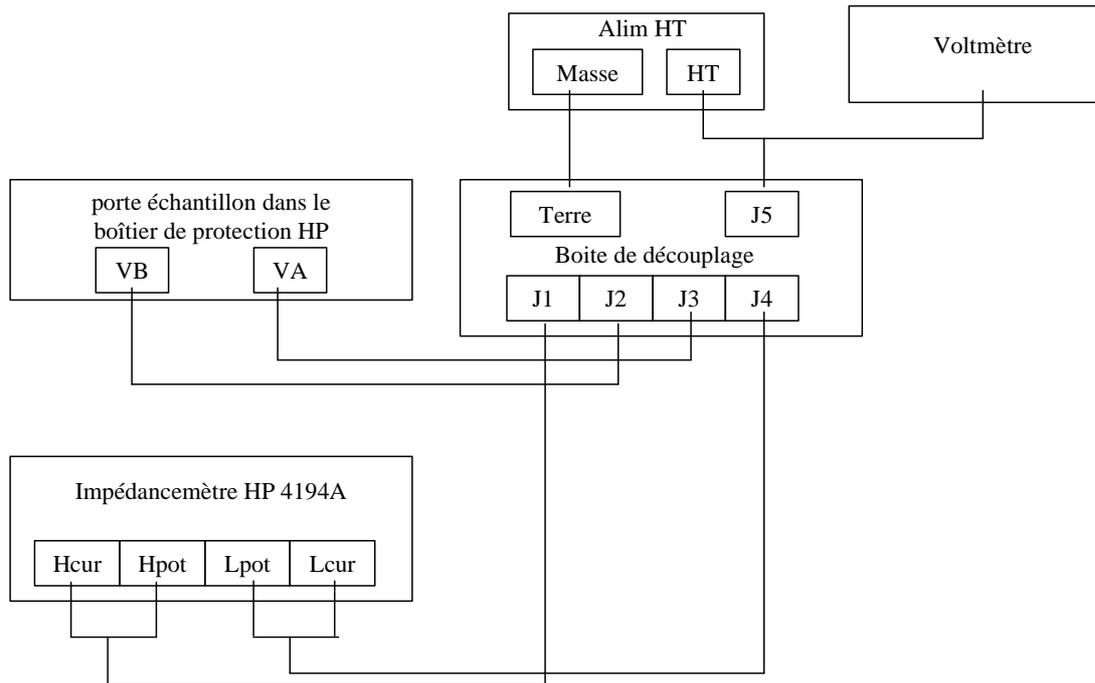


Figure 2.15 : Schéma de principe du banc de mesure de l'agilité

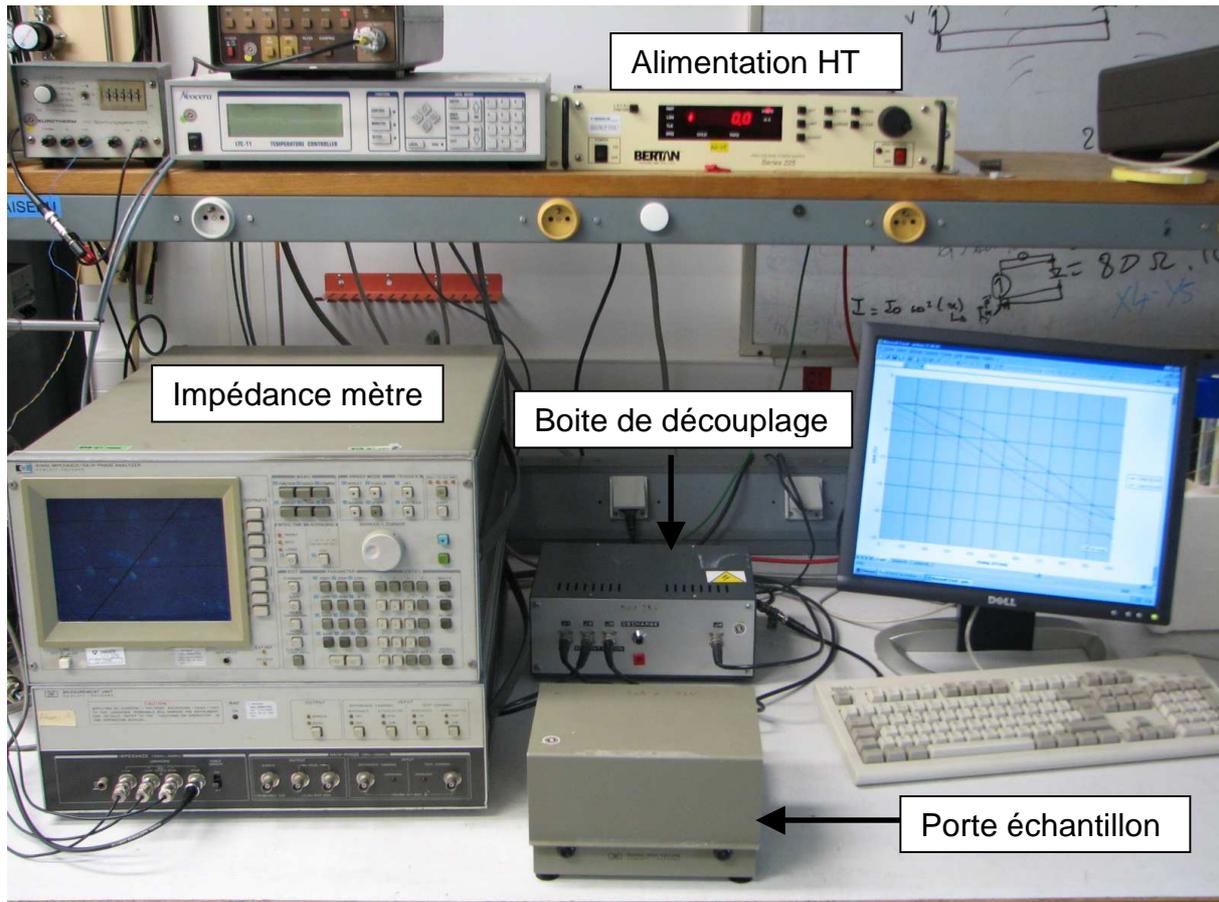


Figure 2.16 : Photos du banc de mesure de l'agilité des matériaux

Deux modifications ont été apportées lors de mes travaux de thèse :

1- L'échantillon est placé dans un bain d'huile pour éviter le claquage dans l'air (autour de 1 kV/mm). Ceci permet d'atteindre des champs de 3 kV/mm avec un échantillon de 0,5 mm d'épaisseur.

2- Le programme HT Basic a été modifié pour que les cycles contiennent 101 points de mesures alors que le programme précédent ne contenait que 21 points par cycles.

La précision de la mesure de l'agilité à partir de ce banc est de l'ordre de 1%.

2.4.2.3 Permittivité en fonction de la température

Ces mesures servent à déterminer les températures de Curie des matériaux.

Le système de mesures permet de caractériser jusqu'à 12 échantillons à la fois. Il est composé d'un impédancemètre HP4294A, d'une sonde HP4191A, d'une étuve PYROX et d'un programmateur de cycle fonctionnant sous HT Basic. Les échantillons mesurés sont les condensateurs disques utilisés pour les mesures d'agilités.

Le schéma de principe est représenté Figure 2.17. Les mesures successives des différents échantillons sont réalisées via un scanner HP. La température est déterminée avec un thermocouple relié à un multimètre HP 43301A, la compensation de soudure froide étant faite par un boîtier de compensation. Ce système présenté sur la Figure 2.18 permet de mesurer les valeurs de capacité (et d'en déduire la constante diélectrique) en fonction de la température des matériaux. Les disques métallisés sont placés sur les différents supports d'échantillons dans l'étuve permettant des mesures de -150°C à 550°C.

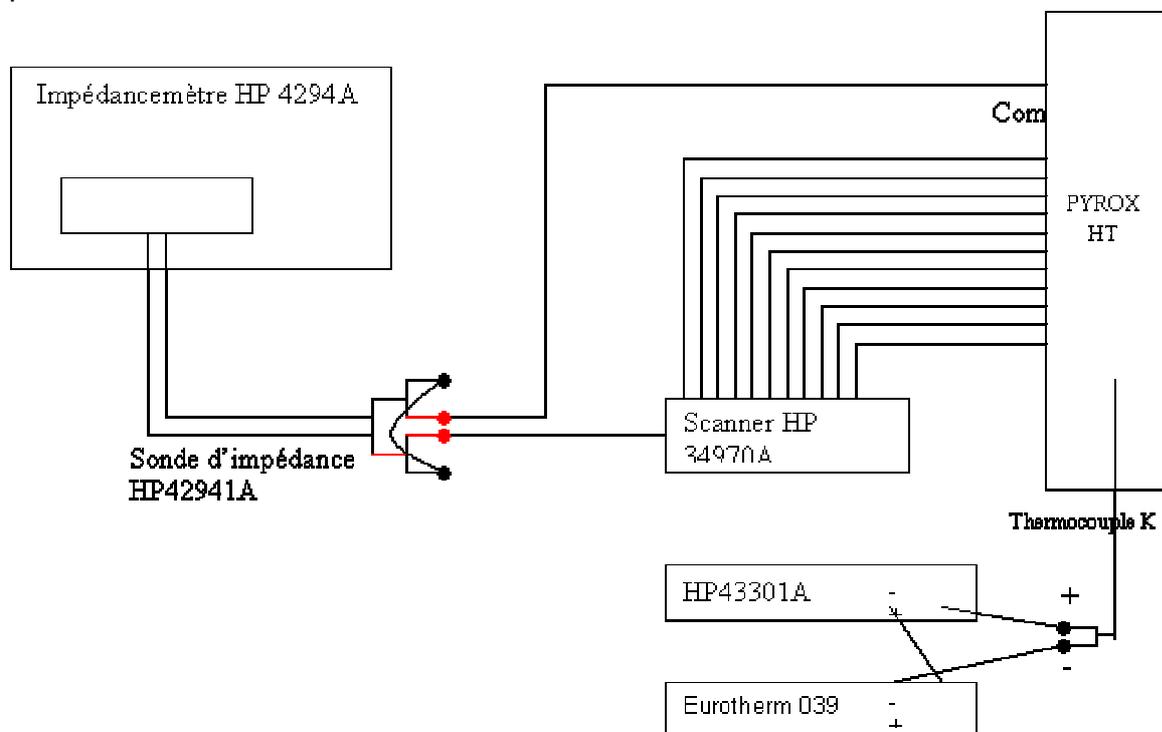


Figure 2.17 : Schéma de principe du banc de mesure de la permittivité en fonction de la température

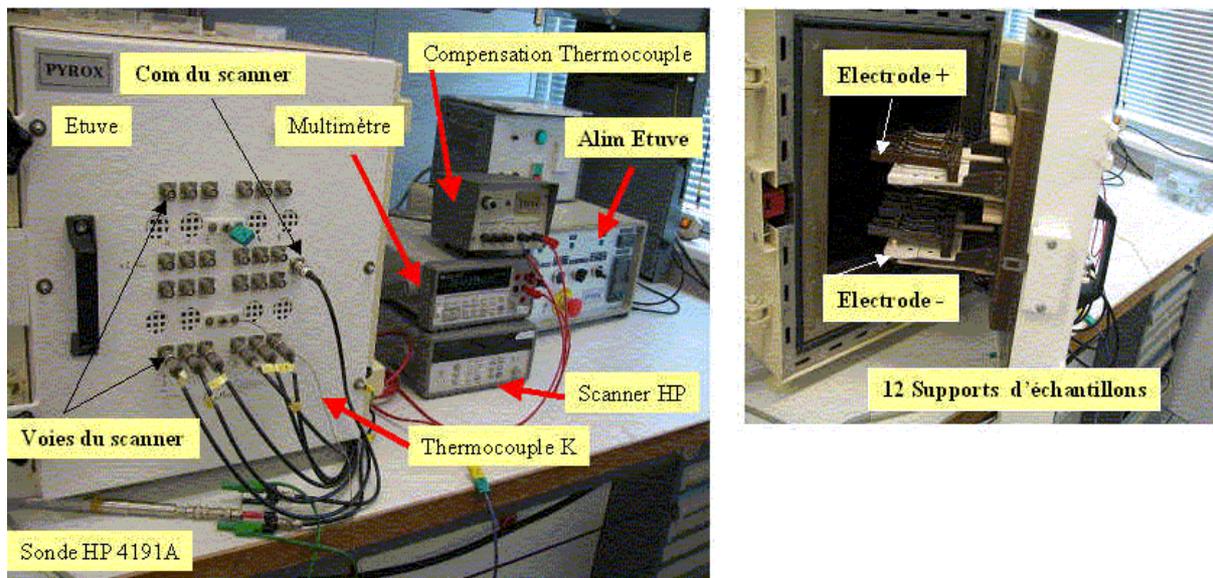


Figure 2.18 : Photos du banc de mesure de la permittivité en fonction de la température

Le programmateur de l'étuve permet de descendre à -50°C , température initiale. Puis la température suit alors une rampe de 1°C par minute jusqu'à 150°C . Ensuite, le programme fait redescendre la température de l'étuve à la température ambiante. L'impédancemètre mesure la capacité sur une bande de fréquence comprise entre 1 KHz et 100 KHz. Comme pour l'agilité, on exploite les résultats pour une fréquence de 100 KHz. Ainsi pour un même matériau, on peut corréler parfaitement ces deux propriétés.

2.4.3 Mesures hautes fréquences

Deux méthodes sont employées au laboratoire pour déterminer les caractéristiques diélectriques en haute fréquence : la méthode du résonateur torique métallisé et la méthode du résonateur diélectrique.

2.4.3.1 Méthode du résonateur torique métallisé

La méthode consiste à mesurer les coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon inséré dans la ligne aux fréquences de résonance dimensionnelles de l'échantillon (Figure 2.19).

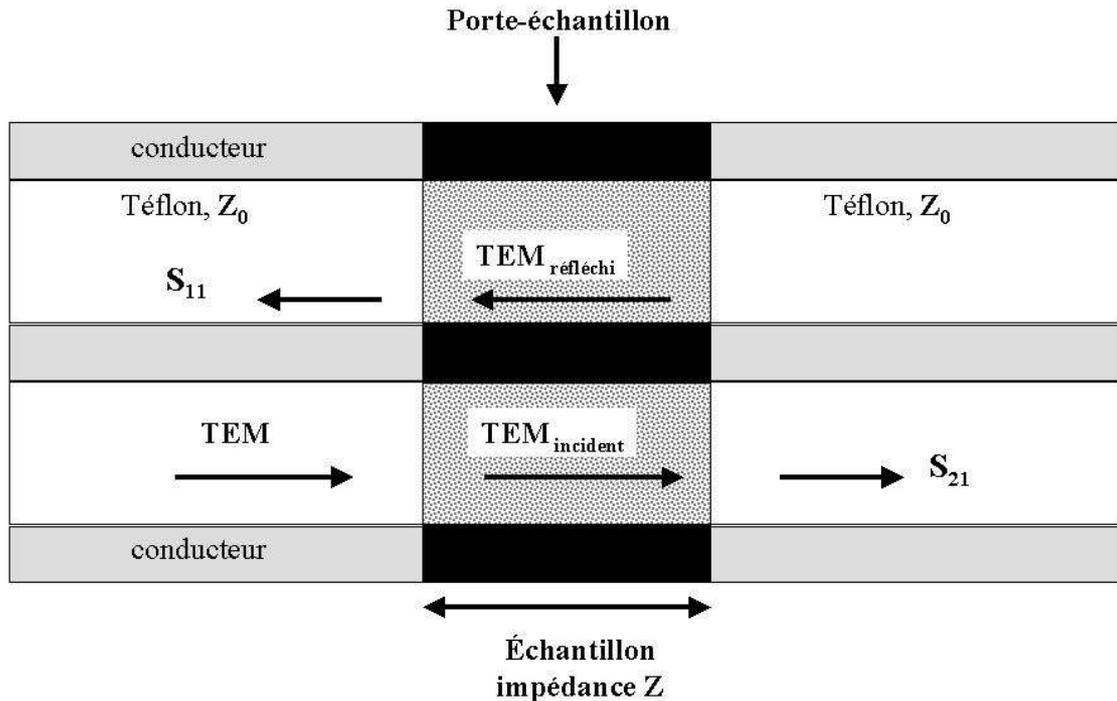


Figure 2.19 : schéma d'une ligne coaxiale en téflon remplie d'un échantillon

Expérimentalement, l'analyseur de réseau vectoriel permet de mesurer les paramètres S de la matrice de répartition ; S₁₁ correspond au coefficient de l'onde réfléchie tandis que S₂₁ correspond au coefficient de l'onde transmise.

Dans le cas présent, nous sommes amenés à mesurer des céramiques diélectriques ($\mu_r = 1$) à forte permittivité, de l'ordre de 2000. Dans ce cas, l'impédance réduite z vaut alors $z = 1/\sqrt{2000}$. d'où un coefficient de réflexion $\Gamma = \frac{1/\sqrt{2000} - 1}{1/\sqrt{2000} + 1} \approx 1$ et un

coefficient de transmission $T \approx 0$.

Expérimentalement, pour une ligne de longueur infinie, les valeurs du coefficient de réflexion Γ seront proches de 1 ($\Gamma = \frac{1/\sqrt{2000} - 1}{1/\sqrt{2000} + 1} \approx 1$) et celles du coefficient de

transmission T de 0. Si les mesures sont faites avec l'approximation d'une ligne infinie, nous n'aurons aucune précision sur la mesure. La technique proposée par M. Labeyrie [12], pour s'écarter de ces bornes 1 et 0, permet d'exploiter les résonances d'épaisseur de l'échantillon qui ont lieu tous les $e = n\lambda_g/2$. A ces résonances, Γ et T s'écartent des valeurs limites et peuvent être mesurés avec précision. On obtient ainsi un ensemble de pics de résonance sur une gamme de fréquences comprise entre 0,1 GHz et 18 GHz.

On se trouve donc en présence d'un système, à deux équations et deux inconnues, qui pourrait être résolu par la méthode de Nicholson Ross. Cependant le problème d'indétermination de la phase rend impossible la résolution des équations. La mesure, développée au LCR, propose une méthode itérative plutôt qu'une résolution mathématique du système. Connaissant expérimentalement Γ et T , on estime μ_r et ε_r et on calcule les Γ_c et T_c associés. Par itération, on affine les valeurs de μ_r et ε_r de façon à ce que Γ_c et T_c se rapprochent au mieux des valeurs Γ et T mesurées à l'aide de l'analyseur.

Le montage expérimental pour une telle mesure se compose comme suit (Figure 2.20):

- un analyseur de réseau vectoriel pour mesurer avec précision les paramètres S,
- des câbles avec une connectique APC7,
- une bague de montage, de façon à pouvoir insérer des échantillons de différentes épaisseurs dans la ligne. Le porte-échantillon, muni du matériau à caractériser, est inséré dans la bague sur laquelle on fixe les deux connecteurs APC7.

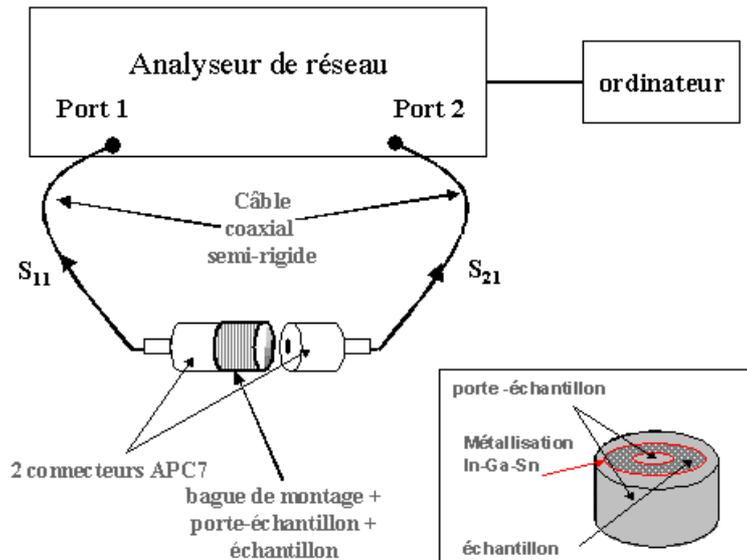


Figure 2.20 : montage expérimental de la mesure en ligne coaxiale

Le matériau à caractériser est inséré dans un tronçon de ligne coaxiale circulaire. L'échantillon, monté sur son porte-échantillon, remplit la section droite de la ligne et est limité par deux faces parallèles, perpendiculaires à l'axe du coaxial. Une attention particulière doit être apportée au montage de l'échantillon. En effet, les formules utilisées pour cette technique ne sont valables que lorsque seul le mode fondamental (ici le mode TEM) se propage dans la ligne. Si l'échantillon est uniquement inséré dans la ligne, un gap d'air se forme entre l'échantillon et la ligne et les relations liant la permittivité relative ϵ_r , la perméabilité μ_r et les S_{ij} ne sont plus valables. C'est pourquoi, nous avons choisi la technique de montage des échantillons proposée par la norme UTE C26-295.

Le porte-échantillon est composé de deux parties en laiton (bonne tenue mécanique, faible résistivité électrique, bonne résistance à l'oxydation). Chaque face de l'échantillon et du porte-échantillon mis en contact est métallisée avec un mélange ternaire d'indium-gallium-étain, respectivement 20,5%, 66% et 13,5%. Ce mélange correspond à un eutectique proche de l'ambiante dont la composition a été définie suite aux résultats de Sauer et al. [13]. Ce mélange supprime l'espace d'air entre l'échantillon et le porte-échantillon qui pourrait faire diminuer artificiellement la valeur de permittivité mesurée.

Notons enfin, que les pièces insérées dans la ligne doivent être parfaitement usinées. Les faces perpendiculaires à l'axe coaxial doivent être parfaitement parallèles et les cotes de l'échantillon à insérer doivent être bien respectées pour assurer un bon contact (diamètre intérieur = $3,05 \pm 0,02$ mm, diamètre extérieur =

7,00 ± 0,02 mm, épaisseur = 4,00 ± 0,02 mm) et éviter la formation de modes d'ordre supérieur.

Cette méthode a pour avantage de permettre la mesure de la permittivité à plusieurs fréquences car elle exploite les résonances d'épaisseur. Après avoir métallisé l'échantillon et calibré l'analyseur de réseau, la mesure est rapide. Cette méthode convient tout particulièrement pour mesurer des matériaux avec des pertes supérieures à 0,05.

Cette technique a été peu utilisée par rapport à celle décrite ci-dessous à cause de plusieurs limitations. Pour un matériau à forte permittivité, la métallisation à l'Indium-Gallium du tore est obligatoire pour obtenir des permittivités et des pertes proches des valeurs réelles des matériaux. Toutefois, la métallisation induit des pertes métalliques qui contribuent à donner une valeur surestimée des pertes du matériau. Le délai d'usinage des échantillons en tore est d'au moins trois semaines. Après usinage, un recuit à 1200°C des tores est nécessaire pour éliminer les contraintes mécaniques dans le matériau.

2.4.3.2 Méthode du résonateur diélectrique

La mesure développée par Hakki et Coleman en 1960 [10] pour caractériser les résonateurs diélectriques est remarquable par le fait qu'elle utilise la résolution exacte des équations de Maxwell pour une géométrie simple. C'est actuellement la méthode standard de mesure des résonateurs. Un cylindre diélectrique est placé entre deux plans métalliques parallèles (Figure 2.21). En pratique, il faut posséder un échantillon dont le rapport hauteur sur diamètre est compris entre 0,5 et 1 pour pouvoir repérer facilement le mode fondamental. Les dimensions des plans métalliques doivent excéder six fois le diamètre de l'échantillon de façon à rendre négligeable le rayonnement dû aux champs évanescents du diélectrique. Dans une telle configuration, la constante diélectrique du matériau est calculée exactement par la connaissance des dimensions de l'échantillon et de la fréquence de résonance.

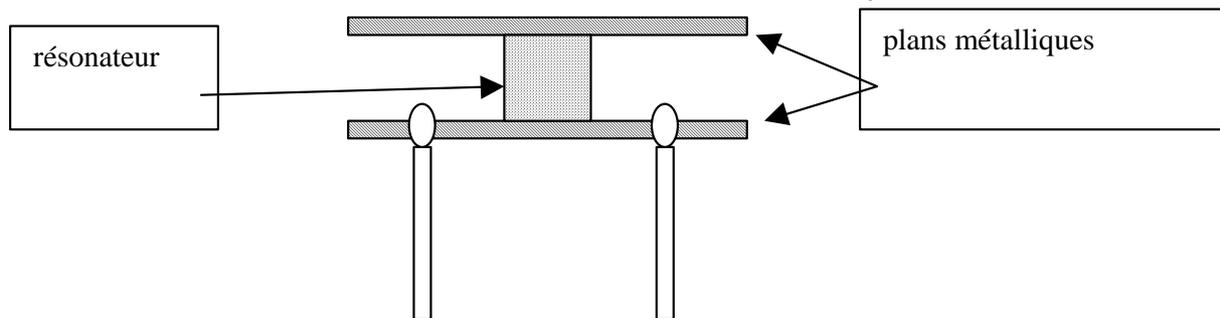


Figure 2.21 : schéma de principe de la mesure de la permittivité

Cette méthode permet aussi un calcul de la tangente des pertes diélectriques, $\text{tg } \delta$, à une fréquence donnée (fréquence de résonance du résonateur). Toutefois, la précision dépend des pertes métalliques introduites par les plans et de leur prise en compte.

Pour pallier ce problème, on utilise un montage un peu différent de celui de Hakki et Coleman [11]. L'échantillon est placé sur un support sans pertes (par exemple, une mousse polymère). Pour s'affranchir des pertes métalliques, le blindage cylindrique doit posséder un diamètre au moins trois fois supérieur à celui de l'échantillon. Ce montage est présenté Figure 2.22. Le facteur de qualité à vide Q_0 est alors déterminé directement à partir de la réponse en transmission à condition que le résonateur soit

fortement découplé. Dans ce cas, Q_0 est le rapport de la fréquence de résonance F_p sur la bande à -3dB du maximum. L'erreur de mesure sur $\tan \delta$ avec cette méthode est estimée à 5%.

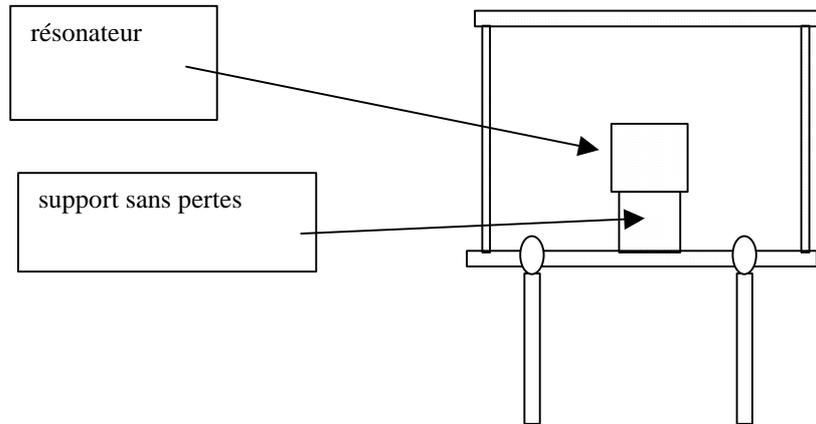


Figure 2.22 : schéma de principe de mesures des pertes diélectriques

En résumé, ces mesures ne se font qu'à une seule fréquence par résonateur puisque qu'on utilise le mode fondamental. L'observation de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence nécessite la fabrication de plusieurs résonateurs de différentes dimensions. De plus, cette méthode convient seulement pour des matériaux à $\tan \delta$ modérée (< 0.05). Ces méthodes ont pour avantage de posséder une précision de l'ordre de 5%. Lorsque le protocole de mesure est maîtrisé, les mesures sont très rapides.

2.5 Bibliographie

- [1] A. Beauger, "Contribution à la connaissance des processus chimiques intervenant dans la synthèse des chamottes de titanate de baryum," thèse de Doctorat, Chimie-Physique
- [2] J. C. Niepce & J. M. Haussonne, *BaTiO₃ : Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. 2, p.III-9-68. Paris, 1994.
- [3] A. Beauger, J. C. Mutin & J. C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 3543-3550, 1983.
- [4] F. Batllo, "Granulométrie et non-stoéchiométrie dans BaTiO₃. Maîtrise et incidence sur les propriétés diélectriques," thèse de Doctorat, Chimie-Physique. Dijon: Université de Bourgogne, 1987.
- [5] J. C. Niepce & G. Thomas, "About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial Consequences.", *Solid State Ionic*, vol. 43, pp. 69-76, 1990.
- [6] G. Fantozzi, Sophie le galet & Jean-Claude Nièpce, "Science et Technologies Céramiques", p125
- [7] G. Fantozzi, Sophie le galet & Jean-Claude Nièpce, "Science et Technologies Céramiques", p201
- [8] G. Fantozzi, Sophie le galet & Jean-Claude Nièpce, "Science et Technologies Céramiques", p123
- [9] D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*. Paris, 1993.

- [10] B. W. Hakki & P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range," IRE Trans. MTT, vol. MTT-8, pp. 402-410, 1960
- [11] J. C. Mage, "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences," L'onde Electrique, vol. 64, pp. 41-49, 1984.
- [12] M. Labeyrie, F. Guerin, T. M. Robinson & J. P. Ganne, "Microwave characterisation of ferroelectric $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ceramics," IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, vol. 2, pp. 710-713, 1994.
- [13] H. A. Sauer & S. S. Flaschen, "Choice of electrodes in study and use of ceramic semiconducting oxides," Ceramic Bulletin, vol. 39, n°6, pp. 304, 1960

Chapitre 3 : Etude de la phase titanate de Baryum Strontium 64

3.1	Etudes des matières premières	64
3.1.1	Analyse par diffraction des rayons X	65
3.1.2	Microstructures.....	68
3.2	Etude d'un matériau paraélectrique à l'ambiante : $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})	70
3.3	Etude d'un matériau ferroélectrique à l'ambiante : $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})	77
3.4	Etude du procédé de dopage.....	80
3.4.1	Ajouts de Mn et Mg de la phase $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ après la calcination	81
3.4.2	Dopage en Mn et Mg de la phase $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ = ajouts des dopants avant la calcination	87
3.4.3	Comparaisons des deux procédés.....	91
3.5	Influence de la stœchiométrie Ti/(Ba+Sr) pour $Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$..	92
3.5.1	Première série de compositions : étude d'un excès en titane	94
3.5.1.1	Synthèses	94
3.5.1.2	Etude de la densification	94
3.5.1.3	Microstructures.....	98
3.5.1.4	Propriétés diélectriques	100
3.5.2	Seconde série de compositions : étude d'un défaut ou excès en titane autour de la stœchiométrie	104
3.5.2.1	Synthèses	104
3.5.2.2	Etude de la densification	105
3.5.2.3	Microstructures.....	106
3.5.2.4	Propriétés diélectriques	108
3.5.3	Troisième série de compositions : étude d'un défaut en titane par rapport à la stœchiométrie	112
3.5.3.1	Synthèses	112
3.5.3.2	Etude de la densification	113
3.5.3.3	Propriétés diélectriques	114
3.5.4	Discussion sur l'influence de la stœchiométrie.....	118
3.6	Conclusion.....	120
3.7	Bibliographie	121

CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA PHASE TITANATE DE BARYUM STRONTIUM

Dans ce chapitre, les principaux paramètres de la synthèse de la phase BST dopé ou non ont été étudiés. Cette étape est essentielle pour contrôler les propriétés électriques du matériau ferroélectrique. Les matières premières utilisées ont été analysées par différentes méthodes afin de connaître leur constitution exacte. Le titanate de baryum strontium a été caractérisé en fonction de son taux de strontium et de sa température de calcination. Enfin, le procédé de fabrication des céramiques a été modifié pour améliorer sa reproductibilité et sa rapidité.

3.1 Etudes des matières premières

La formation des phases titanate de baryum strontium dopé a été réalisée à partir de carbonate de baryum BaCO_3 , de carbonate de strontium SrCO_3 , de dioxyde de titane TiO_2 , de carbonate de manganèse MnCO_3 et magnésie MgO . Ces différentes matières premières ont été caractérisées par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage (MEB), par la méthode Brunauer, Emmett Teller (BET). Leur référence, leur pureté, les mesures de surface spécifique et de coefficients de pertes au feu sont présentées dans le Tableau 3.1 :

	BaCO_3	SrCO_3	TiO_2	MnCO_3	MgO
Marque	MERCK	MERCK	MERCK	Merck	Prolabo
Référence	1.01714.1000	1.07861.0500	1.00805.9025	5924.250	83540.290
Pureté (%)	99	99	99	99	99
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	{1,8 ; 1,8}	{4,0 ; 4,8}	{9,0 ;9,0}	{20,6 ;14,6}	{12,0 ;12,2}
Coefficient de pertes au feu	1,0011	1,0038	1,0024	1,0342	1,0023

Tableau 3.1 : Propriétés des matières premières utilisées pour la synthèse de titanate de baryum strontium dopé

3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans la poudre de magnésie MgO (Figure 3.1). Cette phase secondaire s'explique par l'hydratation du MgO par l'humidité de l'air ambiant. La réaction s'écrit : $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$. Pour éliminer toute trace de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la poudre de magnésie doit être recuite à haute température c'est à dire à 1200°C . Après ce traitement, on constate sur le diffractogramme des rayons X présenté Figure 3.2, la seule présence de la phase de magnésie. Pour éviter la formation $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nous avons conservé la poudre dans un dessiccateur. Il est à noter que ce recuit permet de faire grossir les grains de magnésie puisque la surface spécifique diminue de 12 à $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les diffractogrammes des rayons X des autres matières premières ont été réalisés et ont permis de vérifier l'absence de phases parasites (Figure 3.3).

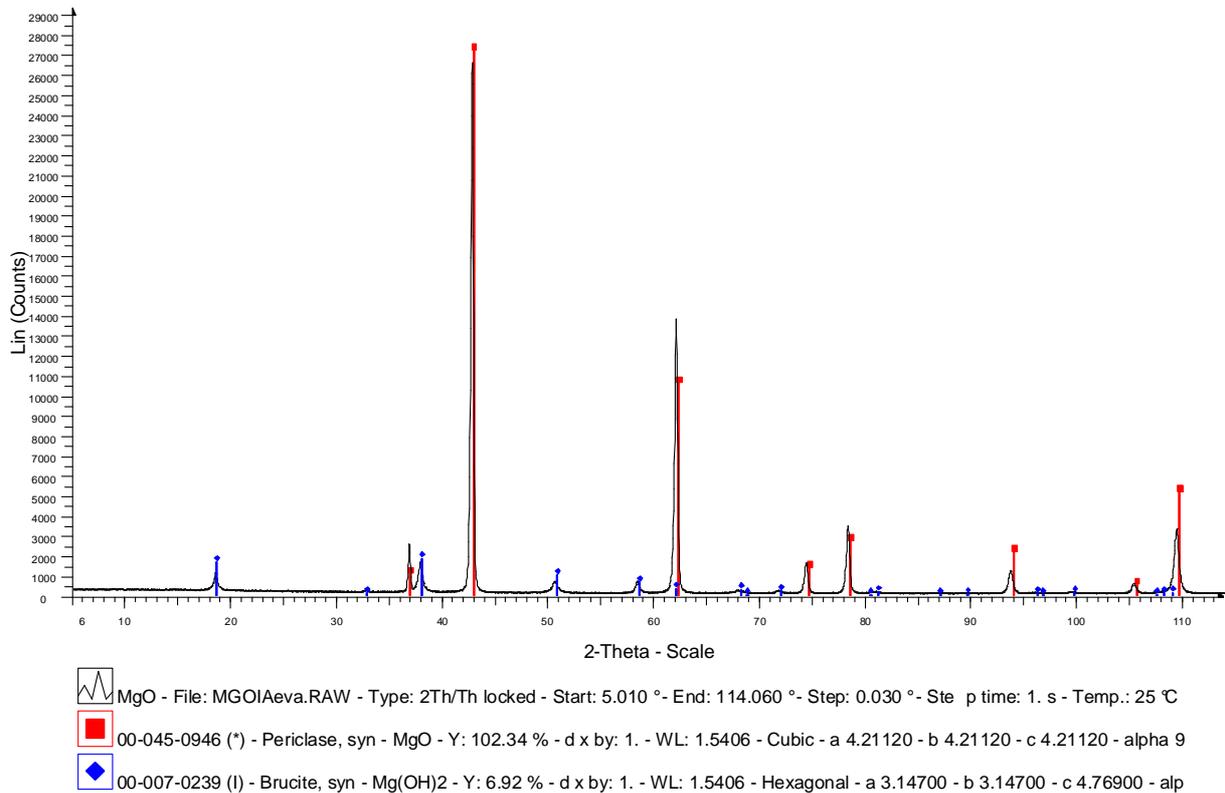


Figure 3.1 : Diffractogramme des rayons X sur de la poudre de magnésie

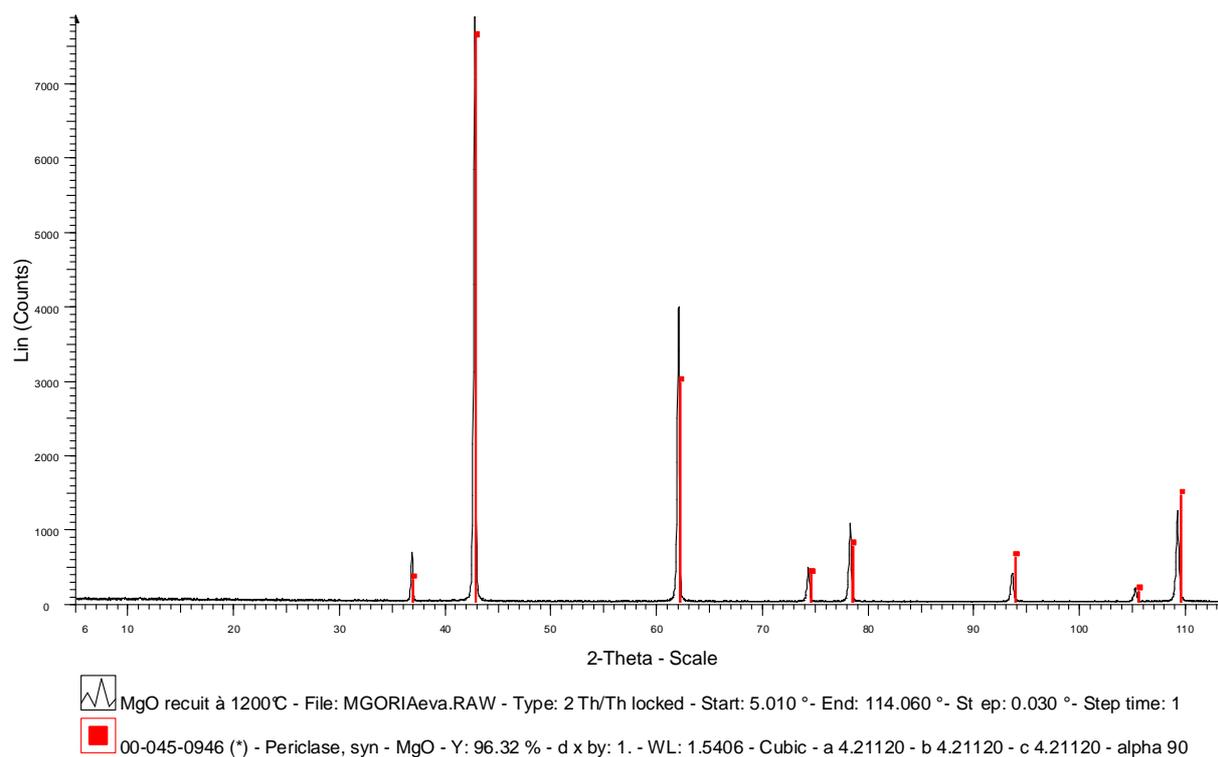
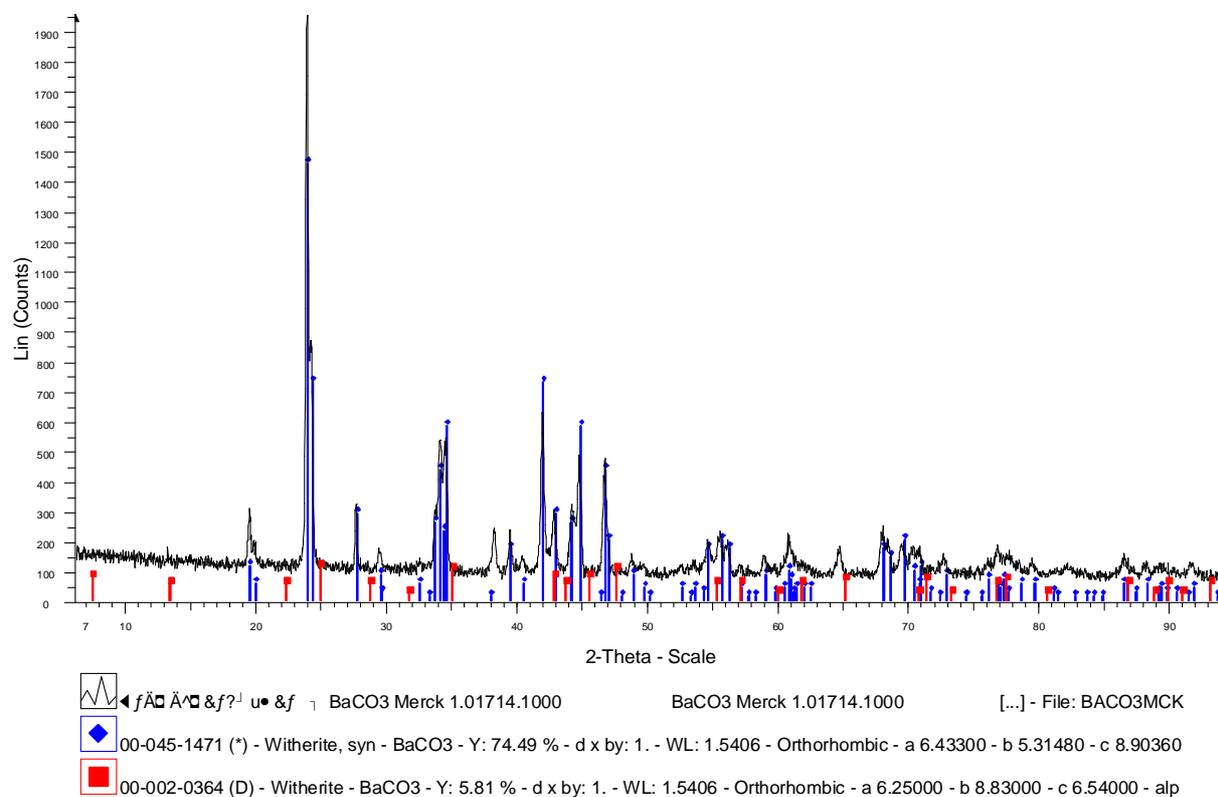


Figure 3.2 : Diffractogramme des rayons X sur de la poudre de magnésie après recuit à 1200°C



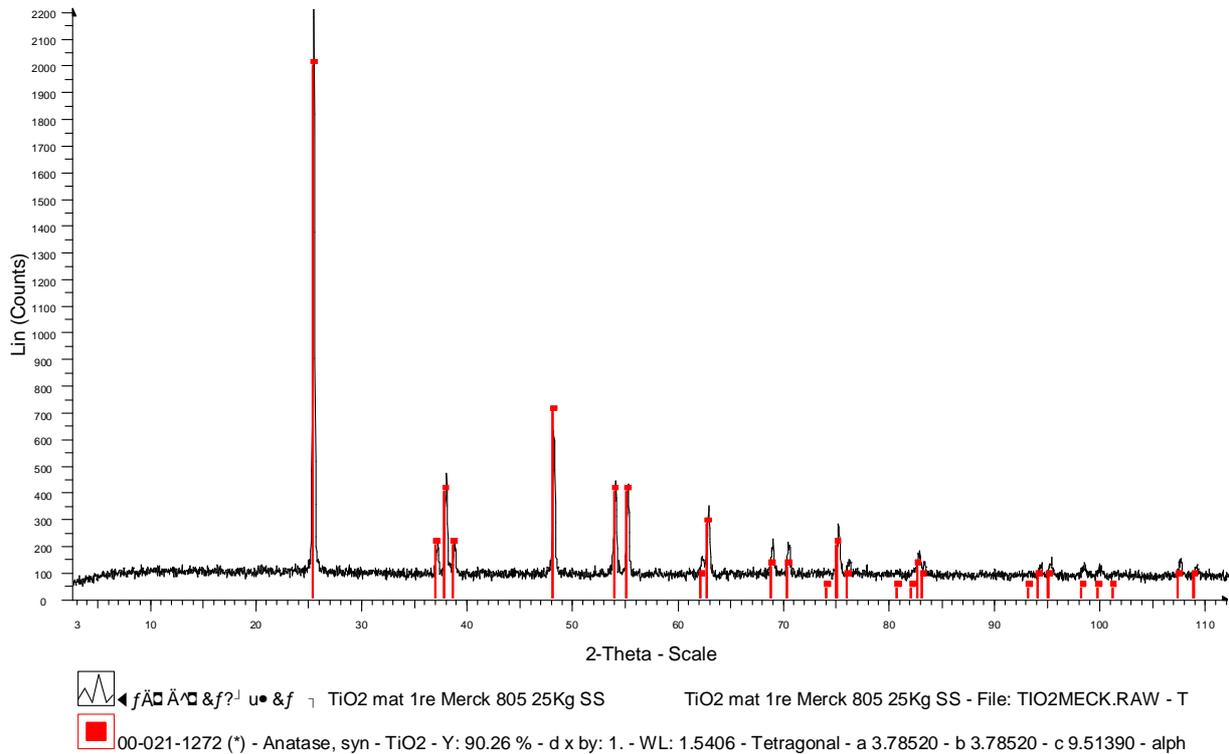
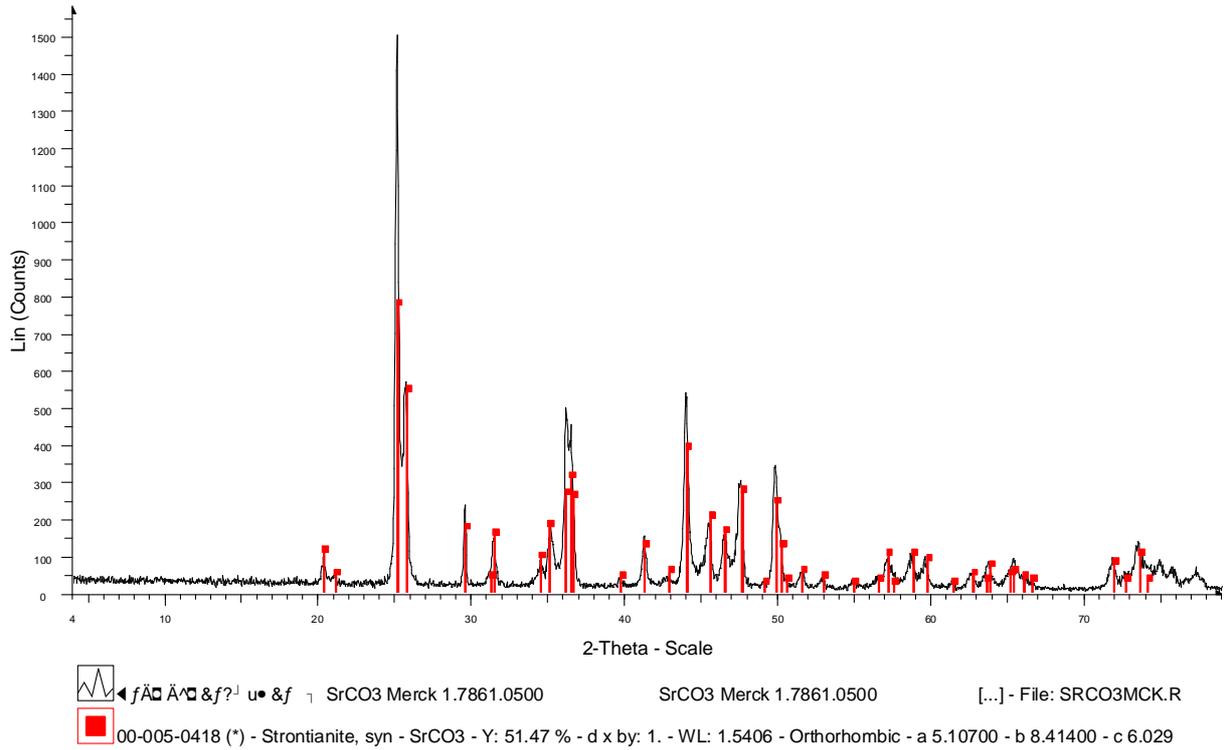


Figure 3.3 : Diffractogrammes des rayons X pour le BaCO₃, SrCO₃ et TiO₂

3.1.2 Microstructures

Les matières premières ont ensuite été observées au microscope électronique à balayage et leurs images sont présentées sur la Figure 3.4.

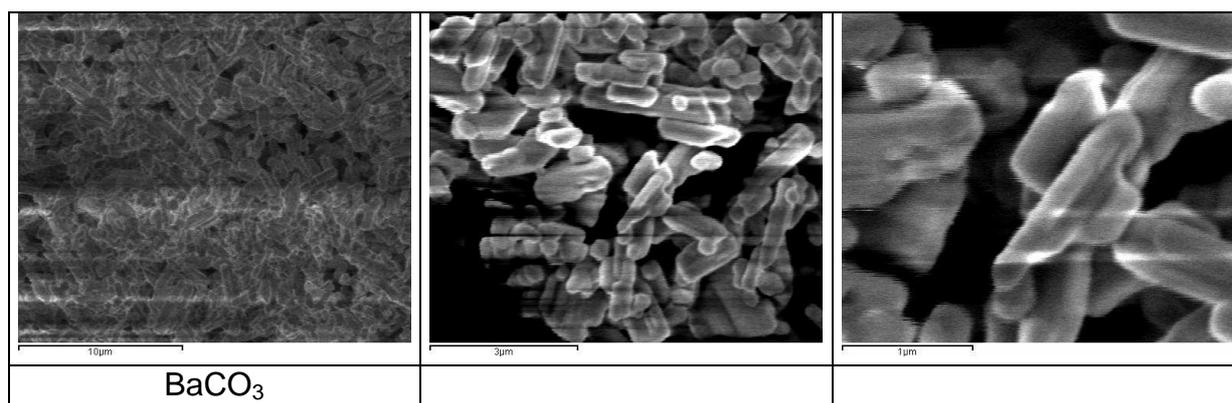
Les grains de carbonate de baryum BaCO_3 sont en forme de plaques. Leur taille varie de $0,5 \mu\text{m}$ à $22 \mu\text{m}$. La surface spécifique mesurée par la méthode BET est de $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les grains de carbonate de strontium SrCO_3 sont en forme de bâtonnet. Leur taille est comprise entre quelques dixièmes de microns et quelques microns. L'estimation est imprécise à cause de la faible qualité des images MEB. La surface spécifique vaut environ $4,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le dioxyde de titane TiO_2 a un diamètre moyen des grains de l'ordre de 200 nm (observation MEB). La forme des grains est relativement sphérique et leur répartition est uniforme. Sa surface spécifique vaut $9 \text{ m}^2/\text{g}$, confirmant la taille moyenne des grains observée par MEB. Utiliser une poudre de TiO_2 sans impureté, homogène et fine est primordial car la poudre de TiO_2 impose sa morphologie aux autres poudres ($\text{BaCO}_3, \text{SrCO}_3$) lors du frittage ([1] [2]).

Le grain de carbonate de manganèse MnCO_3 est sous forme pseudosphérique et sous forme de tige. Sa taille est comprise entre 1 et $3 \mu\text{m}$. En corrélant la valeur de la surface spécifique ($\sim 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) avec les images MEB de plus fort grossissement (image de droite), nous pouvons conclure que nous observons des agrégats de grains de MnCO_3 très petits.

La magnésie MgO est sous forme de plaquette de taille comprise entre $0,2$ et $2 \mu\text{m}$.



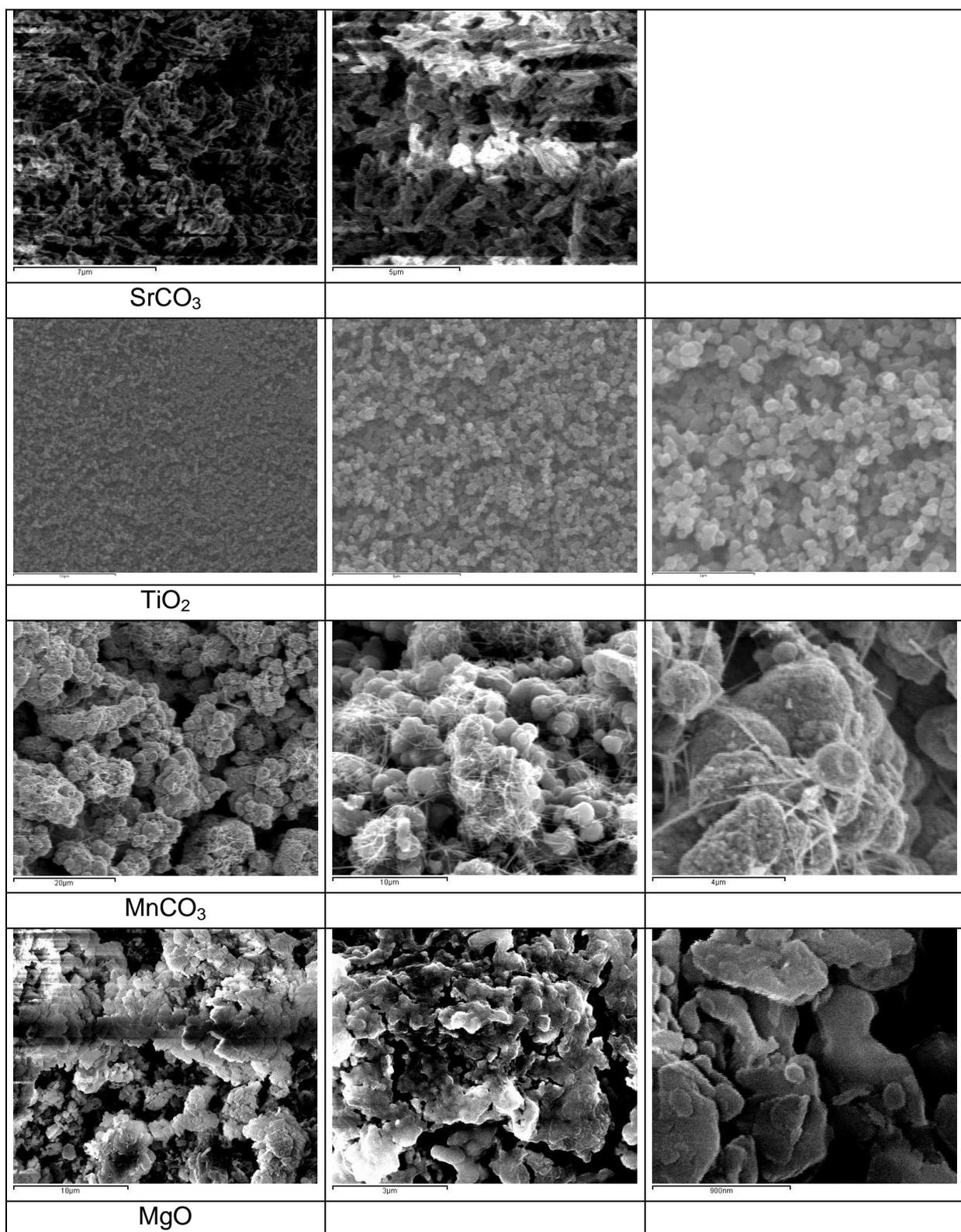


Figure 3.4 : Images des matières premières sous forme de poudres par microscopie électronique à balayage

Afin de se familiariser au procédé de réalisation de céramique classique, nous avons dans un premier temps étudié les préparations de titanate de baryum strontium non dopé avec des taux de strontium égaux à 0,4 et 0,3. Des analyses ont été faites en fonction des températures de frittage et de calcination.

3.2 Etude d'un matériau paraélectrique à l'ambiante : $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})

Ce matériau a été réalisé par le procédé céramique classique décrit au paragraphe 2.2 qui se compose de la pesée des matières premières, du premier broyage, de la calcination, du second broyage et du frittage. Les propriétés électriques en hyperfréquences de ce matériau seront mesurées et discutées.

Les pesées des matières premières ont été faites à partir du calcul des proportions stœchiométriques et en tenant compte des pertes au feu des matières premières. Les masses déterminées et le détail des calculs sont présentés dans le Tableau 3.2. La masse totale des matières premières vaut 400g. Ces calculs ne prennent pas en compte la pollution induite par les éléments de broyage. Ces éléments contiennent majoritairement du zirconium qui se place en site B dans les titanates de baryum strontium et par conséquent se trouve en sur stœchiométrie en site B. Pour limiter cette pollution en zirconium, nous avons décidé d'utiliser des temps des broyages « courts », c'est-à-dire le temps nécessaire pour obtenir un mélange homogène, tout en ayant une usure des billes la plus faible possible (voir chapitre 2).

	$0,6 \cdot \text{BaCO}_3$	$0,4 \cdot \text{SrCO}_3$	$1 \cdot \text{TiO}_2$
masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	118,42	59,05	79,90
masse pour 400g (g)	184,05	91,78	124,18
Coeff. pertes au feu	1,0011	1,0038	1,0024
masse à peser (g)	184,25	92,13	124,47

Tableau 3.2 : Calcul des masses pesées pour former une phase $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$

Le premier broyage est effectué dans une jarre, en milieu humide pendant 2 heures. Puis le mélange obtenu a été divisé en plusieurs lots pour tester la température de calcination.

Les différents lots ont été calcinés à 1275°C, 1200 °C et 1100°C pendant deux heures. Les rampes de montée et de descente en température ont été fixées à 150°C/h. Le second broyage est effectué par attrition en milieu humide pendant 15 minutes. La poudre ainsi obtenue a été enrobée et mise sous forme de cylindre par pressage axial pour pouvoir effectuer des caractérisations diélectriques. Le Tableau 3.3 présente les mesures dimensionnelles et les masses volumiques avec les erreurs associées.

Température de calcination	1275°C		1200°C			1100°C		
n°échantillon	2309-1	2309-2	2315-1	2315-2	2315-3	2314-1	2314-2	2314-3
diamètre (mm)	12,59	12,59	12,61	12,6	12,6	12,61	12,61	12,62
hauteur (mm)	6,11	3,13	7,00	7,08	7,1	7,70	7,7	7,5
masse (g)	2,7822	1,3908	3,0106	3,0382	3,0088	3,0240	3,0260	2,9525
ρ_{cru} (g/cm ³)	3,66	3,57	3,44	3,44	3,40	3,14	3,15	3,15
$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm ³)	0,012	0,017	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009
% ρ_{th} en cru	64,4	62,8	60,6	60,6	59,8	55,4	55,4	55,4

Tableau 3.3 : masses volumiques et pourcentages de densifications en cru

Le pourcentage de densification est compris entre 55% et 64%. On observe en comparant les échantillons 2309-1 et 2309-2 que l'erreur absolue sur la masse volumique $\Delta\rho$ est plus importante pour un échantillon de volume petit. Pour les températures de calcination de 1200°C et 1100°C, l'erreur absolue $\Delta\rho$ est identique pour les trois échantillons car ils sont de mêmes dimensions et ont des masses équivalentes. On s'assure ainsi de la bonne reproductibilité des préformes puisque la variation relative des masses volumiques vaut de l'ordre de 1%, soit un écart maximal entre les masses volumiques de 0,04 g.cm⁻³ pour une température de 1200° et de 0,01 g.cm⁻³ pour une température de 1100°.

Tous les échantillons en cru ont été frittés sous air dans la même gazette. Le Tableau 3.4 montre les pourcentages de densification obtenus suivant la température de frittage (T_{fritt}). La première température de frittage a été établie à 1400°C car très souvent utilisée au laboratoire. Le titanate de baryum strontium ayant une densité supérieure à 95%, un deuxième échantillon a été fritté à 1300°C pour déterminer la température à partir de laquelle le matériau se densifie. Des tests ont également été effectués à 1250°C.

Température de calcination	1275°C		1200°C			1100°C		
n°échantillon	2309-1	2309-2	2315-1	2315-2	2315-3	2314-1	2314-2	2314-3
T_{fritt} (°C)	1400	1300	1400	1300	1250	1400	1300	1250
diamètre (mm)	10,94	11,15	10,65	10,65	10,60	10,34	10,36	10,33
hauteur (mm)	5,29	2,71	5,95	6,02	5,97	6,63	6,36	6,18
masse (g)	2,6989	1,3409	2,8973	2,9239	2,8918	2,8928	2,8951	2,8234
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	5,43	5,07	5,47	5,45	5,49	5,20	5,40	5,45
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	0,020	0,028	0,020	0,019	0,020	0,018	0,019	0,020
% ρ_{th} fritté	95,6	89,2	96,2	96,0	96,6	91,5	95,1	96,0

Tableau 3.4: masses volumiques et pourcentages de densification après frittage

Pour les deux premiers échantillons (température de calcination 1275°C) la température de frittage de 1300°C ne permet pas d'obtenir un matériau suffisamment dense.

Pour une température de calcination de 1200°C et de s températures de frittage de 1400° et 1300°C, les densifications du titanate de baryum strontium semblent complètes puisque dans les deux cas, la masse volumique vaut 5,45 g.cm⁻³, représentant un pourcentage de densification de 96%. L'erreur absolue

correspondant à l'écart des masses volumiques mesurées vaut $0,02 \text{ g.cm}^{-3}$. Il est donc impossible de savoir lequel des deux échantillons est le plus dense. Une troisième température de frittage a donc été testée. A 1250°C , la masse volumique vaut $5,49 \text{ g.cm}^{-3}$ et le matériau semble un peu plus dense.

Pour une température de calcination de 1100°C , le titanate de baryum strontium semble également le plus dense pour une température de 1250°C .

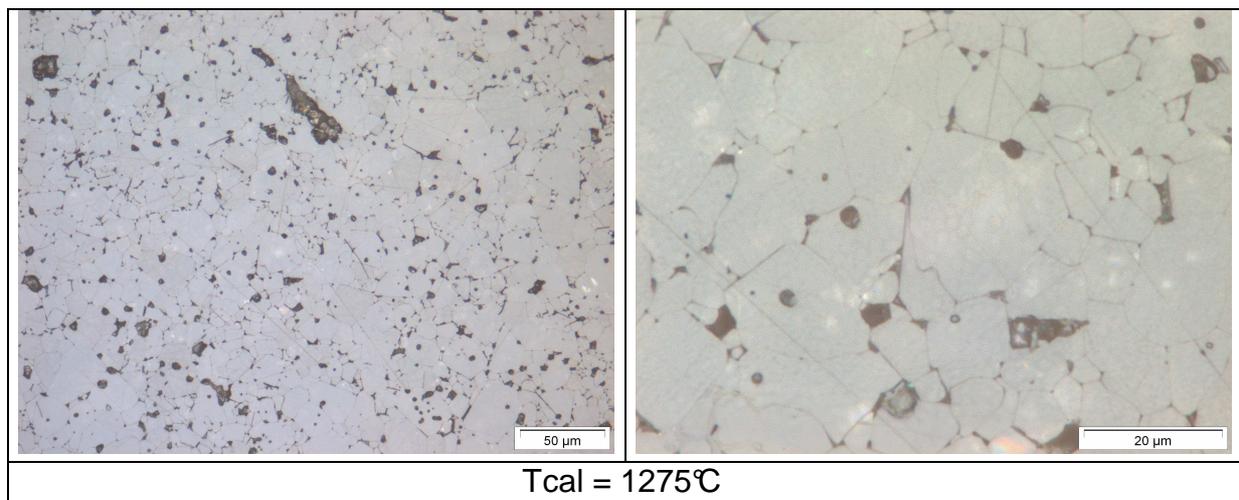
Les microstructures des différents échantillons correctement densifiés ont été observées par microscopie optique après polissage et attaque thermique à 1200°C comme décrit dans le chapitre 2. Les micrographies ainsi relevées pour 2 différents grossissements (x500, x2000) sont présentées Figure 3.5 pour les échantillons frittés à 1400°C et Figure 3.6 pour les échantillons frittés à 1300°C .

Quel que soit le grossissement employé, toutes les micrographies présentent des zones blanches, représentant le matériau ; et des zones noires, correspondant soit à des grains arrachés au polissage (grandes zones noires à fort grossissement), soit à une légère porosité dans le matériau.

Sur la Figure 3.5, le BST calciné à 1275°C possède des grains de différentes tailles comprises entre $5 \mu\text{m}$ et $30 \mu\text{m}$. Cette dispersion s'explique par la température de frittage élevée.

Pour le BST calciné 1200°C , quelle que soit sa température de frittage (1400 ou 1300°C), la dispersion de la taille des grains est toujours importante. En effet, la taille moyenne est comprise entre $3 \mu\text{m}$ et $60 \mu\text{m}$ pour 1400°C et entre $3 \mu\text{m}$ et $40 \mu\text{m}$ pour 1300°C . La répartition des grains semble relativement plus homogène à 1300°C .

Pour le BST calciné 1100°C , le frittage à 1400°C donne une microstructure avec des grains de très grande taille puisque les micrographies montrent des grains de 10 à $100 \mu\text{m}$. Il ne semble plus y avoir des grains de quelques microns et les joints de grains sont moins visibles. Ce constat est cohérent avec la plus faible valeur de masse volumique rapportée sur cet échantillon (Tableau 3.4). Pour une température de frittage de 1300°C , on remarque la présence de grains de quelques microns autour des grains de quelques dizaines de microns.



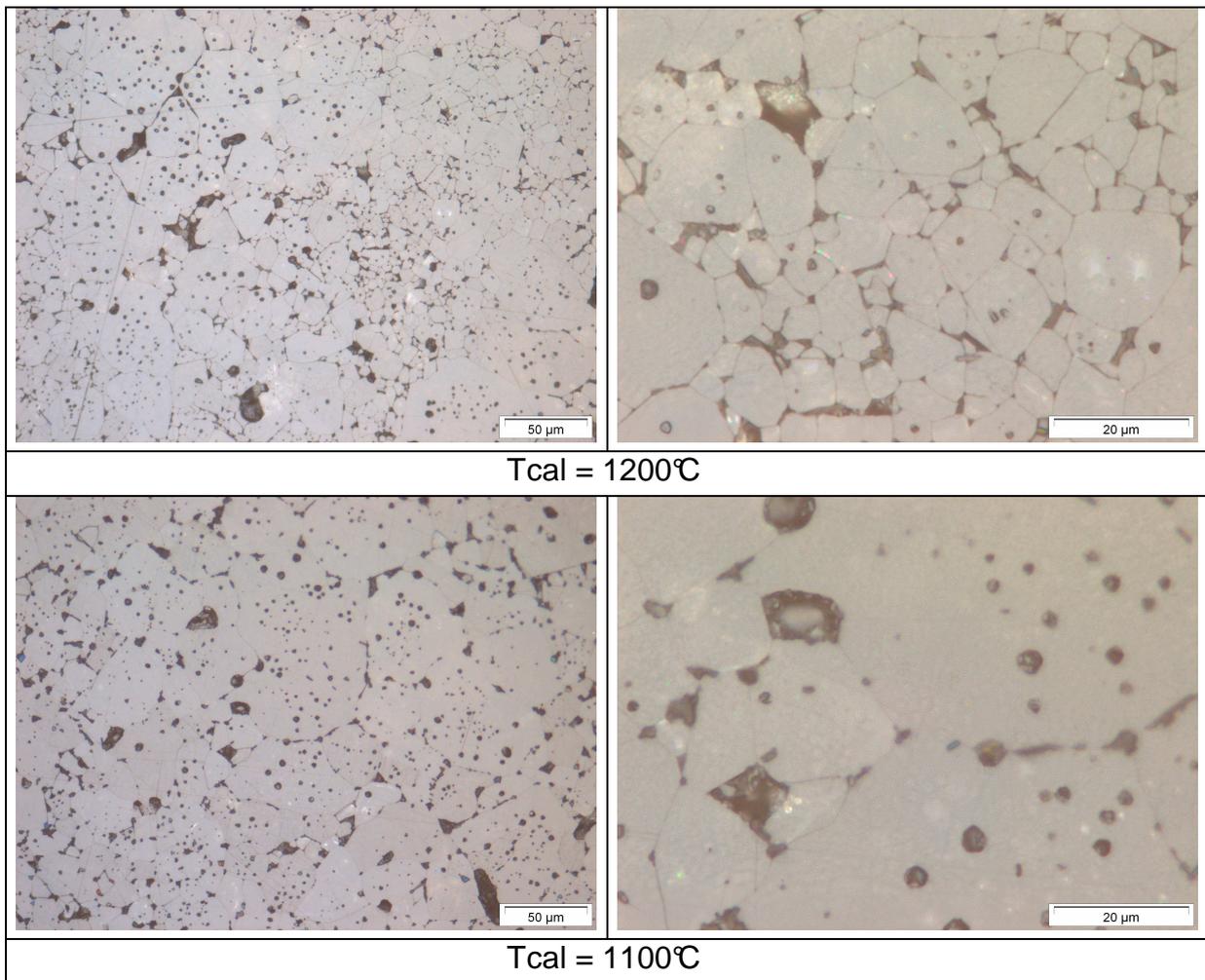
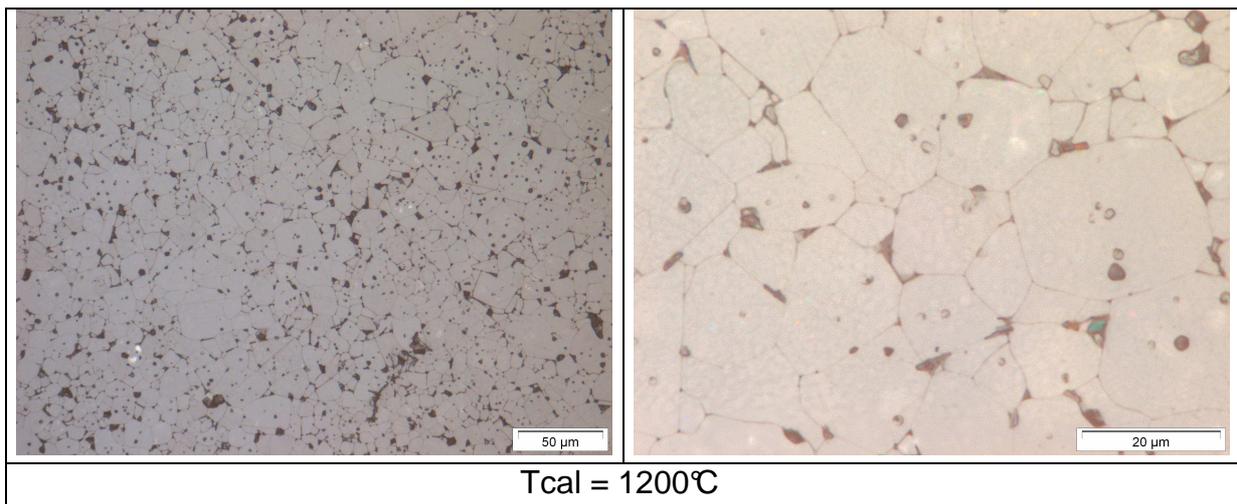


Figure 3.5 : Micrographies de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ fritté à $1400^\circ C$, calciné à 1275 , 1200 et $1100^\circ C$



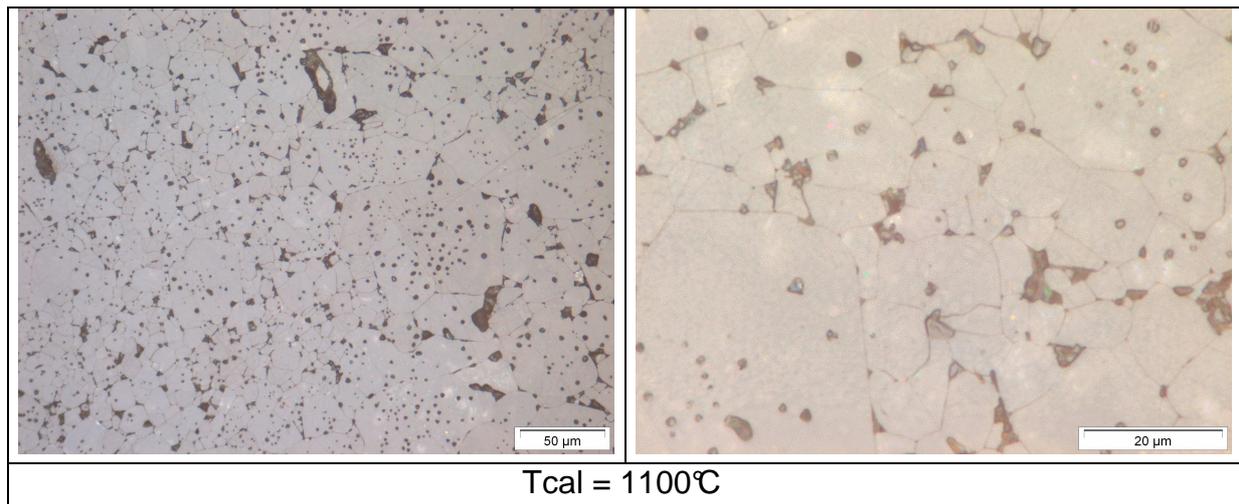


Figure 3.6 : Micrographies de $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ fritté à $1300^{\circ}C$, calciné à $1200^{\circ}C$ et $1100^{\circ}C$

Les permittivités (ϵ_p) à la fréquence F_r , les pertes diélectriques ($tg\delta$) à la fréquence F_p de différents échantillons frittés ont été mesurées par la méthode du résonateur. Le Tableau 3.5 présente les valeurs obtenues. Certains échantillons ont été mesurés plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité de la méthode de mesure. La mesure (a) a été effectuée sur l'échantillon « sortie du four », la mesure (b) après le polissage au papier abrasif des faces du cylindre, la mesure (c) en augmentant la distance entre le plan métallique et l'échantillon et la mesure (d) après la découpe d'un disque pour faire les mesures basses fréquences.

	$T_{cal}(^{\circ}C)$	$T_{frit}(^{\circ}C)$	d (mm)	h (mm)	F_r (GHz)	ϵ_p	F_p (GHz)	$tg\delta$	$Q=1/tg\delta$	Q^*F_p (GHz)
2309-1 (a)	1275	1400	10,94	5,29	0,592	4325	0,454	0,0044	227	103
2309-1 (b)	1275	1400	10,94	5,25	0,594	4337	0,450	0,0042	238	107
2309-1 (c)	1275	1400	10,94	5,25	0,602	4214	0,447	0,0037	268	120
2309-1 (d)	1275	1400	10,94	3,67	0,776	4039	0,487	0,0043	232	113
2309-2	1275	1400	11,15	2,71	1,010	3754	0,569	0,0077	130	74
2315-1 (a)	1200	1400	10,65	5,95	0,538	4729	0,423	0,0026	378	160
2315-1 (d)	1200	1400	10,65	4,09	0,704	4287	0,474	0,0031	321	152
2315-2	1200	1300	10,65	6,02	0,544	4554	0,428	0,0028	353	151
2315-3	1200	1250	10,60	5,97	0,754	4157	0,448	0,0058	172	77
2314-1 (a)	1100	1400	10,34	6,63	0,529	4495	0,425	0,0024	421	179
2314-1 (d)	1100	1400	10,34	4,57	0,636	4700	0,464	0,0028	361	167
2314-2	1100	1300	10,36	6,36	0,531	4625	0,428	0,0026	380	163
2314-3	1100	1250	10,33	6,18	0,565	4241	0,456	0,0048	208	95

Tableau 3.5 : caractéristiques diélectriques de différents échantillons de BST mesurées à l'aide de la méthode du résonateur

L'échantillon 2309-2 a une permittivité et un produit Q^*F_p moins élevés que l'échantillon 2309-1. Cela s'explique par une masse volumique de l'échantillon 2309-2 ($5,07 \text{ g.cm}^{-3}$) un peu plus faible que de celle de l'échantillon 2309-1 ($5,43 \text{ g.cm}^{-3}$). Le 2309-2 a donc une porosité un peu grande que le 2309-1. Pour un matériau sans porosité, le produit Q^*F_p est constant.

On peut remarquer que le polissage des faces a très peu d'influence sur les valeurs de la permittivité car la différence de permittivité et de pertes diélectriques entre les mesures (a) et (b) sur l'échantillon 2309-1 est plus petite que l'erreur de mesure. Par

contre, la distance entre l'échantillon et le plan métallique joue un rôle important dans l'estimation des pertes. En augmentant cette distance 2309-1(c), la contribution des pertes métalliques diminue ainsi que le coefficient de couplage. Dans cette configuration, les pertes mesurées tendent vers les pertes diélectriques. Pour être au plus près de la vraie valeur des pertes diélectriques, les résonateurs sont éloignés au maximum du plan métallique.

L'échantillon 2315-2 possède à peu près les mêmes propriétés électriques que l'échantillon 2315-1. En revanche, on remarque que pour l'échantillon 2315-3, correspondant à un frittage à 1250°C, la permittivité est un peu moins élevée et les pertes électriques sont plus fortes par rapport aux autres échantillons frittés à plus hautes températures. Cette remarque peut également être faite pour les échantillons 2314-2, 2314-1 et 2314-3 dont la température de calcination est de 1100°C au lieu de 1200°C précédemment.

Les mesures (a) et (d) devaient permettre de vérifier que la permittivité des échantillons reste identique quelle que soit la hauteur du cylindre. Or, les deux mesures réalisées sur plusieurs échantillons semblent montrer qu'il existe un gradient de densité car les permittivités mesurées sont différentes.

Les échantillons frittés à 1400°C (2309-1, 2315-1 et 2314-1) ont été utilisés pour réaliser des condensateurs disques pour mesurer l'agilité et la température de Curie des matériaux. Ce choix se justifie par le fait que ces échantillons sont bien densifiés et qu'ils possèdent les meilleurs produits $Q \cdot F_p$. Il est important de préciser que l'erreur sur la mesure de la permittivité relative à partir de ce condensateur est estimée à 5%. Cela s'explique par le défaut de parallélisme dû à la découpe par la scie diamantée (voir chapitre 2) et la manière de métalliser. Pour éviter tout risque de claquage sur les bords du condensateur lors de la mesure de l'agilité, un anneau de garde a été réalisé. Ce dernier ne fausse pas l'estimation de l'agilité (Figure 3.7) et de la température de Curie (Figure 3.8) car ce sont des mesures de variation relative.

Ces mesures montrent que, quelles que soient les températures de calcination pour une température de frittage de 1400°C, les valeurs d'agilité et les températures de Curie sont quasiment identiques. Par contre les valeurs de la permittivité autour de la température de Curie dépendent fortement de la température de calcination. La permittivité est d'autant plus élevée que la température de calcination est faible.

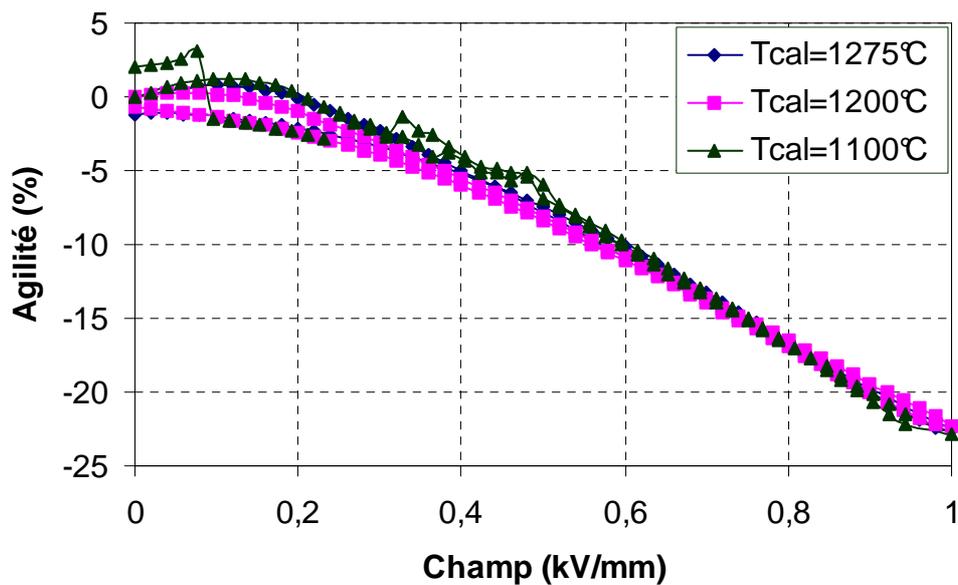


Figure 3.7 : Agilité relevée expérimentalement sur les échantillons 2309-1 ($T_{cal} = 1275^{\circ}\text{C}$), 2315-1 ($T_{cal} = 1200^{\circ}\text{C}$) et 2314-1 ($T_{cal} = 1100^{\circ}\text{C}$) en fonction du champ électrique appliqué à 100 kHz

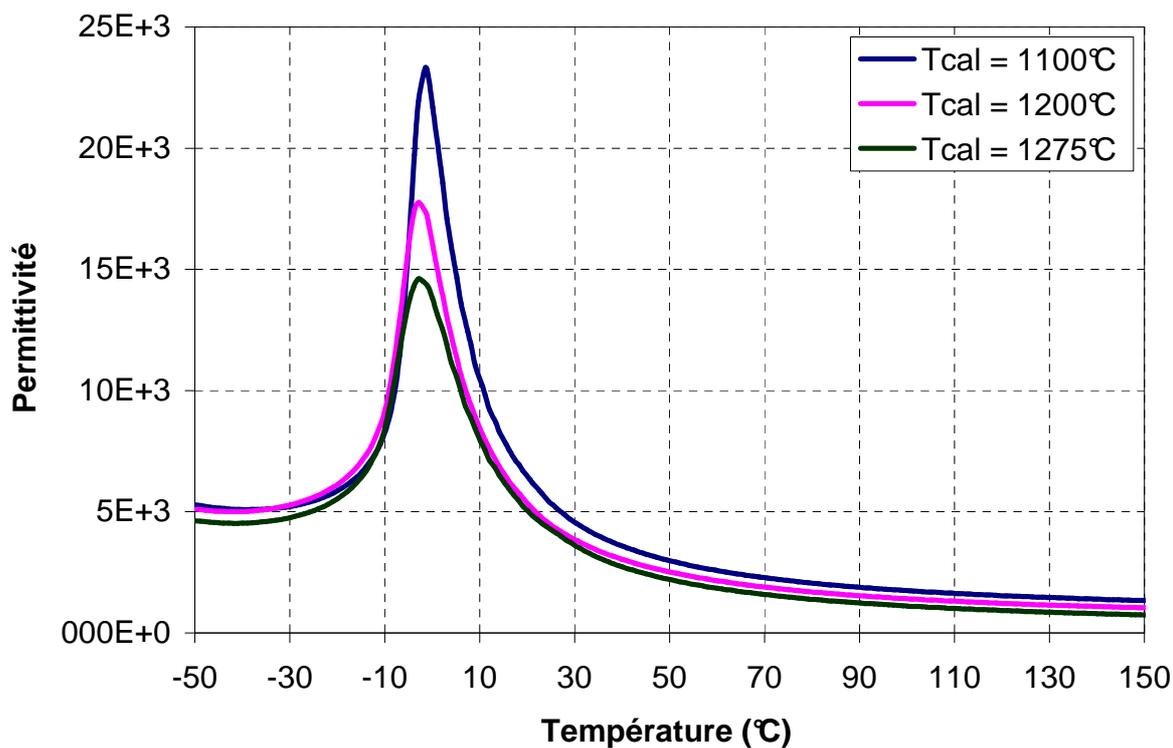


Figure 3.8 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour les échantillons 2309-1 ($T_{cal} = 1275^{\circ}\text{C}$), 2315-1 ($T_{cal} = 1200^{\circ}\text{C}$), 2314-1 ($T_{cal} = 1100^{\circ}\text{C}$) à 100 kHz

3.3 Etude d'un matériau ferroélectrique à l'ambiante : $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$: étude de la température de calcination (T_{cal})

Dans cette partie, nous avons étudié le titanate de baryum strontium lorsqu'il est à l'état ferroélectrique à température ambiante. Pour cela, le taux de strontium a été changé et il vaut 0,3.

Les masses des matières premières, déterminées en tenant compte des proportions stœchiométriques et des pertes au feu ainsi que le détail des calculs sont présentés dans le Tableau 3.6. La masse totale des matières premières vaut 400g. Ces calculs ne prennent pas en compte la pollution induite par les éléments de broyage. Les conditions de synthèse sont gardées identique à celle du $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$.

	$0,7 \cdot \text{BaCO}_3$	$0,3 \cdot \text{SrCO}_3$	$1 \cdot \text{TiO}_2$
masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	138,16	44,29	79,90
masse pour 400g (g)	210,65	67,53	121,82
pertes au feu	1,0011	1,0038	1,0024
masse à peser (g)	210,88	67,78	122,11

Tableau 3.6 : Calcul des masses pesées pour former une phase $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$

Comme précédemment, les 400g ont été divisés en 2 lots pour étudier l'influence de la température de calcination. Deux températures ont été testées : 1200°C et 1100°C. Les poudres calcinées ont été broyées, enrobées et pressées dans les mêmes conditions qu'en 3.2 (second broyage par attrition en milieu humide pendant 15 minutes). Le Tableau 3.7 montre les masses volumiques en cru obtenues.

Température de calcination	1200°C			1100°C		
	n° échantillon	2328-1	2328-2	2328-3	2326-1	2326-2
diamètre (mm)	12,6	12,6	12,6	12,61	12,62	12,63
hauteur (mm)	6,79	6,79	7,1	6,81	6,91	6,94
masse (g)	2,9457	2,9527	2,9890	2,9222	2,9476	2,9359
ρ_{cru} (g/cm^3)	3,48	3,49	3,38	3,44	3,41	3,38
$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm^3)	0,011	0,011	0,010	0,011	0,010	0,010
% $\rho_{\text{th, cru}}$	60,1	60,2	58,3	59,3	58,9	58,3

Tableau 3.7 : masses volumiques et pourcentages de densifications en cru

Le Tableau 3.8 montre les masses volumiques et les pourcentages de densification des échantillons frittés à 1390°C. La méthode de mesure de la masse volumique est la méthode dimensionnelle. La masse volumique théorique de $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{TiO}_3$ vaut $5,79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Elle a été déterminée par comparaison des diagrammes de diffraction en rayons X entre un échantillon fritté et ceux de la base de données.

Température de calcination	1200°C			1100°C		
n° échantillon	2328-1	2328-2	2328-3	2326-1	2326-2	2326-3
Tfrittage (°C)	1400	1300	1250	1400	1300	1250
diamètre (mm)	10,68	10,65	10,62	10,59	10,59	10,60
hauteur (mm)	5,69	5,72	5,87	5,69	5,81	5,83
masse (g)	2,8045	2,8132	2,8432	2,7014	2,7553	2,7659
$\rho_{\text{fritté}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	5,50	5,52	5,47	5,39	5,38	5,38
$\Delta\rho_{\text{fritté}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
% ρ_{th}	95,0	95,4	94,4	93,1	93,0	92,9

Tableau 3.8 : masses volumiques et pourcentages de densifications des échantillons frittés à 1390°C

La mesure de la permittivité en haute fréquence par la méthode du résonateur des échantillons frittés n'a pas été possible car pour ce matériau, les tangentes des pertes aux fréquences de résonance des résonateurs sont supérieures à 0,1. Ces valeurs sont trop élevées pour réaliser des mesures avec cette méthode. La méthode des résonateurs conviendrait mieux pour mesurer les propriétés en haute fréquence mais elle n'a pas été utilisée car les mesurer n'a pas été jugé nécessaire.

Les échantillons 2328-1 ($T_{\text{cal}} = 1200^\circ\text{C}$) et 2326-1 ($T_{\text{cal}} = 1100^\circ\text{C}$) ont été utilisés pour réaliser des condensateurs disques et mesurer l'agilité (Figure 3.9) et la température de Curie (Figure 3.10) des matériaux. Leurs propriétés diélectriques sont similaires.

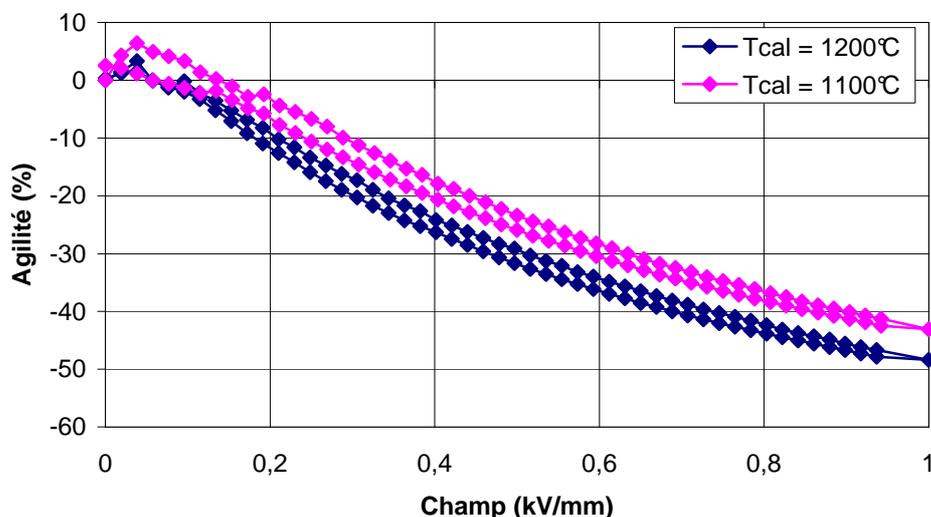


Figure 3.9 : Agilité relevée expérimentalement sur les échantillons 2328-1 ($T_{\text{cal}} = 1200^\circ\text{C}$) et 2326-1 ($T_{\text{cal}} = 1100^\circ\text{C}$) en fonction du champ électrique appliqué à 100 kHz

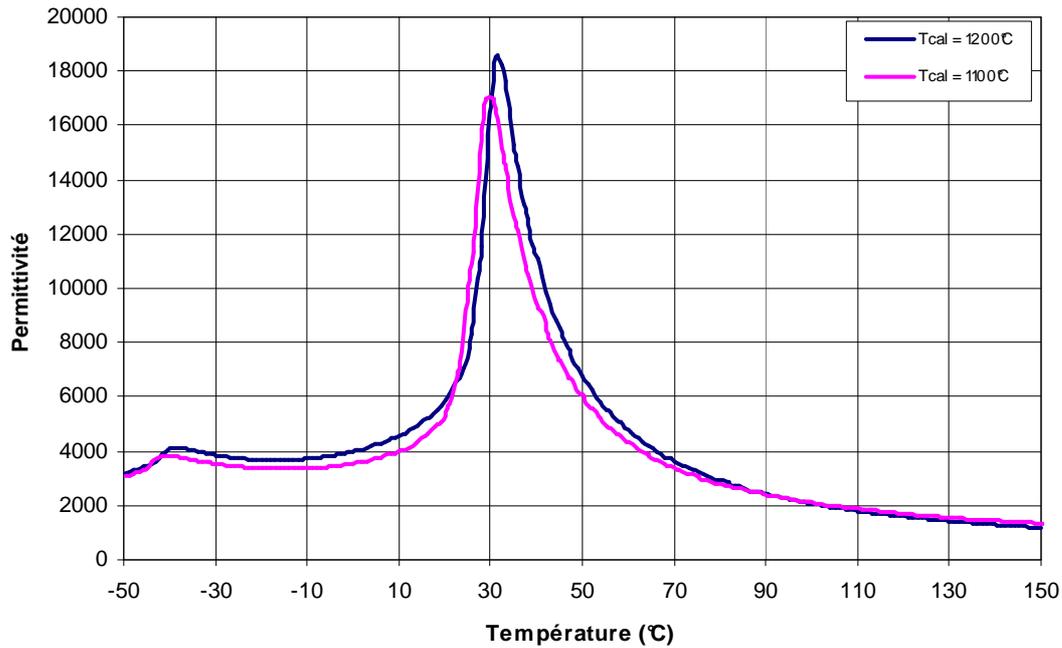


Figure 3.10 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour les échantillons 2328-1 ($T_{cal} = 1200^{\circ}\text{C}$) et 2326-1 ($T_{cal} = 1100^{\circ}\text{C}$) à 100 kHz

Lorsque le BST est ferroélectrique ($x=0,3$), il présente une excellente agilité sous 1 kV/mm (43 % pour $T_{cal} = 1100^{\circ}\text{C}$ ou 48% pour T_{cal}). Cependant les pertes en hautes fréquences sont trop élevées pour que ce matériau présente un intérêt pour les applications visées.

Lorsque le BST est paraélectrique ($x = 0,4$), le compromis entre une agilité satisfaisante (22-23% sous 1 kV/mm) et des faibles pertes ($\text{tg } \delta < 0,006$) est bon. Dans la suite de ce chapitre, nous étudierons des BST dans l'état paraélectrique en établissant le taux de strontium à 0,4.

Ce procédé utilise des températures de frittage élevées (1400°C), ce qui conduit à des microstructures hétérogènes, puisque les tailles des grains vont de 5 à $30\mu\text{m}$. Pour obtenir des microstructures plus homogènes nécessaires à la réalisation des capacités inter-digitées, il faut augmenter la réactivité de la poudre, c'est-à-dire synthétiser une poudre plus fine pour pouvoir la densifier à une plus basse température de frittage que celle utilisée actuellement (1400°C). Pour cela, il existe plusieurs solutions, comme changer de matières premières, modifier les différents paramètres des broyages (type, billes, temps, ..) ou le cycle de calcination.

3.4 Etude du procédé de dopage

Lorsque l'on veut étudier et comprendre l'influence d'un ou plusieurs dopants sur les propriétés diélectriques d'une phase titanate de baryum strontium, il est nécessaire de synthétiser un grand nombre de matériaux, avec différents taux de dopants.

La synthèse réalisée de façon individuelle par le procédé céramique décrit en 2.2.1., impose la répétition de toutes les étapes du procédé pour chaque matériau, ce qui peut conduire à un travail fastidieux. De plus, de telles opérations induisent des erreurs entre la stœchiométrie réelle et celle calculée. Ce risque est d'autant plus important sur les éléments dopants puisqu'ils sont minoritaires. Nous avons donc cherché à le minimiser en testant deux procédés de synthèses. Pour les comparer précisément, tous les matériaux ont été réalisés à partir d'un seul et même lot de poudre appelé lot « mère ». Ce lot est divisé en plusieurs sous-lots appelés lots « filles ». Ces sous-lots représentent les différents taux de dopage et différents procédés testés. Cette manière de procéder devrait permettre d'une part, de préparer plus rapidement les céramiques de titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium et d'autre part, d'améliorer la reproductibilité et les propriétés électriques de ces matériaux.

Le premier procédé consiste à réaliser les étapes de pesée, broyage et de calcination sur un lot « mère », puis ajouter les dopants lors du second broyage aux lots « filles ». Cette façon de procéder est la plus rapide.

Dans le second procédé, les étapes de pesées et de broyage sont effectuées sur le lot « mère », puis les dopants sont ajoutés et enfin chaque lot « fille » est calciné séparément. Cette façon de procéder est moins rapide que la première mais reste toujours intéressante par rapport à une synthèse individuelle des poudres car l'utilisation du même lot « mère » pour tous les matériaux minimise les différences de stœchiométrie entre eux.

Ces deux procédés présentés en Figure 3.11 ont été testés pour préparer des titanates de baryum strontium de formule $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ dopés en manganèse et magnésium. Pour ces procédés nous sommes partis d'un seul lot « mère » de 400g. Après le premier broyage en jarre (2h), les 400g de matières premières mélangées ont été divisés en 6 lots de 50g chacun :

- un servant de référence (calcination sans ajout)
- 2 lots préparés suivant le procédé n°1 (calcination puis ajout à sec des dopants)
- 2 lots préparés suivant le procédé n°2 (ajout à sec des dopants puis calcination).

Les dopants utilisés sont le $MnCO_3$ et le MgO avec des taux molaires identiques pour chaque méthode : un lot avec 0,5% de $MnCO_3$ et 1% de MgO et un autre lot avec 1% de $MnCO_3$ et 0,05% de MgO . Pour une meilleure vision du plan d'expérience, le Tableau 3.9 récapitule les procédés testés, les numéros attribués aux lots et les taux de dopants testés. Le lot n°2309 ($Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$) préparé par le procédé classique constituera la référence lors des différentes comparaisons.

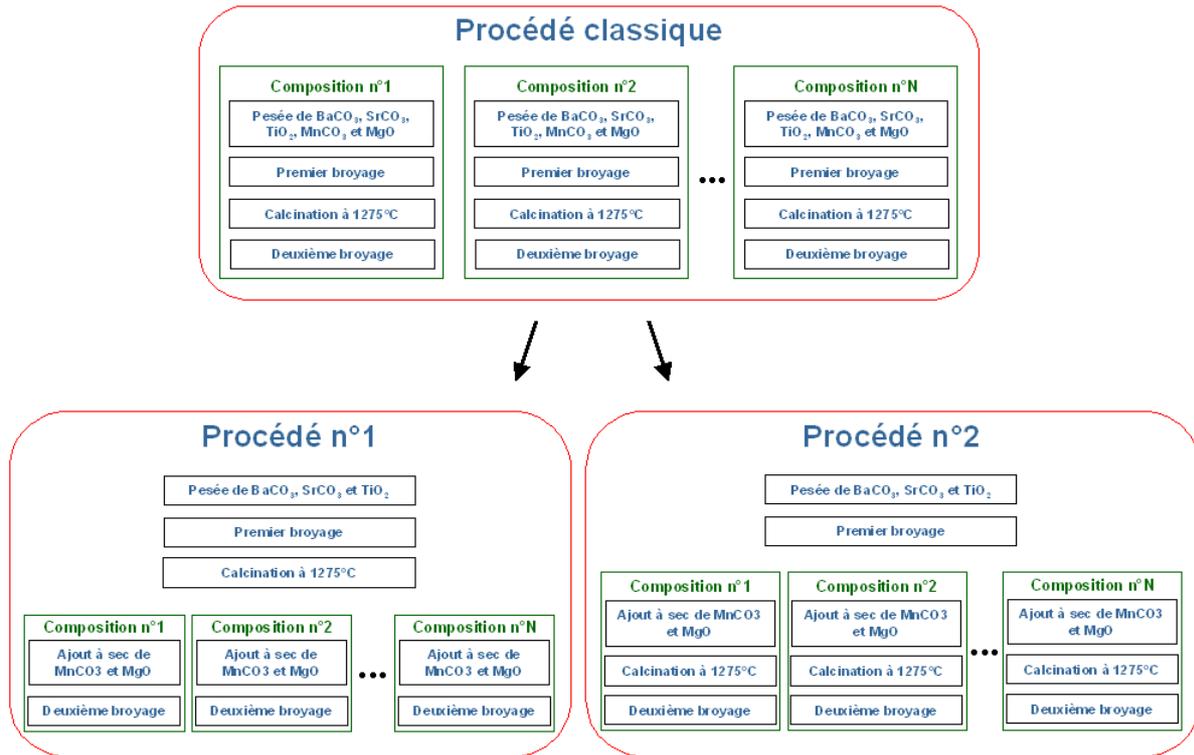


Figure 3.11 : Schémas des procédés céramiques testés

procédé	Lot n°	Taux molaire Mn (%)	Taux molaire Mg (%)	
classique	2309	0	0	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$
n°1 (ajouts des dopants après la calcination)	2312	0,5	1	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiMn_{0,005}Mg_{0,01}O_3$
	2313	1	0,5	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiMn_{0,01}Mg_{0,005}O_3$
n°2 (ajouts des dopants avant la calcination)	2310	0,5	1	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiMn_{0,005}Mg_{0,01}O_3$
	2311	1	0,5	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiMn_{0,01}Mg_{0,005}O_3$

Tableau 3.9 : Résumé des matériaux réalisés et des méthodes testés

Les conditions de synthèses de tous les lots de poudres sont identiques à celles décrites dans le chapitre 2 et utilisées précédemment.

L'objectif de l'étude qui suit, est d'observer l'influence des deux procédés sur les structures et les propriétés électriques des différents matériaux.

3.4.1 Ajouts de Mn et Mg de la phase

$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ après la calcination

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser aux lots numérotés 2312 et 2313 (tableau 1-19). Afin de déterminer la température de frittage des matériaux, deux échantillons par lot ont été préparés par pressage axial. Leurs dimensions et leur masse volumique en cru sont présentées dans le Tableau 3.10. Quels que soient les

lots de poudres, le pourcentage de densification obtenu pour chaque échantillon est compris 63 et 64%.

Dopants	aucun		0,5% Mn – 1,0% Mg		1,0% Mn – 0,5% Mg		
	n°échantillon	2309-1	2309-2	2312-1	2312-2	2313-1	2313-2
diamètre (mm)		12,59	12,59	12,59	12,61	12,62	12,64
hauteur (mm)		6,11	3,13	6,30	4,87	5,85	5,52
masse (g)		2,7822	1,3908	2,8602	2,1807	2,6261	2,5102
ρ_{cru} (g/cm ³)		3,66	3,57	3,65	3,59	3,59	3,62
$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm ³)		0,012	0,017	0,012	0,013	0,012	0,012
% $\rho_{\text{th cru}}$		64,4	62,8	64,2	63,1	63,2	63,8

Tableau 3.10 : mesures des masses volumiques des échantillons en cru

Les différentes caractéristiques obtenues après frittage sont présentées dans le Tableau 3.11. Les échantillons du lot 2312, contenant 0,5 % de Mn sont légèrement moins bien densifiés que les échantillons du lot n°2313, contenant 1 % de Mg, quelle que soit la température de frittage. Pour les deux lots, la température de frittage qui donne la meilleure densification est 1400°C.

Dopants	aucun		0,5% Mn – 1,0% Mg		1,0% Mn – 0,5% Mg		
	n°échantillon	2309-1	2309-2	2312-1	2312-3	2313-1	2313-2
T_{frittage} (°C)		1400	1300	1400	1300	1400	1300
diamètre (mm)		10,94	11,15	11,07	11,06	10,95	11,02
hauteur (mm)		5,29	2,71	5,53	4,2	5,01	4,8
masse (g)		2,6989	1,3409	2,7867	2,1112	2,5504	2,4283
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)		5,43	5,07	5,24	5,23	5,41	5,30
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)		0,020	0,028	0,019	0,022	0,021	0,021
% $\rho_{\text{th fritté}}$		95,6	89,2	92,2	92,1	95,2	93,4

Tableau 3.11 : mesures des masses volumiques des échantillons frittés

Les échantillons frittés à 1400°C (n°2312-1 et n°2313-1) ont également été analysés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes θ -2 θ présentés en Figure 3.12 correspondent bien à une phase pérovskite de type Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ (fiche n°00-0340411) sans présence de phases secondaires. Il faut cependant préciser que les pourcentages des dopants sont inférieurs au seuil de détection de l'appareil.

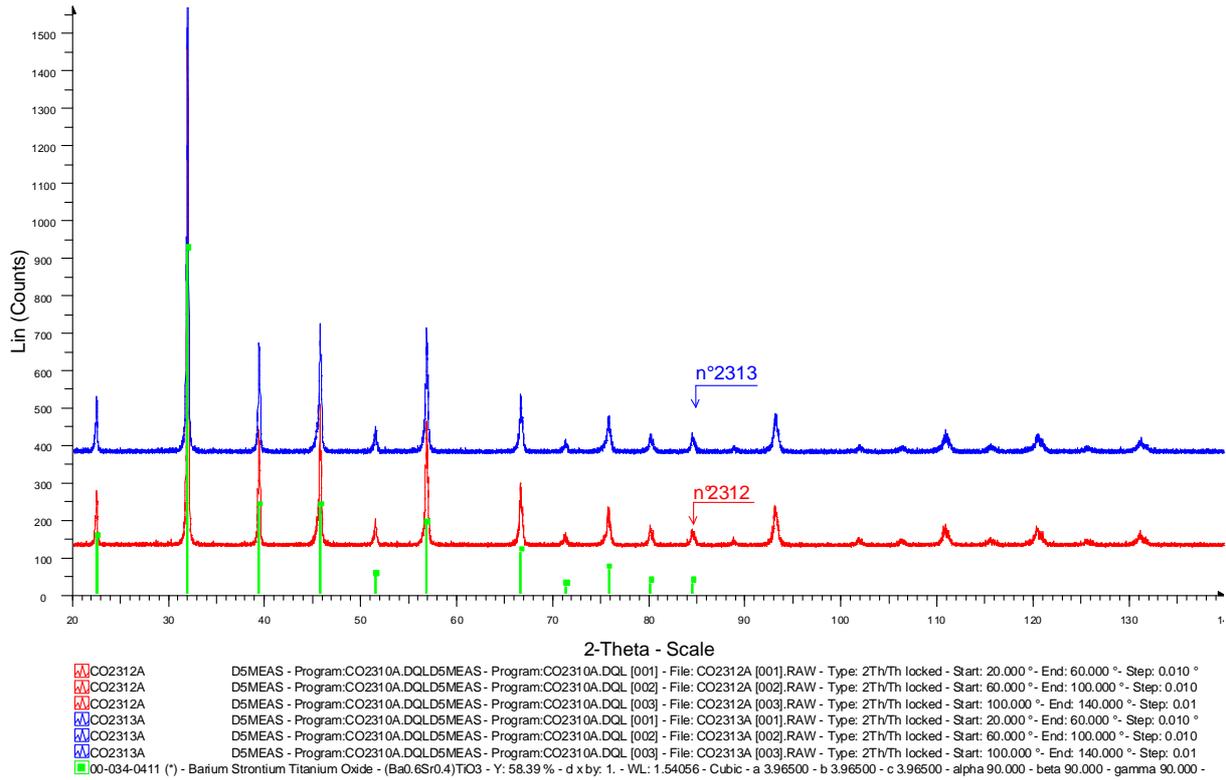
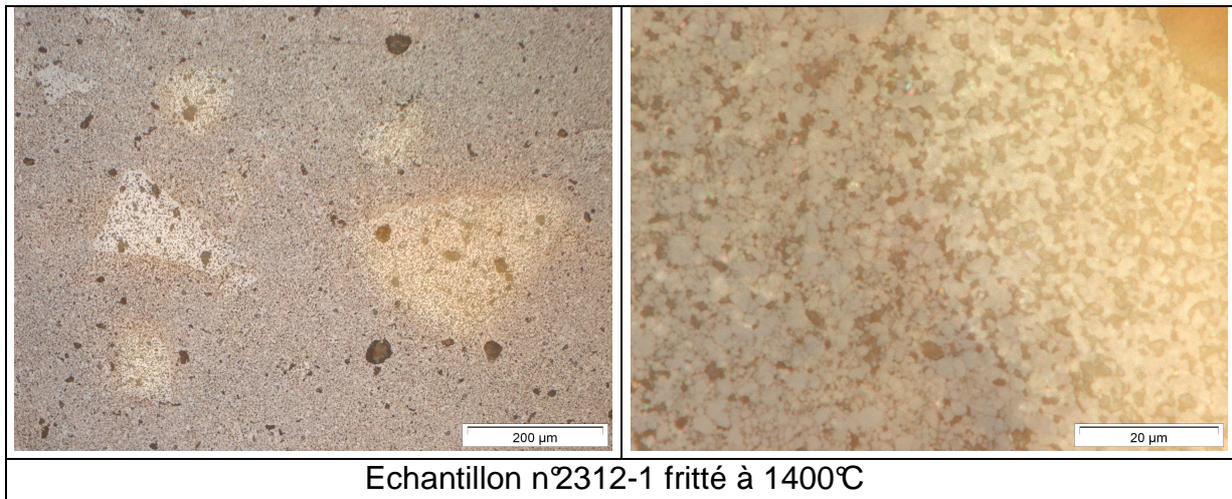


Figure 3.12 : Diffractogrammes des matériaux obtenus par le procédé n°1

Les images des microstructures obtenues par microscopie optique sont répertoriées dans le Tableau 3.12. Les zones noires sont dues à l'arrachement des grains lors du polissage. Quels que soient la température de frittage ou les pourcentages de dopants, les images de la première colonne révèlent la présence de taches « blanches ». Les images de la seconde colonne montrent les interfaces des taches avec un grossissement plus important (x2000). On observe un arrachement plus important des grains au niveau des taches.



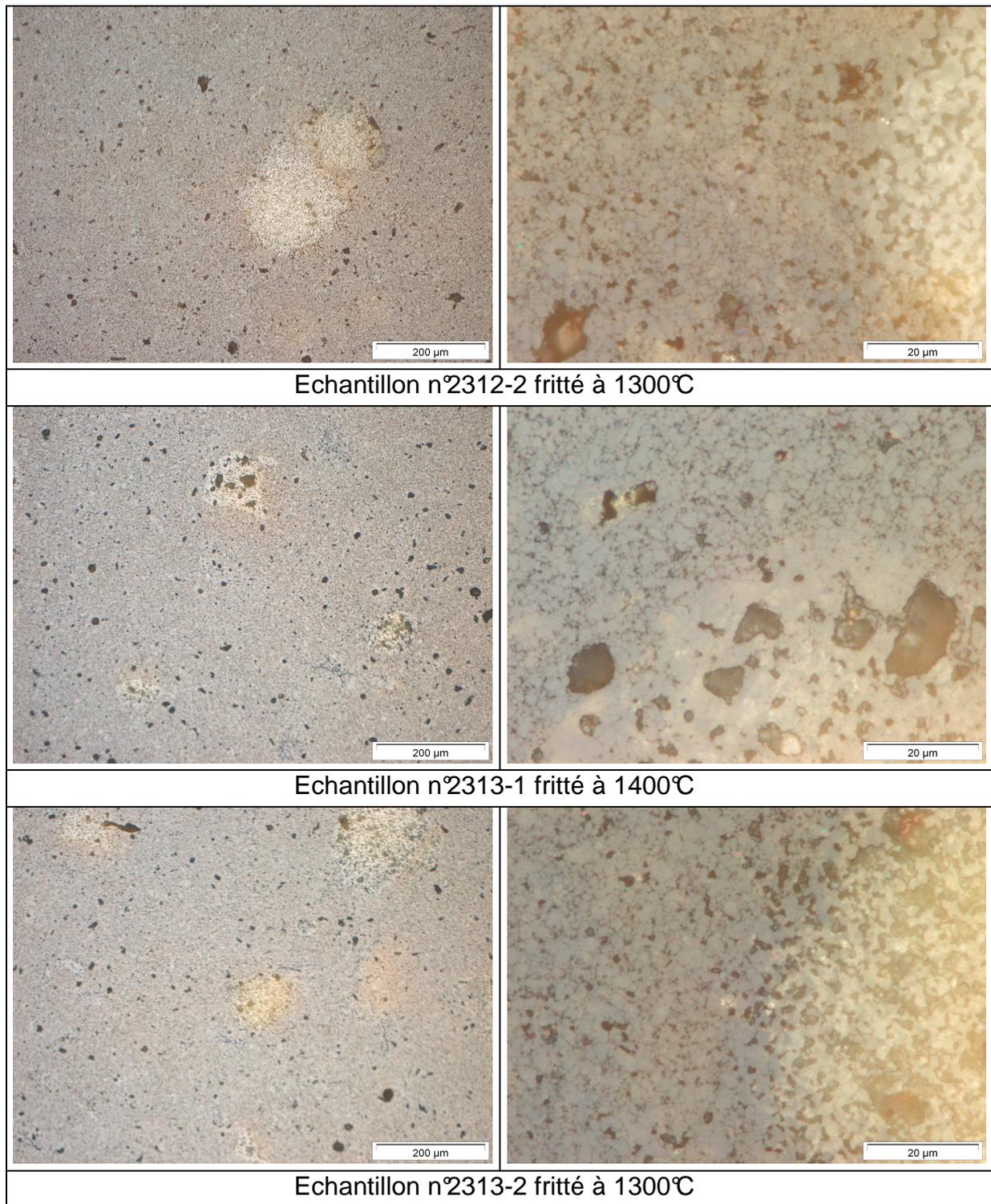


Tableau 3.12 : images des microstructures des échantillons

Le Tableau 3.13 résume les caractéristiques diélectriques mesurées à l'aide de résonateurs réalisés à partir des échantillons frittés à 1300°C et 1400°C. Les mesures sont comparables entre elles car le pourcentage de densification des échantillons est compris entre 92 et 95%. On remarque que les échantillons frittés à 1400°C (échantillon -1) ont toujours un facteur de qualité un peu plus grand que celui des échantillons frittés à 1300°C (échantillon -2). Les mesures correspondant à l'échantillon-2 ont été faites après une découpe à la scie diamantée pour la

réalisation des condensateurs disques, d'où une hauteur h plus petite. Une assez bonne reproductibilité des résultats est à noter en tenant compte de la dépendance de la permittivité en fonction de la température car la transition ferroélectrique – paraélectrique est proche de l'ambiante. Un changement de $+1^{\circ}\text{C}$ de la température entraîne une variation de -50 de la permittivité. Pour les deux lots, les permittivités mesurées sont similaires. Il est à noter que, les produits, facteur de qualité fréquence de mesures des pertes F_p sont petits par rapport à ceux du matériau de référence $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ (2309) sans dopant.

n° échantillon	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Δf (MHz)	Tg δ	Q	Q*Fp (GHz)
2309-1	10,94	5,29	0,952	4325	0,454	2,00	0,004	227	103
2309-2	11,15	2,71	1,010	3754	0,569	4,39	0,008	130	74
2312-1	11,07	5,48	0,715	2828	0,555	15,00	0,027	37	21
2312-1	11,07	3,69	0,920	2831	0,627	18,45	0,029	34	21
2312-2	11,06	4,19	0,880	2626	0,607	21,29	0,035	29	17
2313-1	10,95	4,97	0,758	2857	0,574	14,00	0,024	41	24
2313-1	10,95	3,19	1,069	2598	0,659	17,60	0,027	37	25
2313-2	11,02	4,8	0,795	2698	0,593	18,68	0,032	32	19

Tableau 3.13 : Mesures des caractéristiques diélectriques des résonateurs issus des échantillons frittés

L'agilité des matériaux en fonction du champ appliqué (Figure 3.13) a été mesurée sur des condensateurs disques provenant d'échantillons frittés à 1400°C . Même si les matériaux dopés (n°2312 et 2313) présentent des phénomènes d'hystérésis plus importants que ceux du matériau de référence (n°2309), les agilités à $1\text{kV}/\text{mm}$ sont semblables. Ceci n'est pas en accord avec la littérature qui indique que le dopage en magnésium et le manganèse diminue la température de Curie et par conséquent induit une diminution de l'agilité à l'ambiante. Nous allons donc observer les températures de Curie (Figure 3.14).

Pour le matériau de référence (n°2309), l'évolution de la permittivité en fonction de la température est normale. Pour les matériaux dopés (n°2312 et 2313), les températures de Curie T_{max} proches de -20°C sont bien inférieures à celle du matériau de référence (-2°C).

Les résultats contradictoires obtenus peuvent s'expliquer par le procédé de synthèse des matériaux dopés. Ajouter les dopants après la calcination de la phase pérovskite n'est pas la meilleure des solutions. Il se peut aussi que le dopage se produise de façon hétérogène, comme les microstructures semblent l'indiquer avec la présence de taches. De plus les deux matériaux dopés à des taux différents de magnésium et de manganèse devraient avoir des propriétés électriques en haute et basse fréquence différentes. Le matériau contenant le plus de magnésium devraient posséder la température de Curie la plus basse.

Nous pouvons donc conclure que, bien que ce procédé permette un net gain de temps en ne nécessitant qu'une seule calcination du lot « mère », il ne permet pas de synthétiser correctement les matériaux dopés.

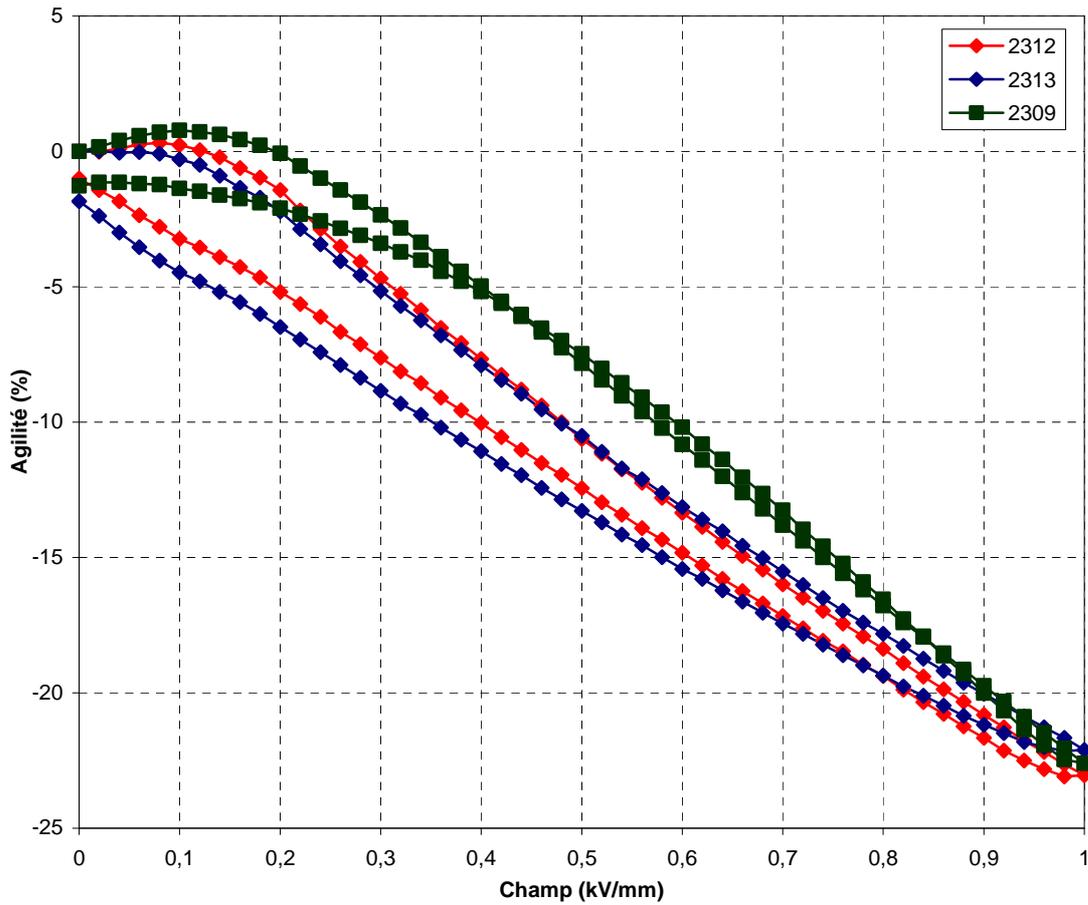


Figure 3.13 : Agilité relevée expérimentalement en fonction du champ électrique statique à 100 kHz

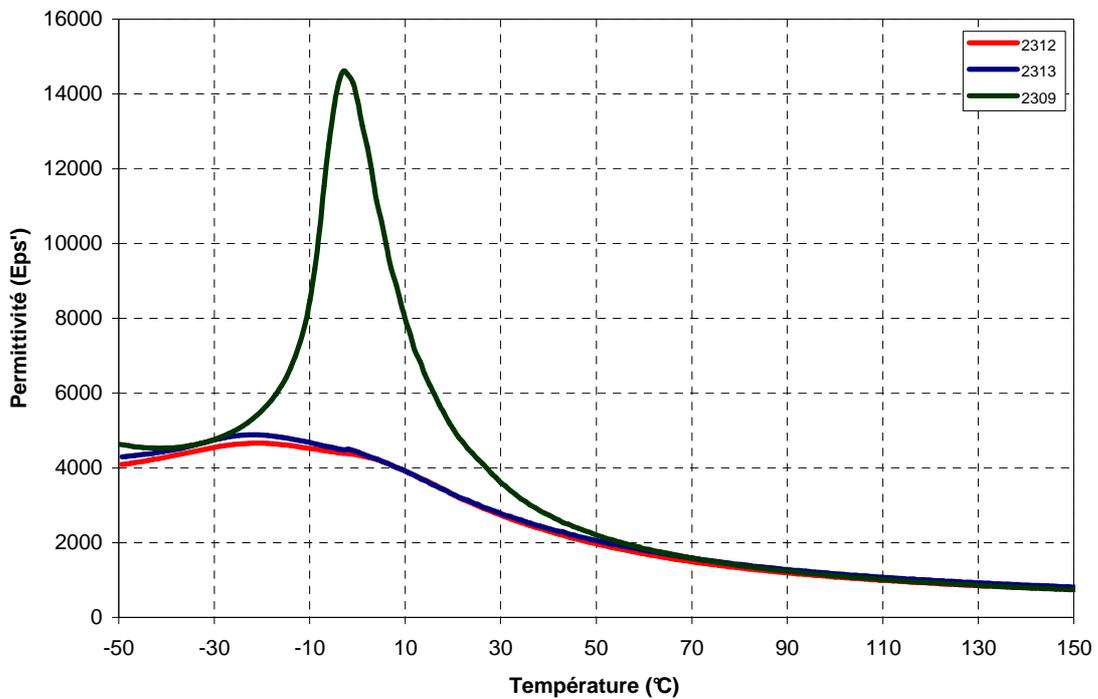


Figure 3.14 : mesures de la permittivité en fonction de la température à 100 kHz

3.4.2 Dopage en Mn et Mg de la phase

$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ = ajouts des dopants avant la calcination

Dans cette étude, nous allons nous intéresser aux lots numérotés 2310 et 2311 (tableau 1-19) utilisant le procédé n°2.

Notre démarche a été similaire à celle du précédent paragraphe pour étudier la température de frittage. Le Tableau 3.14 présente les dimensions et les masses volumique des différents échantillons analysés en cru. Quels que soient les lots de poudres, le pourcentage de densification obtenu est compris 63 et 65%.

Dopants	aucun		0,5% Mn – 1,0% Mg		1,0% Mn – 0,5% Mg	
	2309-1	2309-2	2310-1	2310-2	2311-1	2311-2
n° échantillon	2309-1	2309-2	2310-1	2310-2	2311-1	2311-2
diamètre (mm)	12,59	12,59	12,62	12,6	12,6	12,62
hauteur (mm)	6,11	3,13	6,43	5,68	6,60	6,43
masse (g)	2,7822	1,3908	2,9289	2,5995	2,9501	2,8890
ρ_{cru} (g/cm ³)	3,66	3,57	3,64	3,67	3,58	3,59
$\Delta\rho_{cru}$ (g/cm ³)	0,012	0,017	0,012	0,012	0,011	0,011
% ρ_{th} cru	64,4	62,8	64,1	64,6	63,1	63,2

Tableau 3.14 : mesures des masses volumiques des échantillons en cru

Le Tableau 3.14 reprend les mêmes données mais après frittage. Dans ce cas, les pourcentages de densification sont compris entre 95 et 96% quelle que soit la température de frittage pour les lots n°2310 et 2311. En revanche, le matériau non dopé (n°2309) n'est pas totalement densifié à 1300° C.

Dopants	aucun		0,5% Mn – 1,0% Mg		1,0% Mn – 0,5% Mg	
	2309-1	2309-2	2310-1	2310-2	2311-1	2311-2
Tfrittage (°C)	1400	1300	1400	1300	1400	1300
diamètre (mm)	10,94	11,15	10,93	10,93	10,9	10,89
hauteur (mm)	5,29	2,71	5,55	4,9	5,63	5,45
masse (g)	2,6989	1,3409	2,8423	2,5122	2,8484	2,7733
$\rho_{fritté}$ (g/cm ³)	5,43	5,07	5,46	5,46	5,42	5,46
$\Delta\rho_{fritté}$ (g/cm ³)	0,020	0,028	0,020	0,021	0,020	0,020
% ρ_{th} fritté	95,6	89,2	96,1	96,2	95,5	96,2

Tableau 3.15 : mesures des masses volumiques des échantillons frittés

Les phases formées après le frittage des échantillons ont été vérifiées par diffraction des rayons X (Figure 3.15). Les diffractogrammes correspondent à une phase pérovskite de type $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (fiche n°00-0340411) sans présence de phases secondaires puisque les pourcentages des dopants sont inférieurs au seuil de détection de l'appareil.

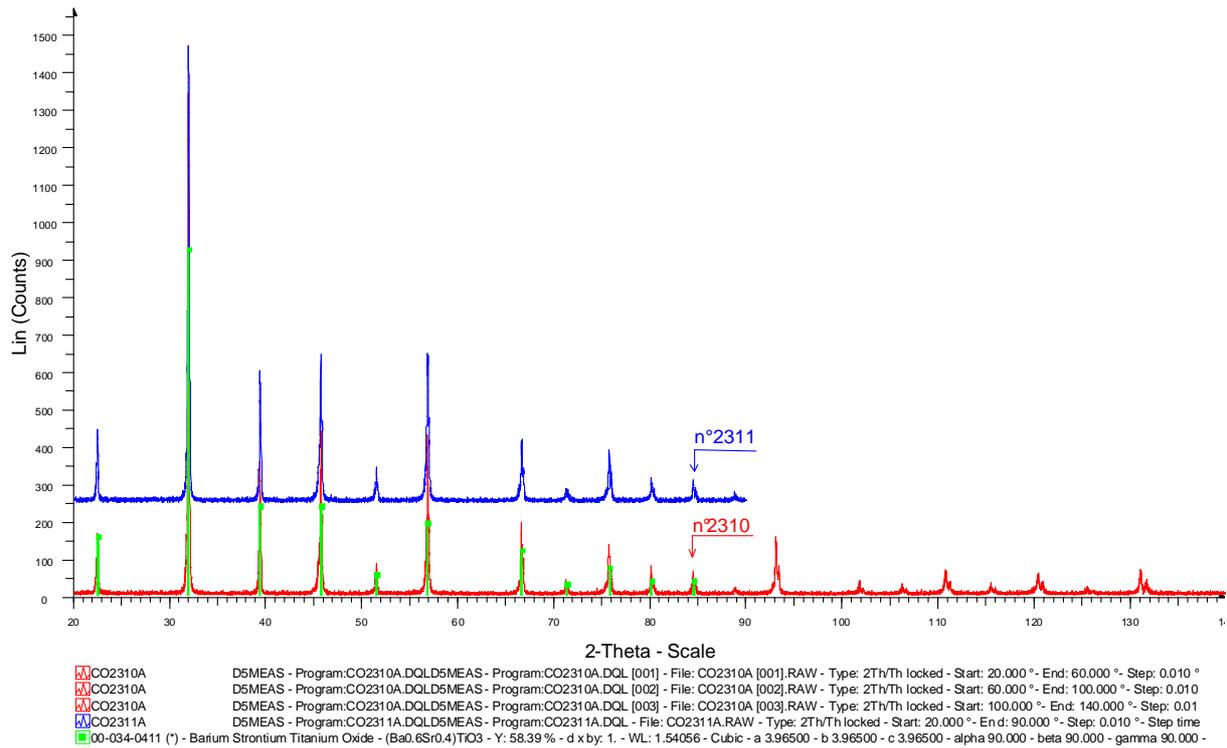
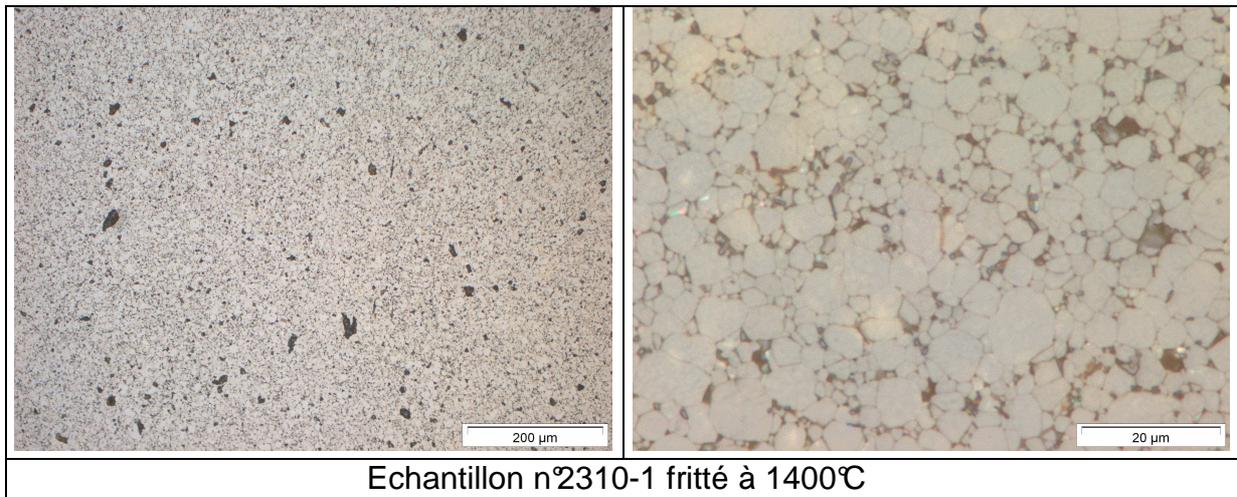


Figure 3.15 : Diffractogramme des rayons X des matériaux obtenus par le procédé n°2

Les micrographies présentées dans le Tableau 3.16 permettent de mettre en évidence des échantillons plus homogènes que ceux réalisés avec le premier procédé, quels que soient la température de frittage et/ou le pourcentage des dopants. En effet, les taches « blanches » ont disparu. Les taches noires dues à l'arrachement des grains lors du polissage sont toujours présentes. Les images de la seconde colonne obtenues avec un grossissement plus important (x2000) montrent une grande dispersion de la taille des grains.



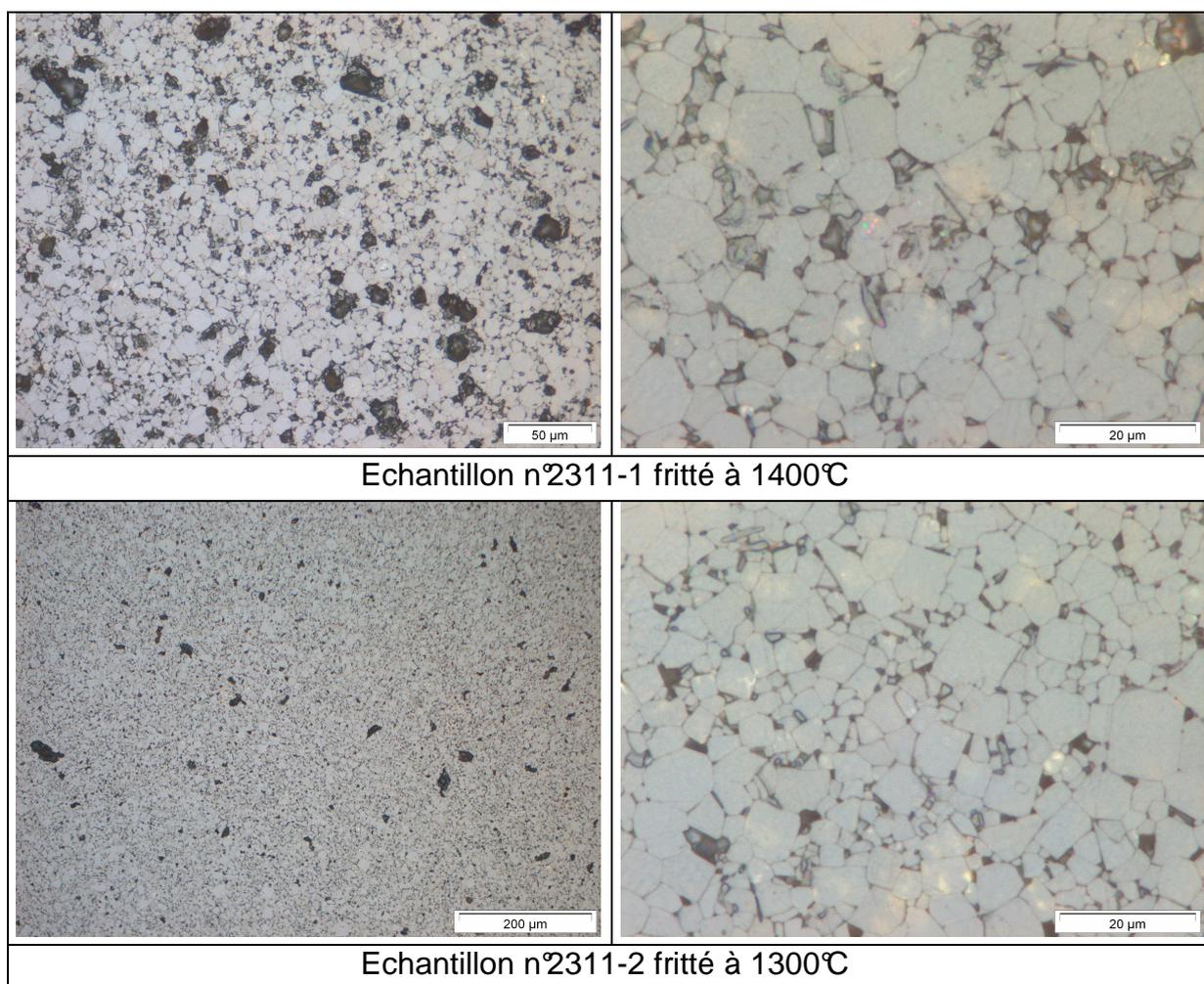


Tableau 3.16 : micrographies obtenues avec le procédé n°2

L'ensemble des caractéristiques diélectriques mesurées sur les différents échantillons est répertorié dans Tableau 3.17. Les mesures sont comparables entre elles car les pourcentages de densification des échantillons sont compris entre 95 et 96%. Par rapport au premier procédé, l'incertitude sur la permittivité semble moindre. La permittivité (~2700) du lot n°2311 est un peu plus grande que celle du lot n°2310 (~2500). Les produits $Q \cdot F_p$ (GHz) sont comparable par rapport à celui du matériau de référence $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ (2309) non dopé.

n° échantillon	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Δf (MHz)	Tg δ	Q	$Q \cdot F_p$ (GHz)
2309-1	10,94	5,29	0,952	4325	0,454	2,00	0,004	227	103
2309-2	11,15	2,71	1,010	3754	0,569	4,39	0,008	130	74
2310-1	10,93	5,55	0,750	2560	0,732	6,000	0,0082	122	89
2310-1	10,93	5,55	0,762	2497	0,580	3,180	0,0055	182	106
2310-2	10,93	4,9	0,816	2513	0,597	3,330	0,0056	179	107
2311-1	10,9	5,60	0,726	2708	0,556	2,720	0,0049	205	114
2311-1	10,9	3,67	0,943	2746	0,622	3,270	0,0053	190	118
2311-2	10,89	5,45	0,730	2764	0,555	3,290	0,0059	169	94

Tableau 3.17 : Mesures en résonateurs des échantillons frittés

L'agilité sous un champ électrique de 1 kV/mm du matériau n°2310 (11%) est moins élevée que celle du matériau n°2311 (15%) (Figure 3.16). Ceci peut s'expliquer par une plus faible température de Curie du matériau n°2310. En effet, les variations de la permittivité en fonction de la température, présentées en Figure 3.17 montrent que les matériaux n°2310 et n°2311 ont une température de Curie de -18°C et de -14°C respectivement. Celles-ci sont éloignées de la température de Curie du matériau non dopé (-2°C). La température de Curie du matériau n° 2310 (-18°C) étant plus faible que celle du matériau n°2311 (-14°C), cela explique que le matériau n°2310 possède une agilité moindre à température ambiante. On note qu'en accord avec la littérature, le double dopage (0.5%Mn - 1%Mg) a un effet plus important que le double dopage (1%Mn - 0.5%Mg).

De plus, le procédé de synthèse utilisé ici permet d'observer des différences sur les propriétés électriques causées par des dopages en proportion très faible (1 ou 0,5 %). Sur une série de matériaux dopés, ce procédé permet d'une part, de gagner du temps en ne réalisant qu'un seul premier broyage et d'autre part, de s'assurer qu'il n'existe pas de différences sur les quantités de matières premières.

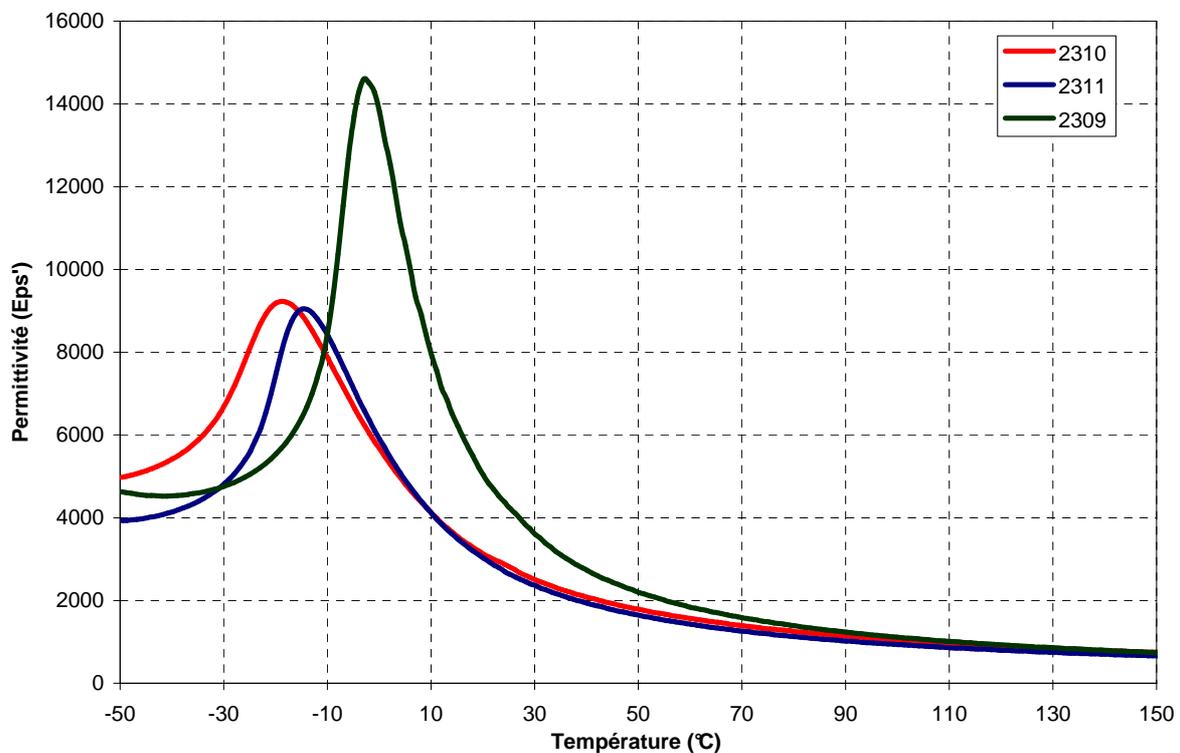


Figure 3.16 : mesures de la permittivité en fonction de la température à 100 kHz

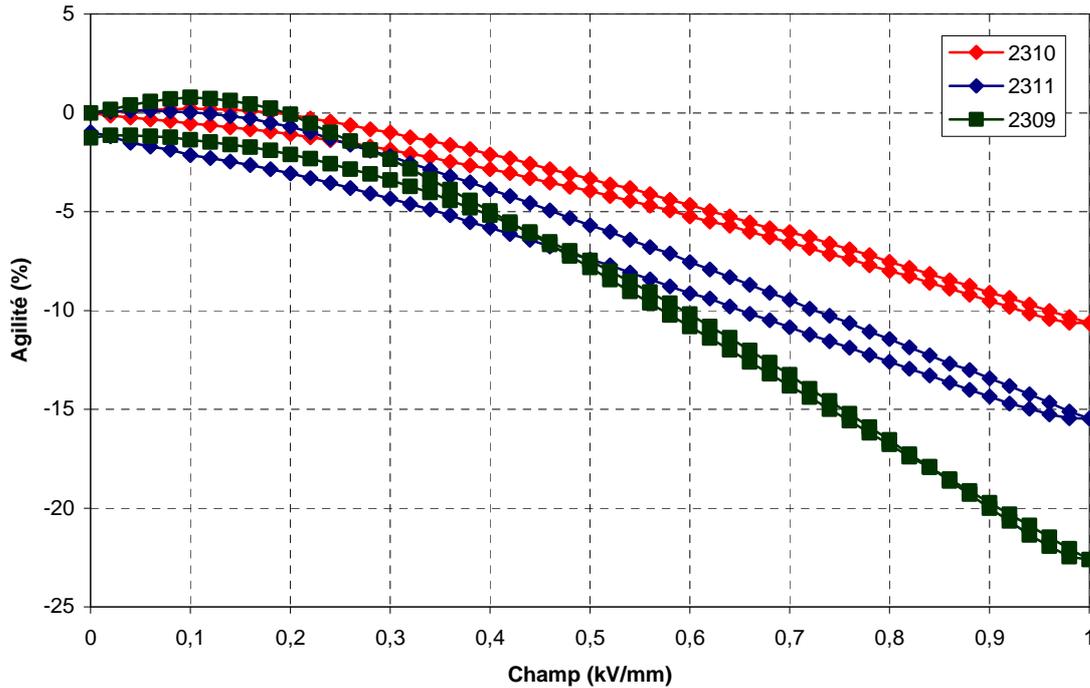


Figure 3.17 : mesures de l'agilité en fonction du champ statique à 100 kHz

3.4.3 Comparaisons des deux procédés

Lorsque l'on compare les deux procédés, on s'aperçoit que :

- les pourcentages de densifications sont légèrement meilleurs dans le cas des ajouts avant calcination,
- les microstructures sont mieux contrôlées dans le cas des ajouts avant calcination (absence de taches).

Au niveau des propriétés électriques, les matériaux se différencient de manière significative :

- la méthode des ajouts après calcination donne pour les deux matériaux une agilité importante (22-24%) avec des pertes élevées (2-3%) par rapport à la référence (lot n°2309).
- la méthode des ajouts avant calcination donne pour les deux matériaux un abaissement à la fois de l'agilité et des pertes diélectriques, par rapport au matériau non dopé (n°2309). Ces phénomènes peuvent être expliqués par les quantités des dopants.

Nous présentons dans le Tableau 3.18 les largeurs expérimentales des pics de la température de Curie à 10% de la permittivité maximale. Ces paramètres sont plus grands pour les matériaux préparés avec le premier procédé (ajouts après calcination). Nous pouvons attribuer ce fait à une hétérogénéité des dopants dans les matériaux.

n°lot	Procédé	ΔT à 10% de ϵ_{\max} (°C)	Tmax (°C)	Agilité sous 1 kV/mm (%)
2309	classique	7	-2	23
2312	ajouts après calcination	48	-21	23
2313		43	-22	22
2310	ajouts avant calcination	12	-18	11
2311		10	-14	15

Tableau 3.18 : Comparaison des deux procédés en fonction des méthodes de préparation des céramiques

Le second procédé permet un bon compromis entre un temps de fabrication plus court et des propriétés électriques moins dégradées.

L'étude suivante a consisté à analyser l'influence d'un excès ou un défaut de titane sur un titanate de baryum strontium $x=0,4$ dopé en magnésium et manganèse. La densification, les microstructures et les caractéristiques diélectriques seront plus particulièrement observées.

3.5 Influence de la stœchiométrie Ti/(Ba+Sr) pour $\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$

L'effet de la stœchiométrie sur le BaTiO_3 est connu. Nous avons voulu vérifier que les évolutions de composition par rapport à la stœchiométrie avaient les mêmes effets sur les propriétés électriques et physico chimique d'un titanate de baryum strontium.

Le diagramme de phase BaO-TiO_2 (Figure 3.18) montre que le BaTiO_3 est situé entre deux eutectiques. Dans le cas d'un défaut de titane par rapport à la composition BaTiO_3 , la température de l'eutectique vaut 1563°C alors qu'un excès de titane conduit à une température de l'eutectique de 1317° . Lorsque l'on est en défaut de titane, la température de l'eutectique est supérieure aux températures de frittages ($1300 - 1400^\circ\text{C}$) et seules des phases cristallines ($\text{BaTiO}_3 + \text{Ba}_2\text{TiO}_4$) se forment. Lorsque l'on est en excès de titane, on se trouve en présence d'une phase liquide qui permet d'accélérer le frittage. Dans un premier temps, nous explorerons les compositions sur-stœchiométriques en titane.

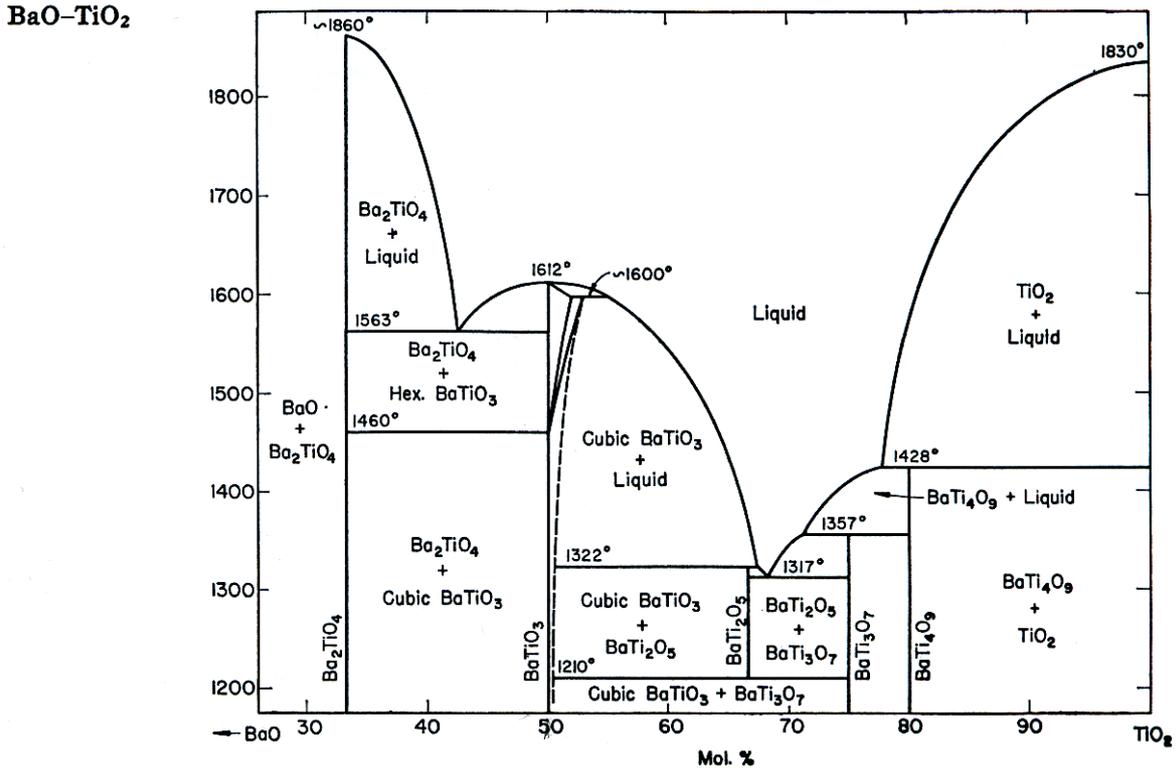


FIG. 213.—System BaO-TiO₂.

D. E. Rase and Rustum Roy, The Pennsylvania State University, College of Mineral Industries; Eighth Quarterly Progress Report, April 1 to June 30, Appendix II, p. 32 (1953); *J. Am. Ceram. Soc.*, 38 [3] 111 (1955); m.p. of BaTiO₃ given as 1618°C.

Figure 3.18 : Diagramme de phase BaO - TiO₂

La motivation première de cette partie, est de vérifier que l'hypothèse de substitution du magnésium dans un titanate de baryum strontium, selon laquelle celui se placerait principalement en site A, est la plus proche de la réalité malgré la pollution induite par l'usure des billes de broyage. Pour tous les matériaux réalisés au cours de nos travaux, l'usure des billes a été minimisée en ne broyant que pendant des temps très courts (2 heures pour le broyage en jarre et 15 minutes par attrition). Cependant les billes de broyage sont en zircone (ZrO₂) et le zirconium peut être utilisé comme dopant pour les titanates de baryum strontium. D'après la bibliographie [1], le zirconium se place dans le site B de la pérovskite Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO₃, pouvant ainsi décaler le rapport stœchiométrique d'ions B/A réel du rapport B/A calculé vers un excès d'ions en site B.

Pour répondre à ces deux questions, l'étude s'est portée sur l'influence d'un défaut ou d'un excès en titane pour un matériau de stœchiométrie : Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O₃. Nous avons volontairement choisi un taux de strontium proche de 0,4 pour pouvoir mesurer la permittivité et les pertes hyper fréquences avec la méthode du résonateur diélectrique.

3.5.1 Première série de compositions : étude d'un excès en titane

Nous avons commencé par une première série de compositions avec un excès en TiO_2 pour abaisser la température de frittage des matériaux. En effet, d'après le diagramme de phase BaO-TiO_2 , il existe un eutectique à 1317°C du côté riche en titane qui permettrait d'accélérer le frittage. Les premières compositions de matériau ont été choisies avec des excès en titane de 1 %, 3 % et 5 %.

L'objet de ce paragraphe est de vérifier si un excès de non-stœchiométrie conduit à un optimum des propriétés diélectriques.

3.5.1.1 Synthèse

Le TiO_2 a été ajouté avant calcination comme dans la partie précédente. Comme la poudre de TiO_2 est fine, la réactivité du mélange des matières premières est conservée. Nous sommes partis d'un lot « mère » de 200g de mélange des matières premières dans les proportions stœchiométriques. Ce lot a été broyé en jarre pendant 2 heures avec des billes en zircone et a été ensuite divisé en 4 lots « filles » de 50g. Le premier a été calciné directement, sans ajout de titane. Les 3 lots restants ont eu des ajouts de TiO_2 avant leur calcination. Les compositions sont présentées dans le Tableau 3.19. Les 4 lots ont tous été calcinés à 1200°C pendant 2 heures avec des rampes de montée et de descente de palier de 150°C/h . Ce changement de température de calcination de 1275°C à 1200°C s'explique par des lots de matières premières BaCO_3 et SrCO_3 , de même référence que les anciens mais avec des propriétés physico chimiques légèrement différentes (grains plus fins), qui leur confèrent une meilleure réactivité. Le deuxième broyage est fait par attrition, dans les conditions décrites dans le chapitre 2.

Lot n°	Taux molaire Ti (%)	Formule	méthode
2499	0	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Sans ajout
2509	1	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{1,00}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2499 + 1% TiO_2
2510	3	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{1,02}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2499 + 3% TiO_2
2511	5	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{1,04}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2499 + 5% TiO_2

Tableau 3.19 : identification des lots préparés pour la première série de matériaux

3.5.1.2 Etude de la densification

Les poudres obtenues par ce procédé ont été enrobées et mises sous forme de cylindres par pressage axial selon les méthodes décrites dans le chapitre 2. Un nombre important de cylindres (environ douze) a été réalisé pour chaque lot. La comparaison des masses volumiques des pièces en cru (Tableau 3.20) est réalisée à partir de cylindres de même masse de poudre (0,8g) et provenant du même moule

(diamètre 7,14 mm). Pour chaque lot, les masses volumiques sont identiques à $\pm 0,01 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui montre une bonne reproductibilité. En analysant suivant les excès de titane croissants, celles-ci diminuent légèrement lorsque les excès de titane croissent, tendant à prouver que la taille moyenne des grains change (voir étude chamottage). Ces observations sont également reproductibles suivant des diamètres et masses différentes, comme par exemple des cylindres de diamètre 6 mm et de masse égale à environ 0,5 g.

excès en titane (%)	diamètre (mm)	hauteur (mm)	masse (g)	ρ_{cru} (g/cm^3)	$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm^3)	% $\rho_{\text{th cru}}$
0	7,14	5,67	0,7730	3,40	0,016	59,9
	7,14	5,72	0,7843	3,42	0,016	60,3
	7,14	5,78	0,7916	3,42	0,016	60,2
1	7,14	6,11	0,8071	3,30	0,015	58,1
	7,14	6,10	0,8060	3,30	0,015	58,1
	7,14	6,10	0,8030	3,29	0,015	57,9
3	7,14	6,06	0,7899	3,26	0,015	57,3
	7,14	6,09	0,7914	3,25	0,015	57,1
	7,14	6,09	0,7904	3,24	0,015	57,1
5	7,14	6,22	0,7955	3,19	0,014	56,2
	7,14	6,34	0,8085	3,18	0,014	56,1
	7,14	6,24	0,7981	3,19	0,014	56,2

Tableau 3.20 : Evolution des masses volumiques des pièces en cru suivant les compositions pour des cylindres de même diamètre (7 mm) et de même masse (0,8g)

Les cylindres précédents ont ensuite été frittés à différentes températures pour déterminer le cas optimal : 1200°C, 1230°C, 1250°C, 1300°C et 1400°C. Pour 1200°C, 1300°C et 1400°C, les échantillons ont un diamètre de 7 mm et une masse de 0,8g avant frittage. Pour 1230°C et 1250°C, les échantillons ont un diamètre de 6 mm et une masse de 0.48g avant frittage. La Figure 3.19 regroupe les masses volumiques en fonction de la température de frittage avec les barres d'erreur associées. De 1200°C à 1250°C, le frittage n'est pas totalement fini puisque les masses volumiques augmentent avec la température pour les différents lots. Jusqu'à 1250°C, les masses volumiques respectent une hiérarchie en fonction des excès en titane : plus les poudres ont un excès de titane, plus leurs masses volumiques sont faibles. A 1300°C, les masses volumiques des différents lots sont quasiment identiques et les pourcentages de densification valent environ 95% sauf pour le lot avec un excès de 1% en titane (93% de densification). A 1400°C, la hiérarchie suivant les masses volumiques change : on obtient la masse volumique maximale pour un excès de 1% de TiO_2 , puis plus il y a de titane en excès, plus la masse volumique diminue.

On peut corréliser ces informations avec les mesures dilatométriques de ces matériaux. Le graphique montrant l'évolution du retrait en fonction du temps pour chaque composition est présenté en Figure 3.20. Pour faciliter la compréhension, le cycle de frittage est également représenté. Jusqu'au milieu du cycle ($t=8\text{h}$), les

évolutions des retraits sont similaires. Passé le déliantage de la poudre, les échantillons se dilatent sous l'effet de l'augmentation de la température, puis les frittages des échantillons commencent vers la même température. Arrivé en fin de frittage ($t=9h$), un crochet de formation de phase liquide apparaît pour les compositions en excès de titane. Plus le titane est en excès et plus la température du crochet est élevée. Cela s'explique par le diagramme de phase $BaO-TiO_2$ (Figure 3.18). Lorsque l'excès de titane est petit, on peut toujours former une phase cristalline si l'on ne dépasse pas la zone d'équilibre dont les limites sont représentées par les traits en pointillés. Ce diagramme permet de confirmer ce que l'on observe sur les mesures dilatométriques : la température limite de la zone d'équilibre, à partir de laquelle le frittage en phase liquide commence, dépend de la température ; c'est-à-dire que plus l'excès en titane est important par rapport à la stœchiométrie d'un $BaTiO_3$, plus la température du début de formation de phase liquide, ie température du crochet sur la Figure 3.20, est élevée. Au début de la rampe de descente ($t=12h$), on observe un phénomène de dilatation proportionnel au taux de titane.

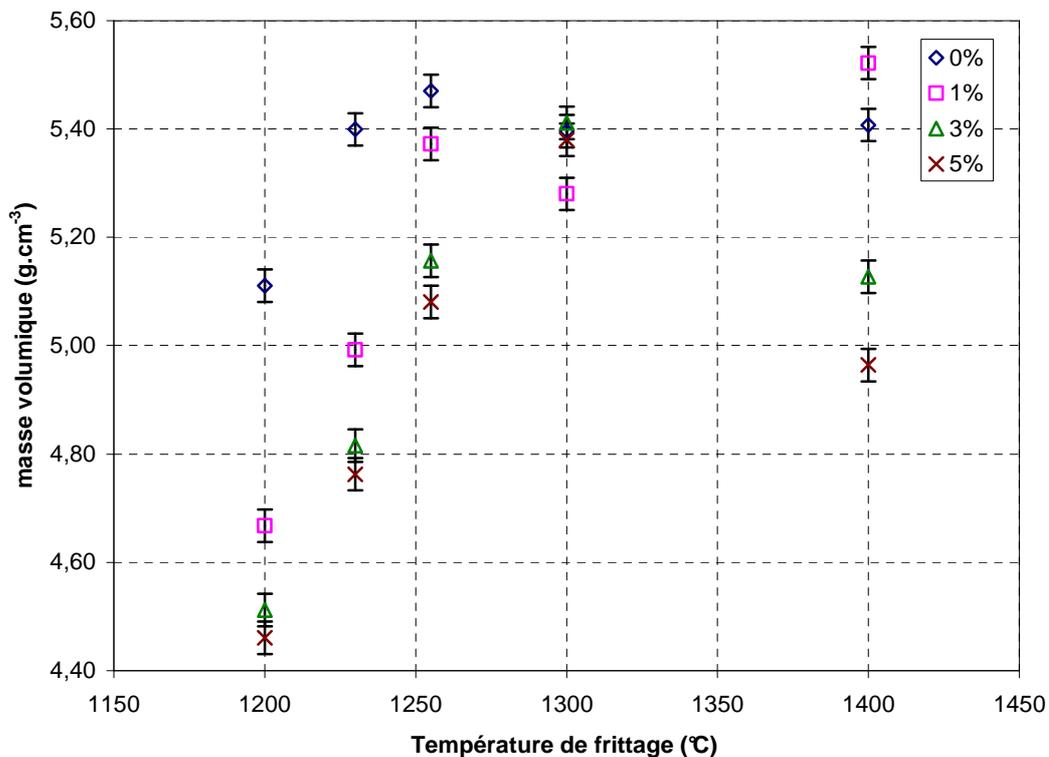


Figure 3.19 : Evolution de la masse volumique des cylindres frittés en fonction de leurs températures de frittages

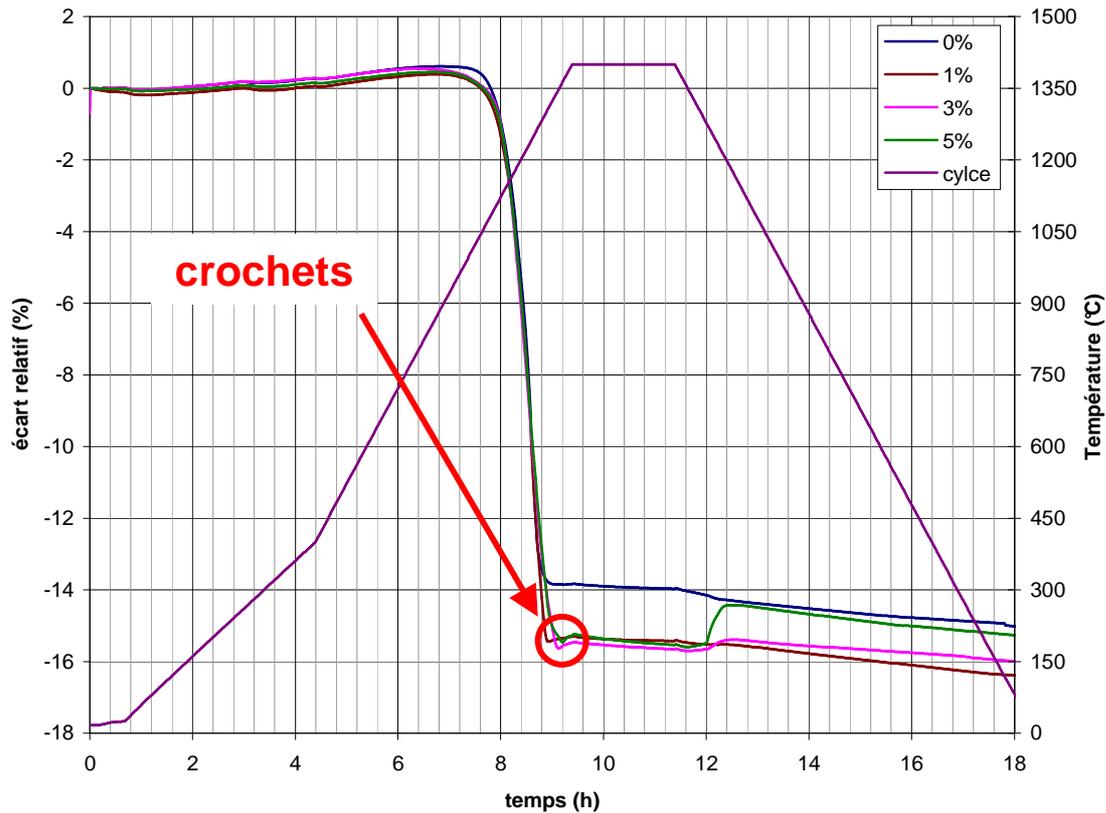


Figure 3.20 : Evolution du retrait pour la première série de matériaux en fonction du temps du cycle de frittage à 1400°C et cycle de frittage

Le Tableau 3.21 présente les propriétés des échantillons frittés à 1400°C classés par masse volumique croissante. Pour chaque matériau, on observe que :

- i. les cylindres avec des rapports hauteur / diamètre compris entre 0,5 et 0,8 et des diamètres compris entre 7 et 11 mm conduisent aux meilleures masses volumiques,
- ii. fritter des cylindres de petit diamètre (5mm) même avec un rapport hauteur / diamètre compris entre 0,5 et 0,8 ne permet pas d'obtenir une densification optimale des matériaux, sauf pour le 1% d'excès en titane,
- iii. les cylindres de rapport hauteur / diamètre = 0,2 avec des grands diamètres (11,4 mm) ne frittent pas de manière à obtenir des masses volumiques optimales.

excès en titane (%)	diamètre (mm)	hauteur (mm)	hauteur / diamètre	masse (g)	$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	% ρ_{th} fritté
0	11,43	2,37	0,21	1,2972	5,33	0,032	93,9
	5,16	3,80	0,74	0,4297	5,41	0,036	95,2
	5,16	4,29	0,83	0,4856	5,41	0,035	95,3
	7,38	6,00	0,81	1,3975	5,45	0,024	95,9
	10,64	7,32	0,69	3,5628	5,47	0,018	96,4
1	5,11	4,72	0,92	0,5094	5,26	0,033	92,6
	11,34	2,48	0,22	1,3298	5,31	0,031	93,5

	7,31	5,88	0,80	1,3162	5,33	0,024	93,9
	10,54	7,38	0,70	3,4591	5,37	0,018	94,6
	5,10	4,07	0,80	0,4591	5,52	0,036	97,2
3	11,45	2,50	0,22	1,3109	5,09	0,030	89,7
	5,18	4,19	0,81	0,4521	5,12	0,033	90,1
	5,14	4,34	0,84	0,4617	5,13	0,033	90,3
	7,39	6,17	0,83	1,3618	5,15	0,023	90,6
	10,63	7,85	0,74	3,6179	5,19	0,017	91,4
5	5,17	4,30	0,83	0,4481	4,96	0,032	87,4
	11,48	2,53	0,22	1,3086	5,00	0,029	88,0
	7,40	6,02	0,81	1,3035	5,03	0,022	88,6
	10,68	5,55	0,52	2,5071	5,04	0,019	88,8

Tableau 3.21 : Echantillons frittés à 1400°C classés par leur masse volumique croissant

3.5.1.3 Microstructures

Nous avons observé les microstructures des matériaux frittés à 1400°C pour tenter de comprendre l'abaissement de la masse volumique des échantillons après frittage qui semble être fonction de l'excès en titane. Les échantillons ont été préparés comme décrit dans le chapitre 2 : polissage puis attaque thermique à 1200°C. Deux images par matériaux ont été obtenues et sont présentées dans la Figure 3.21. La première image permet de voir une vue d'ensemble de la microstructure et la seconde permet d'observer les différentes formes et joints des grains.

L'échantillon préparé avec la poudre n°2499, sans excès de titane, possède une microstructure avec une répartition homogène des grains, peu de porosité et quelques grains arrachés au polissage.

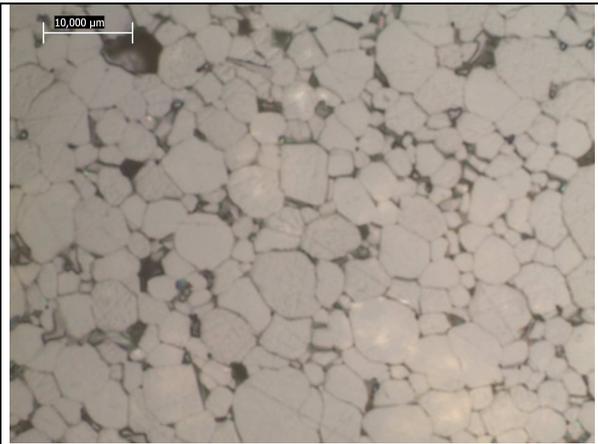
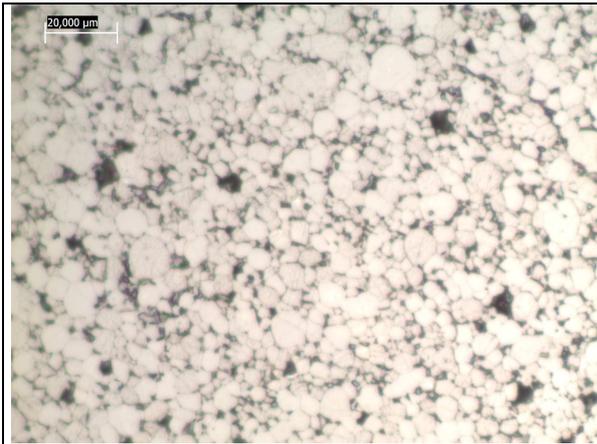
L'échantillon préparé avec la poudre n°2509 - excès de 1% en stœchiométrie de titane - possède des grains plus gros en moyenne que le premier échantillon.

La forme des grains de l'échantillon préparé avec la poudre n°2510 - 3% d'excès en titane - est différente de celle des deux premiers échantillons. Les grains tendent à ressembler à des quadrilatères et on remarque la présence d'une phase liquide entre ceux-ci. L'arrachement des grains est plus important que sur les deux premiers échantillons.

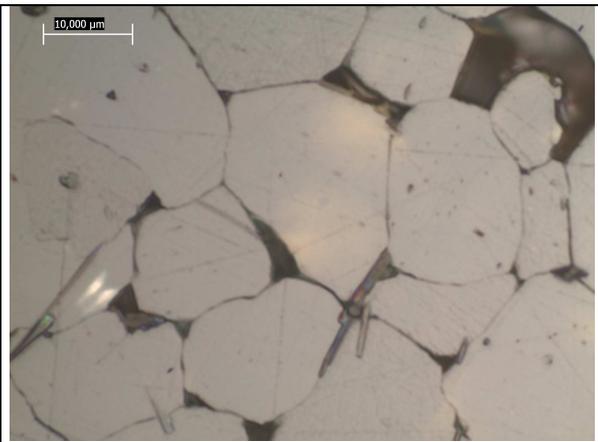
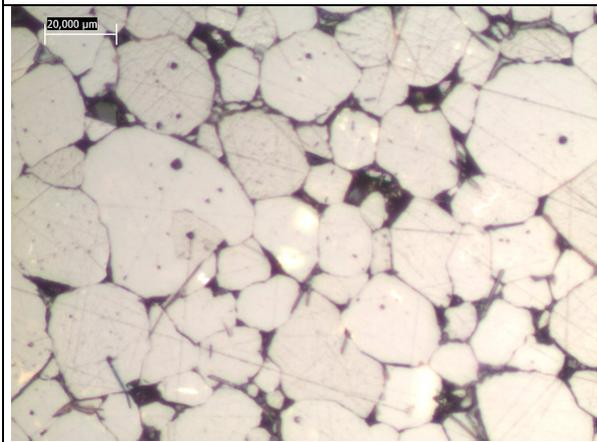
L'échantillon préparé avec la poudre n°2511 - 5 % d'excès en titane - a une microstructure semblable à celle de l'échantillon contenant 3% de titane en excès. La phase liquide et la porosité semblent être plus importantes.

En résumé, une augmentation de l'excès en titane conduit à :

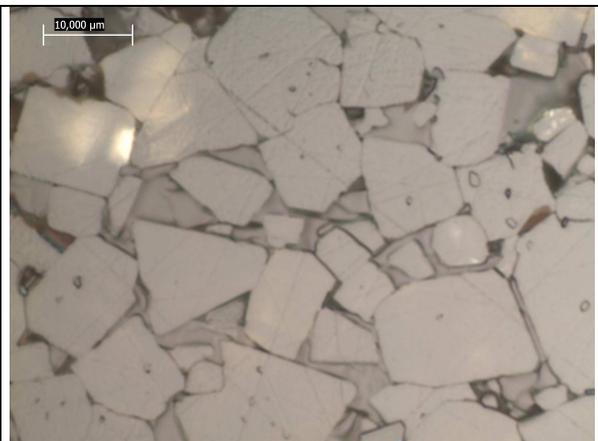
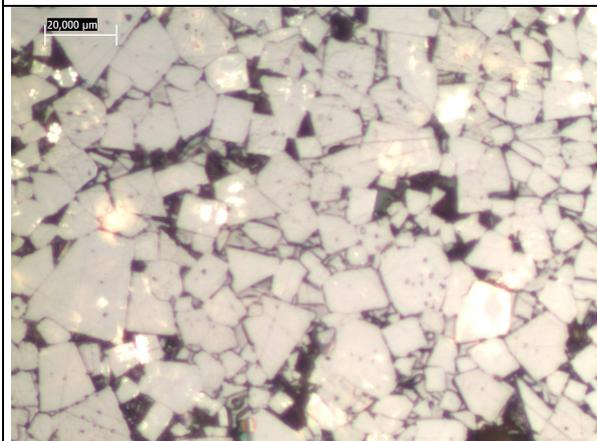
- i. Un grossissement granulaire
- ii. Une apparition de phase liquide aux joints de grains



2499 - excès en Ti 0 %



2509 - excès en Ti 1 %



2510 - excès en Ti 3 %

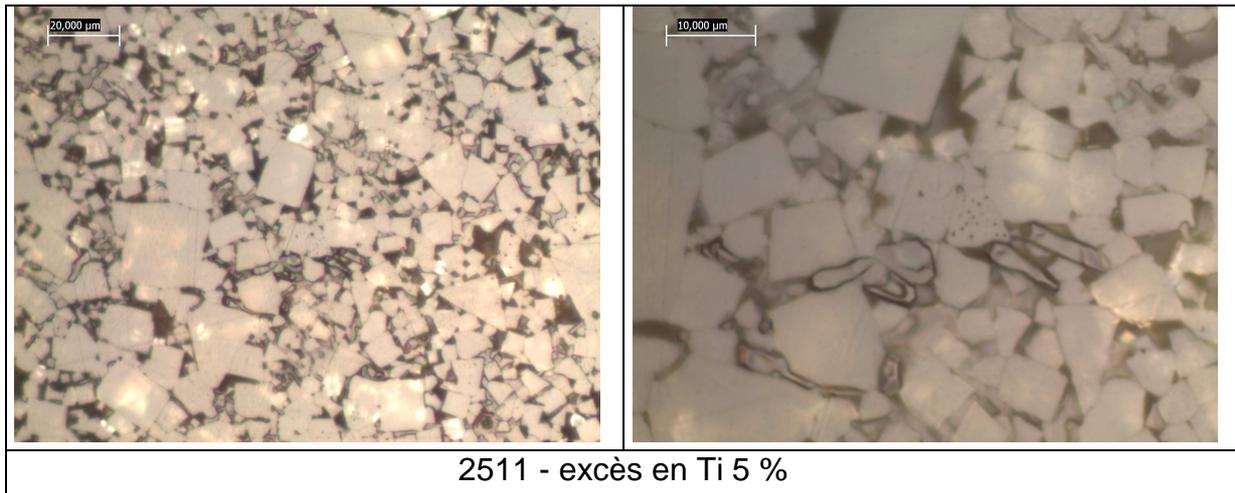


Figure 3.21 : Images par microscopie optique des microstructures pour un frittage à 1400°C

3.5.1.4 Propriétés diélectriques

La méthode du résonateur a été utilisée pour déterminer les permittivités et les pertes diélectriques des échantillons frittés à 1300°C car leur pourcentage de densification, compris entre 95% et 96% sauf pour le 1% en excès (93%), permet de comparer significativement les mesures (Tableau 3.22). Lorsque le pourcentage de TiO_2 croît, la permittivité diminue et les pertes diélectriques augmentent.

En principe, les produits $Q \cdot F_p$ doivent être constants pour chaque matériau. Or, si on les compare, les meilleurs produits $Q \cdot F_p$ sont obtenus pour les résonateurs de diamètre 5 mm (les plus petits).

Excès en TiO_2 (%)	Référence échantillon	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Tgδ	Q	$Q \cdot F_p$ (GHz)
0	2499-6	5,15	4,24	1,275	2500	1,098	0,0065	154	169
	2499-14	10,66	4,99	0,806	2550	0,611	0,0052	191	117
1	2509-5	5,12	4,27	1,318	2343	1,141	0,0072	139	158
	2509-14	10,58	5,23	0,826	2320	0,638	0,0051	197	126
3	2510-5	5,06	4,26	1,479	1909	1,287	0,0163	61	79
	2510-14	10,44	5,11	0,894	2057	0,686	0,0147	68	47
5	2511-5	5,02	4,44	1,531	1724	1,355	0,0194	52	70
	2511-14	10,4	5,32	0,914	1888	0,715	0,0185	54	39

Tableau 3.22 : Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques par la méthode des résonateurs pour des échantillons frittés à 1300°C

Des mesures identiques ont été effectuées sur des matériaux frittés à 1400°C (Tableau 3.23). Les masses volumiques sont un peu moins élevées pour les matériaux avec un fort excès en TiO_2 , puisque pour 0 et 1% les masses volumiques sont comprises entre 5,3 et 5,5 $g \cdot cm^{-3}$, alors que pour 3 et 5% les masses volumiques sont comprises entre 5,0 et 5,2 $g \cdot cm^{-3}$. On observe une diminution de la permittivité et une augmentation des pertes diélectriques en fonction du taux de

titane en excès. (même si pour 0 et 1% de titane en excès, la dispersion sur les mesures de permittivité rend difficile de les départager.)

Excès en TiO ₂ (%)	Référence échantillon	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Tg δ	Q	Q*Fp (GHz)
0	2499-1	11,43	2,37	1,400	2250	0,761	0,0051	196	149
	2499-2	7,38	6,00	0,920	2365	0,788	0,0051	196	154
	2499-3	10,64	7,32	0,682	2388	0,570	0,0041	241	137
	2499-4	5,16	3,80	1,354	2424	1,148	0,0070	143	165
1	2509-1	11,34	2,48	1,320	2470	0,764	0,0041	242	185
	2509-2	7,31	5,88	0,950	2278	0,813	0,0043	234	190
	2509-3	10,54	7,38	0,699	2280	0,588	0,0034	297	174
	2509-4	5,10	4,07	1,371	2261	1,169	0,0055	183	214
	2509-7	5,11	4,72	1,263	2369	1,121	0,0058	172	193
3	2510-1	11,45	2,50	1,380	2219	0,782	0,0060	166	130
	2510-2	7,39	6,17	0,956	2136	0,825	0,0061	164	135
	2510-3	10,63	7,85	0,698	2144	0,594	0,0048	208	124
	2510-4	5,14	4,34	1,365	2142	1,188	0,0083	120	143
5	2511-1	11,48	2,53	1,500	1740	0,854	0,0087	115	98
	2511-2	7,40	6,02	1,054	1789	0,908	0,0089	113	102
	2511-3	10,68	5,55	0,905	1795	0,702	0,0075	134	94
	2511-4	5,17	4,30	1,497	1785	1,298	0,0119	84	109

Tableau 3.23 : Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques par la méthode des résonateurs pour des échantillons frittés à 1400°C

Le Tableau 3.24 résume les mesures basses fréquences (100kHz) obtenues sur les condensateurs disques d'épaisseur 0,5 mm découpés dans les cylindres de diamètre 10mm des matériaux frittés à 1300°C. La métallisation (encre d'argent) a été réalisée sur les sections entières afin d'obtenir des valeurs significatives et précises de la surface et donc de la permittivité. La permittivité basse fréquence est inférieure à celle mesurée en haute fréquence : ce qui n'est pas physiquement possible pour un diélectrique. En effet, la permittivité est toujours légèrement plus importante en basse fréquence. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène :

1. La permittivité mesurée en basse fréquence n'est pas la permittivité réelle du matériau. Cela est possible si lors du frittage de l'encre d'argent, il se crée une couche d'oxyde de plus faible permittivité aux interfaces métallisation – matériau. La permittivité mesurée serait alors abaissée artificiellement puisqu'elle serait celle d'un composite constitué du matériau à mesurer et des couches aux interfaces.
2. Le gradient de densité à l'intérieur du cylindre, causé par le pressage axial (voir 2.2.6.2), peut être très élevé, induisant une diminution de la masse volumique des condensateurs disque et par conséquent de leur permittivité réelle par rapport à celle des cylindres. Les condensateurs disques ont été préparés dans les mêmes conditions pour les 4 matériaux : ils proviennent de

cylindres d'hauteur quasi identique, ont été pressés, frittés, découpés, amincis et métallisés à l'identique. Donc les écarts entre les permittivités mesurées d'un matériau en BF ou HF devraient être identiques en valeur relative. Or ce n'est pas le cas. Pour savoir si le gradient de densité est important à l'intérieur des cylindres, les masses volumiques de disques de 0,5 mm d'épaisseur, provenant du même cylindre, ont été mesurées par la méthode dimensionnelle et nous n'observons pas de différence significative entre les masses volumiques des disques et celle du cylindre.

La seconde hypothèse n'est pas prépondérante mais le cas réel doit être sûrement un mélange de ces deux hypothèses.

Les agilités sont correctes pour les applications recherchées. On remarque que l'agilité maximale est obtenue pour un excès en titane de 1%, celle-ci se détériorant en fonction du pourcentage de titane en excès.

La température (T_{max}) correspondant à la permittivité maximale augmente en fonction du taux de titane (Figure 3.22). Si les performances des matériaux (rapport agilité sur pertes) ne se dégradent pas en fonction de l'excès en titane, l'augmentation de T_{max} devrait conduire également à une augmentation de l'agilité. Cette évolution est obtenue expérimentalement pour 0% et 1% d'excès en titane mais pas pour 3% et 5%. En effet, l'agilité se dégrade pour des T_{max} similaires.

Excès Titane (%)	$\epsilon_p(0)$ avant polarisation	$\text{tg } \delta$ avant polarisation	agilité sous 1 kV/mm (%)	agilité sous 2 kV/mm (%)	T_{max} (°C)
0	2192	6E-04	6,5	19,1	-18,2
1	2083	17E-04	8,2	21,7	-15,3
3	1699	10E-04	7,2	19,5	-12,4
5	1598	13E-04	6,2	17,3	-12,5

Tableau 3.24 : résumé des mesures à 100 kHz pour les matériaux frittés à 1300°C

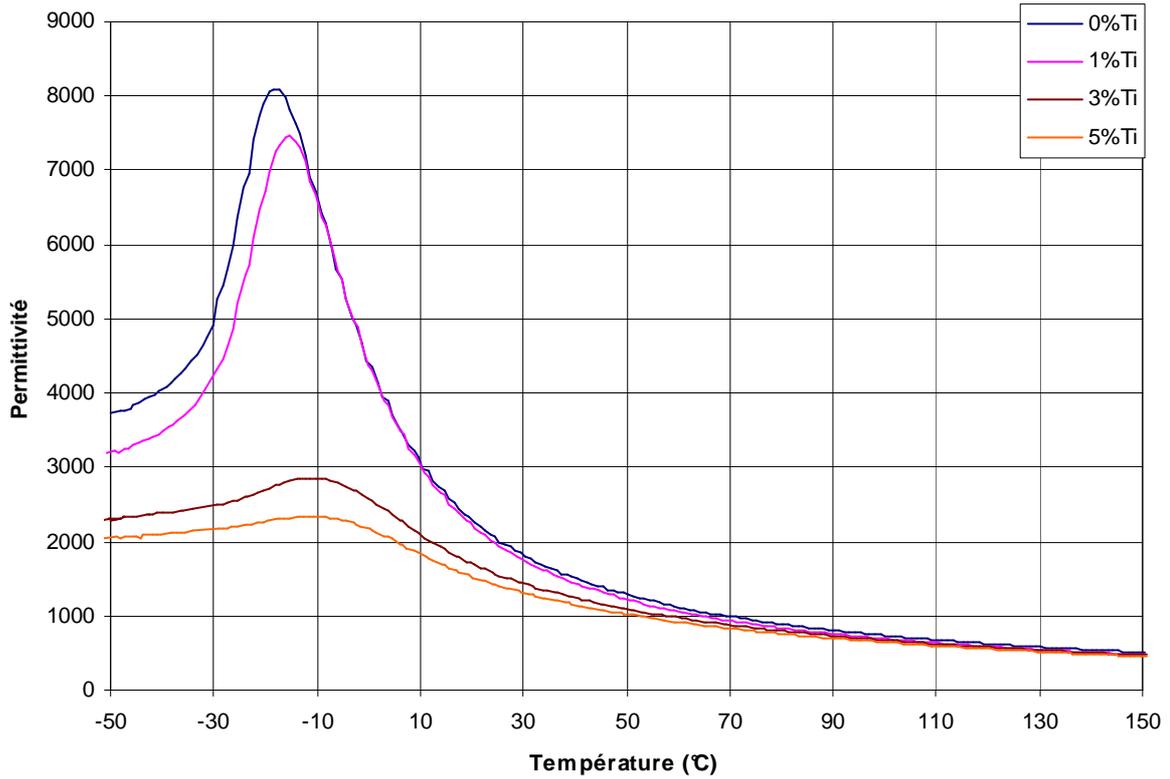


Figure 3.22 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour les matériaux frittés à 1300°C à 100 kHz

L'excès de titane n'a pas permis d'abaisser la température de frittage. Cet excès se traduit également par une augmentation de la largeur du pic de permittivité à 10%, une diminution de la valeur de la permittivité (Tableau 3.35) et un accroissement des pertes diélectriques.

Excès Titane (%)	ΔT à 10% du pic (°C)	ϵ_{\max}
0	9,0	8098
1	9,9	7457
3	25,5	2861
5	42,7	2338

Tableau 3.35 : Largeur du pic de permittivité à 10% de la température maximale et permittivité maximale

3.5.2 Seconde série de compositions : étude d'un défaut ou excès en titane autour de la stœchiométrie

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié une première série de compositions avec un excès en TiO_2 pour abaisser la température de frittage des matériaux. Il a été montré qu'un important excès en titane conduit à un frittage en phase liquide, dégradant les performances électriques des matériaux. En revanche un excès en titane de l'ordre de 1 % permet d'augmenter l'agilité alors que la température de Curie semble se rapprocher de la température ambiante. La seconde série de compositions a eu pour objectif de vérifier ce résultat. Pour mieux comprendre l'influence de la stœchiométrie sur ce matériau, nous avons également étudié des compositions en sous stœchiométrie.

Pour cette série d'expérience, la composition stœchiométrique est la même que la série précédente : $\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,990}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$. Les pourcentages de défaut ou d'excès en titane des compositions préparées sont les suivants : -1%, -0,5%, 0%, +0,5% et +1,0 %.

3.5.2.1 Synthèses

La méthode utilisée, comme pour la série précédente, est celle des ajouts à sec avant la calcination. Les proportions du lot de poudres de 250g sont calculées pour former la composition la moins riche en titane : $\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,980}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$, soit un défaut de 1 % par rapport à la stœchiométrie. Puis le lot est divisé en 5 lots de 50g. Les autres compositions sont réalisées par ajout au mélangeur à sec de la poudre de TiO_2 . Les cinq lots de poudres sont ensuite calcinés à 1200°C et broyés par attrition 15 minutes en milieu aqueux. Les numéros de compositions, les rapports stœchiométriques d'ions B/A, les formules chimiques ainsi que les pourcentages stœchiométriques de TiO_2 ajoutés sont présentés dans le Tableau 3.25.

Lot n°	Rapport B/A	Formule	Méthode
2560	0,990	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,980}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Sans ajout
2561	0,995	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,985}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2560 + 0,5 % TiO_2
2562	1,000	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,990}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2560 + 1,0 % TiO_2
2563	1,005	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,995}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2560 + 1,5 % TiO_2
2564	1,010	$\text{Ba}_{0,594}\text{Sr}_{0,396}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{1,000}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$	Lot n°2560 + 2,0 % TiO_2

Tableau 3.25 : identification des lots préparés pour la deuxième série de matériaux

3.5.2.2 Etude de la densification

La Figure 3.23 présente sous forme graphique l'évolution de la masse volumique des cylindres frittés en fonction de la température de frittage. Pour les températures de frittage comprises entre 1215°C et 1250°C, tous les cylindres en cru sont de même dimensions (diamètre = 7,13 mm ; masse = 0,8 g). A 1250°C, les matériaux les plus denses sont ceux possédant une sous stœchiométrie en titane et des rapports B/A inférieurs ou égaux à 1. Cette tendance se vérifie à 1230°C. Ce qui est contradictoire avec le diagramme de phase BaO-TiO₂. En effet, D'après celui-ci, un léger excès en titane sur la stœchiométrie BaTiO₃ devrait accélérer le frittage. De plus, pour les températures de frittage de 1215°C et 1230°C, les meilleures densifications sont obtenues pour les matériaux de rapports B/A égaux à 0,995 et 1,000.

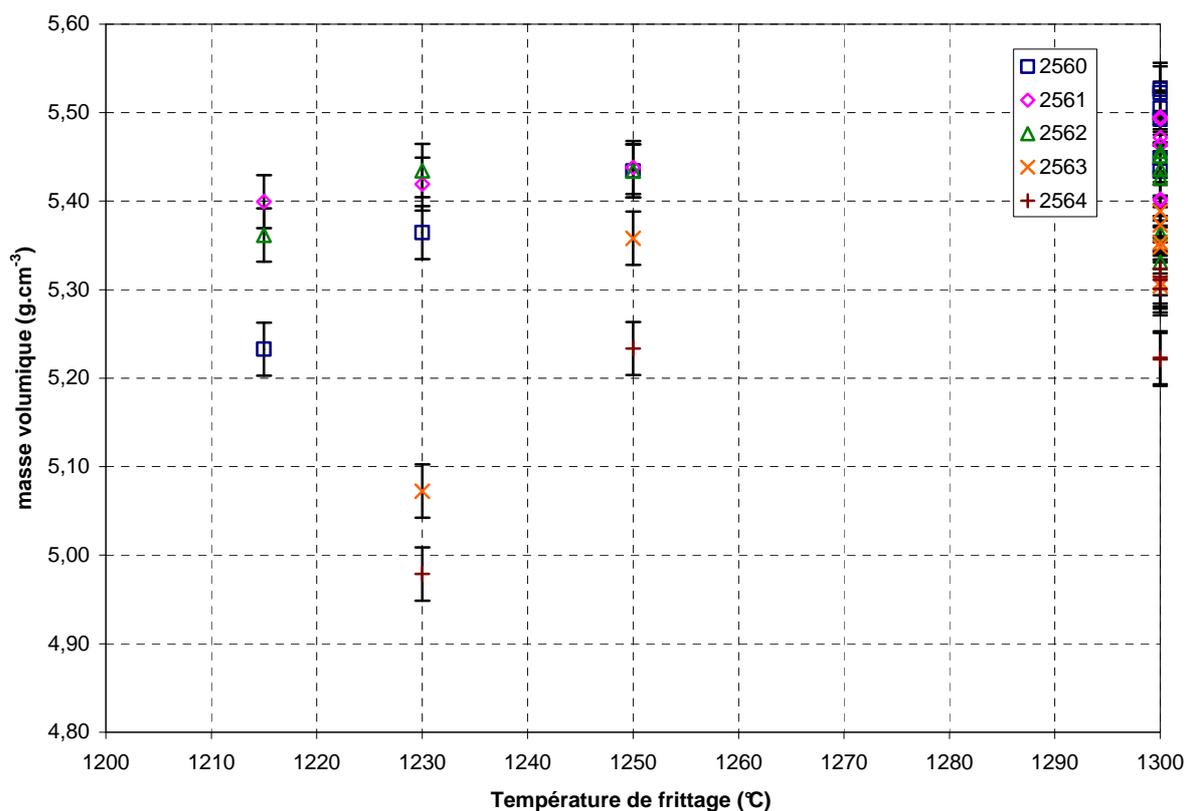


Figure 3.23 : Evolution de la masse volumique des cylindres frittés en fonction de leurs températures de frittages

Les mesures de masse volumique en fonction de la température de frittage ont été complétées par des analyses dilatométriques (Figure 3.24). Conformément au diagramme de phase BaO-TiO₂, on observe que :

- i. les matériaux de compositions sous stœchiométriques en titane frittent sans phase liquide car il n'y a pas de présence de crochet de phase liquide.
- ii. les matériaux de compositions sur stœchiométrique en titane frittent en phase liquide car le crochet de phase liquide est présent. Plus la composition est riche en titane, plus le crochet est prononcé.
- iii. le crochet de phase liquide apparaît pour le matériau dont la composition est calculée pour être à la stœchiométrie. Ce qui traduit une sous-estimation de la stœchiométrie qui peut s'expliquer par la pollution par le zirconium contenu

dans les éléments broyeurs. Le zirconium se plaçant en site titane, une composition calculée à la stœchiométrie est décalée vers une composition avec un rapport B/A légèrement supérieur à 1.

Les mesures dilatométriques permettent de confirmer que la stœchiométrie réelle des compositions est très proche de celle calculée.

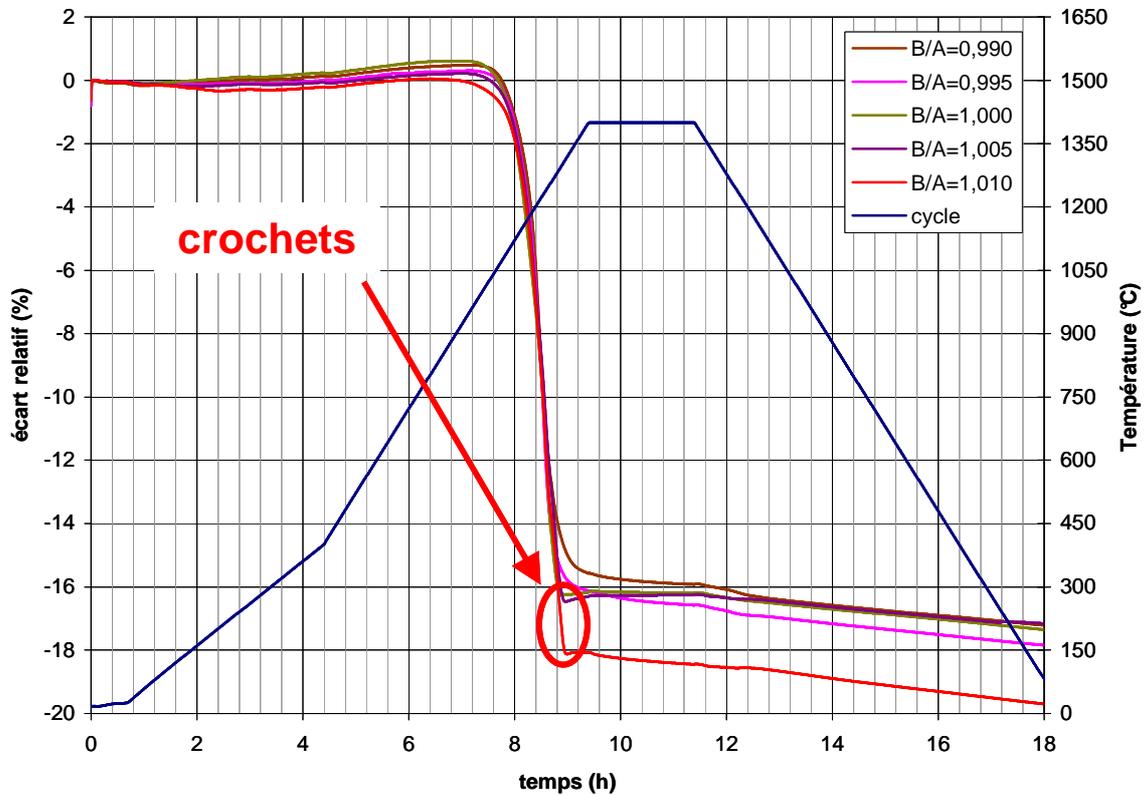
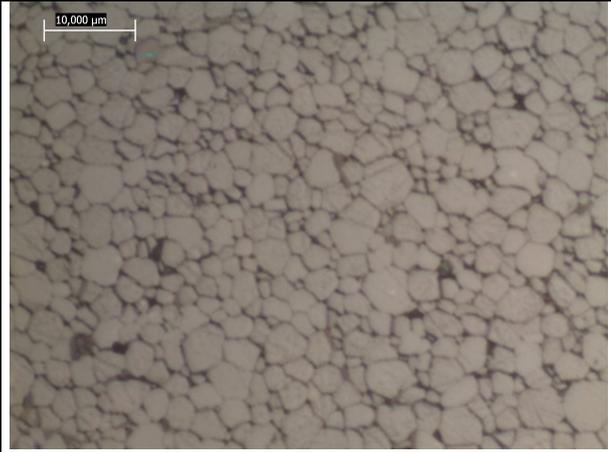


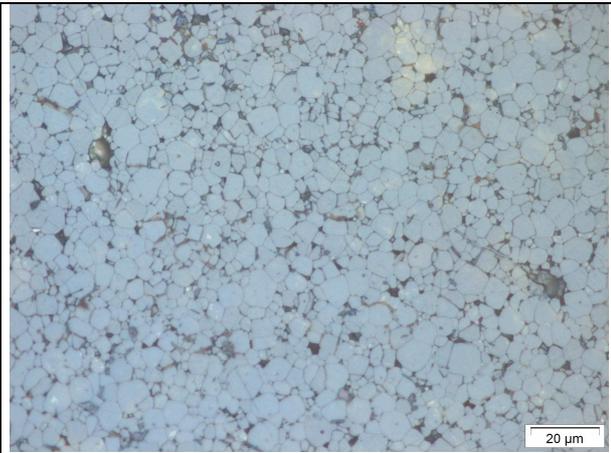
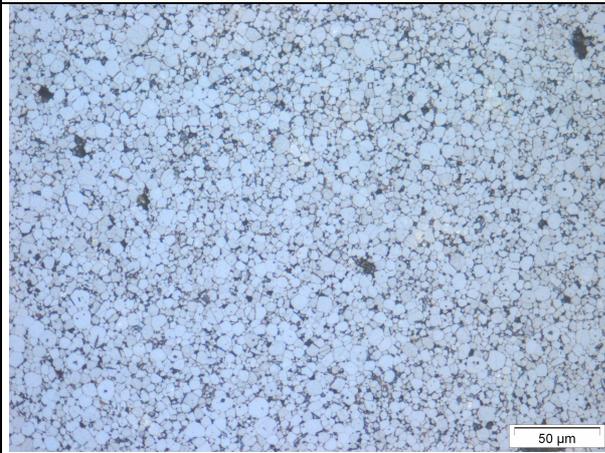
Figure 3.24 : Evolution du retrait pour la seconde série de matériaux en fonction du temps du cycle de frittage à 1400°C

3.5.2.3 Microstructures

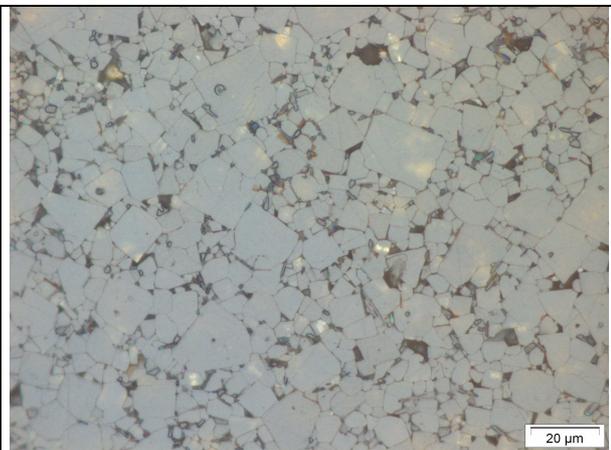
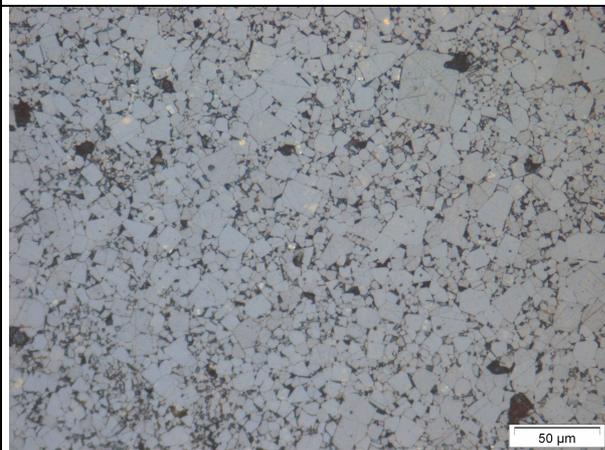
La Figure 3.25 présente les micrographies obtenues par microscopie optique à deux grossissements différents. Les microstructures sont en accord avec les remarques expérimentales de la partie précédente. Pour les rapports B/A inférieurs à 1, les microstructures sont homogènes et correspondent à un frittage sans phase liquide. La microstructure de la composition calculée pour être à la stœchiométrie correspond à celle issue d'un frittage en phase liquide car certains grains croissent de manière exagérée. Pour les rapports B/A supérieurs à 1, les microstructures sont typiques des frittages en phase liquide car les tailles des grains sont très dispersées et sur les images de la colonne de gauche, il semble apparaître une phase liquide entre les grains.



2560 F1300°C



2561 F1300°C



2562 F1300°C

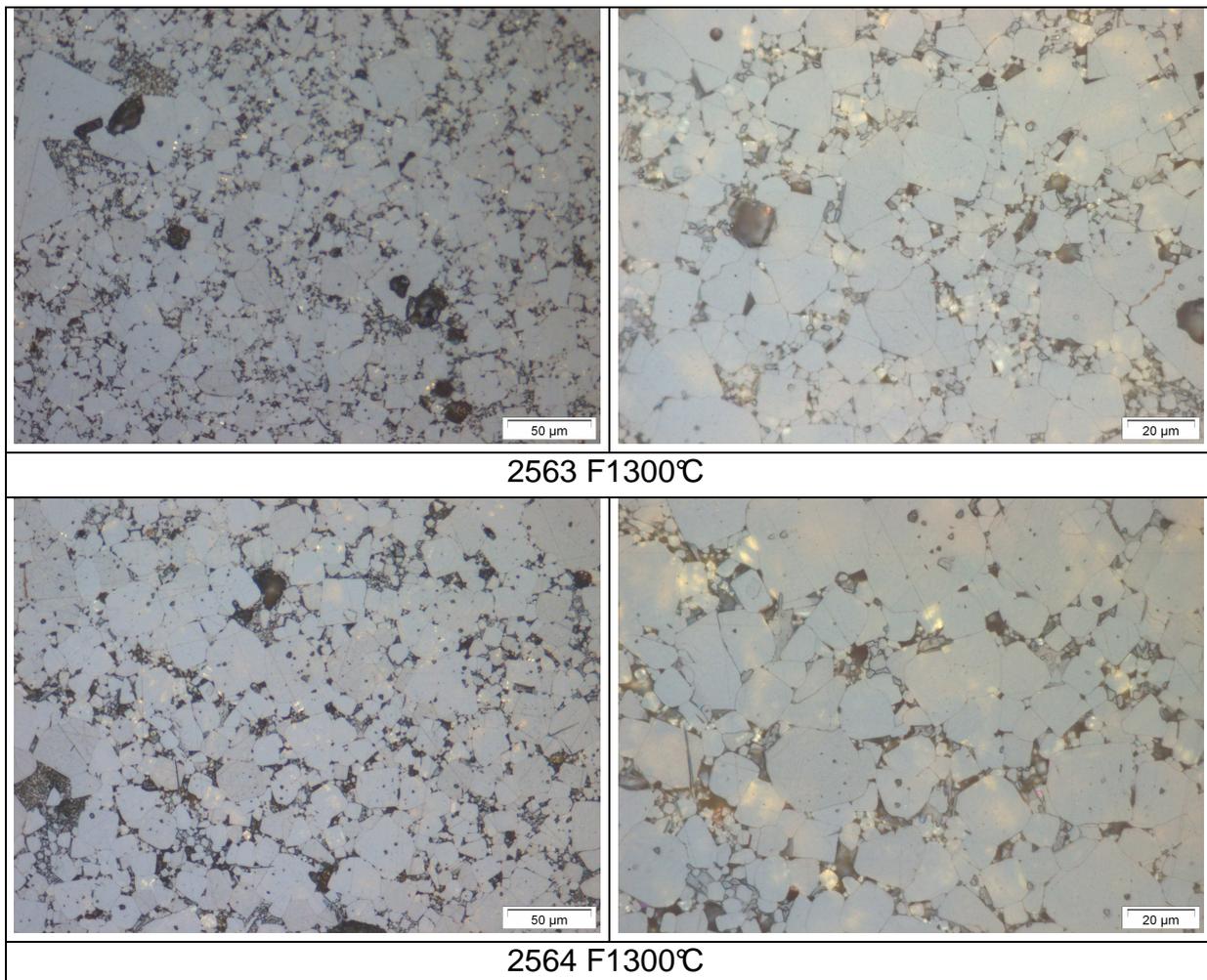


Figure 3.25 : Images par microscopie optique des microstructures pour un frittage à 1300°C

3.5.2.4 Propriétés diélectriques

Les cylindres frittés à 1300°C ont été caractérisés par la méthode du résonateur. Des mesures ont montré que la permittivité évolue très peu en fonction de la fréquence (Figure 3.26). En revanche, elle semble être dépendante du rapport B/A. En effet, elle est minimale pour des rapports B/A de 0,990 et 1,010, c'est à dire les plus éloignés de la stœchiométrie et maximale pour des rapports B/A de 0,995 et 1,000. La précision de ces mesures ne permet pas de savoir lequel de ces deux rapports possède la permittivité maximale mais confirme que les compositions calculées pour être à la stœchiométrie donnent les permittivités les plus élevées possibles.

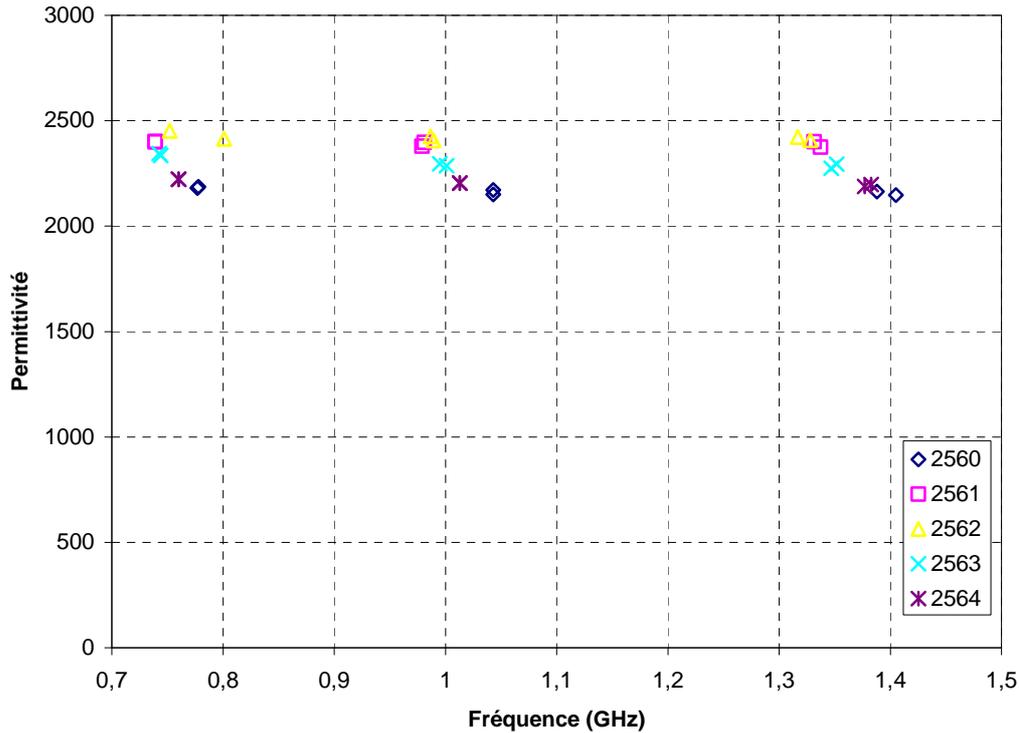


Figure 3.26 : Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence d’après les mesures de résonateurs cylindriques frittés à 1300°C

La tangente de pertes des matériaux est fonction de la fréquence de mesure (Figure 3.27). Ce qui est en accord avec la physique des matériaux : plus le taux B/A augmente, plus des phases « intergranulaires » apparaissent, favorisant une augmentation de la tangente de pertes.

A priori, la tangente de pertes devrait diminuer lorsque la permittivité décroît. En effet les matériaux de plus forte permittivité ont leur température de Curie la plus proche de l’ambiante et devraient conduire donc aux tangentes de pertes les plus élevées. Les résultats expérimentaux ne sont donc pas cohérents avec cette remarque.

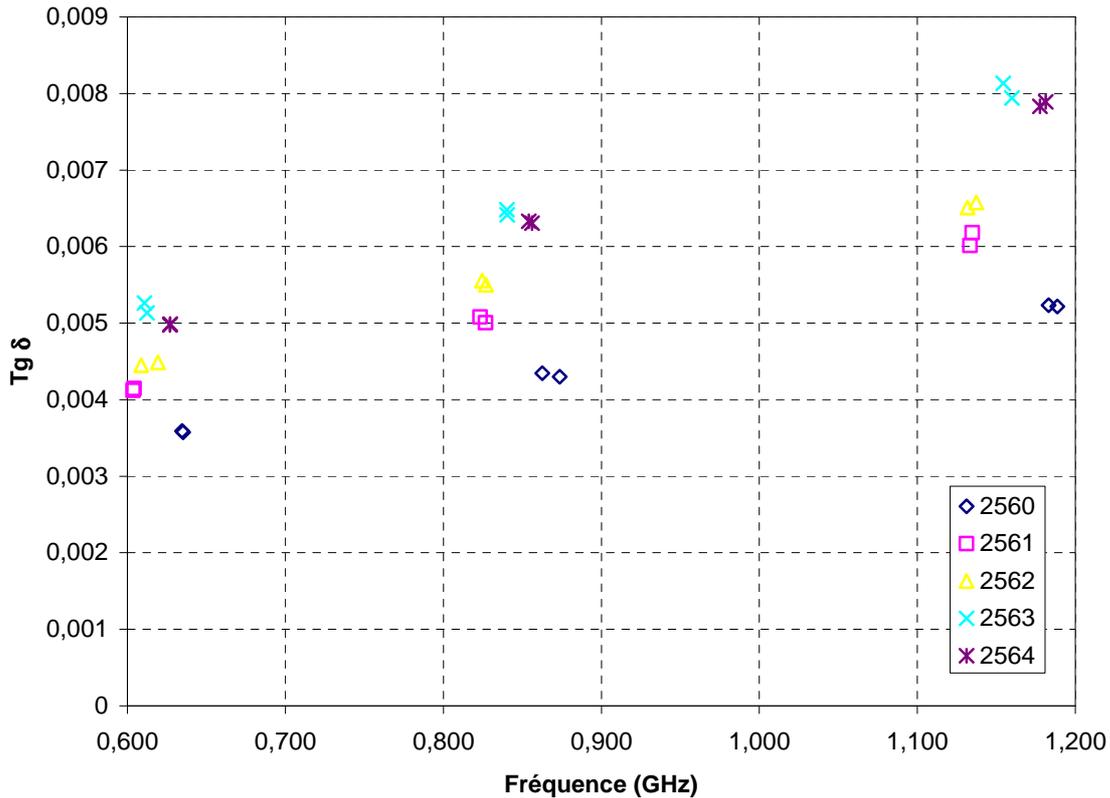


Figure 3.27 : Evolution de la tangente des pertes en fonction de la fréquence d'après les mesures de résonateurs cylindriques frittés à 1300°C

D'autres résultats sont présentés dans le Tableau 3.26 pour connaître plus précisément l'incertitude de la méthode de mesure et la dépendance des valeurs expérimentales en fonction des dimensions géométriques. Mesurer un seul résonateur issu de chaque matériau ne permet pas de séparer ces deux paramètres. C'est pour cela que nous avons choisi de travailler avec deux résonateurs de mêmes dimensions pour vérifier la reproductibilité de la méthode de mesure et ce pour trois tailles différentes. Ceci permet de vérifier la dépendance de la permittivité et de la tangente des pertes en fonction des dimensions.

La masse volumique, le diamètre d et la hauteur h des échantillons sont reportés également dans le Tableau 3.26. La masse volumique des pièces dépend légèrement des dimensions : elle décroît un peu lorsque les dimensions des résonateurs diminuent. Cependant tous les résonateurs sont densifiés donc les valeurs des permittivités sont significatives et comparables.

La reproductibilité des mesures sur les résonateurs de mêmes dimensions est bonne : dans le pire des cas, un écart de 1 % a été relevé sur la permittivité et 2,5% sur les pertes diélectriques.

Pour les résonateurs de dimensions différentes, les fréquences de mesures F_p et F_r ne sont pas identiques. Pour la permittivité, dans le pire des cas, une dispersion de 3% est obtenue pour des fréquences variant de 0,778 GHz à 1,405 GHz. Nous pensons que cette dispersion est essentiellement due à la variation de la masse volumique en fonction des dimensions géométriques. Pour la tangente de pertes, il est difficile de conclure car celle-ci augmente en fonction de la fréquence de mesure, ce qui est en accord avec les lois de la physique qui régissent ces matériaux. En

revanche, d'après ces mêmes lois, le produit $Q \cdot F_p$ doit être constant pour un matériau donné. Or, les mesures semblent montrer que le produit $Q \cdot F_p$ augmente en fonction de la fréquence. Nous l'expliquons également par la dépendance de la masse volumique en fonction des dimensions géométriques.

Référence	ρ (g.cm ⁻³)	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Tg δ	Q	Q*Fp (GHz)
2560-1	5,52	10,56	6,18	0,778	2186	0,635	0,0036	279	177
2560-2	5,53	10,56	6,21	0,777	2181	0,635	0,0036	280	178
2560-3	5,49	7,41	4,93	1,043	2172	0,863	0,0043	230	198
2560-4	5,51	7,3	5,07	1,043	2151	0,874	0,0043	233	203
2560-5	5,43	5,14	4,12	1,388	2164	1,183	0,0052	191	226
2560-6	5,45	5,13	4,05	1,405	2147	1,189	0,0052	192	228
2561-1	5,49	10,58	6,22	0,739	2401	0,604	0,0041	243	147
2561-2	5,49	10,57	6,23	0,739	2399	0,604	0,0041	241	146
2561-3	5,47	7,31	5,21	0,979	2379	0,823	0,0051	197	162
2561-4	5,46	7,31	5,14	0,981	2398	0,827	0,0050	200	165
2561-5	5,40	5,14	4,02	1,332	2400	1,135	0,0062	162	184
2561-6	5,40	5,15	4,02	1,337	2374	1,133	0,0060	166	189
2562-1	5,43	10,82	5,24	0,801	2414	0,619	0,0045	223	138
2562-2	5,45	10,62	5,88	0,752	2452	0,609	0,0045	225	137
2562-3	5,44	7,35	4,98	0,987	2426	0,827	0,0055	182	150
2562-4	5,46	7,33	5,01	0,989	2407	0,825	0,0056	180	149
2562-5	5,33	5,16	4,06	1,317	2423	1,132	0,0065	154	174
2562-6	5,36	5,14	4,03	1,328	2408	1,137	0,0066	152	173
2563-1	5,39	10,6	6,3	0,744	2335	0,612	0,0051	195	119
2563-2	5,37	10,61	6,29	0,743	2345	0,611	0,0053	190	116
2563-3	5,35	7,32	5,22	0,995	2296	0,840	0,0064	156	131
2563-4	5,35	7,32	5,17	1,001	2287	0,840	0,0065	154	130
2563-5	5,31	5,16	4,15	1,347	2274	1,154	0,0081	123	142
2563-6	5,30	5,15	4,08	1,352	2295	1,160	0,0079	126	146
2564-1	5,32	10,62	6,33	0,760	2223	0,627	0,0050	201	126
2564-2	5,31	10,62	6,33	0,760	2222	0,627	0,0050	200	126
2564-3	5,31	7,34	5,23	1,013	2204	0,856	0,0063	159	136
2564-4	5,30	7,34	5,23	1,013	2204	0,854	0,0063	158	135
2564-5	5,22	5,16	4,06	1,383	2197	1,181	0,0079	127	150
2564-6	5,22	5,16	4,12	1,377	2189	1,178	0,0078	128	150

Tableau 3.26 : Valeurs expérimentales de permittivités et de tangentes de pertes pour différents échantillons de matériaux et différentes fréquences

Des mesures ont été effectuées en basse fréquence à partir de deux condensateurs disques préparés à partir des premiers résonateurs de chaque lot pour vérifier que la permittivité est identique à l'intérieur du cylindre (Tableau 3.27). Comme précédemment, la permittivité en basse fréquence est moins élevée qu'en haute fréquence. Les mesures de permittivité, de tangente de pertes, d'agilité et de la température de Curie T_{max} sont reproductibles pour tous les matériaux. Elles montrent que les différents matériaux sont homogènes. Les variations de la permittivité, de la tangente des pertes en fonction des matériaux sont identiques en basses et en hautes fréquences. Cela valide donc l'ensemble des résultats ainsi obtenus.

	eps(0) avant polarisation	tg δ avant polarisation	agilité sous 1 kV/mm (%)	agilité sous 2 kV/mm (%)	Tmax (°C)
2560a	2138	8E-04	5	16	-23
2560b	2132	12E-04	5	16	-23
2561a	2364	8E-04	7	20	-18
2561b	2387	9E-04	7	20	-19
2562a	2474	13E-04	7	22	-19
2562b	2417	8E-04	7	21	-19
2563a	2318	35E-04	12	27	-17
2563b	2300	34E-04	11	25	-17
2564a	2261	35E-04	10	25	-17
2564b	2226	28E-04	10	26	-18

Tableau 3.27 : résumé des mesures à 100 kHz pour les matériaux frittés à 1300°C

L'étude des compositions intégrant des défauts ou des excès en TiO₂ a montré qu'un rapport B/A inférieur ou égal à 1 permet de réduire la tangente de pertes au détriment de l'agilité. Une troisième série de compositions a été analysée pour vérifier ce résultat ainsi que la reproductibilité de ces matériaux de rapports B/A = 0,995 et 1,000 en utilisant une méthode de synthèse différente.

3.5.3 Troisième série de compositions : étude d'un défaut en titane par rapport à la stœchiométrie

Nous nous sommes donc intéressés dans ce paragraphe à des compositions encore plus sous stœchiométrie.

Pour cette série d'expérience, la composition stœchiométrique est la même que les séries précédentes : Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,990}Mn_{0,01}O₃.

Les rapports B/A en défauts de titane sont les suivants : 0,980, 0,985, 0,990, 0,995 et 1,000.

3.5.3.1 Synthèses

La méthode utilisée, comme pour la série précédente, est celle des ajouts à sec avant la calcination. Un premier lot de 250 g constitué des poudres des matières premières est mélangé en jarre pendant 2 heures. Les proportions de matières premières sont calculées pour former la composition la moins riche en titane : Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,970}Mn_{0,01}O₃, soit un défaut de 1 % par rapport à la stœchiométrie. Puis le lot est divisé en 5 lots de 50g. Les autres compositions sont réalisées par ajout au mélangeur à sec de la poudre de TiO₂ suivant les pourcentages stœchiométriques présentés dans le Tableau 3.28. Les cinq lots de

poudres sont ensuite calcinés à 1200°C et broyés par attrition 15 minutes en milieu aqueux. Les numéros de compositions, les rapports stœchiométriques d'ions B/A, les formules chimiques ainsi que les pourcentages stœchiométriques de TiO₂ ajoutés sont présentés dans le Tableau 3.28.

Lot n°	Rapport B/A	Formule	Méthode
2573	0,980	Ba _{0,594} Sr _{0,396} Mg _{0,01} Ti _{0,970} Mn _{0,01} O ₃	Sans ajout
2574	0,985	Ba _{0,594} Sr _{0,396} Mg _{0,01} Ti _{0,975} Mn _{0,01} O ₃	Lot n°2573 + 0,5 % TiO ₂
2575	0,990	Ba _{0,594} Sr _{0,396} Mg _{0,01} Ti _{0,980} Mn _{0,01} O ₃	Lot n°2573 + 1,0 % TiO ₂
2576	0,995	Ba _{0,594} Sr _{0,396} Mg _{0,01} Ti _{0,985} Mn _{0,01} O ₃	Lot n°2573 + 1,5 % TiO ₂
2577	1,000	Ba _{0,594} Sr _{0,396} Mg _{0,01} Ti _{0,990} Mn _{0,01} O ₃	Lot n°2573 + 2,0 % TiO ₂

Tableau 3.28 : identification des lots préparés pour la troisième série de matériaux

3.5.3.2 Etude de la densification

Pour comparer les permittivités et les tangentes de pertes de ces matériaux avec celles obtenues sur la deuxième série, nous avons suivi le même protocole pour le nombre et les dimensions des échantillons. Pour chaque matériau, six cylindres ont donc été préparés et frittés à 1300°C. La masse volumique des échantillons est dépendante du rapport B/A. En effet, elle est maximale pour un rapport B/A égal à 0,990, ne change pas lorsque B/A vaut 0,995 et 1,000 et elle diminue lorsque B/A est inférieur à 0,990.

Rapport B/A	Référence	diamètre (mm)	hauteur (mm)	masse (g)	$\rho_{\text{fritté}}$ (g.cm ⁻³)	% ρ_{th} fritté
0,980	2573-1	11,29	7,39	2,9608	4,00	70,4
	2573-2	11,28	7,44	2,9628	3,98	70,1
	2573-3	7,77	6,16	1,1580	3,96	69,8
	2573-4	7,80	6,18	1,1598	3,93	69,1
	2573-5	5,40	4,71	0,4497	4,17	73,4
	2573-6	5,41	4,58	0,4392	4,17	73,4
0,985	2574-1	10,19	6,78	2,9604	5,35	94,2
	2574-2	10,18	6,84	2,9564	5,31	93,4
	2574-3	7,00	5,59	1,1611	5,40	95,0
	2574-4	7,02	5,57	1,1568	5,37	94,4
	2574-5	4,94	4,09	0,4235	5,40	95,1
	2574-6	4,94	4,27	0,4350	5,32	93,5
0,990	2575-1	10,18	6,60	2,9574	5,51	96,9
	2575-2	10,19	6,59	2,9618	5,51	97,0

	2575-3	7,01	5,36	1,1527	5,57	98,1
	2575-4	7,01	5,43	1,1856	5,66	99,5
	2575-5	4,94	4,15	0,4374	5,50	96,8
	2575-6	4,92	4,26	0,4450	5,49	96,7
0,995	2576-1	10,51	6,31	3,0020	5,48	96,5
	2576-2	10,49	6,30	3,0016	5,51	97,0
	2576-3	7,23	5,17	1,1715	5,52	97,1
	2576-4	7,22	5,17	1,1675	5,52	97,1
	2576-5	5,06	4,04	0,4478	5,51	97,0
	2576-6	5,06	3,99	0,4438	5,53	97,3
1,000	2577-1	10,54	6,26	2,9988	5,49	96,6
	2577-2	10,54	6,28	2,9975	5,47	96,3
	2577-3	7,25	5,17	1,1721	5,49	96,6
	2577-4	7,27	5,20	1,1858	5,49	96,7
	2577-5	5,11	4,04	0,4521	5,46	96,0
	2577-6	5,10	3,99	0,4475	5,49	96,6

Tableau 3.29 : Masse volumique des échantillons frittés à 1300°C pour la troisième série de compositions

3.5.3.3 Propriétés diélectriques

Les cylindres frittés à 1300°C ont été caractérisés par la méthode du résonateur. La Figure 3.28 montre que la permittivité est dépendante du rapport B/A. Plus le rapport B/A tend vers 1,000, plus la permittivité des matériaux est élevée. Il est à noter que pour un rapport B/A fixé, les permittivités des résonateurs ne sont pas parfaitement identiques. Cela s'explique par la dépendance en fréquence de la permittivité. En effet, dans la gamme de mesure (quelque GHz), la permittivité décroît légèrement en fonction de la fréquence.

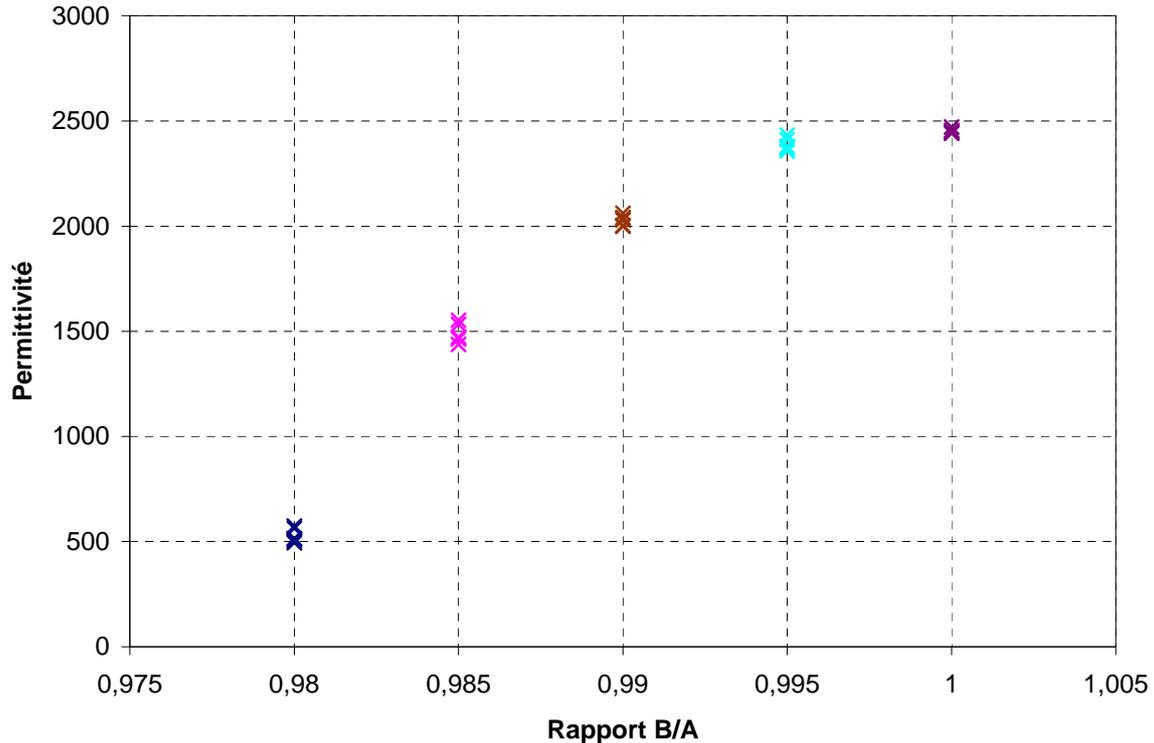


Figure 3.28 : Evolution de la permittivité en fonction du rapport B/A pour les matériaux frittés à 1300°C

Les caractéristiques diélectriques de ces matériaux ont été évaluées à partir de cylindres frittés à 1300°C comme précédemment. La tangente de pertes étant fonction de la fréquence de mesure et du rapport B/A, il est nécessaire de séparer les deux effets pour conclure. Pour cela, nous avons donc choisi d'observer l'évolution du produit $Q \cdot F_p$ constant pour un matériau donné en fonction du rapport B/A (Figure 3.29). Les résultats montrent une dépendance du produit $Q \cdot F_p$ en fonction du rapport B/A. Les produits $Q \cdot F_p$ les plus élevés sont obtenus pour des rapports B/A de 0,985 et de 0,990. Par contre, la permittivité maximale est obtenue pour B/A = 1,000. Si les défauts en titane jouent sur la température de Curie (T_c), les matériaux de plus forte permittivité devraient avoir les températures de Curie les plus proches de l'ambiante et donc les produits $Q \cdot F_p$ les plus faibles. Pour obtenir des mesures cohérentes, le rapport B/A qui conduit à la permittivité la plus élevée devrait également aboutir à un produit $Q \cdot F_p$ faible. Ce qui n'est pas le cas ici.

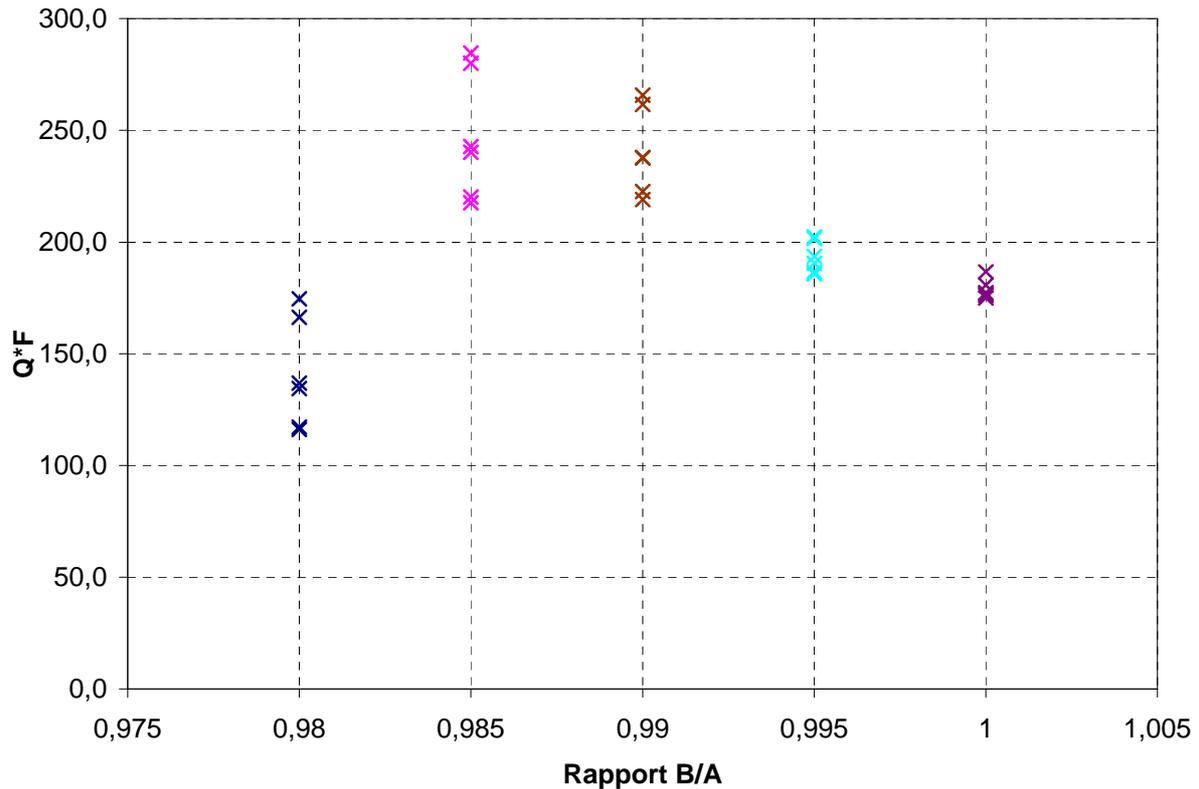


Figure 3.29 : Evolution du produit $Q \cdot F_p$ en fonction du rapport B/A pour les matériaux frittés à 1300°C

La Figure 3.29 met également en évidence que pour tous ces matériaux, le produit $Q \cdot F_p$ est fonction des dimensions des résonateurs. Pour le matériau à la stœchiométrie ($B/A = 1,000$), le produit $Q \cdot F_p$ est le plus constant que ceux des autres (Tableau 3.30).

Rapport B/A	Référence	ρ (g.cm ⁻³)	d (mm)	h (mm)	Fr (GHz)	Eps	Fp (GHz)	Tg δ	Q	$Q \cdot F_p$ (GHz)
0,980	2573-1	4,00	11,29	7,39	1,4186	513	1,175	0,0100	100	117
	2573-2	3,98	11,28	7,44	1,4151	513	1,172	0,0101	99	116
	2573-3	3,96	7,77	6,16	1,9114	504	1,629	0,0119	84	137
	2573-4	3,93	7,80	6,18	1,9227	494	1,633	0,0121	82	134
	2573-5	4,17	5,40	4,71	2,505	562	2,177	0,0131	76	166
	2573-6	4,17	5,41	4,58	2,505	573	2,147	0,0123	81	175
0,985	2574-1	5,35	10,19	6,78	0,924	1463	0,766	0,0035	288	220
	2574-2	5,31	10,18	6,84	0,929	1437	0,769	0,0035	283	218
	2574-3	5,40	7,00	5,59	1,238	1471	1,067	0,0044	228	243
	2574-4	5,37	7,02	5,57	1,238	1471	1,066	0,0044	225	240
	2574-5	5,40	4,94	4,09	1,684	1552	1,455	0,0052	192	280
	2574-6	5,32	4,94	4,27	1,665	1532	1,455	0,0051	196	285
0,990	2575-1	5,51	10,18	6,60	0,800	2004	0,655	0,0030	334	219
	2575-2	5,51	10,19	6,59	0,801	2000	0,657	0,0030	339	223
	2575-3	5,57	7,01	5,36	1,069	2040	0,920	0,0039	258	238
	2575-4	5,66	7,01	5,43	1,066	2029	0,919	0,0039	259	238
	2575-5	5,50	4,94	4,15	1,460	2040	1,269	0,0048	209	266

	2575-6	5,49	4,92	4,26	1,440	2061	1,259	0,0048	208	262
0,995	2576-1	5,48	10,51	6,31	0,743	2357	0,597	0,0032	311	186
	2576-2	5,51	10,49	6,30	0,741	2378	0,599	0,0032	312	187
	2576-3	5,52	7,23	5,17	0,990	2371	0,835	0,0044	228	191
	2576-4	5,52	7,22	5,17	0,989	2379	0,840	0,0043	231	194
	2576-5	5,51	5,06	4,04	1,338	2411	1,152	0,0057	175	202
	2576-6	5,53	5,06	3,99	1,339	2432	1,154	0,0057	175	202
1,000	2577-1	5,49	10,54	6,26	0,732	2442	0,590	0,0034	297	175
	2577-2	5,47	10,54	6,28	0,729	2454	0,592	0,0034	298	176
	2577-3	5,49	7,25	5,17	0,972	2452	0,827	0,0047	214	177
	2577-4	5,49	7,27	5,20	0,970	2442	0,828	0,0047	214	177
	2577-5	5,46	5,11	4,04	1,314	2471	1,137	0,0061	164	187
	2577-6	5,49	5,10	3,99	1,328	2450	1,136	0,0063	159	181

Tableau 3.30 : Données expérimentales des mesures par la méthode des résonateurs de la permittivité et de la tangente des pertes des échantillons frittés à 1300°C

Les propriétés diélectriques de ces matériaux mesurées en basses fréquences sont présentées dans le Tableau 3.31. Comme pour la seconde série, deux condensateurs disques ont été préparés à partir du premier résonateur de chaque matériau en conservant la même méthode de fabrication. Le matériau de rapport B/A égal à 0,980 n'a pas été caractérisé à cause de sa masse volumique, traduisant une faible densification. Dans ce cas, la porosité de l'échantillon est importante et ses propriétés électriques ne sont plus significatives.

Référence	eps(0) avant polarisation	tg δ avant polarisation	agilité sous 1 kV/mm (%)	agilité sous 2 kV/mm (%)	Tmax (°C)
2574a	1411	16E-04	2	7	-41
2574b	1429	16E-04	3	9	-
2575a	1942	13E-04	4	13	-
2575b	1966	13E-04	4	13	-
2575c	1942	12E-04	4	12	-27
2576a	2359	20E-04	7	20	-
2576b	2331	16E-04	7	18	-20
2577a	2321	14E-04	7	21	-19
2577b	2358	18E-04	7	21	-

Tableau 3.31 : Propriétés diélectriques à 100 kHz mesurées sur des condensateurs disques à partir des échantillons frittés à 1300°C

Lorsque les pourcentages de défaut en titane augmentent, la température de Curie (Tmax), l'agilité et la valeur de la permittivité diminuent. En ce qui concerne les tangentes de pertes, il est difficile de statuer sur un sens de variation.

3.5.4 Discussion sur l'influence de la stœchiométrie

Pour discuter sur l'influence de la stœchiométrie, les mesures des propriétés diélectriques des trois séries d'expériences ont été regroupées. Cela permet de mieux discerner les erreurs expérimentales et ainsi de conclure avec un recul plus important. Dans un souci d'analyser des données comparables, les paramètres de fabrication de tous les matériaux sont identiques : la température de frittage vaut 1300°C.

La Figure 3.30 montre que la permittivité est maximale lorsque la stœchiométrie (B/A) du matériau vaut 1,000. Lorsque l'on s'écarte de la stœchiométrie, la permittivité est abaissée. Un excès en titane a moins d'effet qu'un défaut.

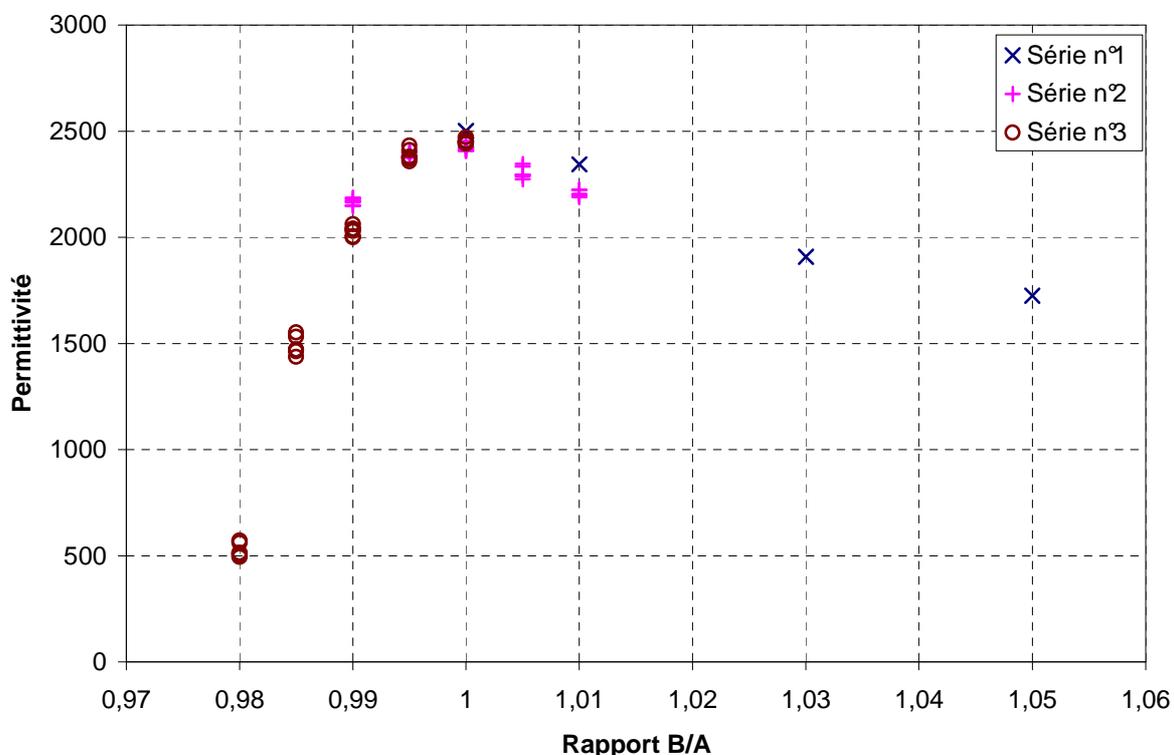


Figure 3.30 : Evolution de la permittivité mesurée en fonction du rapport B/A pour les trois séries de matériaux frittés à 1300°C

De la même façon, l'évolution du produit Q^*F_p mesuré par la méthode du résonateur en fonction du rapport B/A des matériaux est présentée en Figure 3.31. Le matériau ayant le moins de pertes possède un rapport B/A de 0,985 ou de 0,990. Autour de ce maximum, le produit Q^*F_p diminue. Comme pour la permittivité, le produit Q^*F_p diminue brutalement lorsque le rapport B/A vaut 0,980. Cela peut s'expliquer par une porosité importante dans les échantillons frittés à 1300°C attestée par la masse volumique des échantillons, comprise entre 4,00 et 4,17 g.cm⁻³ (masse volumique théorique Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃ = 5,683 g.cm⁻³).

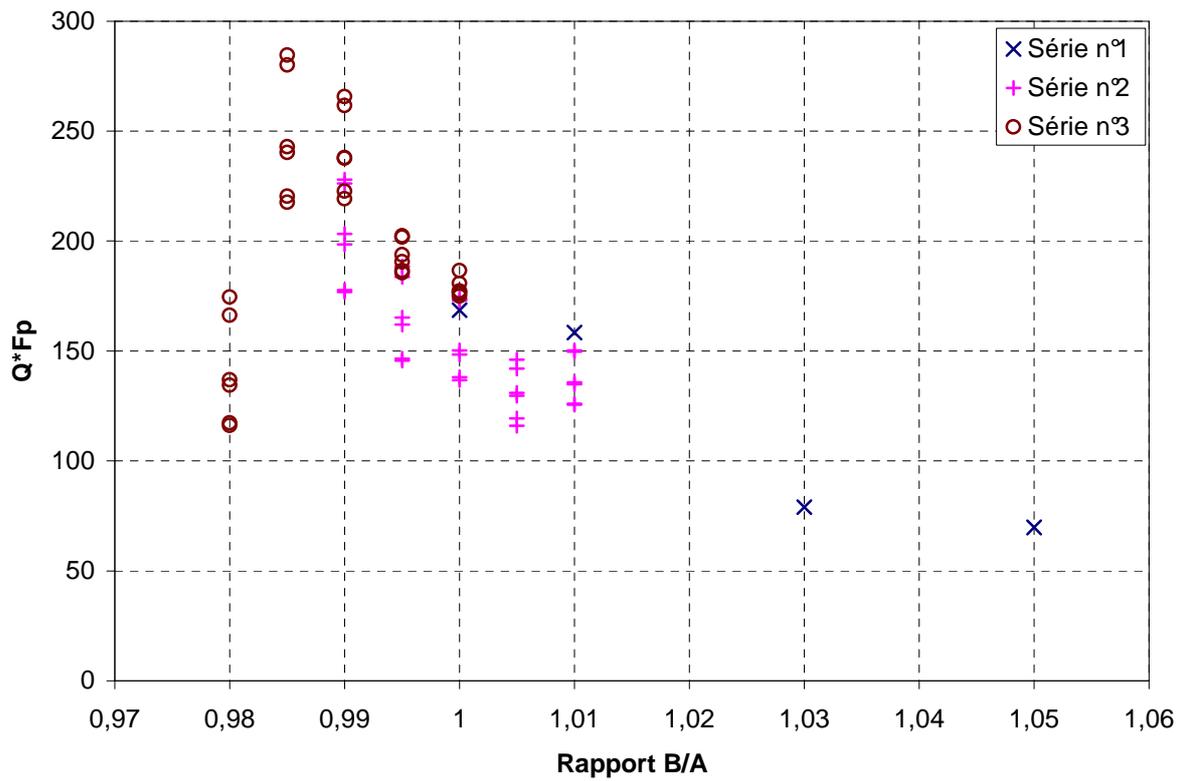


Figure 3.31 : Evolution du produit $Q \cdot F_p$ en fonction du rapport B/A pour les trois séries de matériaux frittés à 1300°C

Le rapport B/A conduisant à un maximum de la valeur de la permittivité est différent de celui qui permet d'obtenir un minimum de pertes, c'est-à-dire un maximum du produit $Q \cdot F_p$.

3.6 Conclusion

Ce chapitre rapporte les études réalisées au cours de la thèse pour fabriquer le plus simplement et rapidement possible des échantillons représentatifs des titanates de baryum strontium dopés.

Dans la première partie, les matières premières ont été analysées par plusieurs méthodes de caractérisation, telles que la diffraction par rayons X, la micrographie électronique à balayage ou la mesure de surface spécifique. Il est nécessaire pour prendre en main correctement le procédé de synthèse des matériaux de partir de matières premières dont on connaît la pureté, la taille et la forme des grains et les pertes au feu.

La seconde partie a permis de prendre en main le procédé du laboratoire pour fabriquer des titanates de baryum strontium. Deux taux de strontium x ont été étudiés ($x = 0,4$ et $x = 0,3$). Pour $x = 0,4$, le titanate de baryum strontium est dans l'état paraélectrique à température ambiante. Comme sa température de Curie (-3°C) n'est pas très éloignée de l'ambiante, le matériau conserve une agilité intéressante (23%) pour les applications visées, tout en ayant une tangente de pertes réduite dans les radio-fréquences. Pour $x = 0,3$, le titanate de baryum de strontium est dans l'état ferroélectrique à température ambiante puisque sa température de Curie ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) est proche de l'ambiante. L'agilité de ce matériau est maximale ($\sim 50\%$) au détriment de la tangente de pertes dans les radio-fréquences, qui est elle aussi maximale. Le choix du taux de strontium pour les matériaux non composites s'est porté sur $x = 0,4$.

La troisième étude avait pour but d'optimiser la fiabilité et la rapidité d'un procédé de fabrication. Pour comprendre l'influence d'un paramètre, comme le type des dopants ou le rapport B/A, nous avons besoin de réaliser une série de matériaux dont on modifie seulement le paramètre étudié. Le procédé retenu a été celui des ajouts avant la calcination, ce qui permet d'observer un changement des propriétés diélectriques pour de très faibles taux de dopants (0,5%) et d'obtenir des structures homogènes.

Dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre, nous avons voulu comprendre l'influence du rapport B/A sur un titanate de baryum strontium de taux de strontium $x = 0,4$ et dopé en magnésium et manganèse. Nous avons voulu également vérifier que le magnésium avait une préférence pour le site A dans les titanates de baryum strontium. Toutes les études menées sur les différentes séries de matériaux montrent que la meilleure densification est obtenue pour un rapport B/A légèrement inférieur à 1. La permittivité mesurée à température ambiante est maximale lorsque le rapport B/A vaut 1, tendant à prouver que la stœchiométrie réelle est identique à la stœchiométrie calculée. Les micrographies ont permis de mettre évidence la formation de phase liquide lorsque le rapport B/A est supérieur à 1, conformément au diagramme de phase BaO-TiO₂.

3.7 Bibliographie

- [1] A. Beauger, J. C. Mutin, J. C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO₃", Journal of Materials Science, vol. 18 (1983) 3041-3046.
- [2] Maria Teresa Buscaglia, Marta Bassoli & Vincenzo Buscaglia, "Solid-State Synthesis of Ultrafine BaTiO₃ Powders from Nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂", J. Am. Ceram. Soc., 88 [9] 2374–2379 (2005).

Chapitre 4 : Mise en évidence de la diffusion du magnésium dans les composites Titanate de baryum strontium – magnésie 123

4.1	Composites BST60/40 dopé 1% manganèse - MgO	123
4.1.1	BST60/40 dopé 1% manganèse.....	123
4.1.1.1	Synthèse	123
4.1.1.2	Propriétés diélectriques	124
4.1.2	Composites 24% et 39% en volume de MgO	125
4.1.2.1	Etude de la densification	125
4.1.2.2	Microstructure	127
4.1.2.3	Propriétés diélectriques	129
4.2	Composites BST 70/30 dopé 1% manganèse – MgO	130
4.2.1	BST70/30 dopé 1% manganèse.....	130
4.2.1.1	Etude de la densification	131
4.2.1.2	Microstructure	133
4.2.1.3	Propriétés diélectriques	135
4.2.2	Composites 24% et 39% en volume de MgO	136
4.2.2.1	Etude de la densification	136
4.2.2.2	Microstructure	139
4.2.2.3	Propriétés diélectriques	143
4.2.3	Hétérogénéité de la diffusion du magnésium.....	143
4.3	Conclusion.....	147
4.4	bibliographie.....	148

CHAPITRE 4 : MISE EN EVIDENCE DE LA DIFFUSION DU MAGNESIUM DANS LES COMPOSITES TITANATE DE BARYUM STRONTIUM – MAGNESIE

Dans le chapitre précédent, les différents paramètres de synthèse des titanates de baryum strontium dopés ont été étudiés pour optimiser les matériaux. Il en résulte que ceux-ci possèdent un excellent compromis agilité sur pertes mais avec une permittivité élevée et une forte dépendance à la température de fonctionnement.

Afin de limiter les variations des propriétés électriques en fonction de la température et d'abaisser la valeur de la permittivité, la voie des composites titanates de baryum strontium – magnésie par le mélange des poudres a été explorée et présentée dans ce chapitre.

4.1 Composites BST60/40 dopé 1% manganèse - MgO

Pour la réalisation du premier composite, nous sommes partis du titanate de baryum strontium donnant le meilleur rapport agilité sur pertes, c'est-à-dire le titanate de baryum strontium dopé 1% en manganèse, de formulation $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$. Par la suite, ce matériau sera noté BST60/40_Mn.

4.1.1 BST60/40 dopé 1% manganèse

4.1.1.1 Synthèse

Le calcul des pesées pour la formation de 165 g d'une phase $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ a été établi en tenant compte des pertes au feu (Tableau 4.1). Il ne tient pas compte de la pollution des billes en zirconium car le procédé a été choisi pour la minimiser au maximum et son effet n'est pas négatif puisque certaines équipes utilisent le zirconium comme dopant ([1] [2]).

	0,6*BaCO ₃	0,4*SrCO ₃	0,01*MnCO ₃	0,99*TiO ₂
masse molaire (g.mol ⁻¹)	118,42	59,05	1,15	79,10
masse pour 200 g (g)	91,90	45,83	0,89	61,38
pertes au feu	1,0011	1,0038	1,0342	1,0024
masse à peser (g)	92,00	46,00	0,92	61,53

Tableau 4.1 : Calcul des masses pesées pour former une phase $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$

Les matières premières sont successivement pesées et introduites dans une jarre contenant les galets en zircon et 320 ml d'eau. Le premier broyage est réalisé en milieu humide pendant deux heures au tourne jarre. Puis, la barbotine obtenue est vidée dans un plat et mise en étuve à 90°C pour séchage. Lorsque l'eau s'est totalement évaporée, on procède au tamisage du mélange des matières premières. Ce mélange est ensuite calciné à 1275°C pendant 2 heures pour former la phase recherchée. Pour augmenter la réactivité de la poudre, un second broyage de la poudre calcinée d'une durée de deux heures est réalisé dans une jarre contenant les galets en zircon et 320ml d'alcool. La barbotine est alors récupérée et séchée à une température inférieure à la température d'évaporation de l'alcool (40°C) et tamisée. Le diffractogramme par rayons X présenté en Figure 4.1 de la poudre après calcination (n°2110) montre la formation d'une phase pérovskite sans phases secondaires observables.

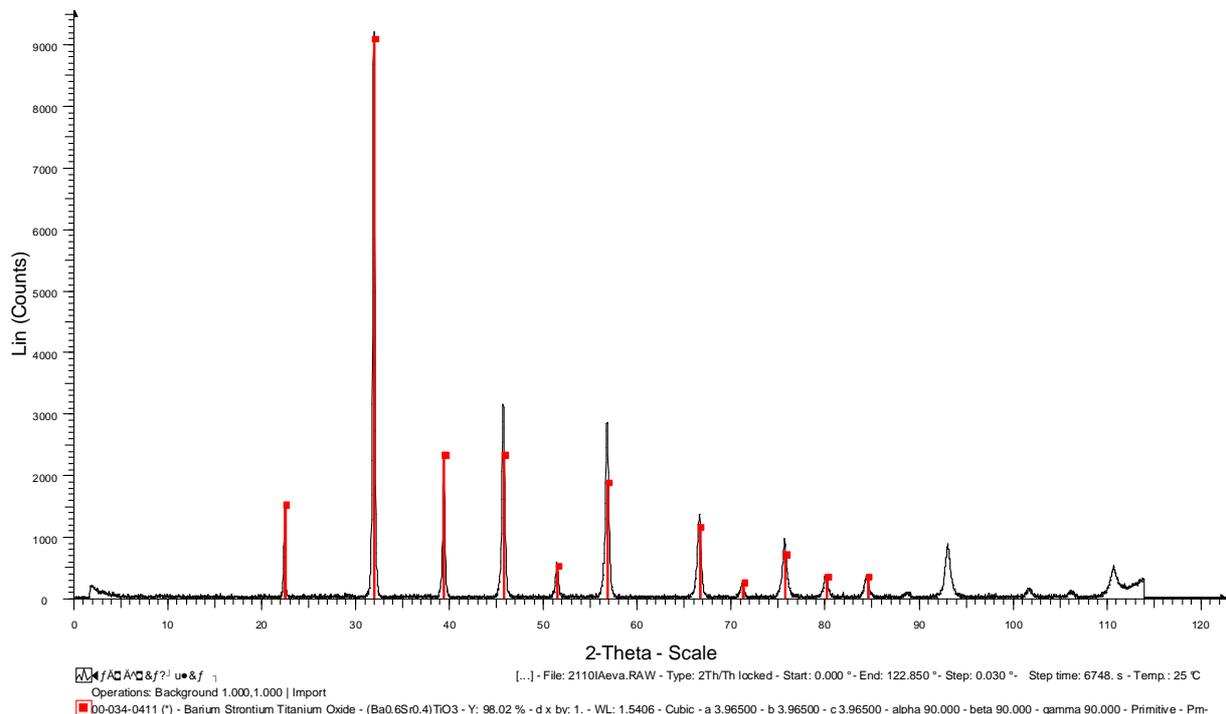


Figure 4.1 : Diffractogramme par rayons X après calcination de la poudre $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ n°2110

Dans un premier temps, la poudre a été compactée par pressage isostatique. Après frittage à 1400°C, la masse volumique de cet échantillon vaut $5,515 \text{ g.cm}^{-3}$, soit un pourcentage de densification de 97% (cette mesure a été réalisée par la méthode hydrostatique, les 3 chiffres après la virgule sont significatifs puisque l'erreur de la méthode de mesure est estimée à $0,003 \text{ g.cm}^{-3}$). L'échantillon est correctement densifié.

4.1.1.2 Propriétés diélectriques

Pour mesurer les propriétés électriques, le matériau fritté a été usiné pour réaliser des condensateurs disques de 0,5 mm d'épaisseur et des résonateurs cylindriques. Les mesures des propriétés diélectriques sont regroupées dans le Tableau 4.2. Le compromis agilité sur pertes (FoM) à température ambiante vaut 30 et correspond à l'état de l'art du laboratoire mais la permittivité élevée (3580) pose problème pour l'application visée : intégration de capacités agiles Métal Isolant Métal (MIM) dans des filtres accordables. En effet, une permittivité trop élevée conduit à des capacités

de très petites dimensions. Ceci pose des problèmes de reproductibilité lors des réalisations. De plus, les tolérances d'usinage induisent une imprécision absolue importante sur la valeur de la capacité.

Tmax (°C)	Agilité sous 1kV/mm (%)	ϵ'	tg δ	FoM
-7	-15	3580 à 0,83 GHz	$5 \cdot 10^{-3}$ à 0,74 GHz	30

Tableau 4.2 : Propriétés diélectrique de $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ fritté à 1400°C

En conclusion, l'objectif serait d'avoir un matériau avec les mêmes agilité et pertes mais avec une permittivité abaissée. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé des composites avec la magnésie, matériau à faible permittivité (9,6) et très faibles pertes diélectriques (10^{-4} à 10 GHz).

4.1.2 Composites 24% et 39% en volume de MgO

Pour suivre l'évolution des propriétés électriques en fonction du pourcentage volumique de MgO, deux composites ont été réalisés. Les pourcentages volumiques de magnésie sont respectivement de (24% et 39%).

Le procédé utilisé pour la synthèse des composites est un mélange à sec des poudres de titanate de baryum strontium et de magnésie dans un mélangeur universel (voir chapitre 2) suivant les pesées présentées dans le Tableau 4.3. La poudre de titanate de baryum strontium utilisée est la poudre de composition $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ décrite précédemment et de numéro de lot 2110. La poudre de magnésie utilisée est la poudre, décrite dans le chapitre 3, calcinée à 1200°C et conservée dans un dessiccateurs pour éviter la formation de $Mg(OH)_2$.

N°lot	Pourcentage vol. titanate (%)	Pourcentage vol. MgO (%)	Masse titanate pesée(g)	Masse magnésie pesée(g)
2231	76,00	24,00	41,67	8,33
2232	61,00	39,00	25,00	10,00

Tableau 4.3 : masses pesées pour la réalisation des composites

4.1.2.1 Etude de la densification

Le mélange des poudres est ensuite enrobé et mis sous forme de cylindre par pressage axial. Les mesures dimensionnelles et de masses volumiques avec les erreurs absolues des pièces crues pour les deux composites sont présentées dans le Tableau 4.4. Pour chaque composite, les masses volumiques des deux pièces crues réalisées sont identiques, aux incertitudes de mesures près, ainsi que les pourcentages de densification. On s'assure ainsi de la fiabilité du procédé de mise en forme des poudres.

N°lot	2231		2232	
Charge en MgO	24% MgO		39% MgO	
diamètre (mm)	12,61	12,6	12,61	12,61
hauteur (mm)	7,80	3,95	7,25	6,72

masse (g)	2,7602	1,4057	2,3915	2,2139
ρ_{cru} (g/cm ³)	2,83	2,85	2,64	2,64
$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm ³)	0,01	0,012	0,008	0,008
% $\rho_{\text{th cru}}$	54,7	55,1	54,3	54,3

Tableau 4.4 : mesures des masses volumiques pour des pièces crues

La température de frittage de ces pièces crues a été fixée à 1350°C conformément aux études menées antérieurement au laboratoire (Thèse Sandrine Nénez). Les mesures des masses volumiques par les méthodes dimensionnelles et hydrostatiques après frittage des composites BST60/40_Mn – MgO sont présentées dans le Tableau 4.5. La compaction en crue étant homogène, cela permet d'obtenir des matériaux uniformément densifiés. De plus l'écart relatif inférieur à 3% entre les deux méthodes de mesures de masses volumiques garantit la fiabilité des résultats.

Pour le deuxième échantillon, réalisé à partir de la poudre n°2232, la valeur de la masse volumique par la méthode hydrostatique de 4,89 g.cm⁻³ est supérieure à celle théorique du composite. Ce qui est évidemment impossible. Deux sources d'erreurs peuvent expliquer cette incohérence. Soit la masse volumique théorique a été sous estimée car le calcul a été effectué à partir de la fiche des rayons X du titanate de baryum strontium non dopé Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃. Soit la masse volumique mesurée par la méthode hydrostatique a été surestimée si l'échantillon possède de la porosité ouverte qui peut piéger de l'eau. Cette dernière hypothèse se vérifie car la valeur de la masse volumique mesurée par la méthode dimensionnelle de 4,75 g.cm⁻³ est bien inférieure à celle obtenue par la méthode hydrostatique (4,89 g.cm⁻³). De plus, pour tous les autres échantillons, les masses volumiques mesurées par la méthode hydrostatique sont à chaque fois légèrement supérieures à celles obtenues par la méthode dimensionnelle.

	2231		2232	
	24% MgO		39% MgO	
Méthode dimensionnelle				
diamètre (mm)	10,31	10,31	10,26	10,25
hauteur (mm)	6,45	3,26	5,96	5,52
masse (g)	2,6996	1,3733	2,3362	2,1626
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	5,01	5,05	4,74	4,75
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	0,02	0,026	0,017	0,018
% $\rho_{\text{th fritté}}$	96,9	97,5	97,5	97,7
Méthode hydrostatique				
m_{air} (g)	2,6996	1,3733	2,3362	2,1626
m_{eau} (g)	2,1642	1,1045	1,8478	1,7204
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	5,04	5,11	4,78	4,89
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	0,003	0,005	0,003	0,003
% $\rho_{\text{th fritté}}$	97,4	98,7	98,4	100,6
écart relatif (%)	-0,57465691	-1,25012024	-0,891646	-3,00491585

Tableau 4.5 : mesures des masses volumiques pour des composites titanate de baryum strontium – magnésie fritté à 1350°C

Les vérifications des phases formées par la diffraction des rayons X sont présentées sur les Figure 4.2 et Figure 4.3. Quel que soit le taux de charge des composites, on retrouve bien les phases titanate de baryum strontium et magnésie sans la présence de phases secondaires ou parasites.

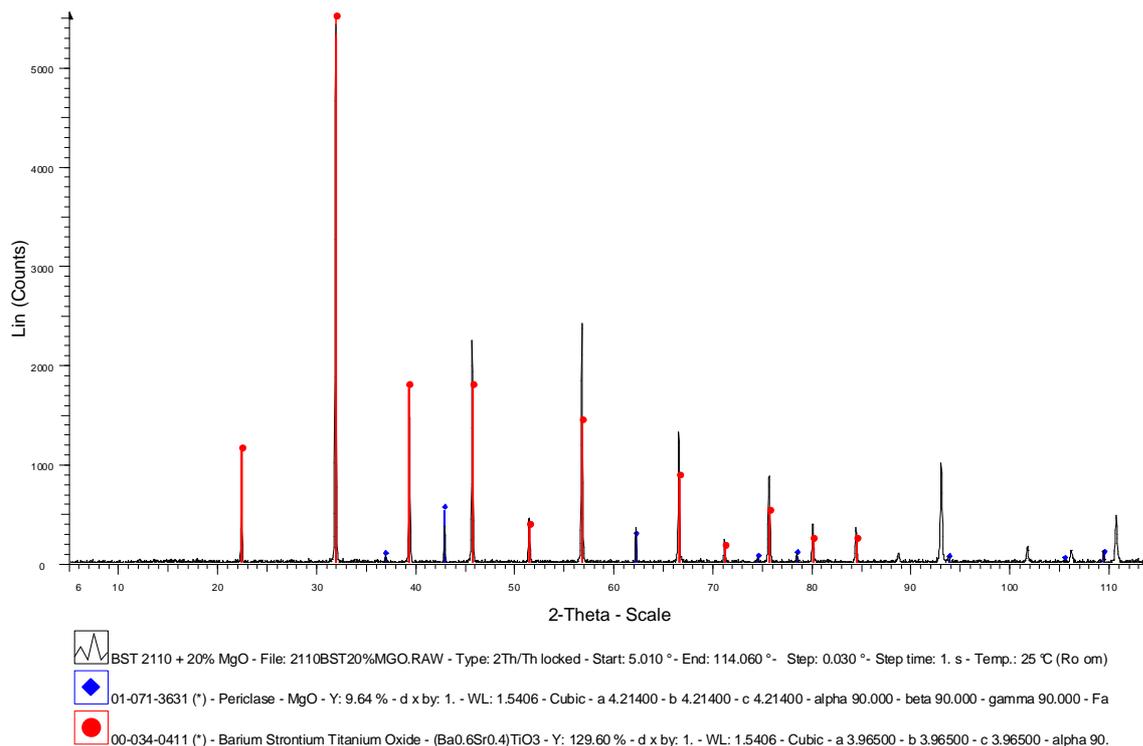


Figure 4.2 : Diffractogramme de BST60/40_Mn + 24% de MgO en poids fritté à 1350°C

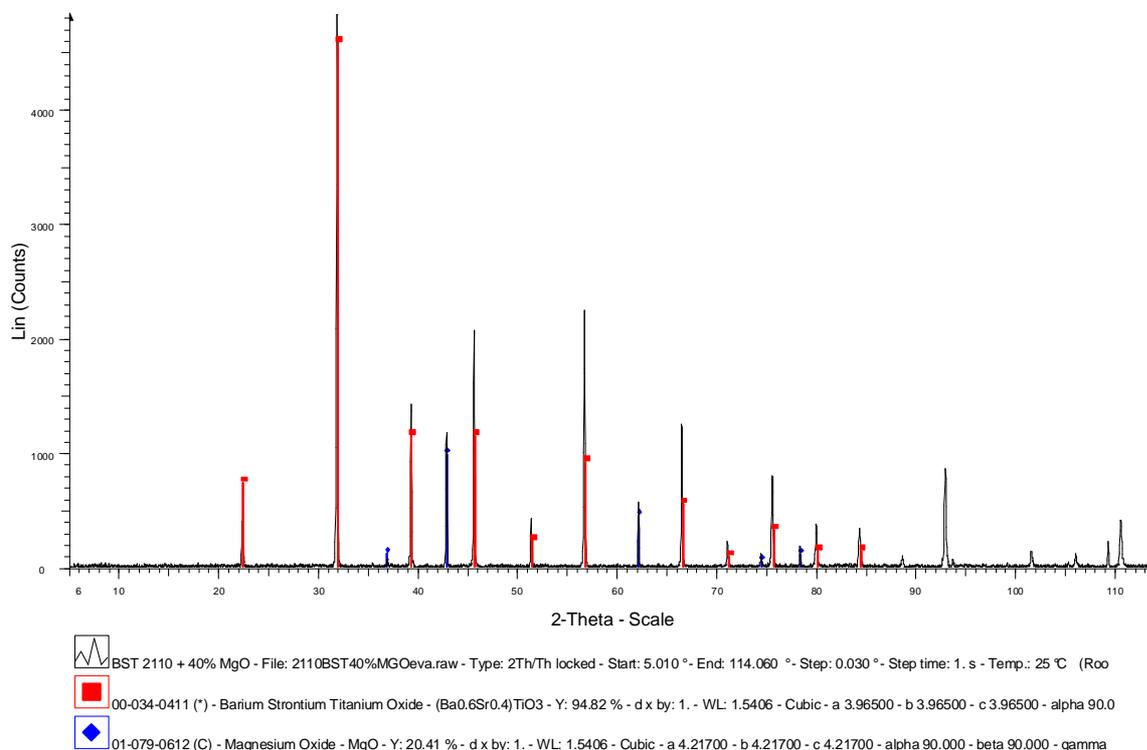
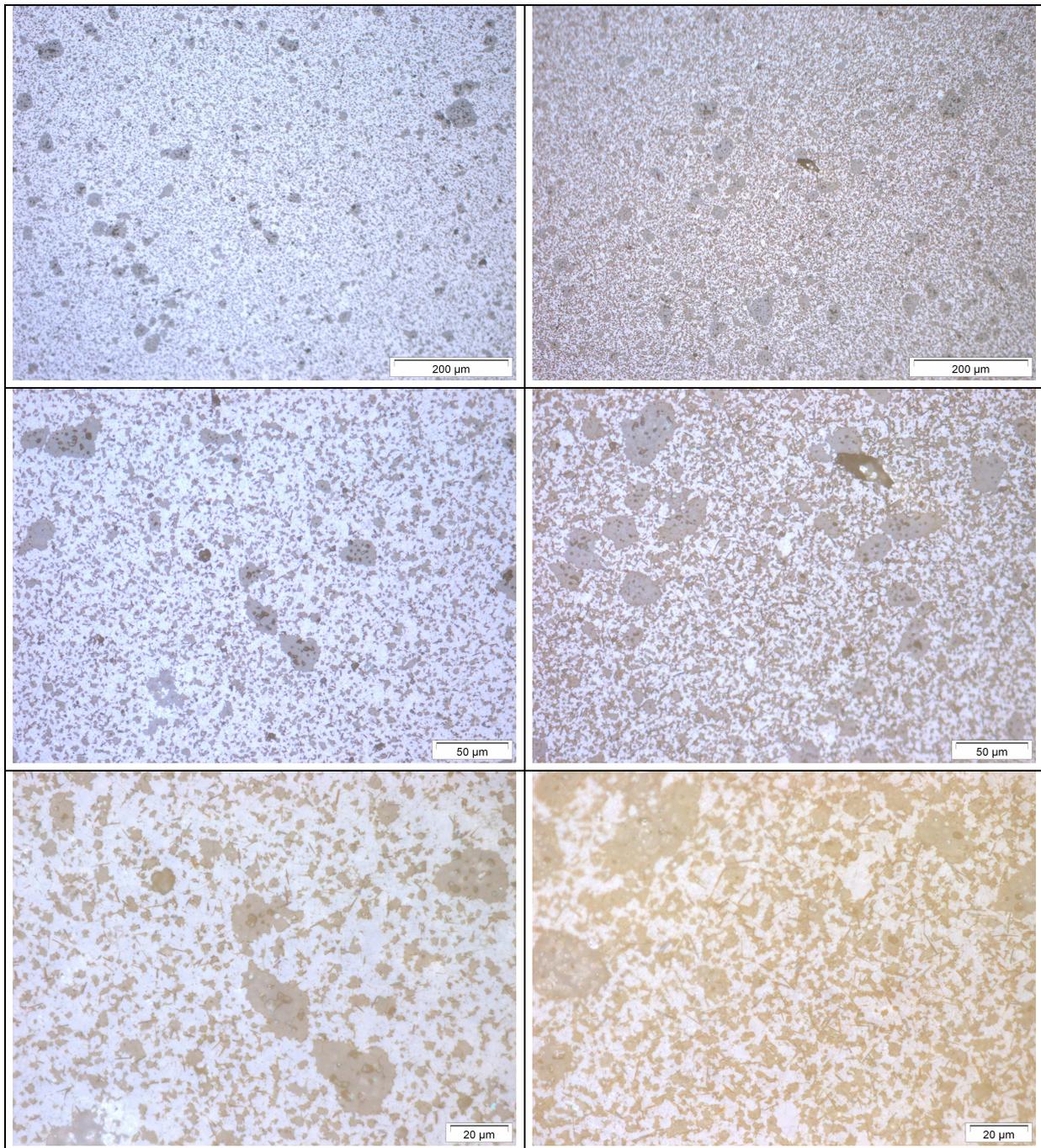


Figure 4.3 : Diffractogramme de BST60/40_Mn + 39% de MgO en poids fritté à 1350°C

4.1.2.2 Microstructure

Les microstructures des composites ont été révélées par attaque thermique à 1200°C après le polissage des échantillons, selon le protocole décrit dans le

chapitre 2. Les micrographies présentées en Figure 4.4 pour quatre grossissements différents permettent d'avoir une vue d'ensemble des microstructures et un aperçu des grains, même si la rugosité de surface de l'échantillon rend impossible une parfaite mise au point sur toute la surface observée.



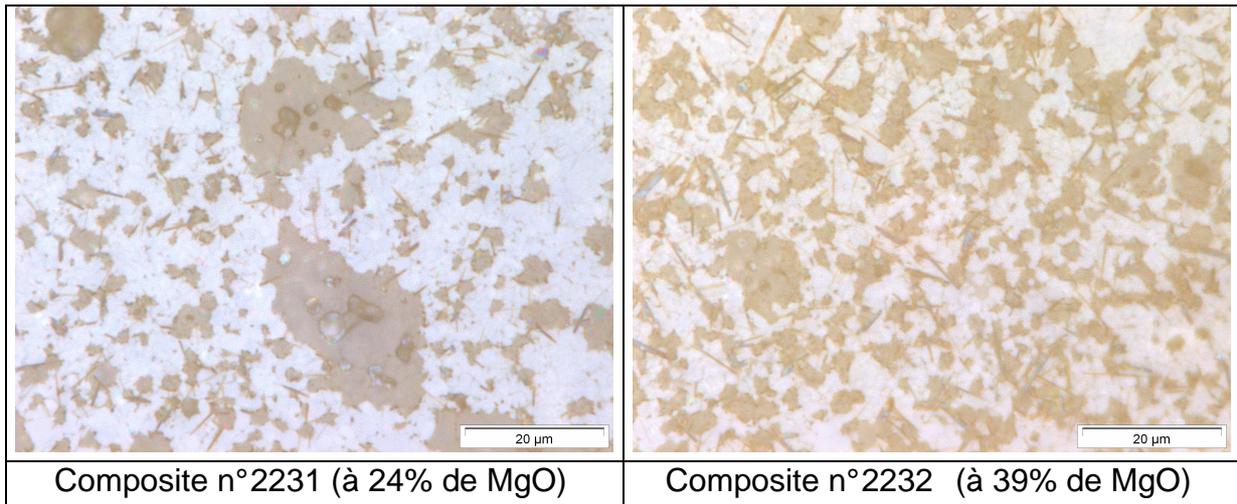


Figure 4.4 : Micrographies par microscopie optique des échantillons frittés à 1350°C

4.1.2.3 Propriétés diélectriques

Les mesures basses fréquences de permittivité et de tangente de pertes réalisées sur des condensateurs disques, ne sont pas mentionnées car l'erreur induite par la méthode de métallisation (anneau de garde) est supérieure à 10%. Par contre, les mesures en haute fréquence obtenues par la méthode des résonateurs montrent une agilité des composites fortement abaissée par rapport à celle du titanate de baryum strontium, puisqu'elle vaut 3% (n°2231) ou 2% (n°2232) au lieu de 15% sous 1k V/mm. Cette diminution s'explique par un abaissement de la température de Curie T_{max} qui passe de -10°C à -32°C (n°2231) ou -34°C (n°2232) pour les composites. Ce changement induit également une modification des propriétés radio fréquences puisque la permittivité diminue lorsque le taux de charge du composite augmente.

Taux de charge en volume de MgO (%)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$)	ϵ'	Agilité sous 1 kV/mm (%)	$\text{tg } \delta$
24% (n°2231)	-32	1025 à 1,1 GHz	-3	7.10^{-3} à 0,9 GHz
39% (n°2232)	-34	667 à 1,1 GHz	-2	7.10^{-3} à 1,2 GHz

Tableau 4.6 : Propriétés électriques des composites $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3 - \text{MgO}$ frittés à 1350°C

La température de Curie des composites est plus éloignée de la température ambiante que ne l'est celle du titanate de baryum strontium. A température ambiante, les composites ont des propriétés paraélectriques plus prononcées que celles du titanate de baryum strontium. Ceci se traduit donc par une chute de la permittivité de 3000 à 1025 ou 667 et une diminution de l'agilité de 15% à 3 % ou 2 % suivant les taux de magnésie.

Ce déplacement de la permittivité maximale entre le composite et le BST60/40_Mn en fonction de la température, est attribué à la diffusion du Mg de la magnésie lors du frittage du composite ([3] [4]).

Le Tableau 4.7 présente les largeurs à 10 % des pics de permittivité des 3 matériaux. Plus le taux de magnésie augmente, plus la largeur des pics est importante.

	BST60/40_Mn	+24% MgO	+39% MgO
Largeur à 10% du pic (°C)	10	39	48

Tableau 4.7 : Evolution de la largeur à 10% pic de permittivité en °C pour le titanate de baryum strontium (x=0,4) et ses composites

Pour résumer, les composites ont pour principal avantage d'avoir une permittivité abaissée de façon significative, et pour inconvénient une agilité insuffisante pour les applications visées. Pour obtenir une meilleure agilité des composites à l'ambiante, une solution consiste à utiliser un titanate de baryum strontium ayant une température de transition ferroélectrique – paraélectrique supérieure à celle de $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$, de façon à compenser l'abaissement de la transition de Curie causée par la diffusion du magnésium lors du frittage. On doit donc réaliser un titanate de baryum de strontium avec un taux de strontium plus faible.

4.2 Composites BST 70/30 dopé 1% manganèse – MgO

Nous présentons dans ce paragraphe la synthèse et les caractérisations physico-chimiques et électriques d'un titanate de baryum strontium avec un taux de strontium de 0,3, dont la composition est $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$, puis celles des composites réalisés en ajoutant de la magnésie. Dans la suite du manuscrit, le BST est noté BST70/30_Mn.

4.2.1 BST70/30 dopé 1% manganèse

Pour pouvoir comparer les composites obtenus à partir des différents titanates de baryum strontium, la synthèse de la poudre de BST 70/30 a été réalisée à l'identique de celle de la poudre de BST 60/40. En présence éventuelle d'une pollution de la poudre par ce procédé, elle ne provoquera donc pas de différences de propriétés entre les composites.

Le calcul des pesées sans considérer la pollution des billes en zircone, pour la formation de 166 g d'une phase $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ (mais en tenant compte des pertes au feu), est présenté dans le Tableau 4.8.

	0,7*BaCO ₃	0,3*SrCO ₃	0,99*TiO ₂	0,01*MnCO ₃
masse molaire (g.mol ⁻¹)	138,16	44,29	79,10	1,15
masse pour 200g (g)	105,18	33,72	60,22	0,88
pertes au feu	1,0011	1,0038	1,0024	1,0342
masse à peser (g)	105,30	33,85	60,37	0,91

Tableau 4.8 : Calcul des masses pour former une phase $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$

4.2.1.1 Etude de la densification

Le Tableau 4.9 présente les mesures dimensionnelles, les masses volumiques et les erreurs associées de pièces cylindriques crues de diamètre 12,6 mm, réalisées par pressage axial de poudre de BST70/30_Mn enrobée. Le pourcentage de densification est compris entre 55 et 58%. On observe que l'erreur absolue $\Delta\rho$ est un peu plus importante pour les échantillons de plus petit volume.

n° échantillon	2241-1	2241-2	2241-3	2241-4	2241-5	2241-6	2241-7	2241-8	2241-9
diamètre (mm)	pressage	12,61	12,61	12,61	12,61	12,61	12,6	12,59	12,59
hauteur (mm)	isostatique	8,41	8,41	8,06	9,95	6,57	5,26	5,24	5
masse (g)		3,3551	3,3718	3,2603	4,0539	2,6781	2,2106	2,2033	2,0968
ρ_{cru} (g/cm ³)		3,19	3,21	3,24	3,26	3,26	3,37	3,38	3,37
$\Delta\rho_{\text{cru}}$ (g/cm ³)		0,009	0,009	0,009	0,009	0,010	0,012	0,012	0,012
% ρ_{th} cru		55,2	55,4	55,9	56,3	56,4	58,2	58,3	58,2

Tableau 4.9 : mesures de la masse volumique par la méthode dimensionnelle des pièces crues

Le Tableau 4.10 récapitule les mesures de masses volumiques par la méthode dimensionnelle et hydrostatique et les pourcentages de densifications de pièces frittées à différentes températures de frittage.

Pour une température de frittage de 1400°C, l'échantillon n°2241-1 mis en forme par pressage isostatique possède une masse volumique (5,15 g.cm⁻³) moins élevée que celle de l'échantillon n°2241-2 préparé par pressage axial (5,61 g.cm⁻³). Ce résultat nous conforte dans le choix du pressage axial.

n° échantillon	2241-1	2241-2	2241-3	2241-4	2241-5	2241-6	2241-7	2241-8	2241-9	2241-10
Tfrittage (°C)	1400	1400	1375	1350	1325	1300	1225	1200	1250	1300
Méthode dimensionnelle										
diamètre (mm)	pressage	10,41	10,4	10,41	10,4	10,38	10,58	10,74	10,55	10,52
hauteur (mm)	isostatique	6,94	6,98	6,71	8,25	5,47	4,45	4,5	4,19	9,64
masse (g)		3,2835	3,3010	3,1907	3,9401	2,6023	2,1371	2,1291	2,0268	4,6540
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)		5,56	5,57	5,59	5,62	5,62	5,46	5,22	5,53	5,55
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)		0,019	0,019	0,019	0,018	0,021	0,023	0,022	0,024	0,016
% ρ_{th} fritté		96,0	96,2	96,5	97,1	97,1	94,3	90,2	95,6	95,9
Méthode hydrostatique										
m_{air} (g)	7,8654	3,2835	3,3010	3,1907	3,9401	2,6023	-	-	-	-
m_{eau} (g)	6,3374	2,698	2,7091	2,6196	3,2371	2,1406	-	-	-	-
$\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	5,15	5,61	5,58	5,59	5,60	5,64	-	-	-	-
$\Delta\rho_{\text{fritté}}$ (g/cm ³)	0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	-	-	-	-
% ρ_{th} fritté	88,9	96,9	96,3	96,5	96,8	97,3	-	-	-	-
écart relatif (%)		-0,88	-0,18	0,00	0,31	-0,26	-	-	-	-

Tableau 4.10 : Mesures de la masse volumique par les méthodes dimensionnelle et hydrostatique de pièces frittées.

Les températures de frittage de 1300°C et de 1325°C conduisent à la meilleure densification du matériau (97%), confirmée par les deux méthodes de mesures des masses volumiques. La Figure 4.5 représentant l'évolution de la masse volumique des échantillons en fonction de la température de frittage confirme cette observation. Elle permet également de mettre en évidence la très bonne concordance des résultats obtenus avec les deux méthodes de mesures. En effet, la valeur de la masse volumique par la méthode hydrostatique est à chaque fois dans la barre

d'erreur de la mesure par la méthode dimensionnelle, sauf dans le cas de l'échantillon fritté à 1400°C.

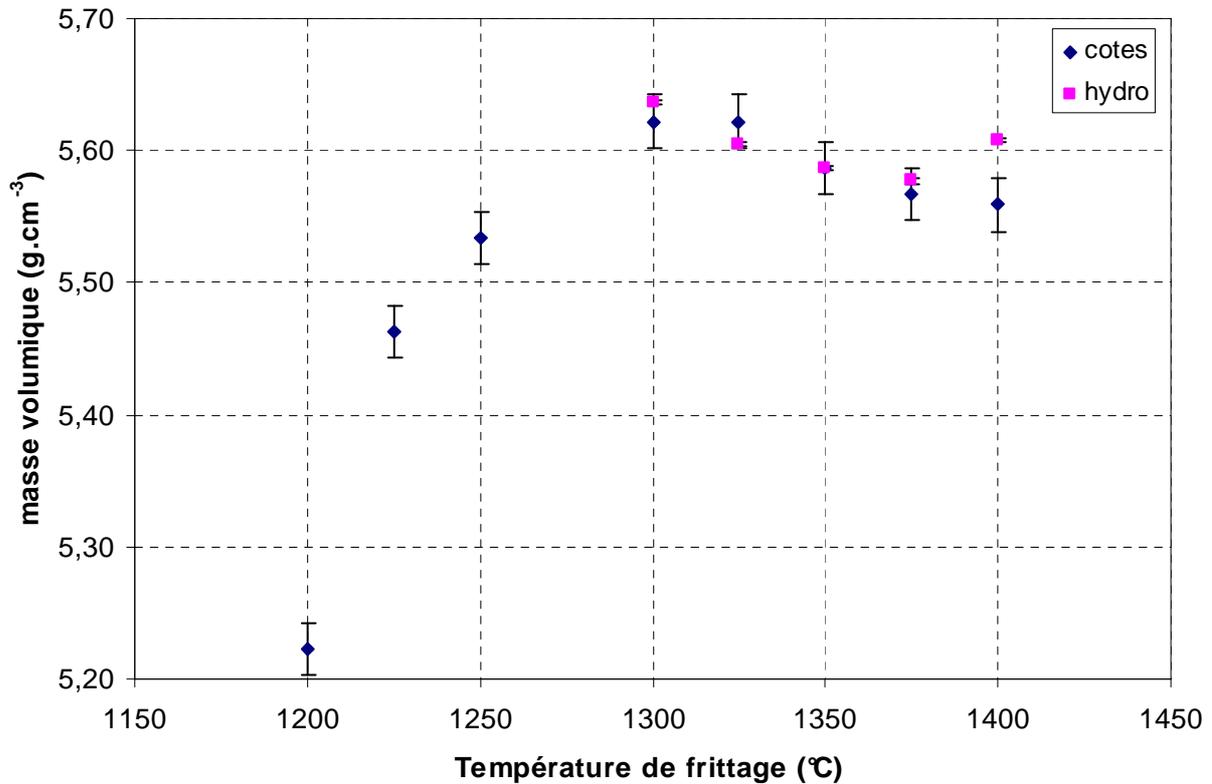


Figure 4.5 : Evolution de la masse volumique des pièces en fonction la température de frittage

La vérification de la pureté d'un échantillon fritté à 1300°C a été réalisée par diffraction des rayons X (Figure 4.6). Le diagramme ainsi acquis est comparé à celui d'une phase $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (fiche n°04-005-7689) de la base de donnée, car elle est la plus proche de celle que l'on désire synthétiser. Pour les deux diagrammes considérés, les raies se situent au niveau des mêmes angles de déviation. La phase obtenue est semblable à celle du $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$, sans présence de phases parasites et sans trace de matières premières (carbonate).

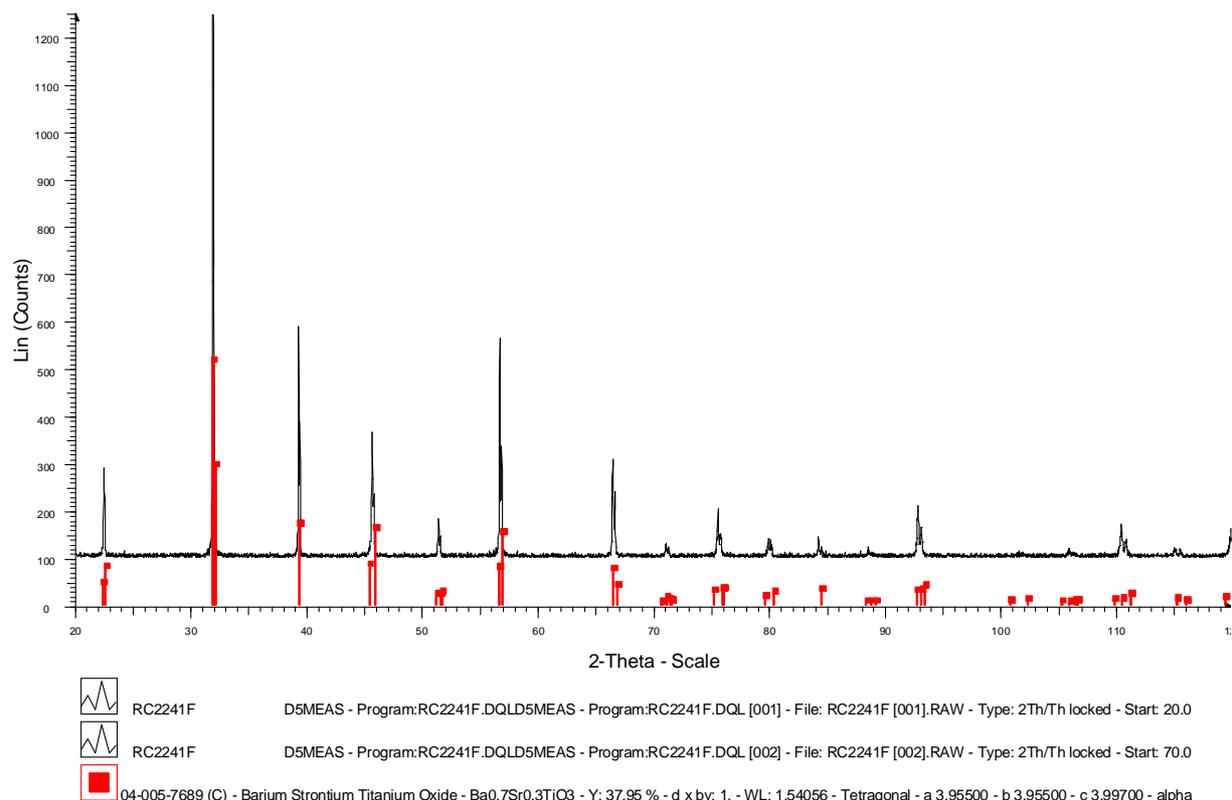


Figure 4.6 : Diffractogramme d'un échantillon de BST70/30_Mn fritté à 1300°C

4.2.1.2 Microstructure

L'évolution des microstructures révélée par attaque thermique a été observée pour différentes températures de frittage 1200°C, 1225°C et 1250°C (Figure 4.7). Pour une température de frittage de 1200°C, le matériau est dense à 90% et la microstructure obtenue semble hétérogène. D'après les images à fort grossissement, cette dernière se compose de grains de petite taille et des arrachements importants de certains d'entre eux sont visibles. Pour une température de frittage de 1225°C, le matériau est densifié à 94%. Les micrographies montrent que la microstructure reste hétérogène. Sur les trois premières images, on observe des grains de plus grandes dimensions au centre de la pièce. Pour une température de frittage de 1250°C, le matériau est dense à 96%. La microstructure obtenue semble la plus homogène à fort grossissement puisque la tache composée de gros grains n'est plus présente au centre de la pièce. Lorsque le pourcentage de densification augmente, la taille moyenne des grains augmente et la porosité diminue.

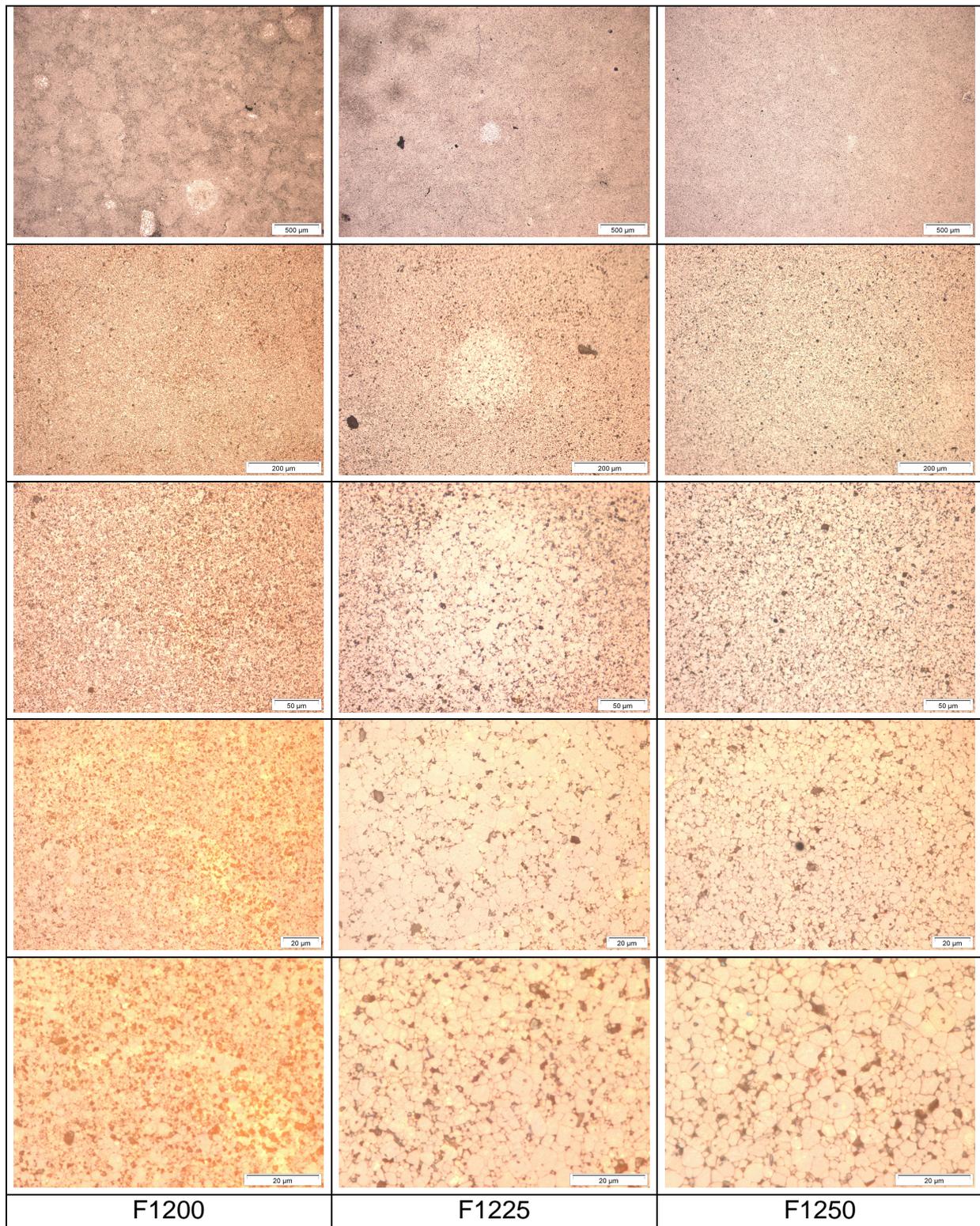


Figure 4.7 : Micrographies obtenues par microscopie optique des échantillons frittés de 1200 à 1250°C

La microstructure a également été observée lorsque le pourcentage de densification est optimal, c'est-à-dire lorsque le matériau est fritté à 1300°C. Les deux images obtenues avec des grossissements différents (Figure 4.8) permettent d'observer une répartition en taille de grains plus homogène que les microstructures précédentes. Comme attendu, la taille moyenne des grains semble augmenter.

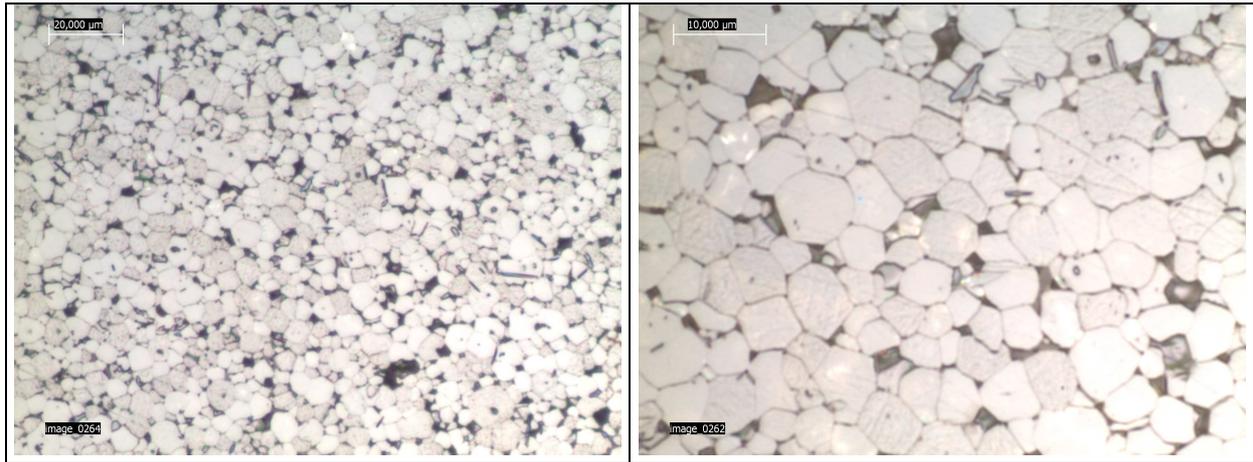


Figure 4.8 : Micrographies obtenues par microscopie optique des échantillons frittés à 1300°C

4.2.1.3 Propriétés diélectriques

Les mesures basses fréquences pour un condensateur disque fritté à 1400°C sont résumées dans le Tableau 4.11.

Composition	Tmax (°C)	ϵ'	Aglité sous 1 kV/mm (%)	tg δ
$\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$	27	NC	-53	NC

Tableau 4.11 : Propriétés électriques de BST70/30_Mn fritté à 1400°C

Comme prévu, la température de transition ferroélectrique / paraélectrique (Tmax) du BST70/30_Mn est supérieure à celle du BST60/40_Mn (Tmax=-7°C). Par conséquent, l'agilité du matériau est plus importante que celle du BST60/40_Mn et vaut 53% sous 1kV/mm. La nouvelle valeur de la température de transition devrait permettre de compenser l'abaissement de celle-ci lors du frittage du composite.

Les mesures de permittivité et de tangente de pertes en hautes fréquences n'ont pas pu être obtenues par la méthode des résonateurs cylindriques car le couplage entre le résonateur et le champ magnétique est insuffisant pour observer les résonances. Elles ont donc été faites à l'aide de la ligne coaxiale. Le matériau a été usiné en tore au format APC7 puis recuit à 1200°C pour libérer les contraintes mécaniques. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.9. Comme la température de Curie est quasiment égale à la température ambiante, lors des mesures, le matériau est dans la transition de phase ferroélectrique – paraélectrique, ce qui lui confère une permittivité de l'ordre de 10000 et une tangente de pertes de l'ordre de 0,1 à 1,2 GHz.

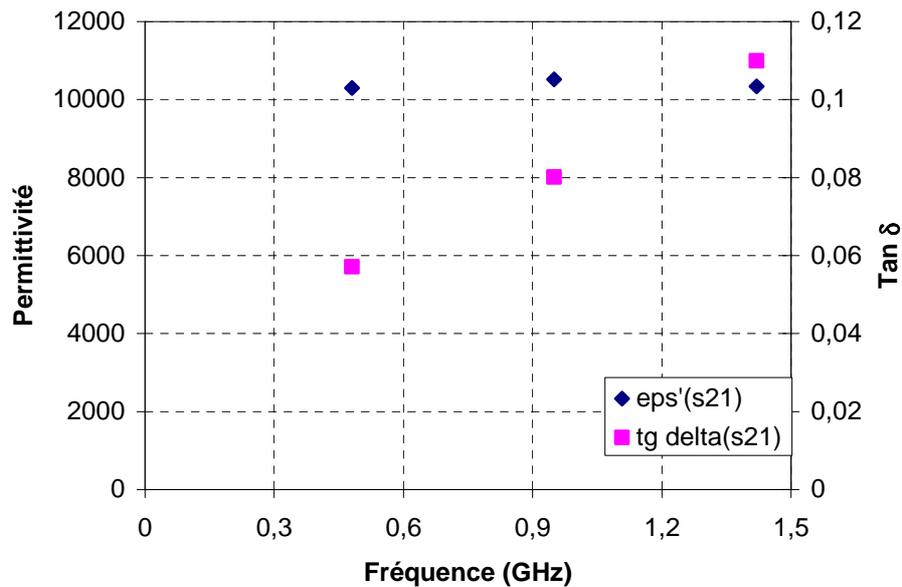


Figure 4.9 : Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques d'un échantillon fritté à 1325°C par la méthode APC7

4.2.2 Composites 24% et 39% en volume de MgO

De la même façon que pour les composites BST60/40_Mn – MgO, des composites avec deux pourcentages volumiques de magnésie différents (24% et 39%) ont été réalisés pour suivre la tendance de l'évolution des propriétés électriques. Les pourcentages ont été choisis à l'identique des composites BST60/40_Mn – MgO pour pouvoir les comparer entre eux.

Le procédé utilisé pour la synthèse des composites est un mélange à sec des poudres de titanate de baryum strontium BST70/30_Mn (lot n°2241) et de magnésie dans un broyeur universel, suivant les pesées présentées dans le Tableau 4.3.

Nlot	Pourcentage vol. titanate (%)	Pourcentage vol. MgO (%)	Masse titanate pesée(g)	Masse magnésie pesée(g)
2243	76,00	24,00	25,00	5,00
2244	61,00	39,00	25,00	10,00

Tableau 4.12 : masses pesées pour la réalisation des composites

4.2.2.1 Etude de la densification

La détermination de la température de frittage de ces échantillons est réalisée par essais successifs. Les autres paramètres du frittage sont choisis identiques à ceux des composites BST60/40_Mn - MgO : four, atmosphère, support (l'échantillon est posé sur des billes en zircone contenues dans une gazette en alumine) et rampes. Les Figure 4.10 et Figure 4.11 représentent l'évolution de la masse volumique en fonction de la température pour les composites chargés respectivement à 24% et à

39% de magnésie. Les graphiques montrent que la température minimale de frittage permettant de densifier les composites est de 1250°C. Dans les deux cas, les valeurs de masses volumiques dépendent des méthodes de mesures. Cette différence ne peut s'expliquer uniquement par des erreurs de mesures. Nous supposons qu'elle est causée par la porosité restante dans les échantillons qui piège de l'eau. Les mesures hydrostatiques sont donc surestimées.

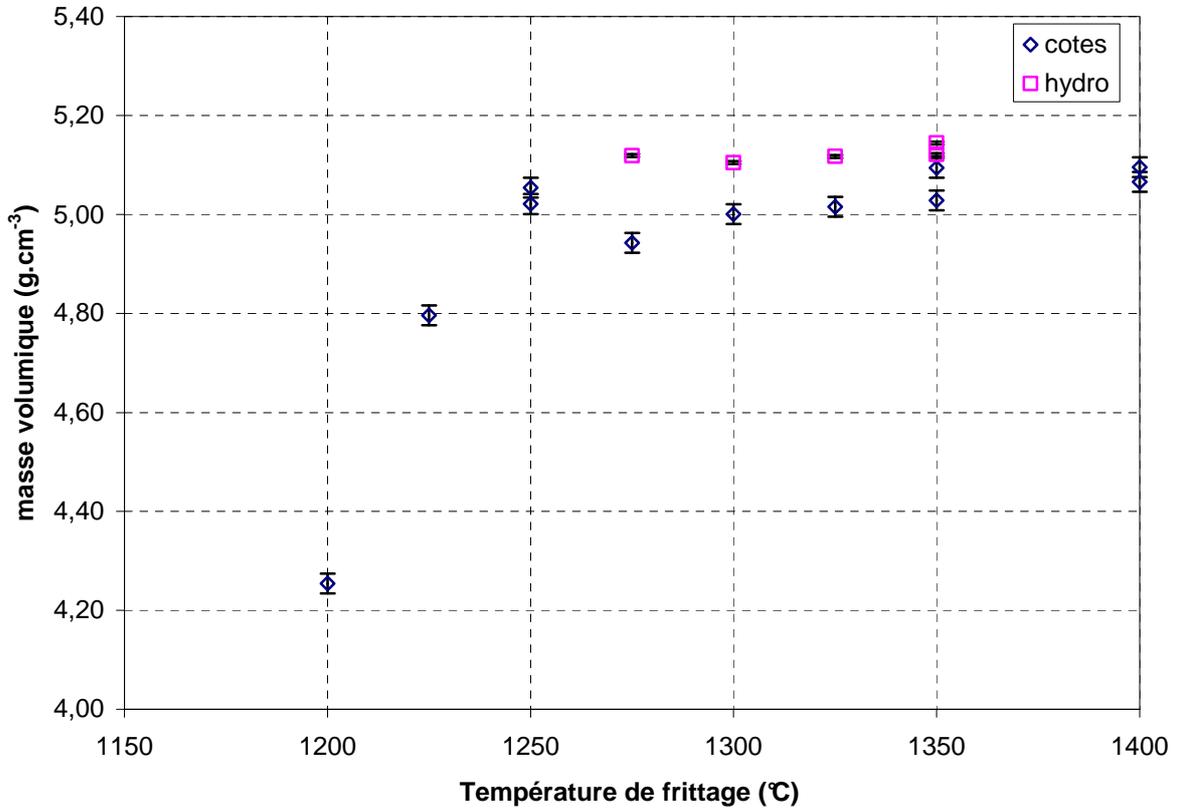


Figure 4.10 : Evolution de la masse volumique des pièces en fonction de la température de frittage suivant les deux méthodes de mesures pour le composite chargé à 24% en volume de MgO (n°2243)

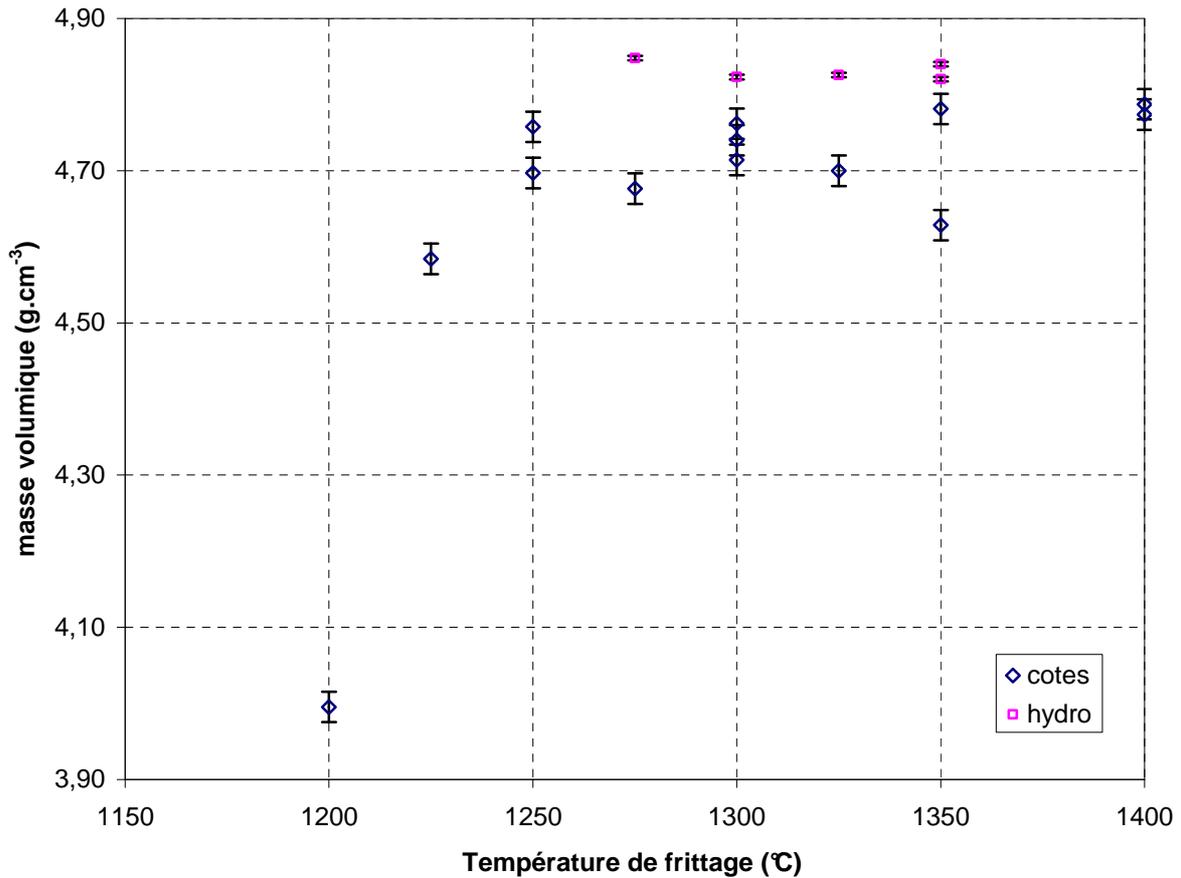


Figure 4.11 : Evolution de la masse volumique des pièces en fonction de la température de frittage suivant les deux méthodes de mesures pour le composite chargé à 39% en volume de MgO (n°2244)

Le diffractogramme sur le composite chargé à 39% en volume (densification de 96%) fritté à 1300°C (Figure 4.12) permet de vérifier les phases en présence. Le diagramme obtenu est ainsi comparé avec un diagramme d'une phase $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ (fiche de la base de donnée n°04-005-7689) ainsi qu'avec un spectre d'une phase périclase MgO (fiche n°00-043-1022). Les signatures sont semblables. Le composite est donc bien le mélange d'une phase semblable à $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ et d'une phase magnésie MgO, sans formation de phases parasites ou secondaires, et sans présence de trace de matières premières de la phase titanate de baryum strontium (carbonate).

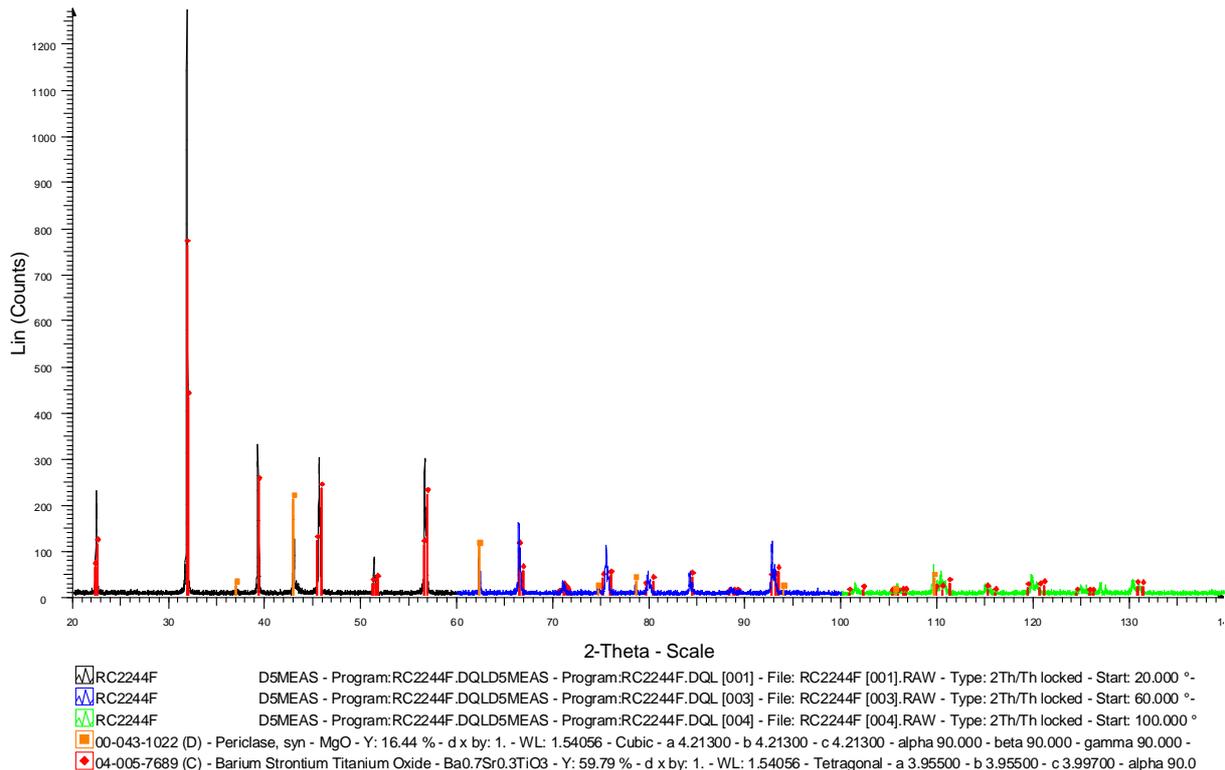


Figure 4.12 : diffractogramme d'un échantillon fritté à 1300°C pour le matériau n°2244

4.2.2.2 Microstructure

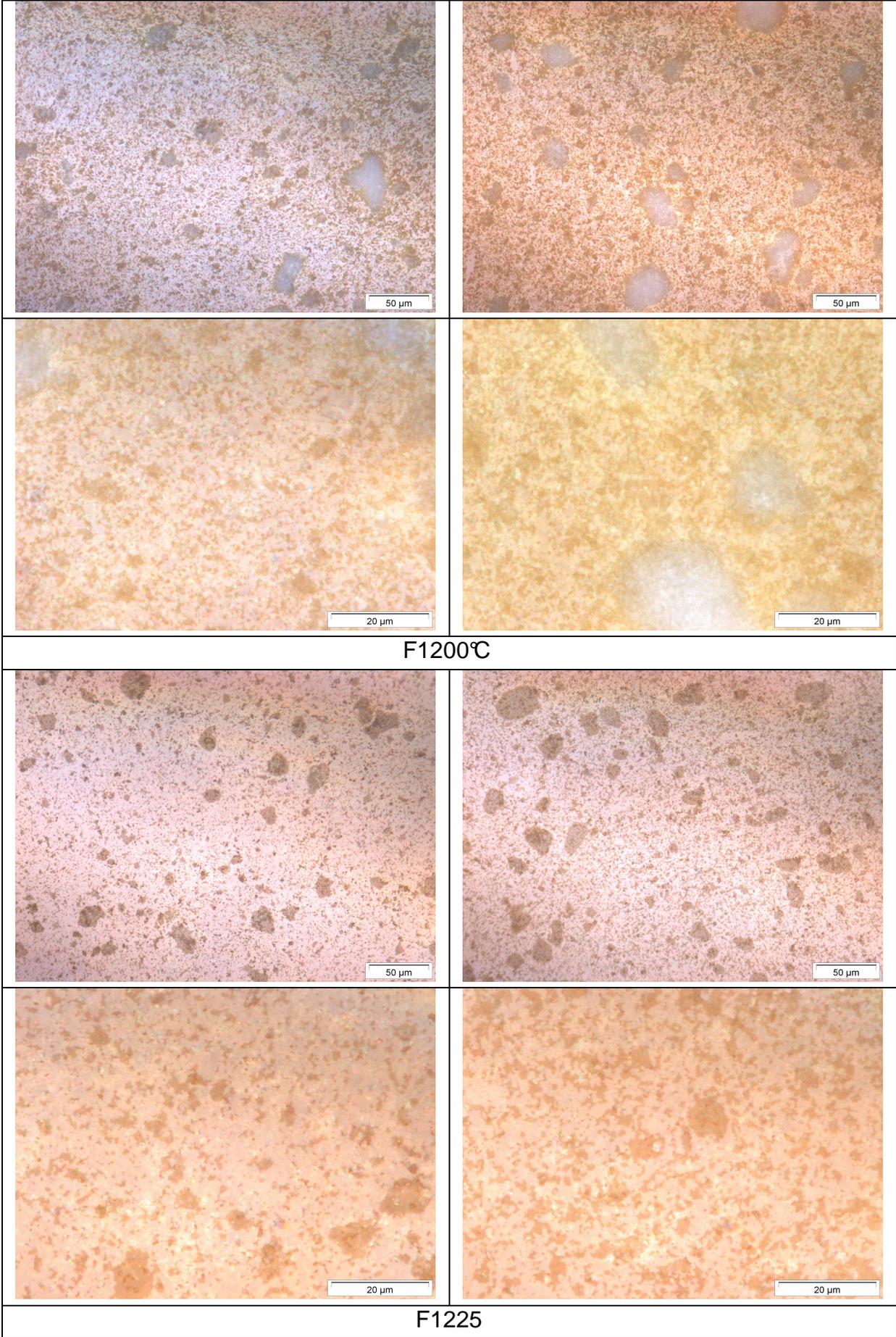
Les micrographies présentées Figure 4.13 permettent d'obtenir quelques indices intéressants. Lorsque les composites sont frittés à 1200°C, leur pourcentage de densification est de l'ordre de 80%, ce qui représente des porosités d'environ 20%. Cette porosité se traduit sur les microstructures par un arrachement massif des grains de magnésie (de couleur foncée sur les images), identifié par des zones non nettes sur les images car la rugosité de surface est plus importante que la profondeur de champ du microscope.

Pour une température de frittage de 1225°C, le pourcentage de densification est de l'ordre de 92%, soit une porosité de 8%. On suppose que lorsque la porosité est inférieure à 10 %, elle est fermée. A partir de cette température de frittage, les images ne présentent plus de zones non nettes. Ce qui semble montrer que la phase de magnésie est presque totalement densifiée.

Pour les deux dernières températures de frittage (1250°C et 1400°C), le pourcentage de densification des deux composites est d'environ 96 %. Les microstructures se ressemblent avec une taille moyenne des grains plus élevée pour l'échantillon fritté à 1400°C. Quelle que soit la température de frittage, les grains de titanate apparaissent en couleur claire et les grains de magnésie en couleur foncée. La magnésie est répartie de manière relativement homogène dans le composite, mais peut cependant former des zones de diamètre moyen de l'ordre de 40 µm.

+24% MgO	+39% MgO
----------	----------

Chapitre 4 : Mise en évidence de la diffusion du magnésium dans les composites Titanate de baryum strontium – magnésie



Chapitre 4 : Mise en évidence de la diffusion du magnésium dans les composites Titanate de baryum strontium – magnésie

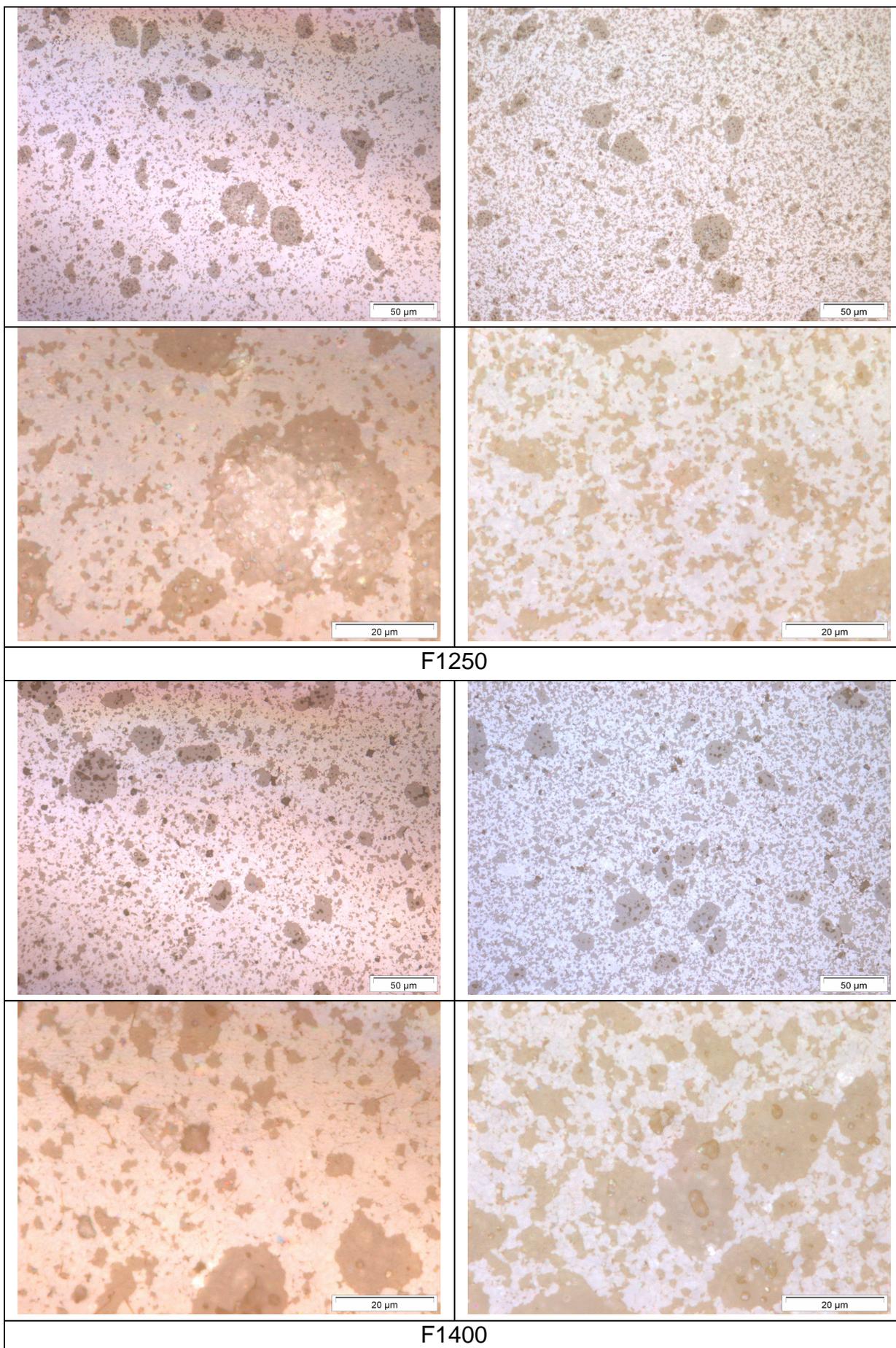


Figure 4.13 : images des microstructures par microscopie optique des échantillons

Des photos MEB ont été réalisées par le CEA de Saclay sur un composite chargé à 39% en volume de magnésie, fritté à 1300°C (Figure 4.14). Des images similaires à celles visualisées précédemment ont été obtenues pour des grossissements de 500 et de 1000. Il est important de remarquer que dans ce dernier cas, la phase titanate est de couleur foncée et la phase magnésie de couleur claire. Pour des grossissements plus élevées (x5000 et 10000), le MEB permet de voir que les grains sont de taille micrométrique.

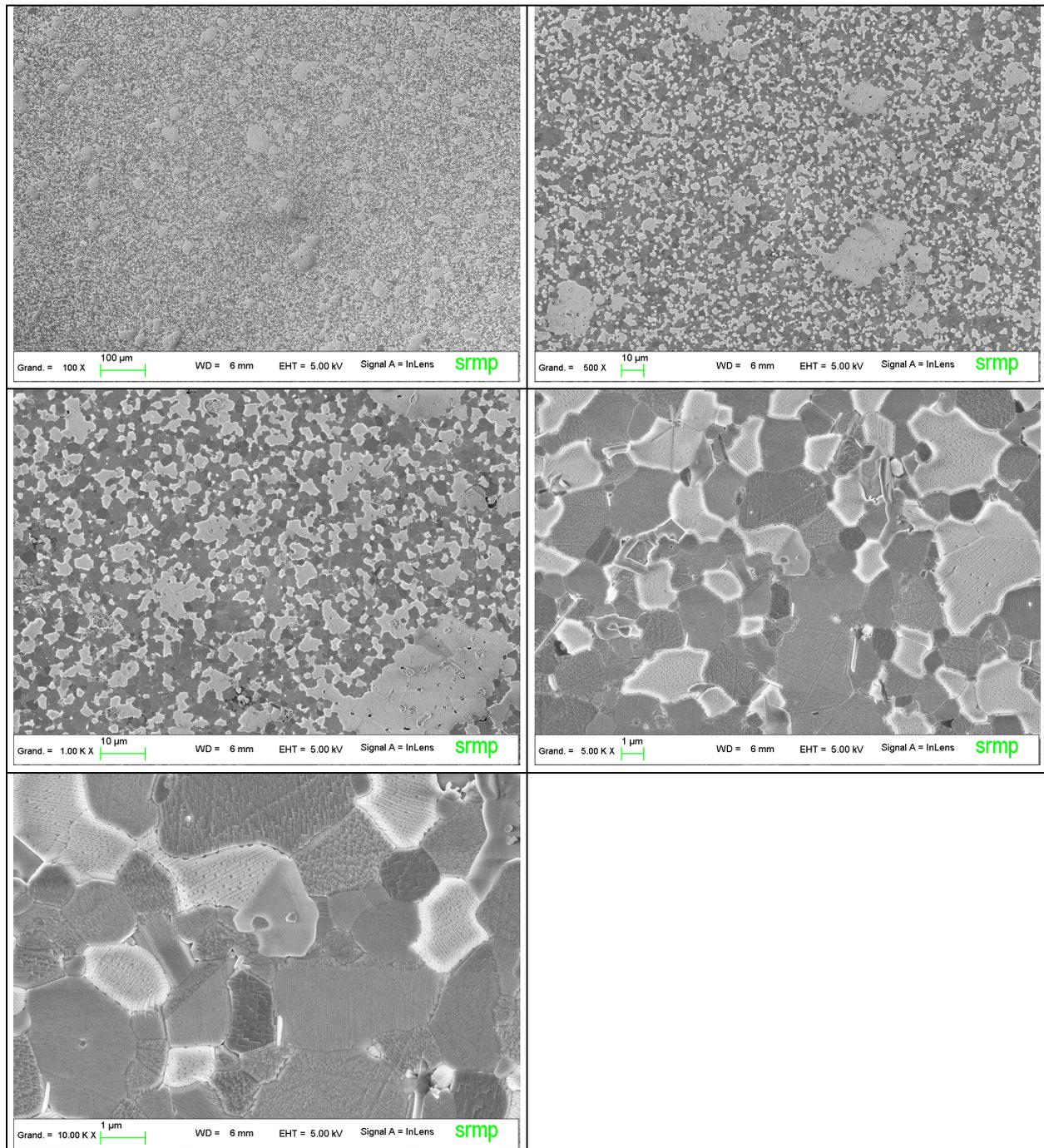


Figure 4.14 : images par microscopie électronique à balayage du composite chargé à 39% en volume (n°2244) fritté à 1300°C

4.2.2.3 Propriétés diélectriques

Les mesures des propriétés électriques des échantillons des deux composites frittés à 1350°C sont résumées dans le Tableau 4.13.

Taux de charge en MgO (%)	Tmax (°C)	ϵ'	Agilité sous 1 kV/mm (%)	tg δ
+ 24% (2243)	-4	1900 à 0,75 GHz	-10	20e-3 à 650MHz
+ 39% (2244)	-5	1200 à 0,95 GHz	-9	18e-3 à 850MHz

Tableau 4.13 : Propriétés électriques des composites BST70/30_Mn- MgO frittés à 1350°C

A température ambiante, l'agilité de ces composites $Ba_{0.7}Sr_{0.3}Ti_{0.99}Mn_{0.01}O_3$ - MgO est bien supérieure à celle des composites $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.99}Mn_{0.01}O_3$ - MgO (agilité = 2-3% sous 1 kV/mm). En contre-partie, les permittivités et les pertes électriques sont plus élevées. En conclusion, l'agilité des composites a été améliorée mais on ne peut pas savoir si les performances électriques des composites sont optimisées.

4.2.3 Hétérogénéité de la diffusion du magnésium

Pour savoir si les performances électriques des composites sont optimisées par rapport à celles des titanates de baryum strontium, il semble plus logique de comparer des échantillons possédant la même température de Curie Tmax. Les composites BST70/30_Mn - MgO et le BST60/40_Mn respectent à peu près cette condition et donc la comparaison conduit aux remarques suivantes :

- La permittivité des composites (1900-1200) est inférieure à celle du BST60/40_Mn (3580). Ce résultat était attendu.
- L'agilité des composites BST70/30_Mn – MgO (10%) est moins importante que celle du BST60/40_Mn (15%) et les pertes HF sont au moins 3 fois plus élevées. Ce dernier point est pénalisant.

Les performances des composites semblent être dégradées puisque le rapport agilité sur pertes est moins élevé que celui du BST60/40_Mn. Ce comportement ne peut s'expliquer par le seul décalage de la température de Curie.

Pour comprendre cette « dégradation », nous avons cherché à déterminer les températures de Curie de façon précise d'après les données expérimentales (Figure 4.15) car les largeurs des pics des composites conduisent à des imprécisions lors d'une lecture directe (Tableau 4.14).

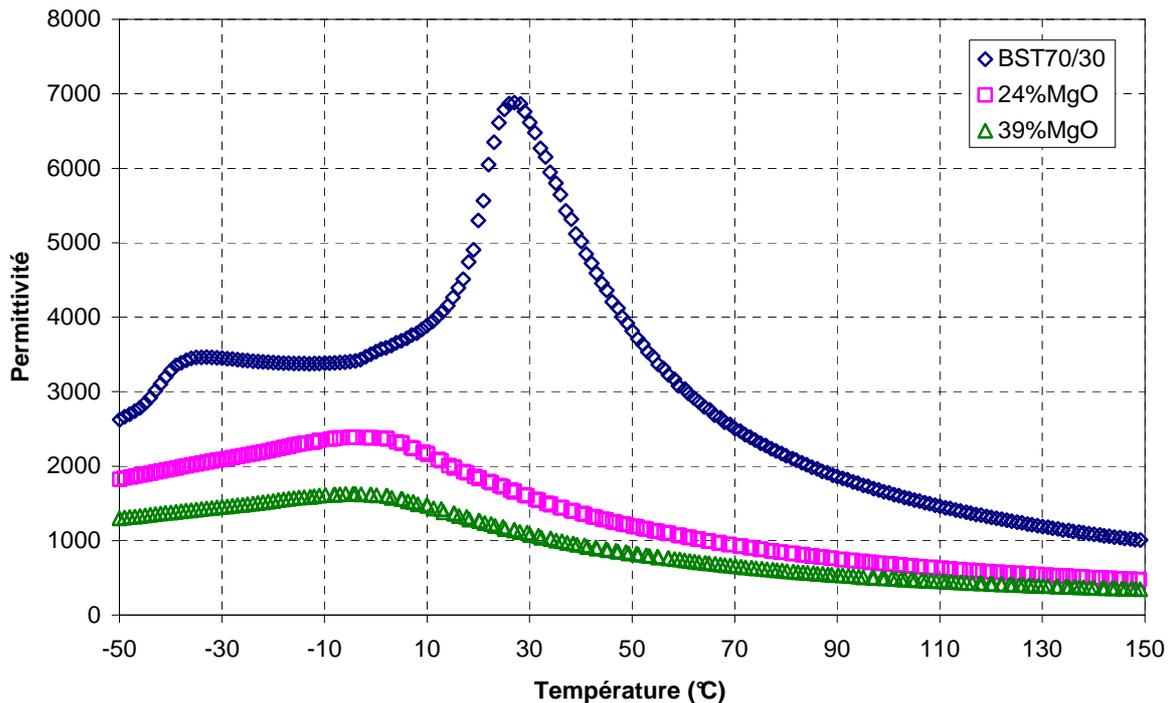


Figure 4.15 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour $Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ et ses deux composites chargés à 24% et 39% en volume de MgO

	BST70/30_Mn	+24% MgO	+39% MgO
Largeur à 10% du pic (°C)	10	35	39

Tableau 4.14 : Evolution de la largeur à 10% du pic en °C pour le titanate de baryum strontium ($x=0,3$) et ses composites

Lorsque le matériau est dans l'état paraélectrique, la permittivité ϵ vérifie la loi de Curie Weiss :

$$\epsilon = \frac{K}{T - T_c} \quad (1)$$

Avec K : constante de Curie et $T_c = T_{max}$: température de Curie.

Pour faciliter le calcul de T_c , la loi de Curie a été inversée :

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{K} * T - \frac{T_c}{K} \quad (2)$$

Cette nouvelle formulation de la loi de Curie conduit à une fonction affine ($y=ax+b$ avec a et b réel) avec en abscisse x la température, en ordonnée y l'inverse de la permittivité. Le coefficient directeur est égal à l'inverse de la constante de Curie K et l'ordonnée à l'origine vaut $-T_c/K$. $T_c = T_{max}$ est donc égal à $-b/a$ (3).

$$K = \frac{1}{a} \text{ et } T_c = -\frac{b}{a} \quad (3)$$

Ainsi, pour calculer la température de transition à partir des données expérimentales, présentées en Figure 4.15, nous avons déterminé l'inverse de la permittivité en

fonction de la température (Figure 4.16). La multiplication par un facteur 10^5 de l'inverse de la permittivité permet d'avoir des chiffres plus représentatifs de l'évolution en fonction de la température.

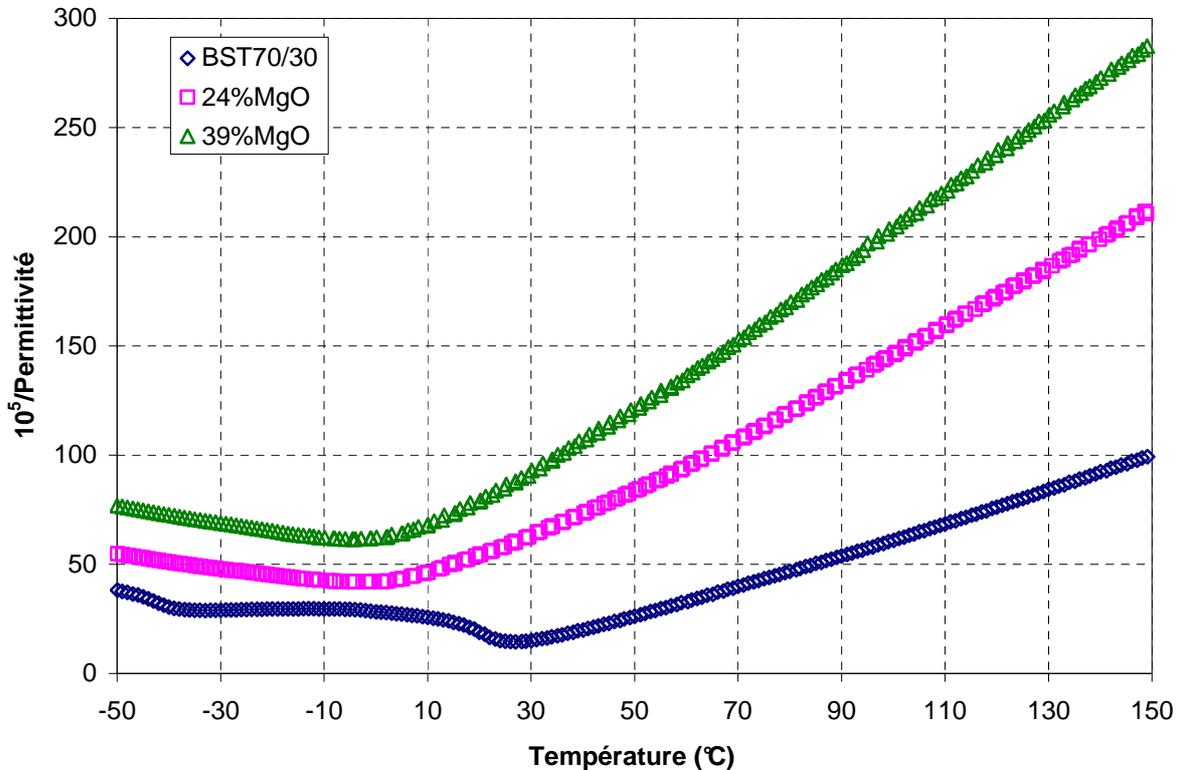


Figure 4.16 : Evolution de $10^5/\text{permittivité}$ en fonction de la température pour BST70/30_Mn et ses deux composites chargés à 24% et 39% en volume de MgO

Les calculs de la constante K et de la température de Curie T_c ont été réalisés pour deux plages de températures et pour les 3 matériaux, de manière à vérifier que K et T_c sont bien constants. Les valeurs ainsi obtenues sont présentées dans le Tableau 4.15. Les plages de température ont été définies à partir de T_m (température où la permittivité des matériaux est maximale). La première plage de températures est comprise entre T_m et la température maximale mesurée (150°C) et la seconde plage entre T_m+50°C et 150°C. L'information la plus évidente est que, pour les deux plages de températures, la constante K et la température de Curie T_c sont dépendantes de la proportion de magnésie dans les composites, comme T_m. Ce qui s'explique par la diffusion du magnésium de la magnésie vers la phase titanate.

Suivant la plage considérée, les valeurs de T_c ne sont pas identiques. Pour les matériaux composites, la différence (11°C ou 12°C) est supérieure à celle du titanate seul (7°C). Ce qui traduit une hétérogénéité dans le matériau : nous l'avons attribué à un dopage inhomogène en Mg du BST.

Chapitre 4 : Mise en évidence de la diffusion du magnésium dans les composites Titanate de baryum strontium – magnésie

	Plage de température (°C)	BST70/30_Mn	+24% MgO	+39% MgO
K	{T _m ;150}	140000	85000	64000
	{T _m +50;150}	134000	77000	59000
Diff K		6000	7000	5000
T _c (°C)	{T _m ;150}	13	-25	-31
	{T _m +50;150}	20	-13	-20
Diff T _c (°C)		7	12	11

Tableau 4.15 : Constantes K et températures de Curie T_c pour Ba_{0,7}Sr_{0,3}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O₃ et ses deux composites chargés à 24% et 39% en volume de MgO

Cette distribution de T_c a été également vérifiée sur le BST60/40_Mn et ses composites. Les valeurs de K et T_c obtenues suivant le même protocole sont présentées dans le Tableau 4.16. K et T_c dépendent de la charge de magnésie. La différence entre les valeurs de T_c des deux plages de températures est plus élevée pour les composites (18°C et 14°C) que pour le titanate de baryum strontium seul (4°C). Les valeurs de K et T_c de ce matériau confirment les remarques obtenues pour le BST60/40_Mn. Lors du frittage du composite, il existe une diffusion inhomogène du magnésium de la magnésie vers la phase titanate de baryum strontium. Cette diffusion est équivalente à un dopage hétérogène en Mg du BST, entraînant une hétérogénéité de composition de la phase BST et une dégradation des performances électriques.

	Plage de température (°C)	BST60/40_Mn	+24% MgO	+39% MgO
K	{T _m ;150}	169000	52000	38000
	{T _m +50;150}	159000	43000	33000
Diff K		10000	9000	5000
T _c (°C)	{T _m ;150}	-12	-47	-53
	{T _m +50;150}	-8	-29	-39
Diff T _c (°C)		4	18	14

Tableau 4.16 : Constantes K et températures de Curie T_c pour BST60/40_Mn et ses deux composites chargés à 24% et 39% en volume de MgO

4.3 Conclusion

Ce chapitre a permis de comprendre les interactions qui se produisent lors du frittage de matériau composite titanate de baryum de strontium – magnésie. La mise en composite conduit à une diminution de la température de Curie par rapport à celle de la phase titanate de baryum strontium seule. Les températures de Curie s'éloignant de la température ambiante, se traduisent par une agilité, une permittivité et des pertes diélectriques plus faibles que celles des titanates de baryum strontium seuls.

Pour conserver une agilité intéressante pour les applications, les composites ont du être réalisés à partir de titanate de baryum strontium avec un taux de strontium plus faible ($x=0,3$). Ce matériau ferroélectrique possède une température de Curie supérieure à celle du titanate de baryum strontium avec $x=0,4$. De ce fait, le matériau possède à température ambiante une agilité, une permittivité et des pertes diélectriques supérieures à celles du matériau avec un taux de strontium $x = 0.4$.

Nous avons vérifié que les composites réalisés à partir du matériau avec $x=0,3$, possédaient bien des agilités supérieures aux composites réalisés à partir du matériau avec $x=0,4$. Cependant la permittivité et les pertes diélectriques des composites restent trop importante pour les applications.

Le calcul de la température de Curie des composites et du titanate de baryum strontium a permis de mettre en évidence que les composites possèdent plusieurs températures de Curie alors que le titanate de baryum strontium ne possède qu'une seule température de Curie. Cette distribution de la loi de Curie a été attribuée à une diffusion hétérogène du magnésium dans la phase titanate de baryum strontium.

Une solution pour contrôler ou limiter cette diffusion lors du frittage du composite, serait de doper le titanate de baryum strontium en magnésium avant le frittage. C'est ce que nous allons présenter dans le chapitre cinq.

4.4 bibliographie

- [1] Yih-Chien Chen & Cheng-Liang Huang, "Dielectric constant tunability of ZrO₂-doped barium strontium titanate for application in phased array antennas", *Materials Letters* 60 (2006) 451–454.
- [2] Jong-Yoon Ha, Ji-Won Choi, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, Seok-Jin Yoon, Doo Jin Choi & Hyun-Jai Kim, "Improvement of dielectric loss of (Ba,Sr)(Ti,Zr)O₃ ferroelectrics for tunable devices", *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2747–2751.
- [3] Qing Xu, Xiao-Fei Zhang, Yu-Heng Huang, Wen Chen, Han-Xing Liu, Min Chen & Bok-Hee Kim, "Effect of MgO on structure and nonlinear dielectric properties of Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃/MgO composite ceramics prepared from superfine powders", *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) 448–453.
- [4] Jiandong Cui, Guixia Dong, Zhimin Yang & Jun Du, "Low dielectric loss and enhanced tunable properties of Mn-doped BST/MgO composites", *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2009) xxx–xxx.

Chapitre 5 : Influence de la substitution du magnésium sur les titanates de baryum strontium et sur leurs composites..... 150

5.1	BST60/40 dopés en Mn et Mg	150
5.1.1	Hypothèses de substitutions en Manganèse et Magnésium	150
5.1.2	Synthèse	152
5.1.3	Etude de la densification	153
5.1.4	Microstructure	154
5.1.5	Propriétés diélectriques	155
5.1.6	Discussion	156
5.2	Composites à 24 % en volume de MgO	157
5.2.1	Préparation des composites	157
5.2.2	Etude de la densification	157
5.2.3	Microstructure	158
5.2.4	Propriétés diélectriques	159
5.2.5	Discussion	159
5.3	BST70/30 dopé en Mn et Mg	160
5.3.1	Hypothèses de substitutions en Mg	160
5.3.2	Etude de la densification	161
5.3.3	Microstructure	162
5.3.4	Propriétés diélectriques	163
5.3.5	Discussions	164
5.4	Composites à 24 % de MgO	164
5.4.1	Préparation des composites	164
5.4.2	Etude de la densification	165
5.4.3	Microstructure	165
5.4.4	Propriétés diélectriques	166
5.4.5	Discussion	167
5.5	Composites à 60 % de MgO	168
5.5.1	Synthèse	168
5.5.2	Etude de la densification	168
5.5.3	Microstructure	169
5.5.4	Propriétés diélectriques	169
5.5.5	Discussion	170
5.6	Conclusion	171
5.7	Bibliographie	173

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU MAGNESIUM SUR LES TITANATES DE BARYUM STRONTIUM ET SUR LEURS COMPOSITES

Le chapitre précédent a montré que les performances des composites à base de magnésie de titanate et de baryum strontium non dopés en magnésium sont dégradées par la diffusion fortement hétérogène des ions magnésium lors de leur frittage. Une solution pour mieux contrôler ou limiter cette diffusion est de saturer le titanate de baryum strontium en ions magnésium.

Or, La littérature ne donne pas d'indication claire sur le site de substitution préférentiel du magnésium dans les céramiques de titanate de baryum strontium. Pour déterminer celui ci, nous avons réalisé une série d'essais qui sera présentée dans ce paragraphe.

5.1 BST60/40 dopés en Mn et Mg

Pour identifier le site où se place le magnésium, cinq titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium ont été synthétisés en effectuant différentes hypothèses de substitution en magnésium. Le matériau se rapprochant au plus près, de la stœchiométrie réelle, devrait être celui qui se densifie le plus et/ou qui possède les meilleures propriétés électriques.

5.1.1 Hypothèses de substitutions en Manganèse et Magnésium

Le dopage en manganèse a été conservé car nous pensons qu'il permet d'améliorer les performances des matériaux et plus particulièrement de réduire de manière significative les pertes en hyperfréquences ([1]). D'après la bibliographie, on sait que le manganèse se substitue au site titane ([1]). Or dans tous les cas, la valence du manganèse est inférieure à celle du titane (4+). Donc si le titanate de baryum strontium est dopé en manganèse, il sera en défaut de charges électriques positives par rapport à une structure pérovskite ABO_3 idéale, c'est-à-dire électriquement neutre. Mais la structure réelle des titanates de baryum strontium massifs possède, du fait des températures de synthèses élevées, des lacunes d'oxygène qui conduisent à une structure ABO_3 en défaut de charge négative. Un dopage en

manganèse du titanate de baryum strontium permet de compenser ces lacunes et ainsi de réaliser des matériaux de structure électriquement neutre.

La bibliographie ne répond pas clairement sur le site de substitution en magnésium (Mg). Pour déterminer si celui-ci va préférentiellement en site A ou B, des titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium, de compositions variées obtenues à partir d'hypothèses de substitution en Mg différentes (Tableau 5.1), ont été réalisés et testés.

	Cas n°1	Cas n°2	Cas n°3	Cas n°4	Cas n°5
Site A (%)	100	75	50	25	0
Site B (%)	0	25	50	75	100

Tableau 5.1 : Pourcentage de répartition du magnésium dans les différents sites de la structure pérovskite

A partir de ces différentes hypothèses de répartition, nous avons calculé les coefficients stœchiométriques des éléments constituant la structure pérovskite. La formulation d'un titanate de baryum strontium dopé en manganèse et magnésium est :



Pour calculer les taux de baryum, strontium et titane en fonction des hypothèses de substitution en magnésium, nous avons fixé 3 paramètres. Le taux de strontium pour une composition sans dopants x est pris égal à 0,4 afin de pouvoir effectuer des comparaisons avec le matériau de référence de composition $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$, étudié dans le chapitre 3.

Les taux des dopants magnésium (Mg) y et manganèse (Mn) z sont fixés à 0,01 pour obtenir ainsi un matériau connu, de composition $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ décrit dans le chapitre 4. Le taux de magnésium a été choisi de manière à saturer le titanate de baryum strontium puisque sa limite de solubilité est comprise entre 1 et 2 % ([2] [3] [4]).

Pour tester les hypothèses de substitution en magnésium en fonction des sites A et/ou B, nous avons cherché à formuler les compositions en équations dépendantes des hypothèses. Pour cela, deux coefficients de proportionnalité ont été définis : h_A , la proportion d'ions Mg allant en site A et h_B , celle se plaçant en site B (h_A et h_B sont compris entre 0 et 1).

Pour le baryum, le coefficient b est fonction du taux de strontium et de magnésium. Il correspond à la somme des ions en site A moins les ions strontium et magnésium. La proportion d'ions magnésium remplaçant les ions baryum est définie comme le produit du taux de baryum $(1-x)$ et du taux d'ions magnésium y . Le coefficient stœchiométrique des ions baryum b s'écrit :

$$b = (1-x) - h_A \cdot (1-x) \cdot y = (1-x) \cdot (1-h_A \cdot y) \quad (1)$$

Pour le strontium, le coefficient s est fonction du taux de baryum et de magnésium. Il correspond à la somme des ions en site A moins les ions baryum et magnésium. La proportion d'ions magnésium remplaçant les ions strontium est définie comme le produit du taux de strontium x et du taux d'ions magnésium y . Le coefficient stœchiométrique des ions strontium s s'écrit :

$$s = x - h_A \cdot x \cdot y = x \cdot (1 - h_A \cdot y) \quad (2)$$

Pour le titane, le coefficient est fonction du taux de manganèse et de magnésium. Il correspond à la somme des ions en site B moins les ions magnésium et manganèse. Le coefficient stœchiométrique des ions titane t s'écrit :

$$t = 1 - h_B \cdot y - z \quad (3)$$

Les formulations chimiques des titanates de baryum strontium obtenues pour un taux de strontium $x=0,4$, un taux de manganèse $z=0,01$ et un taux de magnésium $y=0,01$ sont présentées dans le Tableau 5.2.

	h_A	h_B	Compositions
Cas n°1	1,00	0,00	$Ba_{0,594}Sr_{0,396}Mg_{0,01}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°2	0,75	0,25	$Ba_{0,5955}Sr_{0,397}Mg_{0,01}Ti_{0,9875}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°3	0,50	0,50	$Ba_{0,597}Sr_{0,398}Mg_{0,01}Ti_{0,985}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°4	0,25	0,75	$Ba_{0,5985}Sr_{0,399}Mg_{0,01}Ti_{0,9825}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°5	0,00	1,00	$Ba_{0,600}Sr_{0,400}Mg_{0,01}Ti_{0,98}Mn_{0,01}O_3$
Cas référence	0	0	$Ba_{0,600}Sr_{0,400}Mg_{0,01}TiO_3$

Tableau 5.2 : formulations des compositions en fonction des hypothèses de substitutions en magnésium

5.1.2 Synthèse

Les compositions à synthétiser (Tableau 5.2) demandent une grande précision sur les proportions stœchiométriques des différents éléments, rendant la synthèse des matériaux délicate. Pour gagner du temps et de la précision, les matériaux ont été préparés selon une méthode inspirée de celle des ajouts avant la calcination, décrite dans le chapitre 3 (§ 3.4.2).

Dans la première étape, un lot « mère » de 300g de mélange de $BaCO_3$, $SrCO_3$ et TiO_2 est réalisé dans les proportions stœchiométriques suivantes : 0,55 pour $BaCO_3$, 0,35 pour $SrCO_3$ et 0,95 pour TiO_2 . Les matières premières sont pesées puis mélangées et broyées en jarre suivant le procédé décrit dans le chapitre 2. Ce 1^{er} broyage se fait avec des galets en zircone en milieu humide pendant deux heures.

La seconde étape consiste à concevoir les lots, ou mélanges des matières premières correspondant aux compositions calculées suivant les hypothèses de substitution en magnésium. Le lot « mère » de 300g est divisé en 6 sous-lots. Cinq sous-lots sont complétés, par ajout à sec, des dopants ($MnCO_3$ et MgO) et des quantités de matières premières manquantes ($BaCO_3$, $SrCO_3$ et TiO_2) pour correspondre aux proportions stœchiométriques établies. Le dernier sous-lot est enrichi, par ajout à sec, des quantités de matières premières manquantes ($BaCO_3$, $SrCO_3$ et TiO_2) pour former la composition $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$, utilisée comme référence. Ces 6 sous-lots sont appelées lots « filles ».

Les masses des matières premières et des dopants à ajouter sont présentées dans le Tableau 5.3. Elles ont été établies en calculant les quantités manquantes pour

former les formules des compositions (Tableau 5.2) correspondantes aux différentes hypothèses de substitution en magnésium. Les calculs tiennent compte des pertes au feu et les formules utilisées sont un peu différentes de celles données précédemment (1), (2) car dans ce cas, le magnésium a été réparti en site A de façon égale entre le baryum et le strontium, c'est-à-dire $b = (1-x) - h_A \cdot 0,5 \cdot y$ et $s = x - h_A \cdot 0,5 \cdot y$. Comme la quantité de magnésium est faible ($y = 0,01$) et que $x = 0,4$ est proche de 0,5, l'erreur sur les pesées du baryum et strontium dans le pire des cas ($h_A=1$) est de l'ordre de 0,03 g. Cette valeur est inférieure à la perte de masse induite par le procédé qui est de l'ordre de 0,05 - 0,1g et qui se produit lors de la récupération de la poudre dans le mélangeur. Cependant, ce procédé permet de mélanger des faibles masses de poudres à une masse plus importante en utilisant des pesées réalisées sur une balance de précision de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ g.

h_A	h_B	masse lot « mère » (g)	masses ajoutées (g)					N° des lots « filles »
			BaCO ₃	SrCO ₃	TiO ₂	MnCO ₃	MgO	
0	0	45,9695	1,9193	1,4394	0,7780	0,0000	0,0000	2305
1	0	46,1436	1,7339	1,3004	0,6247	0,2318	0,0788	2300
0,75	0,25	46,1020	1,7804	1,3353	0,5852	0,2316	0,0787	2304
0,5	0,5	46,0605	1,8269	1,3702	0,5457	0,2314	0,0786	2302
0,25	0,75	46,0190	1,8733	1,4050	0,5062	0,2312	0,0786	2303
0	1	46,2879	1,7393	1,3045	0,4700	0,2325	0,0790	2301

Tableau 5.3 : masses de poudres ajoutées aux lots « mère » pour obtenir des lots filles avant la calcination

Cette technique permet de réaliser rapidement les cinq lots correspondants aux formulations calculées à partir des hypothèses de substitution en magnésium, tout en réduisant les influences des paramètres du procédé. On obtient ainsi 6 lots prêts pour l'étape de calcination à 1275°C pendant 2 heures, suivant les conditions décrites dans le chapitre 2. Les différentes étapes explicitées également dans le chapitre 2 sont les suivantes :

- Second broyage des lots par attrition
- Mise en forme des poudres par enrobage et pressage axial
- Frittage des pièces crues à des températures comprise entre 1300 et 1400°C.

5.1.3 Etude de la densification

Le Tableau 5.4 présente les mesures des masses volumiques des cylindres frittés à 1300°C et 1400°C par la méthode dimensionnelle. Les cylindres crus ont tous été réalisés avec le moule de diamètre 12,6 mm et leur masse a été fixée à 3 g. Quelle que soit la température de frittage (T_f), les pièces sont quasi totalement densifiées.

h_A	h_B	ρ (g.cm ⁻³) $T_f=1300^\circ\text{C}$	ρ/ρ_{th} (%) $T_f=1300^\circ\text{C}$	ρ (g.cm ⁻³) $T_f=1400^\circ\text{C}$	ρ/ρ_{th} (%) $T_f=1400^\circ\text{C}$

0	0	5,42	95,5	5,47	96,3
1,00	0,00	5,46	96,2	5,44	95,7
0,75	0,25	5,50	96,9	5,47	96,3
0,50	0,50	5,44	95,8	5,48	96,4
0,25	0,75	5,43	95,6	5,43	95,6
0,00	1,00	5,49	96,7	5,48	96,4

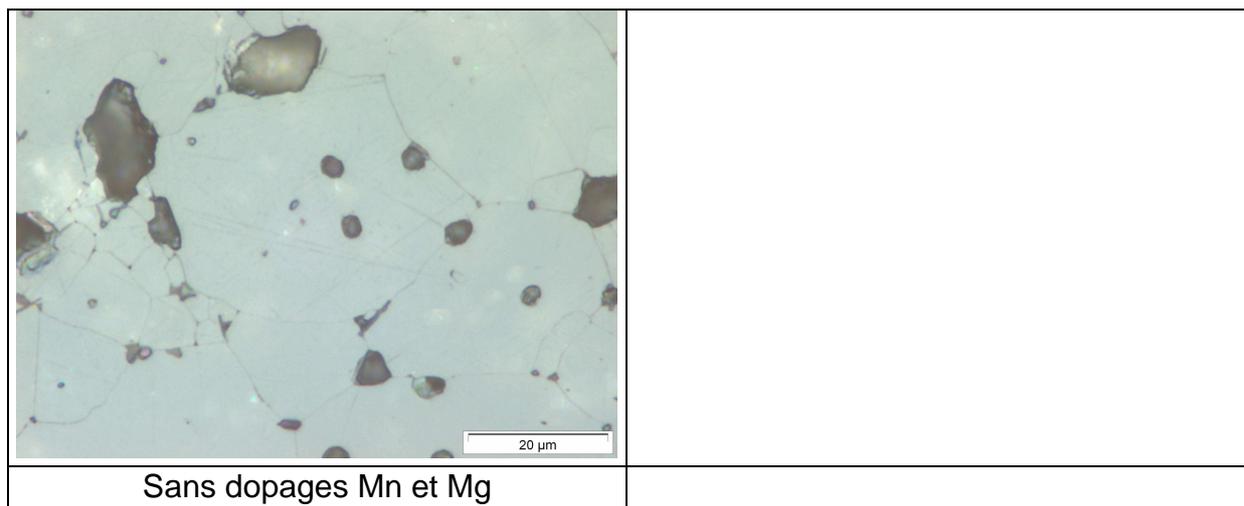
Tableau 5.4 : Propriétés physico chimique des BST60/40 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg

5.1.4 Microstructure

Les révélations des microstructures ont été réalisées sur les échantillons frittés à 1400°C selon le procédé (polissage + attaque thermique à 1200°C) décrit dans le chapitre 2. Les images obtenues avec un grossissement de 2000 sont présentées sur la Figure 5.1. La microstructure du titanate de baryum strontium avec les hypothèses $h_A = 0,25$ et $h_B = 0,75$ n'a pas été observée.

La première remarque évidente est que les grains du matériau non dopé (quelques dizaines de μm) sont beaucoup plus gros que ceux des matériaux dopés (quelques μm) : les dopants Mn et Mg bloque la croissance granulaire. L'ajout des dopants manganèse et magnésium permet de maîtriser les microstructures des échantillons frittés à 1400°C.

Les microstructures des matériaux dopés sont toutes relativement homogènes et il est donc difficile de conclure sur les hypothèses de substitution. Il semble que la microstructure soit plus homogène lorsque le magnésium est supposé aller en majorité en site A ($h_A=1$). L'hypothèse $h_A=h_B=0,5$ conduit aux grains les plus petits.



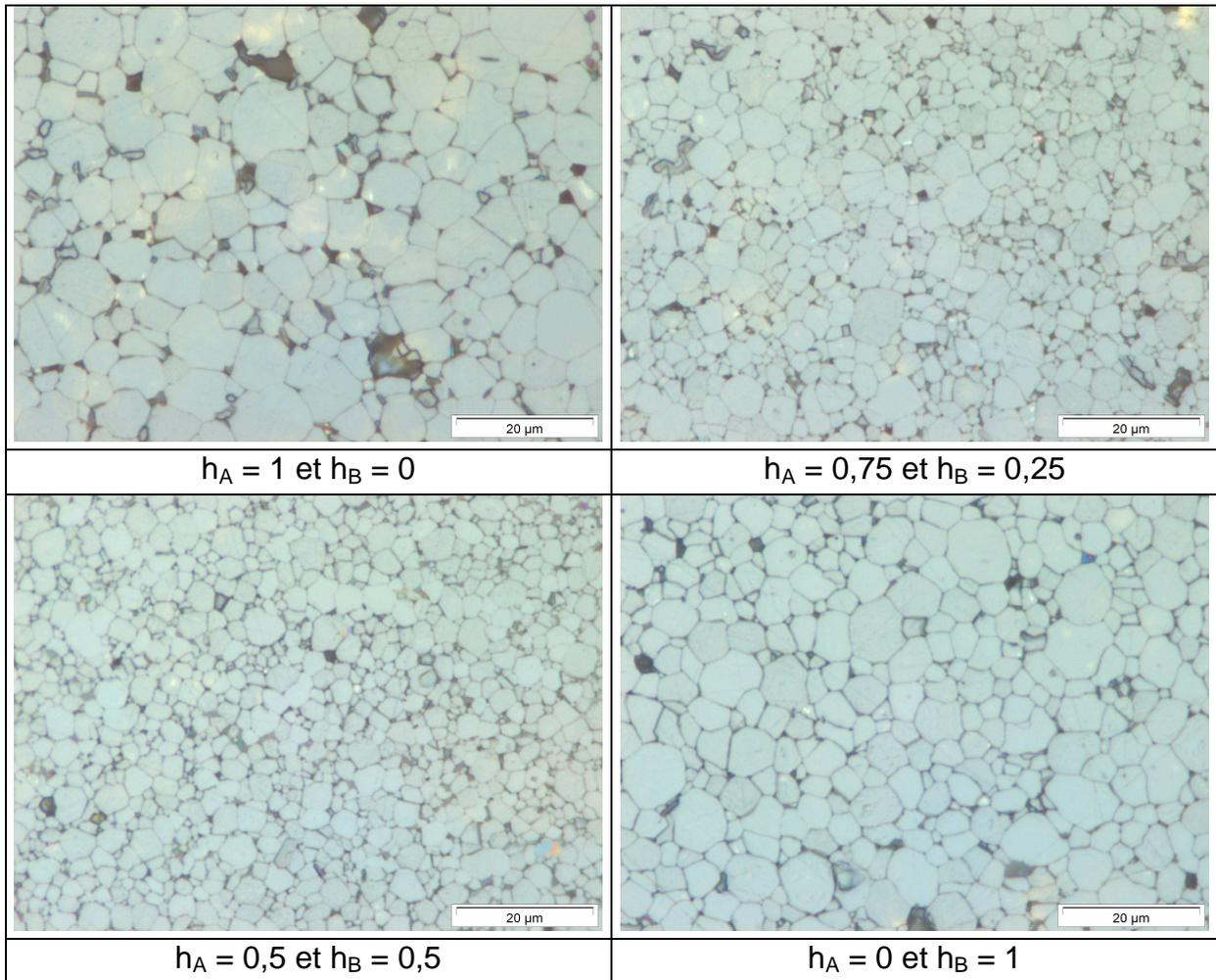


Figure 5.1 : images par microscopie optique (x2000) des microstructures des titanates de baryum strontium de taux de strontium égal à 0,4 et de différentes hypothèses de substitution en magnésium

5.1.5 Propriétés diélectriques

Le Tableau 5.5 récapitule les propriétés électriques en fonction des différentes hypothèses de substitution en magnésium en site A (h_A) et en site B (h_B) des titanates de baryum strontium frittés à 1400°C, avec un taux de strontium égal à 0,4 et dopés en manganèse et magnésium. Les propriétés présentées sont les agilités à 100 kHz sous 1 kV/mm, les températures où les permittivités mesurées à 100 kHz sont maximales (T_m), les permittivités ϵ_r à 1GHz et les pertes diélectriques $\tan \delta$ ramenées à 1 GHz. Elles représentent les principales caractéristiques des matériaux ferroélectriques.

Quelle que soit l'hypothèse de substitution en Mg, les densifications sont supérieures à 95% et presque identiques. Les valeurs des températures T_m , des agilités et des permittivités à 1 GHz sont cohérentes entre elles. En effet, plus T_m est éloignée de la température ambiante, plus la permittivité à 1 GHz diminue et plus l'agilité chute. Le bilan sur les pertes diélectriques à 1 GHz n'est pas immédiat. Ces résultats ne permettent pas de conclure sur la substitution réelle en Mg dans les titanates de baryum strontium.

A priori, on pourrait affirmer que toutes les hypothèses donnent des matériaux avec des propriétés différentes sans qu'une soit plus avantageuse qu'une autre.

h_A	h_B	Agilité 1kV/mm (%)	T_m (°C)	ϵ_r (1GHz)	tg δ (1GHz)
0	0	18,8	-3	4500	0,0070
0,00	1,00	15,0	-13	3010	0,0088
1,00	0,00	12,2	-18	2440	0,0093
0,75	0,25	10,3	-19	2410	0,0085
0,50	0,50	6,9	-25	2260	0,0051
0,25	0,75	5,8	-30	1870	0,0060

Tableau 5.5 : Propriétés électriques des BST60/40 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg frittés à 1400°C classés selon T_m

5.1.6 Discussion

Les pertes du matériau non dopé (h_A et $h_B = 0$) sont inférieures à celles de certains matériaux dopés. Cependant, cette valeur est à prendre avec précaution car la fréquence de mesure est inférieure à celles des autres matériaux. Dans ce cas, la valeur estimée à 1 GHz peut être faussée si le produit $Q \cdot F$ n'est plus constant entre 1 GHz et la fréquence de mesure. Les pertes des matériaux lorsque h_A vaut 0,75, 1 et 0 sont très similaires et il est difficile d'affirmer avec certitude que ces valeurs sont représentatives des pertes des matériaux.

Conclure sur le site de substitution du magnésium à partir des valeurs de la permittivité, des pertes ou de l'agilité des matériaux est impossible puisque ces propriétés électriques ne semblent pas se détériorer en fonction des hypothèses de substitution. On peut même affirmer que toutes les hypothèses permettent de réaliser des matériaux avec des performances différentes et non dégradées. Le Tableau 5.5 montre que leurs propriétés électriques sont dépendantes de T_m (quand T_m diminue, la permittivité et l'agilité diminuent).

Le point positif de ce tableau est que les matériaux obtenus sont denses avec des T_m différents. A ce stade de l'étude, le seul critère qui peut être retenu pour déterminer le site de substitution du magnésium est donc T_m . En effet, les matériaux qui subissent moins la diffusion du magnésium sont ceux qui ont leur T_m proche de celle du matériau de référence (non dopé, $h_A = h_B = 0$). En utilisant ce critère, les proportions d'ions Mg en site A et en site B à mettre en avant sont incohérents : $h_A=1$, $h_B=0$ et $h_A=0$, $h_B=1$. Cependant, nous pouvons noter que plus la valeur de h_A augmente et plus la diffusion est limitée.

Pour confirmer les différents résultats obtenus, la réalisation de composites constitués de magnésite et des cinq titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium issus des différentes hypothèses de substitution est nécessaire. Ces composites devraient permettre d'observer la diffusion du magnésium et de la magnésite vers le titanate de baryum strontium lors du frittage et ainsi nous permettre de conclure sur l'hypothèse préférentielle du magnésium.

L'utilisation des titanates de baryum strontium dopés en magnésium devrait nous permettre de limiter la diffusion qui se produit dans les composites réalisés titanate de baryum strontium non dopé magnésium – magnésie et par conséquent d'obtenir une agilité supérieure.

L'idée est de saturer en Mg la matrice pour éviter les réactions à suivre au niveau des composites.

5.2 Composites à 24 % en volume de MgO

5.2.1 Préparation des composites

Nous utilisons le mélange à sec comme décrit dans le chapitre 2. Le taux de magnésie(MgO) a été pris égal à celui des premiers composites réalisés, à savoir 24% en volume de magnésie pour pouvoir effectuer des comparaisons. Les masses pesées des poudres de BST et de MgO, ainsi que les numéros de lots associés aux composites sont présentés dans le Tableau 5.6 en fonction des hypothèses de substitutions en magnésium.

h_A	h_B	Masse pesée BST (g)	Masse pesée MgO (g)	N°lot
0,00	0,00	20	4	2350
1,00	0,00	20	4	2347
0,75	0,25	20	4	2364
0,50	0,50	18	3,6	2363
0,25	0,75	20	4	2349
0,00	1,00	20	4	2348

Tableau 5.6 : masses pesées des titanates de baryum strontium dopés magnésium et titane et de magnésie pour réaliser des composites à 24% de magnésie en volume

5.2.2 Etude de la densification

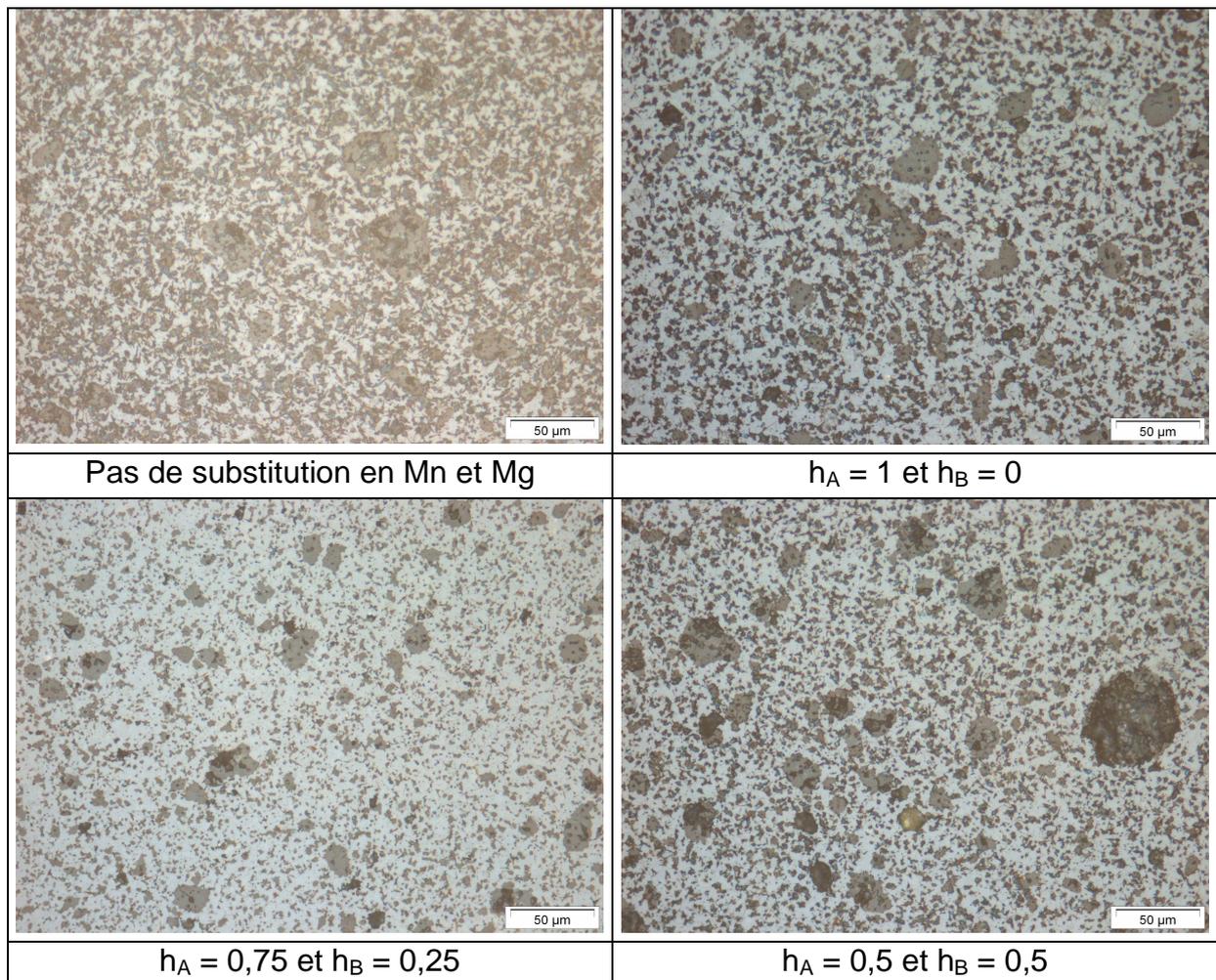
Le Tableau 5.7 présente les mesures des masses volumiques des cylindres frittés à 1400°C par la méthode dimensionnelle. Les cylindres crus ont tous été réalisés avec le moule de diamètre 12,6 mm et leur masse a été fixée à 3 g. Quels que soient les composites, les pièces sont presque totalement densifiées.

h_A	h_B	$\rho_{\text{fritté}} (\text{g.cm}^{-3})$	$\rho/\rho_{\text{th}} \text{ fritté}(\%)$
0,00	0,00	4,99	96,4
1,00	0,00	4,98	96,2
0,75	0,25	5,01	96,8
0,50	0,50	5,00	96,6
0,25	0,75	4,98	96,2
0,00	1,00	4,88	94,2

Tableau 5.7 : Propriétés physico chimique des composites 76% vol BST60/40 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 24% vol MgO frittés à 1400°C

5.2.3 Microstructure

Les micrographies obtenues par microscopie optique sont présentées sur la Figure 5.2. La phase titanate de baryum strontium apparaît en blanc et la phase magnésie en couleur foncée. On observe principalement sur la microstructure du matériau préparé, selon l'hypothèse $h_A = 1$ et $h_B = 0$, la présence d'aiguilles que nous supposons être du rutile.



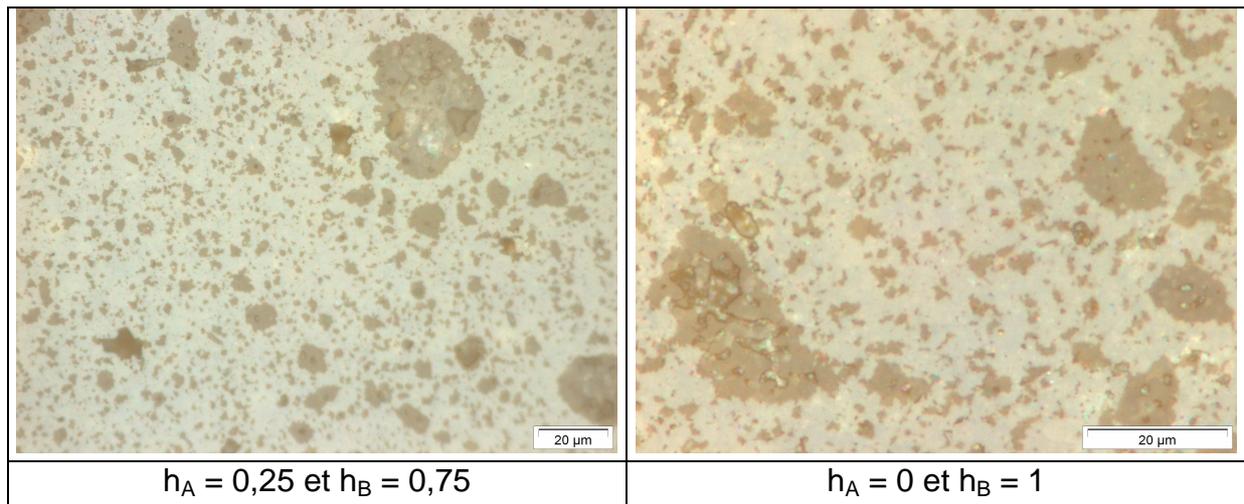


Figure 5.2 : images par microscopie optique (x2000) des microstructures des composites à base de 76 % en volume de titanate de baryum strontium (x=0,3) dopés en manganèse et magnésium et à base de 24% de magnésie

5.2.4 Propriétés diélectriques

Le Tableau 5.8 résume les propriétés électriques caractéristiques de ces composites frittés à 1400°C. Toutes les hypothèses de substitution en Mg conduisent à des composites denses. L'analyse des propriétés diélectriques (T_m , ϵ_r , $\text{tg } \delta$ et agilité) des composites ne permet aucun classement logique et simple. La nette diminution des T_m par rapport aux T_m des titanates de baryum strontium indique que la diffusion du magnésium reste importante même à partir de titanate de baryum strontium dopé préalablement en magnésium.

h_A	h_B	Agilité 1kV/mm (%)	T_m (°C)	ϵ_r (1GHz)	$\text{tg } \delta$ (1GHz)
0	0	7,4	-43	835	0,0109
1,00	0,00	3,5	-34	1104	0,0032
0,75	0,25	3,7	-38	999	0,0054
0,50	0,50	2,0	-49	886	0,0056
0,25	0,75	1,4	-60	771	0,0044
0,00	1,00	3,5	-59	876	0,0133

Tableau 5.8 : Propriétés électriques des composites 76% vol BST60/40 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 24% vol MgO

5.2.5 Discussion

Pour analyser plus facilement les diffusions, deux critères ont été rajoutés :

- ΔT_m (= T_m BST – T_m Composite) : A taux de charge comparable, plus la différence de T_m est importante, plus la diffusion du Mg est importante.

- $\Delta \text{tg } \delta$ ($= \text{tg } \delta \text{ BST} - \text{tg } \delta \text{ Composite}$) : A taux de charge comparable, plus $\Delta \text{tg } \delta$ est élevée en valeur absolue, plus la diffusion est homogène et inversement.

Idéalement, une diffusion limitée et homogène devrait conduire à $|\Delta T_m|$ le plus faible et $|\Delta \text{tg } \delta|$ le plus grand.

Le Tableau 5.9 présente une comparaison des paramètres ΔT_m et $\Delta \text{tg } \delta$ des différents composites réalisés à partir des hypothèses de substitution en magnésium. A partir de ces informations, il est possible d'établir un classement logique fonction des hypothèses de substitution en Mg.

L'hypothèse où les ions Mg vont majoritairement en site B, conduit aux abaissements les plus importants des T_m (équivalentes aux températures de Curie), mais également à des réductions des pertes diélectriques moins grandes que lorsque la température de Curie se décale peu. Cela traduit une inhomogénéité importante en ions Mg dans les composites lorsque l'on substitue l'ion Mg en site B dans les BST.

L'hypothèse où les ions Mg vont majoritairement en site A, conduit à un faible ΔT_m avec un « gain » de pertes diélectriques maximum. Dans ce cas, la diffusion du Mg de la magnésie dans le BST lors du frittage se déroule de manière plus homogène. L'hypothèse de substitution la plus favorable pour les propriétés diélectriques est de substituer le Mg majoritairement en site A.

h_A	h_B	ΔT_m (°C)	$\Delta \text{tg } \delta$
0	0	-40	0,004
1,00	0,00	-16	-0,006
0,75	0,25	-19	-0,003
0,50	0,50	-24	0,001
0,25	0,75	-30	-0,002
0,00	1,00	-46	0,005

Tableau 5.9 : Comparaisons des hypothèses de substitution en Mg pour un BST de rapport Ba/Sr = 60/40

La diffusion du magnésium de la magnésie vers le titanate de baryum strontium lors du frittage du composite reste importante, entraînant une faible agilité des composites à l'ambiante. Pour y remédier, nous avons réalisé des composites « BST 70/30 dopés Mn et Mg » - « MgO ». De plus, ils devraient également permettre de vérifier l'hypothèse selon laquelle le magnésium se place majoritairement en site A.

5.3 BST70/30 dopé en Mn et Mg

5.3.1 Hypothèses de substitutions en Mg

Nous avons suivi la même démarche que l'étude présentée au paragraphe 5.1, mais avec un taux de strontium égal à 0,3 au lieu de 0,4. A partir des mêmes hypothèses de substitution en magnésium, nous avons pu calculer les formulations chimiques des titanates de baryum strontium à partir des relations suivantes :

$$b = (1-x).(1-h_A.y) \quad (4)$$

$$s = x.(1-h_A.y) \quad (5)$$

$$t = 1-h_B.y-z \quad (6)$$

Les formulations chimiques pour un taux de manganèse $z = 0,01$ et un taux de magnésium $y = 0,01$ et des hypothèses de substitution du magnésium en site A (h_A) et site B (h_B) sont présentées dans le Tableau 5.10.

	h_A	h_B	Compositions
Cas n°1	1,00	0,00	$Ba_{0,693}Sr_{0,297}Mg_{0,01}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°2	0,75	0,25	$Ba_{0,69475}Sr_{0,29775}Mg_{0,01}Ti_{0,9875}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°3	0,50	0,50	$Ba_{0,6965}Sr_{0,2985}Mg_{0,01}Ti_{0,985}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°4	0,25	0,75	$Ba_{0,69825}Sr_{0,29925}Mg_{0,01}Ti_{0,9825}Mn_{0,01}O_3$
Cas n°5	0,00	1,00	$Ba_{0,700}Sr_{0,300}Mg_{0,01}Ti_{0,98}Mn_{0,01}O_3$
Cas référence	0	0	$Ba_{0,700}Sr_{0,300}Mg_{0,01}TiO_3$

Tableau 5.10 : formulations des compositions en fonctions des hypothèses de substitution en magnésium

Les synthèses des matériaux ont été réalisées suivant le procédé décrit en 5.1.2.

Le lot « mère » de 300g est un mélange de $BaCO_3$, $SrCO_3$ et TiO_2 , avec les taux suivants : 0,65 pour le $BaCO_3$, 0,25 pour le $SrCO_3$ et 0,95 pour le TiO_2 . Chaque lot « fille » a été complété, par ajout à sec, des dopants ($MnCO_3$ et MgO) et des quantités de matières premières manquantes ($BaCO_3$, $SrCO_3$ et TiO_2) pour obtenir les proportions stœchiométriques établies à partir des hypothèses de substitution en magnésium. Les masses ajoutées présentées dans le Tableau 5.11 sont indiquées à 10^{-4} g près.

Le premier lot « fille » est complété pour former la composition $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$, utilisée comme référence. On obtient ainsi 6 lots prêts pour l'étape de calcination à $1260^\circ C$.

h_A	h_B	masse lot "mère" (g)	masses ajoutées (g)					Nlot
			$BaCO_3$	$SrCO_3$	TiO_2	$MnCO_3$	MgO	
0	0	46,0393	1,8829	1,4122	0,7632	0,0000	0,0000	2381
1	0	46,2105	1,7009	1,2757	0,6128	0,2274	0,0773	2376
0,75	0,25	46,1696	1,7466	1,3099	0,5740	0,2272	0,0772	2380
0,5	0,5	46,1287	1,7922	1,3442	0,5353	0,2270	0,0771	2378
0,25	0,75	46,0880	1,8378	1,3783	0,4966	0,2268	0,0771	2379
0	1	46,3521	1,7061	1,2796	0,4610	0,2281	0,0775	2377

Tableau 5.11 : masses de poudres ajoutées aux lots « mère » pour obtenir les lots filles avant la calcination

Après le broyage des poudres et leur mise en forme par enrobage et pressage axial, les pièces obtenues sont frittées à $1390^\circ C$.

5.3.2 Etude de la densification

Les masses volumiques des cylindres frittés répertoriées dans le Tableau 5.12 montrent une densification quasi totale.

hypothèse site A	hypothèse site B	$\rho_{\text{fritté}} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$ $T_f=1390^\circ\text{C}$	$\rho/\rho_{\text{th}} \text{ fritté (\%)}$ $T_f=1390^\circ\text{C}$
0	0	5,53	95,5
100	0	5,54	95,7
75	25	5,56	96,0
50	50	5,61	96,9
25	75	5,58	96,4
0	100	5,58	96,4

Tableau 5.12 : Propriétés physico chimiques des BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg

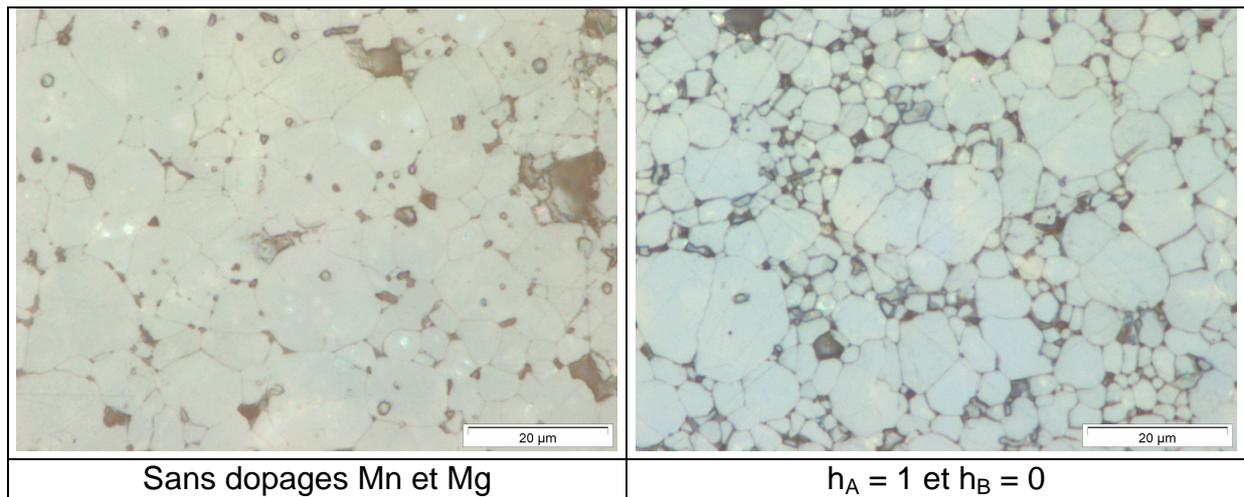
5.3.3 Microstructure

Les microstructures des céramiques observées par microscopie optique avec un grossissement de 2000 sont présentées sur la Figure 5.3.

La première remarque évidente concerne la taille des grains. Les grains du matériau non dopé sont de l'ordre de quelques dizaines de μm alors les grains des matériaux dopés sont de l'ordre de quelques μm . L'ajout des dopants manganèse et magnésium permet donc de maîtriser les microstructures des échantillons frittés à 1400°C .

Les microstructures des matériaux dopés sont toutes relativement homogènes et il est difficile de conclure sur les hypothèses de substitution. Cependant, il semble que la microstructure soit plus homogène lorsque le magnésium est supposé aller en majorité en site A ($h_A=1$). L'hypothèse $h_A=h_B=0,5$ conduit aux grains les plus petits.

Comme pour les BST60/40 (5.1.4), le dopage Mn, Mg conduit à une inhibition de la croissance granulaire.



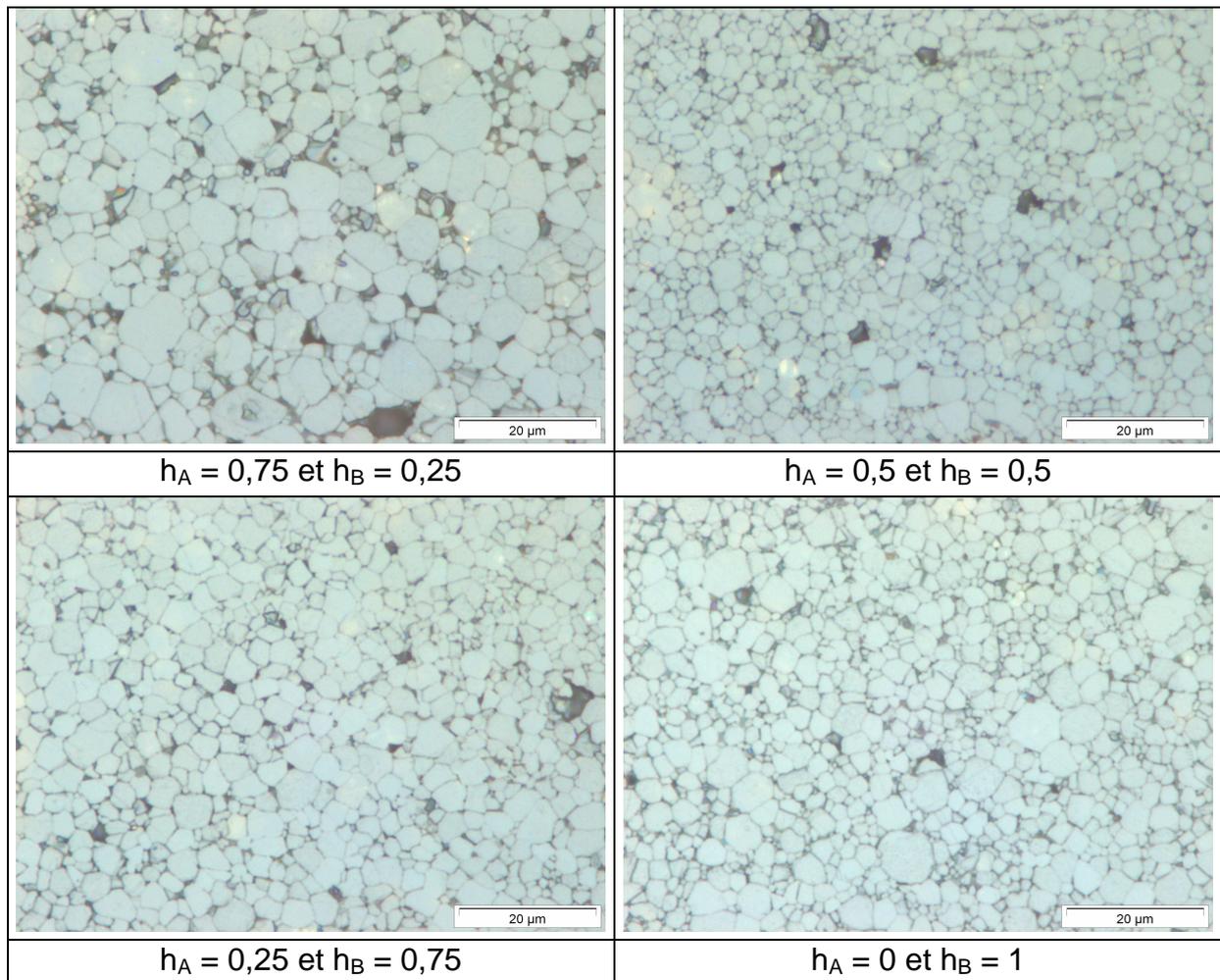


Figure 5.3 : images par microscopie optique (x2000) des microstructures des titanates de baryum strontium de taux de strontium égal à 0,3 et de différentes hypothèses de substitution en magnésium

5.3.4 Propriétés diélectriques

Le Tableau 5.13 montre les propriétés électriques basses et hautes fréquences des matériaux frittés à 1390°C, de densification supérieure à 95%. Indépendamment des hypothèses de substitution en magnésium, les mesures sont cohérentes : plus T_m est proche de l'ambiante, plus la permittivité ϵ_r à 1 GHz est élevée, plus l'agilité et les pertes diélectriques sont importantes. Par contre, les propriétés électriques ne peuvent être classées en fonction des hypothèses de substitution en Mg.

Comme pour les BST60/40 dopés en manganèse et magnésium, on peut affirmer que toutes les hypothèses testées donnent des matériaux avec des propriétés différentes sans qu'une hypothèse soit plus avantageuse qu'une autre.

h_A	h_B	Agilité 1kV/mm (%)	T_m (°C)	ϵ_r (1GHz)	tg δ (1GHz)
0,00	0,00	57,0	28	-	-
1,00	0,00	41,0	11	6820	0,0438

0,75	0,25	42,2	10	6750	0,0469
0,00	1,00	29,0	7	5630	0,0204
0,50	0,50	22,0	2	4860	0,0170
0,25	0,75	21,0	-1	4330	0,0148

Tableau 5.13 : Propriétés électriques des BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg classés selon leurs T_m

5.3.5 Discussions

A la différence des BST60/40 dopés en manganèse et magnésium, les pertes diminuent lorsque la température T_m s'écartent de l'ambiante.

Comme pour les BST70/30 dopé en manganèse et magnésium, la permittivité, les pertes et l'agilité sont directement dépendantes de T_m . Nous avons comparé les hypothèses de substitution en magnésium en fonction de T_m . L'analyse des hypothèses de substitution en manganèse et magnésium en fonction de T_m est quasi identique à celle des BST60/40 dopés. La diminution de la température T_m est moins importante lorsque h_A vaut 1, ce qui tend à montrer que la diffusion est davantage limitée.

Même si la même hypothèse se dégage de cette série d'expériences et de l'ancienne, il reste que nous n'arrivons toujours pas à expliquer pourquoi $h_A = 0$ et $h_B = 1$ ne conduit pas à la température T_m la plus faible. Pour confirmer l'hypothèse retenue, la réalisation de composites à partir de la magnésie et des cinq titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium est nécessaire. Cette opération devrait nous permettre d'observer la diffusion du magnésium de la magnésie vers le titanate de baryum strontium lors du frittage en fonction des hypothèses de substitution en magnésium et ainsi conclure de manière définitive sur l'hypothèse préférentielle du magnésium. De plus, il a été démontré dans le chapitre 4 que la diffusion du magnésium abaisse de façon importante l'agilité d'un composite.

5.4 Composites à 24 % de MgO

5.4.1 Préparation des composites

Le procédé utilisé est le mélange à sec décrit dans le chapitre 2. Le taux de magnésie a été pris identique à celui des premiers composites réalisés dans le chapitre 4, à savoir 24% en volume de magnésie, pour effectuer des comparaisons. Les masses pesées des différentes poudres, ainsi que le numéro des lots associés aux composites sont présentés dans le Tableau 5.14 en fonction des hypothèses de substitution.

h_A	h_B	Masse pesée BST (g)	Masse pesée MgO (g)	N° lot
0,00	0,00	20	4	2413
1,00	0,00	20	4	2408
0,75	0,25	20	4	2412
0,50	0,50	20	4	2410
0,25	0,75	20	4	2411
0,00	1,00	20	4	2409

Tableau 5.14 : masses pesées des titanates de baryum strontium dopés magnésium et titane et de magnésie pour réaliser des composites à 24% de magnésie en volume

5.4.2 Etude de la densification

Le Tableau 5.15 présente des échantillons frittés à 1390°C quasi totalement densifiés.

h_A	h_B	$\rho_{\text{fritté}}$ (g.cm ⁻³)	ρ/ρ_{th} fritté (%)	N° lot
0,00	0,00	5,08	96,6	2413
1,00	0,00	5,09	96,8	2408
0,75	0,25	5,10	97,0	2412
0,50	0,50	5,12	97,3	2410
0,25	0,75	5,12	97,3	2411
0,00	1,00	5,09	96,8	2409

Tableau 5.15 : Propriétés physico chimique des composites 76%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 24%vol MgO

5.4.3 Microstructure

Sur les microstructures des échantillons présentées dans le Tableau 5.16, la phase titanate de baryum strontium apparaît en blanc et la phase magnésie en couleur foncée. Comme pour les microstructures des composites affichées dans le paragraphe 5.2.3, l'hypothèse $h_A=1$ conduit à un certain nombre d'aiguilles que nous supposons être du rutile.

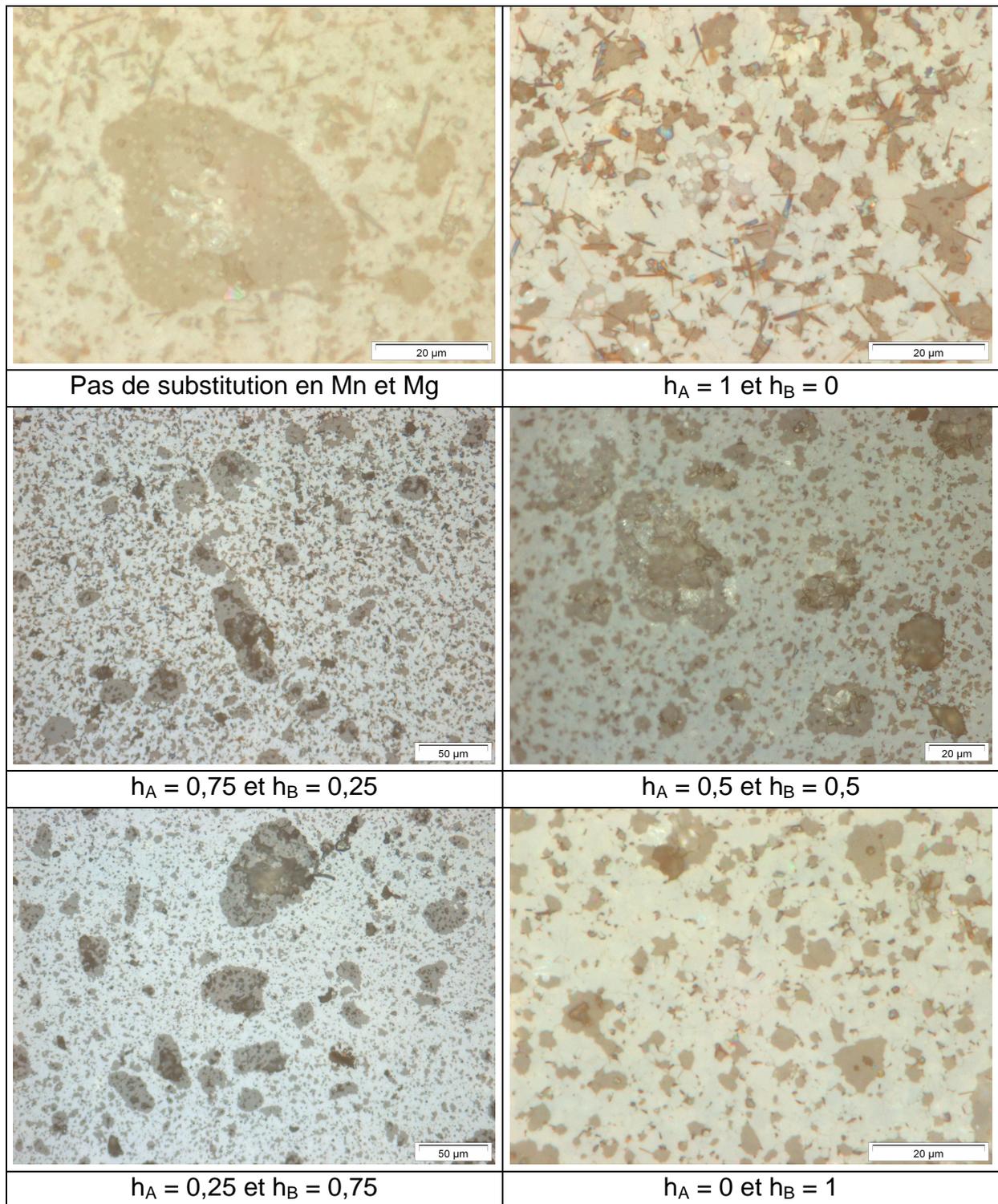


Tableau 5.16 : images par microscopie optique (x2000) des microstructures des composites 76%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 24%vol MgO

5.4.4 Propriétés diélectriques

Le Tableau 5.17 récapitule les agilités à 100 kHz sous 1 kV/mm, les permittivités ϵ_r à 1GHz, les pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ ramenées à 1GHz des composites à 76% en

volume de BST 70/30 dopés en Mn et Mg et à 24% en volume de magnésie frittés à 1390°C. Les mesures des températures T_m (permittivités maximales), des agilités et des permittivités à 1 GHz sont cohérentes entre elles. Plus T_m s'éloigne de la température ambiante, plus la permittivité à 1 GHz est abaissée et plus l'agilité chute. Quant aux pertes diélectriques à 1 GHz, elles ont également tendance à diminuer. Cependant ces résultats ne permettent pas de conclure sur la substitution en Mg du BST.

h_A	h_B	Agilité 1kV/mm (%)	ϵ_r (1GHz)	tg δ (1GHz)	T_m (°C)
0,00	0,00	12,0	1910	0,0510	0
1,00	0,00	19,0	2250	0,0296	0
0,75	0,25	15,0	2050	0,0200	-1
0,50	0,50	9,0	1640	0,0105	-15
0,25	0,75	6,0	1340	0,0093	-32
0,00	1,00	10,0	1680	0,0106	-13

Tableau 5.17 : Propriétés électriques des composites 76%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 24%vol MgO

5.4.5 Discussion

Le Tableau 5.18 présente pour les différents composites étudiés les variations ΔT_m de températures T_m ($\Delta T_m = T_m \text{ composite} - T_m \text{ BST}$) et $\Delta \text{tg } \delta$ de tangentes de pertes ($\Delta \text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\text{composite}} - \text{tg } \delta_{\text{BST}}$) par rapport aux titanates de baryum strontium. Ces deux paramètres traduisent le type de diffusion du Mg lors du frittage du composite. Si la diffusion des ions Mg se déroulait de façon totalement homogène, une diminution de la température de Curie conduirait à une diminution des pertes diélectriques.

Or lorsqu'on suppose que les ions Mg vont majoritairement en site B (h_B tend vers 1), un fort abaissement des températures T_m entraîne une réduction de pertes diélectriques, moins importantes que lorsque T_m se décale peu. Ce qui traduit une inhomogénéité plus importante en ions Mg dans les composites lorsque l'on substitue l'ion Mg en site B dans les BST.

Par contre, lorsque l'on suppose que les ions Mg vont majoritairement en site A (h_A tend vers 1), les variations ΔT_m les plus faibles sont associées aux « améliorations » les plus importantes des pertes diélectriques. Dans ce cas, la diffusion du Mg de la magnésie dans le BST lors du frittage se déroule de manière plus homogène. L'hypothèse de substitution la plus favorable pour les propriétés diélectriques est de substituer le Mg majoritairement en site A.

h_A	h_B (%)	ΔT_m (°C)	$\Delta \text{tg } \delta$
0,00	0,00	-28	-
1,00	0,00	-11	-0,014
0,75	0,25	-11	-0,027

0,50	0,50	-17	-0,006
0,25	0,75	-31	-0,005
0,00	1,00	-20	-0,010

Tableau 5.18 : Comparaisons des hypothèses de substitution en Mg pour un BST de rapport Ba/Sr = 70/30

5.5 Composites à 60 % de MgO

Comme les agilités obtenues sont compatibles avec les applications envisagées, des composites à fort pourcentages volumiques de magnésie ont été réalisés pour tenter de diminuer encore la permittivité et les pertes diélectriques tout en restant en-dessous du seuil de percolation de la phase BST. En effet, si ce seuil est dépassé, l'agilité est nulle. Des estimations nous donnent à penser qu'il se situe autour de 70% de magnésie. Le taux de charge de magnésie des composites a donc été pris à 60%.

5.5.1 Synthèse

Les masses pesées à $2 \cdot 10^{-2}$ g près des poudres de titanate de baryum strontium et de magnésie, ainsi que les numéros de lots associés aux composites sont présentés dans le Tableau 5.19 pour les hypothèses de substitution en magnésium en site B ($h_B=0,5$ et $h_B=1$). Nous avons choisi ces deux matériaux car leurs composites à 24% de magnésie présentent les meilleurs rapports agilités sur pertes diélectriques. L'objectif ici est de déterminer dans quelle proportion la diffusion du magnésium est limitée pour un composite à 60% de magnésie.

h_A	h_B	Masse pesée BST (g)	Masse pesée MgO (g)	N° lot
0,50	0,50	10,00	9,27	2455
0,00	1,00	10,00	9,27	2454

Tableau 5.19 : masses pesées des titanates de baryum strontium dopés magnésium et titane et de magnésie pour réaliser des composites à 60% de magnésie en volume

5.5.2 Etude de la densification

Le Tableau 5.7 permet de mettre en avant la densification des cylindres frittés à 1400°C.

h_A	h_B	$\rho_{\text{fritté}}$ (g.cm ⁻³)	$\rho/\rho_{\text{th fritté}}$ (%)
50	50	4,32	96,9
0	100	4,35	97,5

Tableau 5.20 : Propriétés physico chimique des composites 40%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg –60%vol MgO

5.5.3 Microstructure

Quelle que soit l'hypothèse de substitution, les images prises à deux grossissements différents (Tableau 5.21) semblent montrer que les microstructures sont identiques.

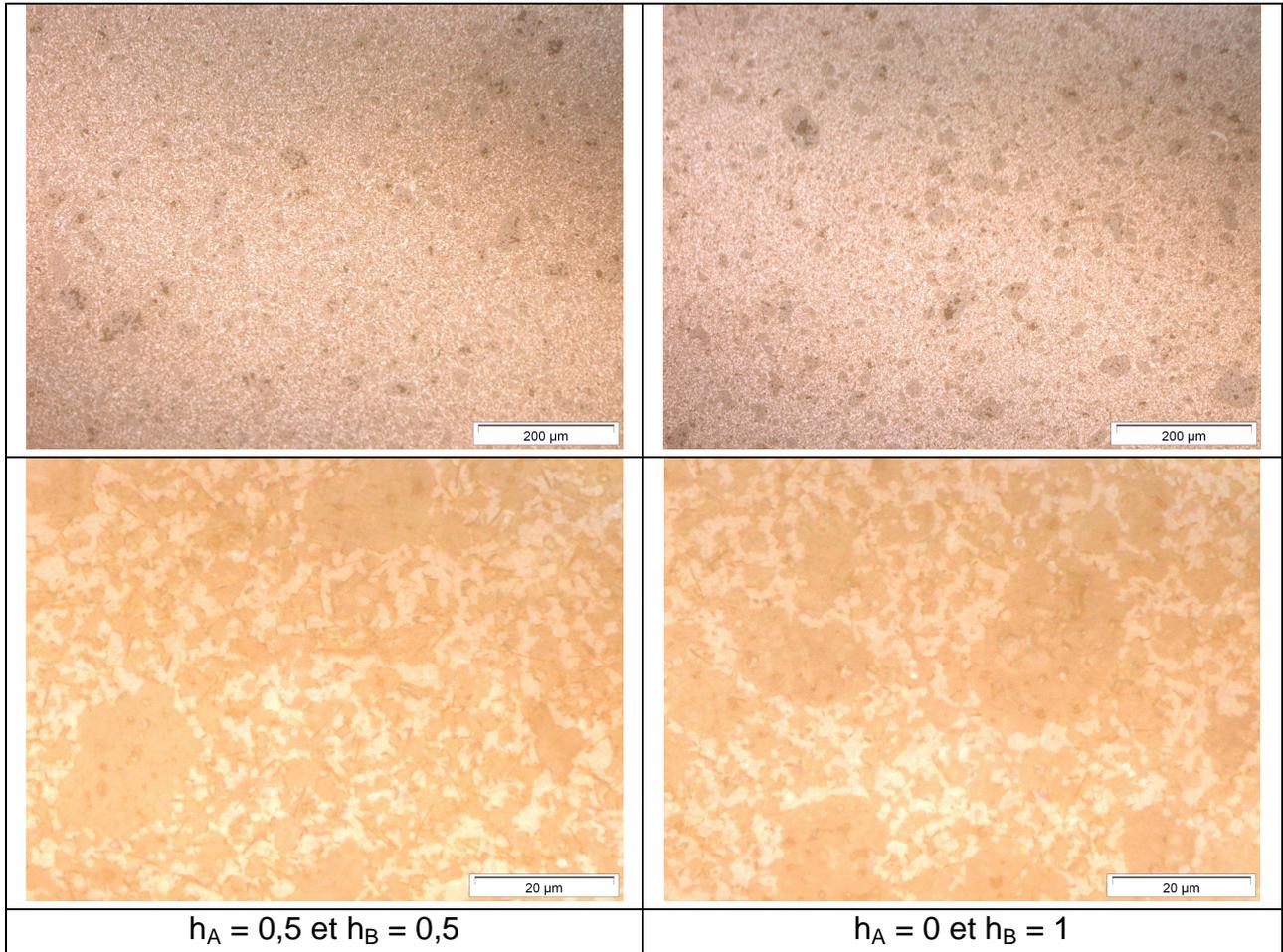


Tableau 5.21 : images par microscopie optique (x2000) des microstructures des composites 40%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg – 60%vol MgO

5.5.4 Propriétés diélectriques

Le Tableau 5.22 montre les caractéristiques électriques mesurées des composites à 40% en volume de BST 70/30 dopés en Mn et Mg et à 60% en volume de magnésie frittés à 1400°C. Les deux composites possèdent un T_m fortement décalé par rapport au T_m des titanates de baryum strontium ($T_m = 2^\circ\text{C}$ et 7°C). Par conséquent, la permittivité, les pertes diélectriques et l'agilité ont fortement diminué. La comparaison des résultats ainsi obtenus avec ceux des titanates de baryum strontium utilisés permet de mettre en évidence que la permittivité est environ 15 fois plus petite, les pertes sont divisées par un facteur deux ou trois et l'agilité est trois fois plus faible à 1 kV/mm.

h_A	h_B	ϵ_r (1GHz)	$\text{tg } \delta$ (1GHz)	Agilité 1kV/mm (%)	T_m (°C)
50	50	350	0,007	3,0	-38
0	100	335	0,007	3,0	-41

Tableau 5.22 : Propriétés électriques des composites 40%vol BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg selon les hypothèses de substitution en Mg –60%vol MgO

5.5.5 Discussion

Les paramètres caractérisant la diffusion : $\Delta T_m = T_{m \text{ composite}} - T_{m \text{ BST}}$ et $\Delta \text{tg } \delta = \text{tg } \delta_{\text{composite}} - \text{tg } \delta_{\text{BST}}$ des composites chargés à 60% et à 24% en volume de magnésie sont présentés dans le Tableau 5.23. Pour les mêmes hypothèses de substitution en magnésium ($h_B=0,5$ et $h_B=1$), les $|\Delta T_m|$ et $|\Delta \text{tg } \delta|$ des composites à 60% de magnésie sont plus grands que ceux des composites à 24% de magnésie. Ce dernier point indique que la diffusion de la magnésie n'est pas totalement stoppée par le dopage en magnésium des titanates de baryum strontium.

Volume de magnésie (%)	h_A	h_B (%)	ΔT_m (°C)	$\Delta \text{tg } \delta$
60	0,50	0,50	-40	-0,010
	0,00	1,00	-48	-0,013
24	0,50	0,50	-17	-0,006
	0,00	1,00	-20	-0,010

Tableau 5.23 : Comparaisons des hypothèses de substitution en Mg pour un BST de rapport Ba/Sr = 70/30

Le Tableau 5.24 passe en revue les propriétés électriques des composites utiles pour les applications envisagées. Le principal avantage des composites à fort taux de magnésie réside dans la forte diminution de la permittivité. Cette forte diminution de la permittivité est attribuée à deux phénomènes :

- Les grains de titanate de baryum strontium sont dans une matrice de magnésie.
- La température T_m est décalée.

Le premier phénomène abaisse uniquement la permittivité alors que le second entraîne également une diminution de l'agilité.

Volume de magnésie (%)	h_A	h_B	ϵ_r (1GHz)	$\text{tg } \delta$ (1GHz)	Agilité 1kV/mm (%)
60	50	50	350	0,007	3,0
	0	100	335	0,007	3,0
24	50	50	1640	0,0105	9,0
	0	100	1680	0,0106	10,0

Tableau 5.24 : Propriétés électriques des composites BST70/30 dopé 1% Mn et 1% Mg –MgO pour deux hypothèses de substitution en Mg

5.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'influence du dopage sur les propriétés électriques des titanates de baryum strontium et des composites réalisés à partir de magnésie. Des titanates de baryum strontium dopés en manganèse et magnésium ont été réalisés pour deux taux de strontium ($x=0,4$ et $0,3$). Quelle que soit l'hypothèse de substitution testée, les titanates de baryum strontium sont denses et conduisent à des propriétés électriques différentes qui n'ont pas permis de conclure de façon certaine sur le site de substitution préférentiel du magnésium. La réalisation des BST et de leurs composites pour différentes hypothèses a permis de mieux observer et comprendre l'effet de la substitution en magnésium. Il semble que le site préférentiel du magnésium soit le site A. Cette conclusion se vérifie pour les deux séries de matériaux de taux de strontium différents (Tableau 5.25).

h_A	h_B (%)	$x=0,4$		$x=0,3$	
		ΔT_m (°C)	$\Delta \text{tg } \delta$	ΔT_m (°C)	$\Delta \text{tg } \delta$
0,00	0,00	-40	0,004	-28	-
1,00	0,00	-16	-0,006	-11	-0,014
0,75	0,25	-19	-0,003	-11	-0,027
0,50	0,50	-24	0,001	-17	-0,006
0,25	0,75	-30	-0,002	-31	-0,005
0,00	1,00	-46	0,005	-20	-0,010

Tableau 5.25 : Comparaisons des hypothèses de substitution en Mg pour les séries de matériaux de rapport Ba/Sr = 0,4 et 0,3

Cependant, une autre interprétation des résultats expérimentaux est envisageable. En effet, si on part du principe que la substitution réelle du magnésium se fait sur un seul et même site pour tous les titanates de baryum strontium, alors les matériaux réalisés avec une autre hypothèse n'auraient pas la stœchiométrie prévue. Les compositions des matériaux seraient alors différenciées par leur rapport stœchiométrique B/A. Dans l'hypothèse où le magnésium se placerait en site A, des compositions de rapport B/A supérieur à 1 (de 1 à environ 1,02) seraient alors explorées. Dans l'hypothèse où le magnésium se placerait en site B, les compositions de rapport B/A inférieurs à 1 (de 1 à environ 0,98) seraient examinées. Cependant même si l'influence du rapport B/A a été étudiée dans le chapitre 3, il est difficile de conclure. L'analogie avec les microstructures n'est pas possible car la taille moyenne des grains de BST dopés en magnésium n'augmente ou ne diminue pas en fonction des hypothèses.

L'effet du dopage en magnésium est être identique pour les deux taux de strontium testés. Pour preuve, l'évolution des valeurs de T_m des BST en fonction de leur hypothèse de substitution en site A (Figure 5.4) est quasi identique pour les deux taux de strontium ($x = 0,3$ et $0,4$).

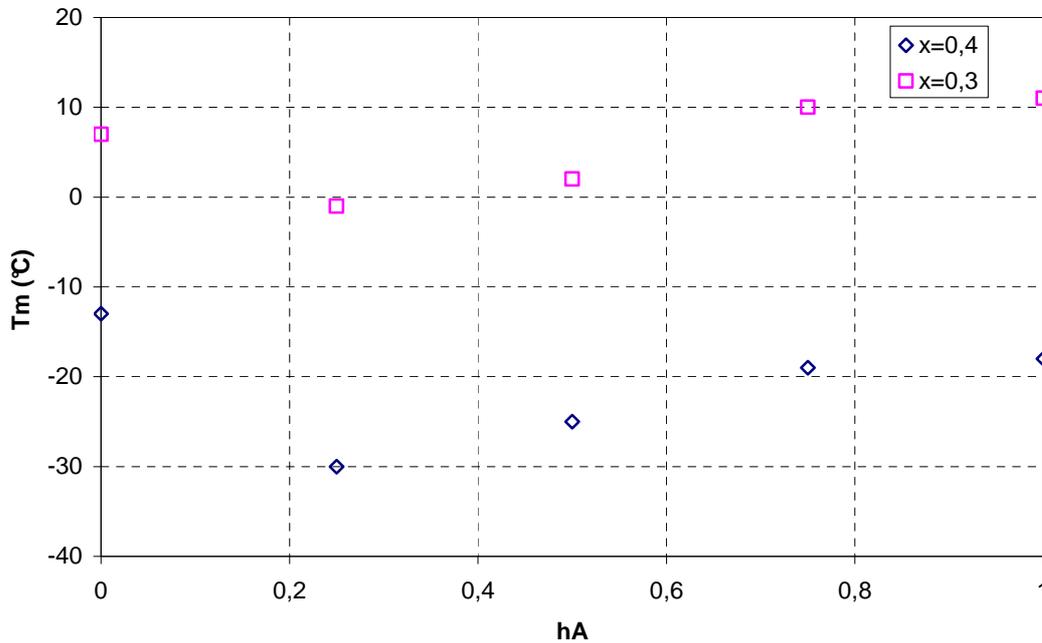


Figure 5.4 : Evolution du T_m suivant l'hypothèse de substitution en magnésium en site A pour les titanates de baryum strontium avec $x=0,4$ et $0,3$

Cette étude sur l'influence du dopage du manganèse sur les titanates de baryum strontium et sur ses composites a permis d'améliorer les performances de ces derniers. Pour preuve, nous résumons dans le Tableau 5.26, les permittivités, les tangentes de pertes et les agilités des composites où le titanate de baryum strontium est dopé en magnésium en site A (chapitre 5) ou non dopé (chapitre 4). Pour les deux taux de strontium, le dopage en magnésium n'a pas beaucoup d'influence sur la permittivité des composites. En effet, il permet d'augmenter très légèrement la permittivité. Par contre il permet de gagner, dans le cas où x vaut $0,4$ un facteur deux sur les pertes et pour $x=0,3$ un facteur deux sur l'agilité. Pour comprendre pourquoi les effets ne sont pas les mêmes suivant les taux de strontium, on doit tenir compte de la valeur de la température T_m .

Pour $x=0,4$, la température T_m du composite avec le BST dopé en magnésium est inférieure de 9°C à celle du composite non dopé. Si le dopage en magnésium n'avait pas d'effet sur les performances des composites, le composite dopé devrait posséder une permittivité, des pertes et une agilité plus faibles que le composite non dopé. Or, le dopage augmente la permittivité et l'agilité et les pertes sont divisées par 2.

Pour $x=0,3$, la température T_m du composite dopé est supérieure de 4°C à celle du composite non dopé. Dans ce cas, si le dopage n'intervenait pas sur les performances des composites, le composite dopé en magnésium devrait posséder une permittivité, des pertes et une agilité légèrement plus élevées que pour le composite non dopé, puisque la variation de T_m est faible (4°C). Même si conformément à nos attentes, la permittivité est légèrement supérieure, les pertes sont légèrement plus faibles et surtout l'agilité est améliorée d'un facteur deux.

De plus, pour les deux taux de strontium, la largeur à 10% du pic de Curie est réduite lorsque le BST utilisé dans le composite est dopé en magnésium. Ce qui tend à confirmer que les phénomènes d'interactions entre les deux phases sont limités.

	dopage en Mg des BST	ϵ_r (1GHz)	$\text{tg } \delta$ (1GHz)	Agilité 1kV/mm (%)	T_m (°C)	largeur à 10% du pic
x=0,4	sans	1025	0,0078	3	-32	39
	avec	1104	0,0032	3,5	-43	29
x=0,3	sans	1900	0,0308	10	-4	35
	avec	2250	0,0296	19	0	21

Tableau 5.26 : Propriétés électriques des composites chargés à 24 % de magnésie et à 76 % de titanate de baryum strontium sans ou avec dopage en magnésium

Des composites à plus fort taux de charge de magnésie ont été réalisés à partir des deux hypothèses $h_A=h_B=0,5$ et $h_A=0, h_B=1$. Pour ces deux cas, les permittivités sont fortement réduites mais l'agilité est devenue trop faible pour les applications envisagées.

L'ensemble des résultats montrent que pour obtenir une agilité suffisante, il est nécessaire de synthétiser un composite à fort taux de charge de magnésie à partir d'un titanate de baryum strontium dopé en magnésium avec pour hypothèse $h_A=1$. Cette composition de BST a donc été retenue pour la réalisation des composites présentés dans le chapitre suivant.

5.7 Bibliographie

- [1] Jingji Zhang, Jiwei Zhai & Xi Yao, "Dielectric tunable properties of low-loss $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ceramics", Scripta Materialia 61 (2009) 764–767.
- [2] Toru Nagai, Kenji Iijima, Hae Jin Hwang, Mutsuo Sando, Tohru Sekino & Koichi Niihara, "Effect of MgO Doping on the Phase Transformations of BaTiO_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 83 [1] 107–12 (2000).
- [3] R. K. Sharma, N.-H. Chan & D. M. Smyth, "Solubility of TiO_2 in BaTiO_3 ", J. Am. Ceram. Soc., 64 [8] 448–51 (1981).
- [4] B. Su & T. W. Button, "Microstructure and dielectric properties of Mg-doped barium strontium titanate ceramics", Journal of Applied Physics, vol. 95, n° 3 (2004).

Chapitre 6 : Optimisation du cofrittage des phases titanate de baryum strontium et magnésie 175

6.1	Réduction de la température de frittage de la magnésie par ajout de TiO_2	175
6.1.1	Principe.....	175
6.1.2	Expérimentation	176
6.1.3	Conclusion.....	180
6.2	Composites « BST 70/30 dopé Mn et Mg » - « $\text{MgO}+\text{TiO}_2$ ».....	180
6.2.1	Synthèses	180
6.2.2	Etude de la densification	181
6.2.3	Microstructures.....	185
6.2.4	Propriétés diélectriques	188
6.2.4.1	Propriétés électriques des matériaux	188
6.2.4.2	Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes des composites en fonction de la fréquence	190
6.2.4.3	Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes des composites en fonction de la température.....	194
6.2.4.4	Vérification de l'homogénéité de la permittivité en basse fréquences des composites.....	197
6.2.5	Conclusion.....	199
6.3	Conclusion.....	200
6.4	Bibliographie	200

CHAPITRE 6 : OPTIMISATION DU COFRITTAGE DES PHASES TITANATE DE BARYUM STRONTIUM ET MAGNÉSIE

La température de frittage d'un titanate de baryum strontium vaut environ 1250°C alors que celle de la magnésie est supérieure à 1600°C. Cette grande différence peut induire une densification très inhomogène à l'intérieur du composite. Exemple : un composite BST-MgO fritté à une température d'environ 1250°C, aura une phase BST plus dense que celle du MgO, laquelle ne sera quasiment pas frittée.

Dans le but d'optimiser les propriétés des composites, il est important d'utiliser des phases frittant à des températures similaires.

Ce chapitre présente dans un premier temps l'étude de la réduction de la température de frittage de la magnésie par ajout de dioxyde de titane. Puis une analyse sera effectuée sur des composites réalisés avec la magnésie modifiée.

6.1 Réduction de la température de frittage de la magnésie par ajout de TiO_2

Cette partie présente une étude sur la réduction de la température de frittage de la magnésie. Dans un premier temps nous expliquerons le moyen choisi pour réduire la température de frittage de la magnésie. Et dans un second temps, nous montrerons les procédés de fabrication et de caractérisations mis en œuvre.

6.1.1 Principe

Pour abaisser la température de frittage de la magnésie, nous nous sommes basés sur une méthode présentée dans les articles de Y.B. Lee [1] et T.Lucion [2] qui consiste à ajouter du TiO_2 à la magnésie. D'après Y.B. Lee, cet ajout favorise nettement la densification de MgO à relativement basses températures, puisque un pourcentage de densification d'environ 98% a été obtenu à 1600 °C. Lorsqu'il y a un excès de TiO_2 au dessus de la limite de solubilité solide la magnésie, MgO réagit avec TiO_2 pour former Mg_2TiO_4 à des températures de l'ordre de 1300 °C. On observe alors une déviation du paramètre de maille du cristal MgO estimée à moins de 0,1%. L'amélioration de la densification entraîne la croissance des grains de MgO, et le ralentissement de cette croissance à cause de la seconde phase de Mg_2TiO_4 n'est pas vu.

Le diagramme de phase $\text{MgO} - \text{TiO}_2$, présenté Figure 6.1, montre les phases obtenues en fonction du pourcentage molaire (échelle du bas) et du pourcentage massique (échelle du haut) de TiO_2 . Lorsqu'on ajoute 1 % en masse de TiO_2 à MgO et que l'on fritte le tout à 1500°C , on forme en faible quantité une phase de $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$, soit Mg_2TiO_4 .

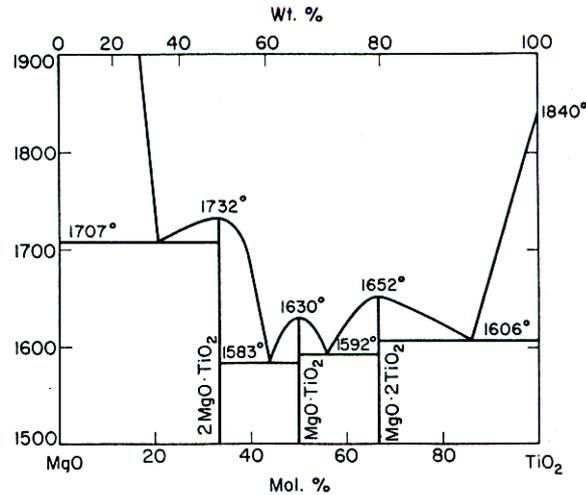


FIG. 270.—System $\text{MgO}-\text{TiO}_2$; proposed.

L. W. Coughanour and V. A. DeProse, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 51 [2] 87 (1953); RP 2435.

Figure 6.1 : Diagramme de phase $\text{MgO} - \text{TiO}_2$

6.1.2 Expérimentation

L'ajout de 1% en masse de dioxyde de titane à la magnésie est réalisé par mélange à sec, selon le procédé décrit dans le chapitre 2. Tous les lots ont été réalisés avec 49,5 g de MgO et 0,5 g de TiO_2 .

Les mesures de la masse volumique des échantillons cylindriques par la méthode dimensionnelle sont présentées en fonction de la température de frittage sur la Figure 6.2. Pour les températures de frittage comprises entre 1230°C et 1355°C , tous les cylindres crus réalisés ont une masse de 0,48 g et un diamètre de 7,13 mm, dans le but de limiter la variation de la masse volumique en fonction des dimensions. Pour les frittages à 1400°C , 6 résonateurs de différentes dimensions ont été testés. Dans ce cas, la masse volumique varie de $0,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ en fonction des dimensions des résonateurs. Il est intéressant de remarquer que les échantillons les plus volumineux ont les masses volumiques les plus grandes.

Entre 1220 et 1300°C , la masse volumique évolue linéairement en fonction de la température de frittage. Au delà, la masse volumique ne suit plus cette loi mais la magnésie continue sa densification. A 1355°C et 1400°C , la magnésie est dense.

Pour montrer l'intérêt de notre méthode, un échantillon de MgO sans ajout de TiO_2 a été fritté à 1300°C . La mesure de la masse volumique de cet échantillon est présentée sur la Figure 6.2. Le spécimen n'est pas densifié puisque sa masse volumique ($1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) est presque deux fois plus petite que celle de la magnésie avec ajout de TiO_2 ($3,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

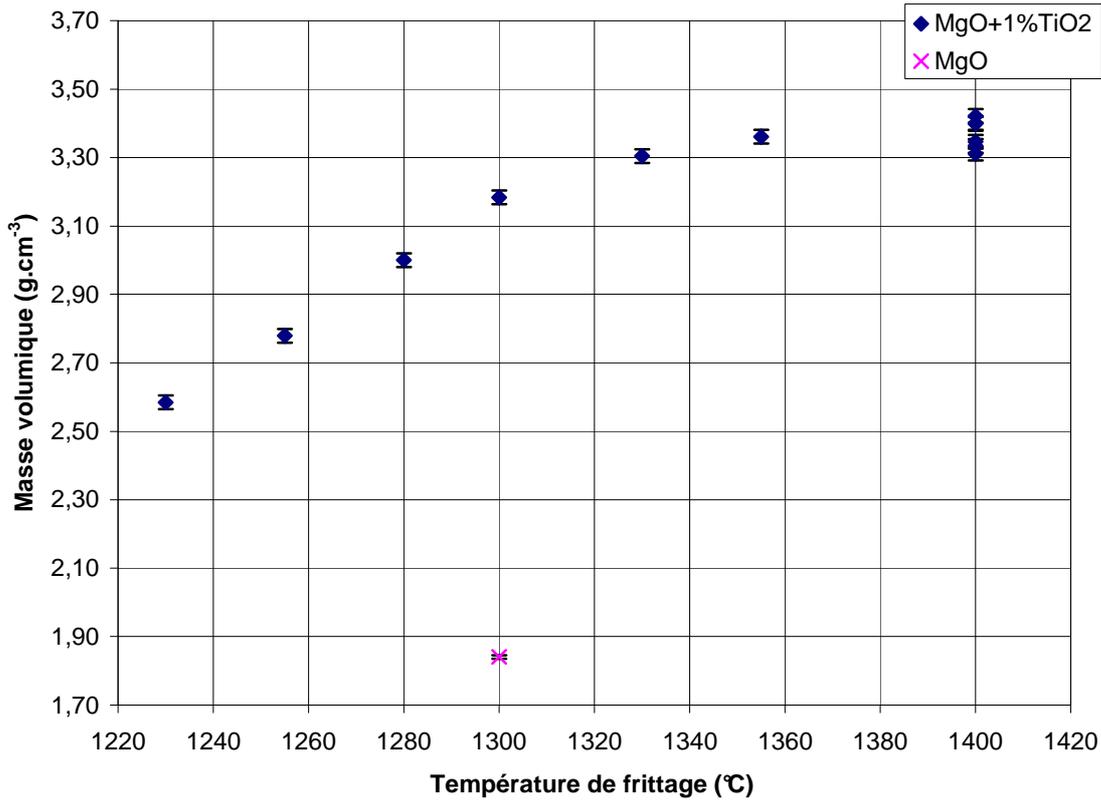


Figure 6.2 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température de frittage pour des cylindres de poudre de magnésie avec 1% en masse de dioxyde de titane

Le suivi du frittage a été effectué par dilatométrie. La Figure 6.3 montre l'évolution du pourcentage de retrait sur la hauteur d'un cylindre de MgO avec 1 % de TiO₂ lors d'un cycle de frittage avec une température de palier égale à 1400°C sous atmosphère air.

Jusqu'à environ 900°C, le cylindre se dilate sous l'effet de la chaleur, conduisant à une augmentation de la hauteur.

Au delà de 900°C, le frittage de l'échantillon débute, la hauteur du cylindre commence à diminuer.

A la fin du frittage, le retrait de la hauteur du cylindre est de 23%, ce qui est important.

Il faut cependant remarquer que le pourcentage de densification des échantillons crus est faible comparativement à celui des BST (50 % contre 60%). Ce qui explique que le retrait soit moins important dans le cas du BST (15 %).

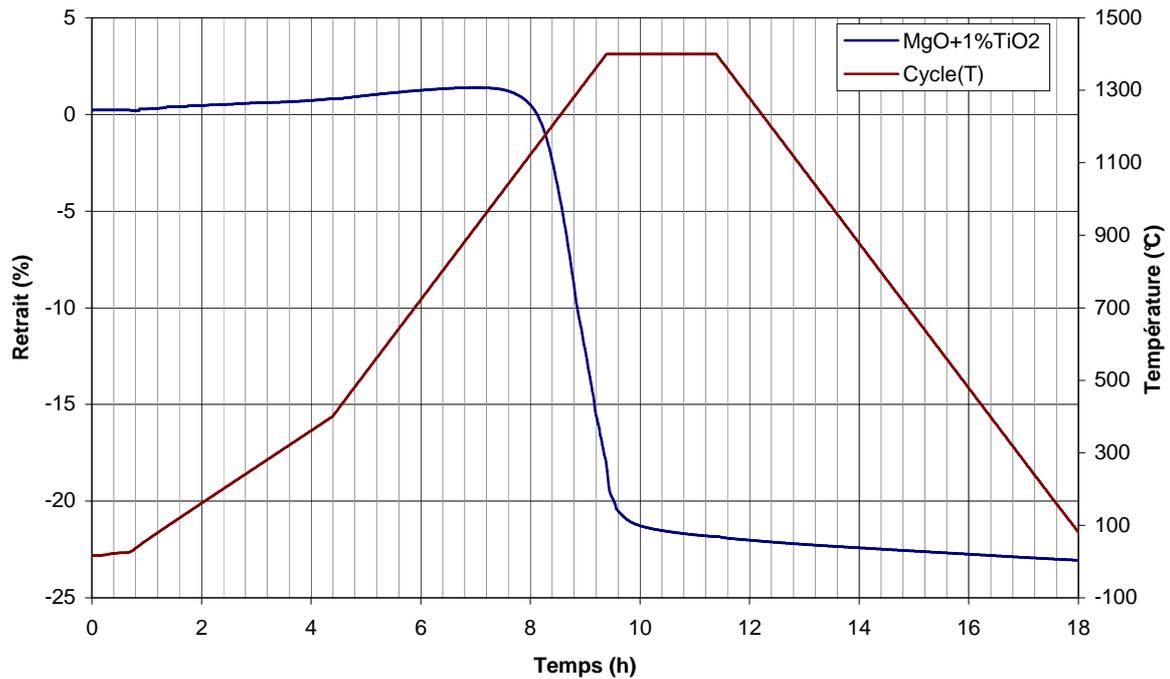


Figure 6.3 : Evolution du retrait de la hauteur d'un cylindre de magnésie avec 1% en masse de dioxyde de titane en fonction du temps du cycle du frittage mesuré avec un dilatomètre

La Figure 6.4 montre le diffractogramme d'un échantillon de MgO avec ajout de TiO_2 , fritté à $1300^{\circ}C$. Le diagramme est comparé avec celui de MgO (fiche n°00-043-0122) et Mg_2TiO_4 (fiche n°00-016-0215). Conformément à la littérature, le diffractogramme de l'échantillon est la somme de deux phases : la phase principale périclase (ou MgO) et la phase minoritaire Mg_2TiO_4 . Il est à noter que comme l'ajout de TiO_2 est de 1 % en masse, la proportion de la phase Mg_2TiO_4 par rapport à MgO dans l'échantillon est très faible. La phase Mg_2TiO_4 est donc à la limite du seuil de détection du diffractomètre. En effet, seule la raie principale apparaît à 35° sur le diagramme.

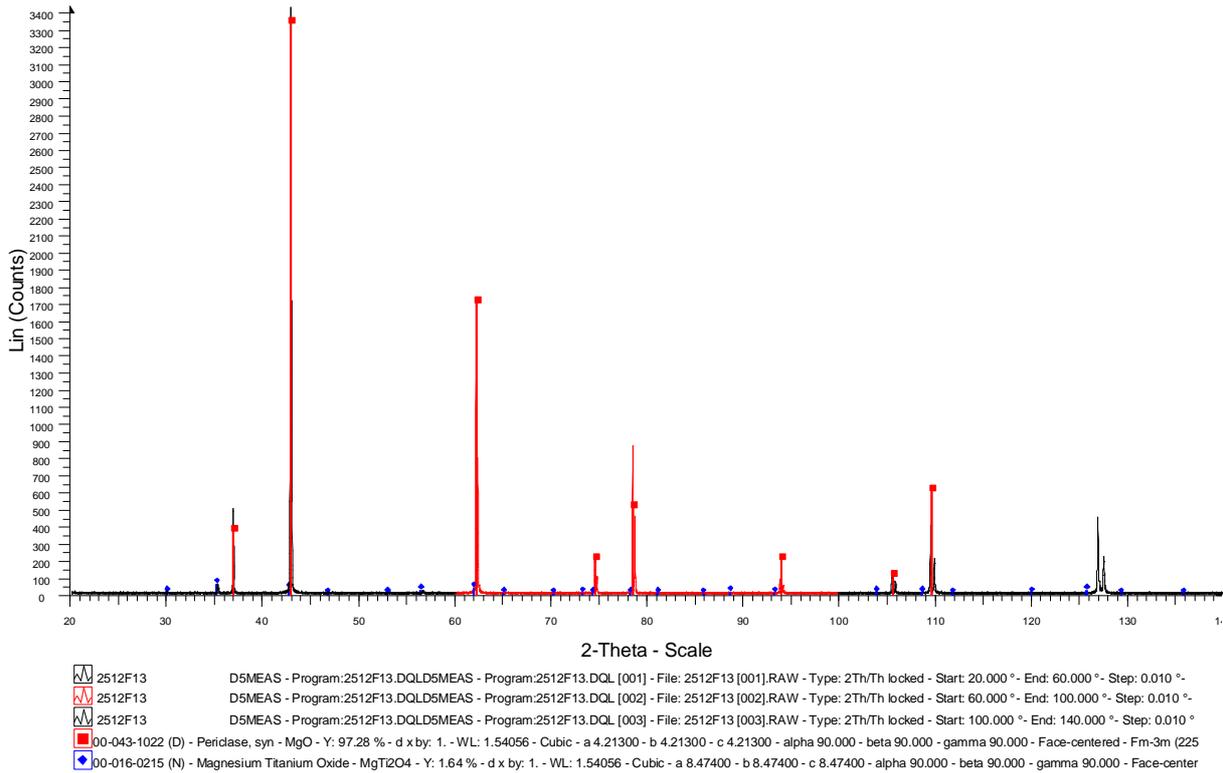


Figure 6.4 : Diffratogramme d'un échantillon de MgO avec ajout de TiO₂ fritté à 1300°C

Nous avons également mesuré la permittivité et la tangente de pertes $tg\delta$ des six résonateurs de MgO avec ajout de 1 % en masse de TiO₂ frittés à 1400°C (Tableau 6.1). Ces mesures sont représentatives du matériau puisque les pourcentages de densification sont compris entre 93% et 96%. Les valeurs de permittivité obtenues sont identiques à celle de la magnésie ($\epsilon_r = 9,5$). Les deux premiers cylindres n'ont pas pu être mesurés car si leur permittivité est de 9,5, leurs fréquences de résonances sont supérieures à 20 GHz, fréquence maximale de mesure de l'analyseur de réseau vectoriel. La valeur de la permittivité du troisième résonateur (9,28) est un peu plus petite que les autres car la valeur de sa masse volumique (3,35 g.cm⁻³) est légèrement inférieure à celles des autres (3,40 – 3,42 g.cm⁻³). Les mesures des pertes diélectriques de tous les échantillons sont toutes très faibles par rapport à celles des titanates de baryum strontium.

Fr (GHz)	permittivité	Fp (GHz)	tgδ	d (mm)	H (mm)
impossible à mesurer car Fr>20GHz si eps=9,5				4,85	3,99
impossible à mesurer car Fr>20GHz si eps=9,5				4,86	3,99
10,757	9,28	9,11	0,00013	10,07	7,86
10,414	9,51	8,69	0,00012	10,10	8,21
10,305	9,45	8,66	0,00012	10,12	8,45
11,086	9,49	8,92	0,00013	10,14	7,14

Tableau 6.1 : mesures de la permittivité et des pertes diélectriques des cylindres de MgO avec un ajout de 1 % en masse de TiO₂ frittés à 1400°C par la méthode du résonateur

6.1.3 Conclusion

La magnésie avec un ajout de 1 % en masse de dioxyde de titane possèdent une faible permittivité (9,5) et de très faibles pertes diélectriques ($\text{tg}\delta = 10^{-4}$). On rappelle que le BST possède une permittivité de l'ordre de 1000 et une tangente de pertes $\text{tg}\delta$ de l'ordre de 10^{-2} .

L'ajout de TiO_2 a permis d'abaisser la température de frittage de la magnésie, jusqu'au point d'être relativement proche de celle des titanates de baryum de strontium synthétisés au laboratoire.

La magnésie avec ajout de TiO_2 semble donc être un bon candidat pour la réalisation de composites BST agiles.

6.2 Composites « BST 70/30 dopé Mn et Mg » - « MgO+TiO₂ »

Ce paragraphe regroupe les résultats d'une étude sur de nouveaux composites réalisés à partir d'une phase de titanate de baryum de strontium de formulation $\text{Ba}_{0,694}\text{Sr}_{0,296}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ et d'une phase de magnésie avec ajout de dioxyde de titane. Le diagramme de phase de ce composite a été exploré en fonction du pourcentage volumique de MgO avec ajout de TiO_2 afin de déterminer le seuil de percolation de la phase agile.

6.2.1 Synthèses

La formulation de la phase agile $\text{Ba}_{0,694}\text{Sr}_{0,296}\text{Mg}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$ a été établi d'après les conclusions des chapitres précédents (Chapitre 4 : et Chapitre 5 :).

Le taux de strontium x a été pris égal à 0,3 pour que les composites conservent une agilité intéressante pour les applications microondes envisagées.

Le taux de manganèse reste fixé à 0,01 ; rappelons qu'il permet d'améliorer les pertes diélectriques en hautes fréquences en compensant les lacunes d'oxygène.

Le taux de magnésium a été fixé à 0,01 car il entraîne une diminution de la réactivité entre MgO et la matrice perovskite, conformément aux conclusions du chapitre 5.

La synthèse de cette phase a été réalisée par le procédé classique décrit dans le chapitre 2 et dans les mêmes conditions que pour les BST précédemment réalisés dans le chapitre 5. Cependant un changement des matières premières (BaCO_3 et SrCO_3 de même marque et référence), nous a conduit à descendre la température de calcination à 1200°C .

Le Tableau 6.2 indique les numéros des lots des composites réalisés et des deux phases les constituants (2507 pour le BST et 2512 pour MgO+Ti) ainsi que leur pourcentage volumique, massique et leur masse.

vol BST (%)	vol MgO +1%TiO ₂ (%)	masse BST (%)	masse MgO (%)	masse BST (g)	masse MgO +1%TiO ₂ (%)	N°lot
100	0	100	0	40	0	2507
80	20	86,4	13,6	34,56	5,44	2517
60	40	70,4	29,6	28,17	11,83	2516
40	60	51,4	48,6	20,56	19,44	2515
30	70	40,5	59,5	16,19	23,81	2514
20	80	28,4	71,6	11,36	28,64	2513
10	90	15,0	85,0	5,99	34,01	2526
0	100	0	100	0	40	2512

Tableau 6.2 : Pesées des composites en fonction des pourcentages volumiques de leurs deux phases et leurs numéros de lots associés

6.2.2 Etude de la densification

Pour une température de frittage supérieure à 1300°C, la densification des différents composites est maximale (Figure 6.5).

Une analyse plus fine montre que la température de frittage minimale conduisant à la masse volumique la plus élevée vaut environ 1230°C pour le BST (n° de lot 2507), 1255°C pour le composite (n° 2516) avec 40% en volume de MgO+1%TiO₂ et 1280°C pour le composite (n° 2514) chargé à 70% en volume de MgO+1%TiO₂. Il semble donc que la température de frittage minimale soit dépendante de la proportion de MgO+1%TiO₂. Plus la proportion de MgO+1%TiO₂ est grande, plus la température de frittage minimale du composite est élevée. Ce qui est à priori logique car le frittage de la phase BST commence à une température un peu plus basse que le frittage de la phase MgO+1%TiO₂.

Cette affirmation peut être vérifiée sur la Figure 6.6 représentant l'évolution du retrait en fonction du temps du cycle de frittage. Le retrait de la phase BST (n°2507 – trait marron) se produit légèrement avant le retrait de la phase MgO +1%TiO₂ - trait bleu foncé) lors de la rampe de montée en température. Autrement dit, la phase BST fritte à une température légèrement inférieure à celle de la phase MgO+1%TiO₂.

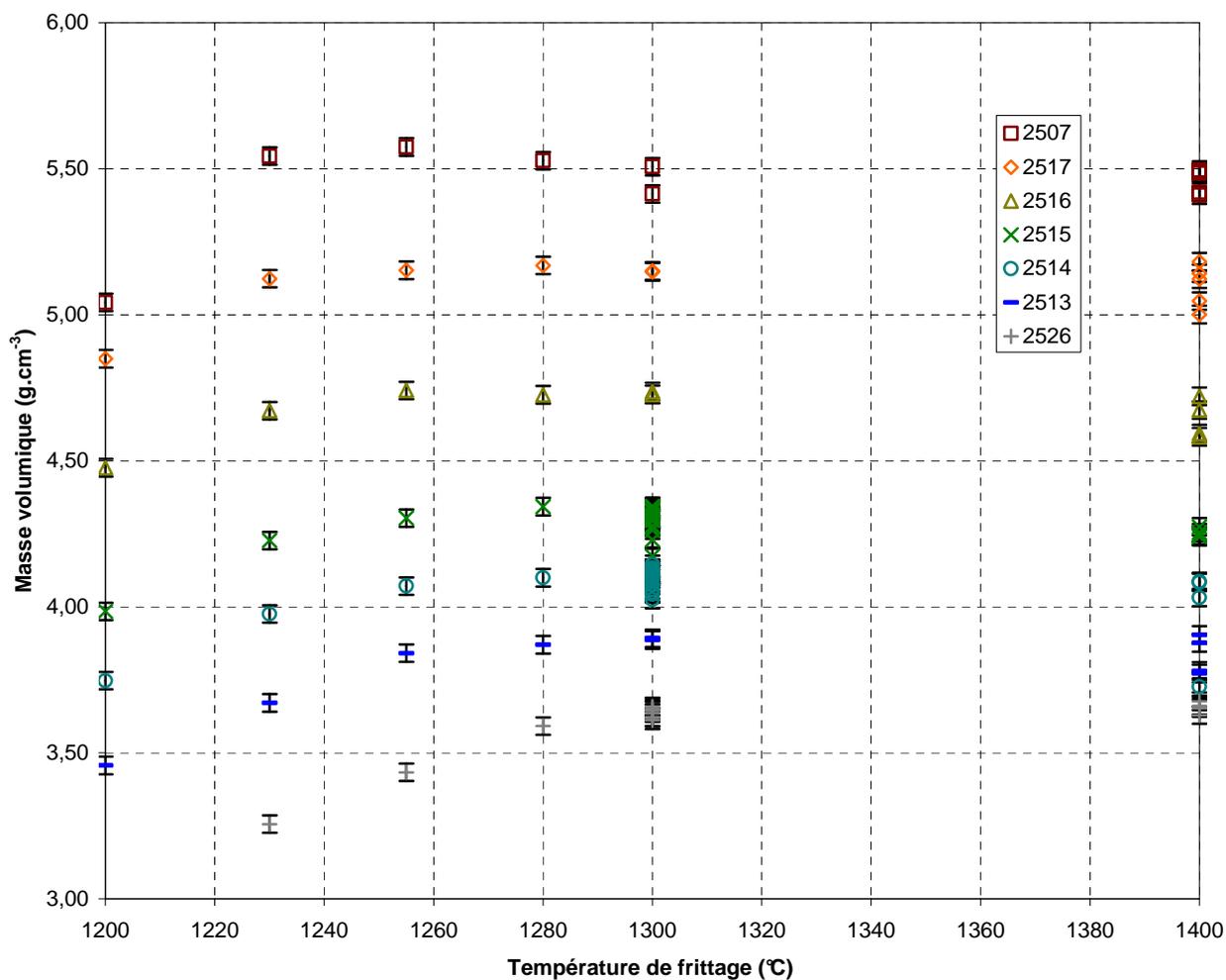


Figure 6.5 : Evolution de la masse volumique des composites mesurée par la méthode dimensionnelle en fonction de la température de frittage

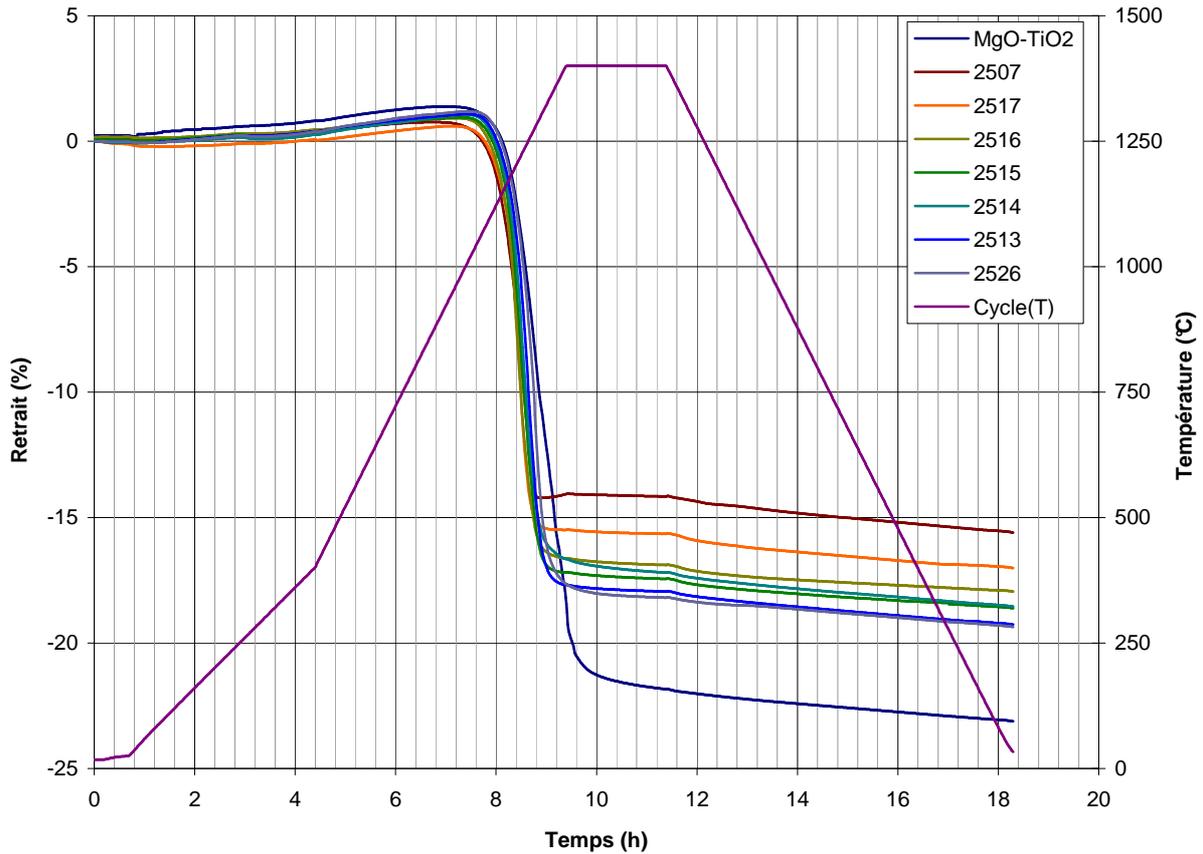


Figure 6.6 : Evolution du retrait des échantillons en fonction du temps du cycle en température pour le titanate de baryum et ses composites

Sur la Figure 6.5, la masse volumique des composites diminue quand la proportion de $MgO+1\%TiO_2$ augmente indépendamment de la température de frittage. Cela est dû à la différence des masses volumiques théoriques de BST ($\rho_{théorique\ BST} = 5,79\ g.cm^{-3}$) et de $MgO+1\%TiO_2$ ($\rho_{théorique\ MgO} = 3,58\ g.cm^{-3}$). La masse volumique théorique des composites $\rho_{théorique\ composite}$ est fonction de la proportion de $MgO+1\%TiO_2$, qui peut être déduite de :

$$\rho_{théorique\ composite} = x_{BST} \cdot \rho_{théorique\ BST} - x_{MgO} \cdot \rho_{théorique\ MgO} \quad (1)$$

Où x_{BST} est la fraction volumique de la phase titanate de baryum strontium et x_{MgO} est la fraction volumique de la phase magnésie, tel que $x_{BST} + x_{MgO} = 1$.

Les valeurs des masses volumiques des composites obtenues par la méthode dimensionnelle et leurs pourcentages de densification pour un frittage à 1300°C sont présentés dans le Tableau 6.3. On vérifie que la masse volumique théorique des composites décroît lorsque la proportion de magnésie augmente. Les pourcentages de densification de tous les composites sont supérieurs à 95 %.

%vol BST	%vol MgO +1%TiO ₂	ρ (g.cm ⁻³)	ρ_{th} (g.cm ⁻³)	ρ/ρ_{th} (%)
100	0	5,51	5,79	95,1
80	20	5,15	5,35	96,3
60	40	4,74	4,91	96,6
40	60	4,30	4,46	96,4
30	70	4,10	4,24	96,6
20	80	3,89	4,02	96,8
10	90	3,66	3,80	96,2
0	100	3,40	3,58	95,0

Tableau 6.3 : masses volumiques mesurées, théoriques et pourcentages de densification des composites « BST pré-dopé en Mn et Mg » – « magnésie avec ajout de 1% TiO₂ » frittés à 1300°C

Les composites étant presque totalement densifiés, il ne reste plus qu'à vérifier l'absence de phases secondaires et d'interactions entre les deux phases. Ces vérifications ont été réalisées par analyse des diffractogrammes par rayons X.

Le diffractogramme du composite chargé à 40 % de MgO+1%TiO₂, fritté à 1300°C présenté en Figure 6.7, est comparé avec la fiche JCPDS n°04-005-7689 de la poudre de Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ et la fiche JCPDS n°00-001-1235 de MgO dans sa phase périclase. Ce sont les fiches de la base de données les plus proches des deux matériaux constituant le composite. Le diagramme mesuré correspond à la somme des deux diagrammes de référence, confirmant l'absence de phases parasites car aucune raie supplémentaire n'est visible.

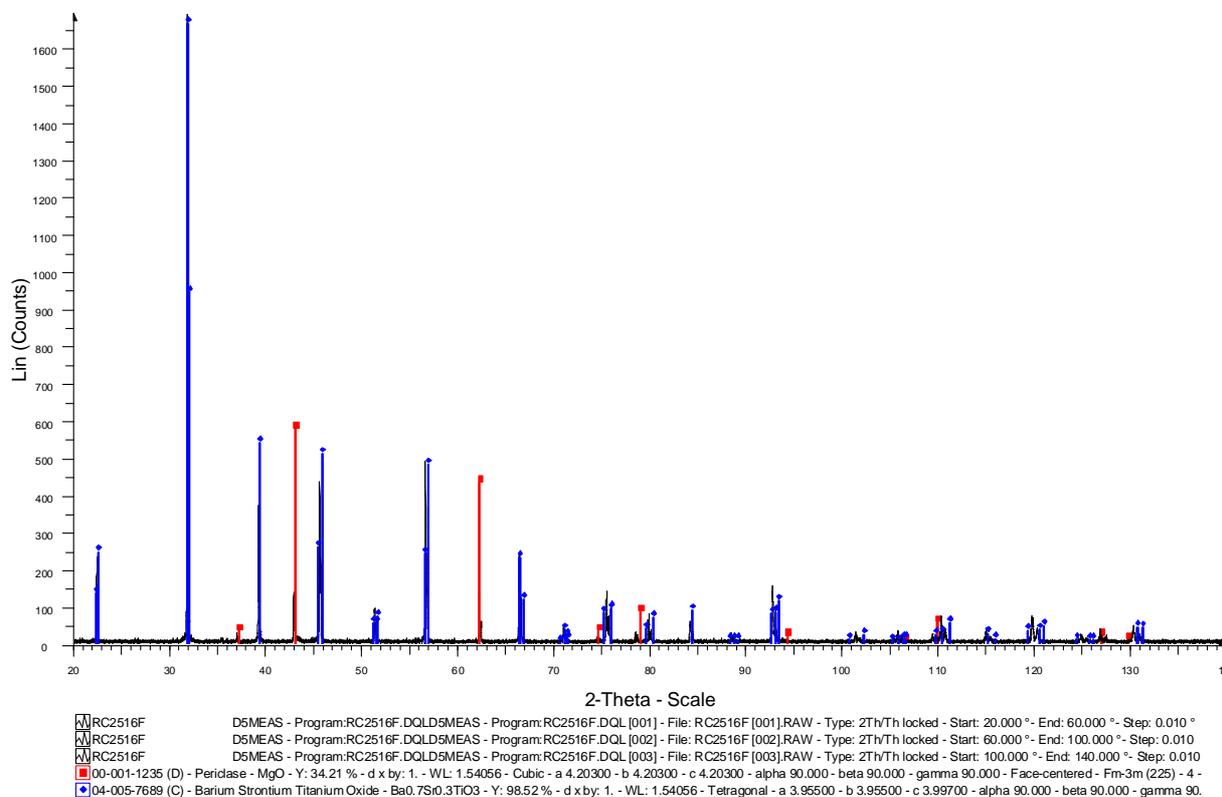


Figure 6.7 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon fritté à 1300°C du composite chargé à 40 % en volume de magnésie (n° de lot 2516)

Le diffractogramme d'un échantillon de BST fritté à 1300°C, présenté en Figure 6.8, est comparé avec la fiche JCPDS n°04-005-7689 de la poudre de Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃. Les raies du diagramme mesuré coïncident avec celles de la fiche JCPDS. De plus, cette visualisation confirme l'absence de phases parasites. On s'assure ainsi de la pureté de l'échantillon de BST fritté.

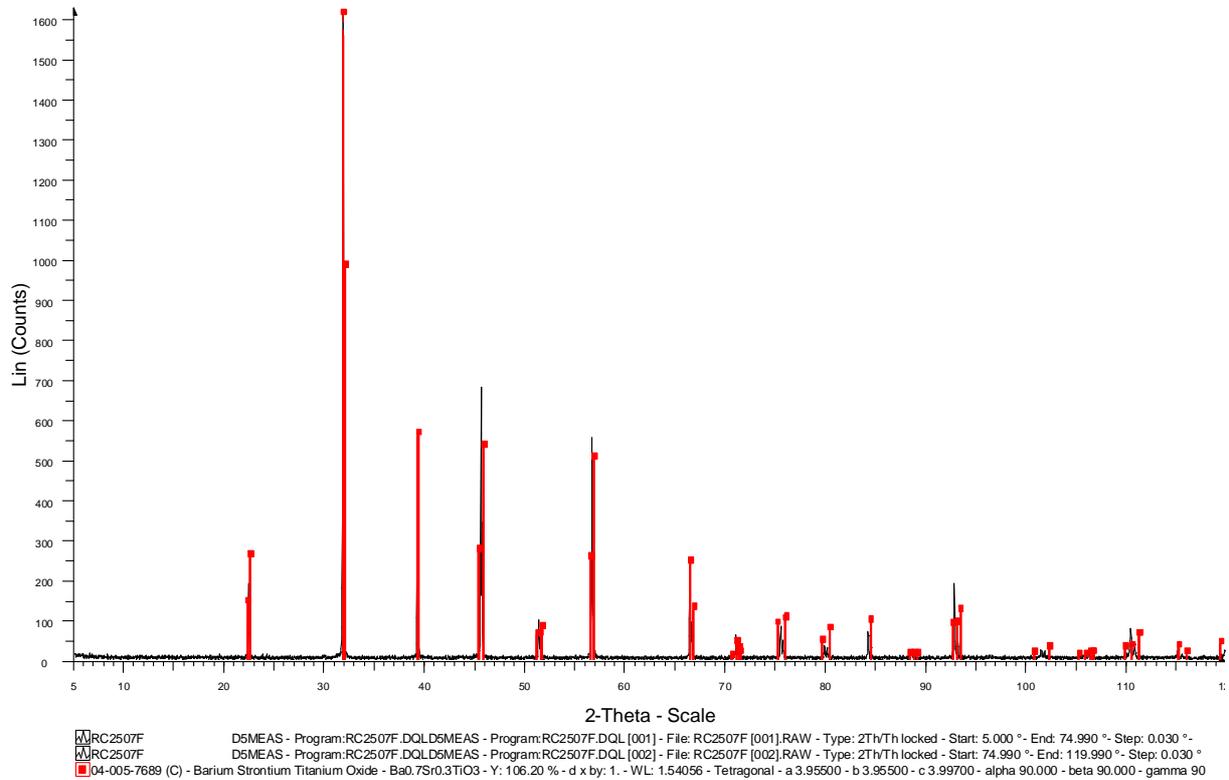
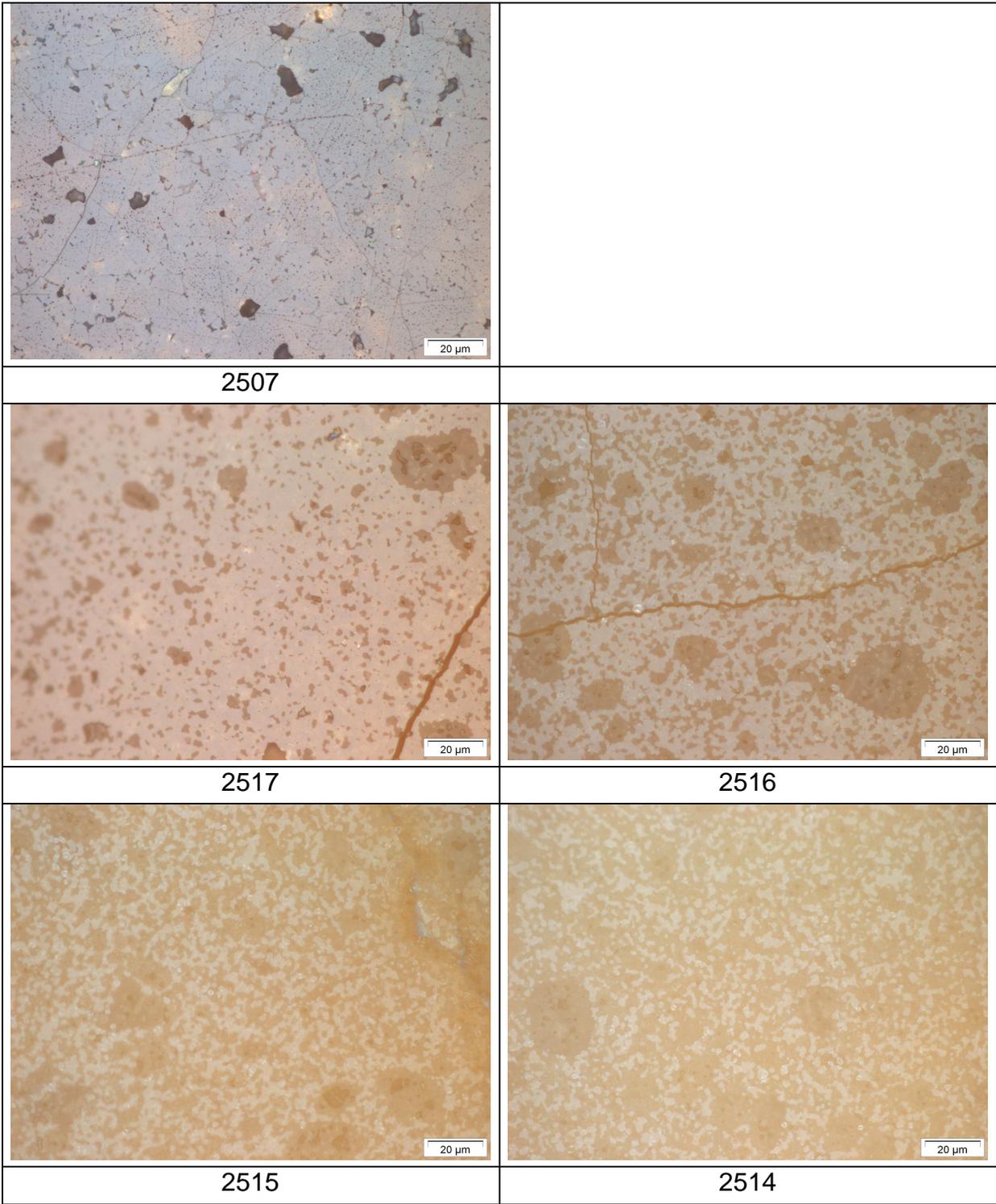


Figure 6.8 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon fritté à 1300°C de titanate de baryum strontium (n° de lot 2507)

6.2.3 Microstructures

Les microstructures du titanate et de ses composites ont été observées par microscopie optique (Figure 6.9). Même si celle du BST n'est pas correctement révélée, cette série d'images permet d'identifier les deux phases. La phase BST apparaît en blanc et celle de MgO+1%TiO₂ en orange. Il est rassurant de remarquer que plus le pourcentage en volume de MgO+1%TiO₂ augmente, plus la couleur orange est présente.



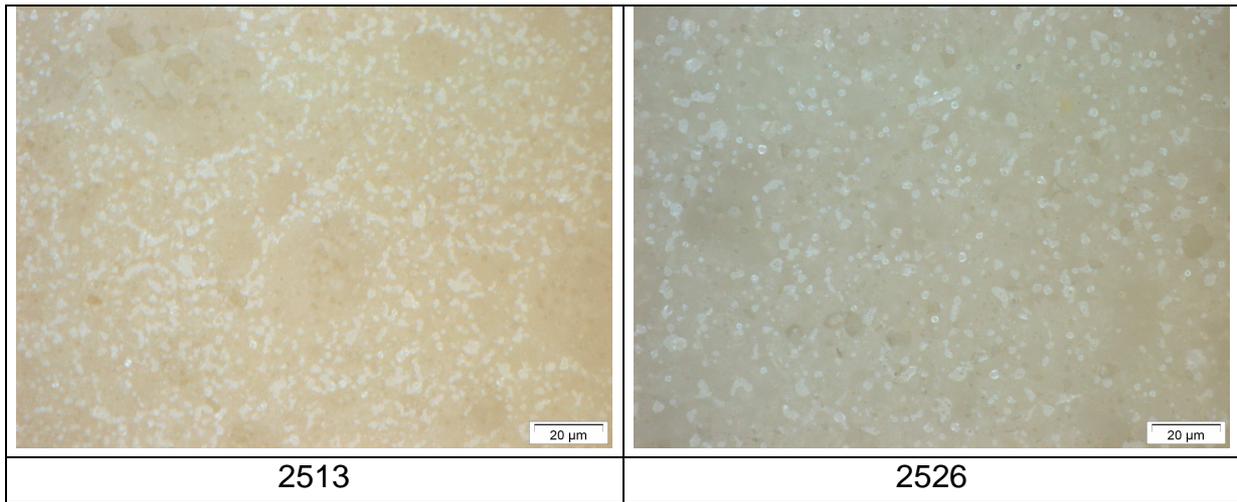
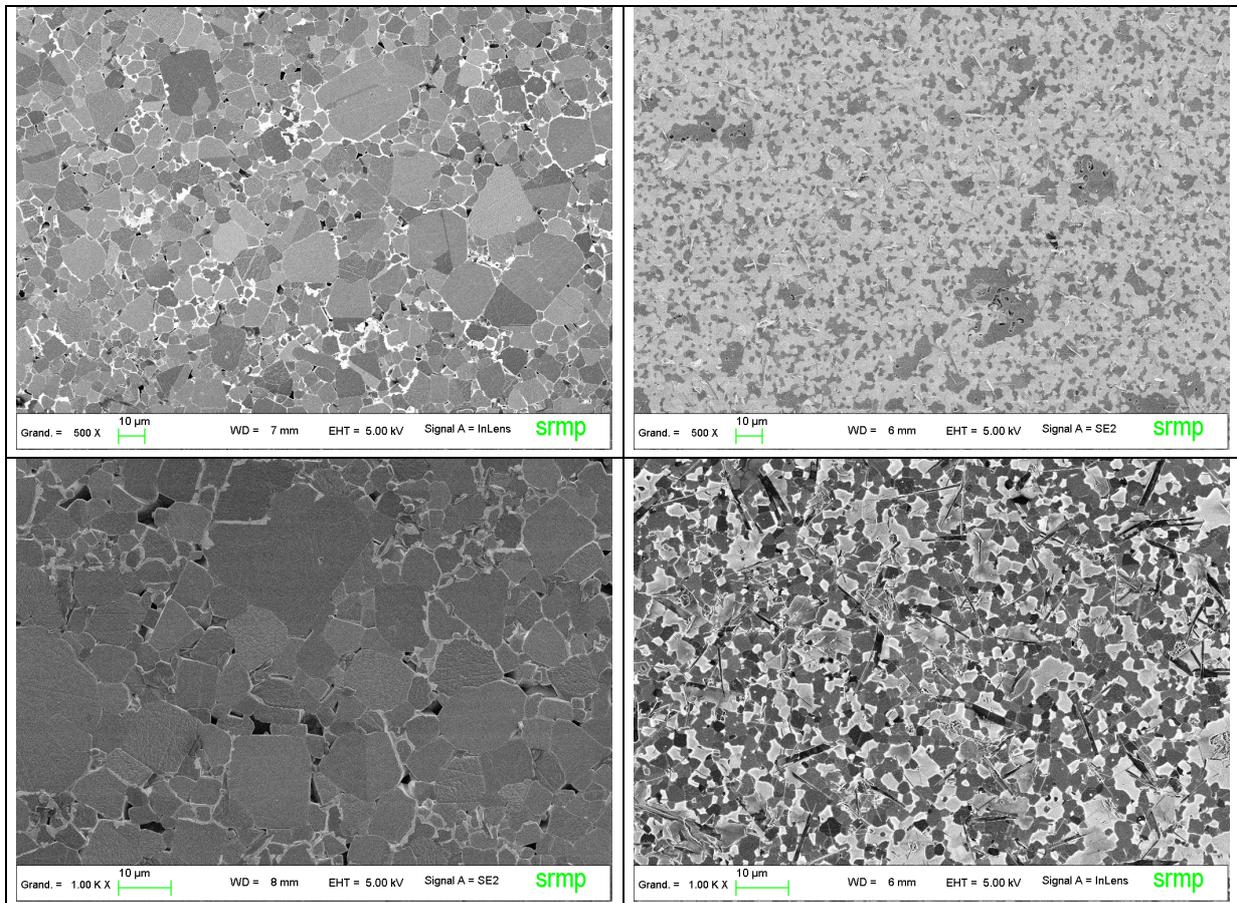


Figure 6.9 : images par microscopie optique des microstructures du titanate de baryum strontium et de ses composites frittés à 1300°C

Pour confirmer les micrographies obtenues, des images des microstructures du BST et d'un composite chargé à 40 % en volume de $MgO+1\%TiO_2$ ont été réalisées par microscopie électronique à balayage au CEA de Saclay (Figure 6.10). Pour un grossissement de 500, on retrouve des images presque identiques à celles obtenues par microscopie optique. Pour des grossissements plus importants (1000 et 5000), nous avons pu observer les grains des composites, qui sont de l'ordre du micron (impossible à déterminer par microscopie optique) et confirmer la présence d'aiguilles dans les microstructures des composites, aperçues par microscopie optique.



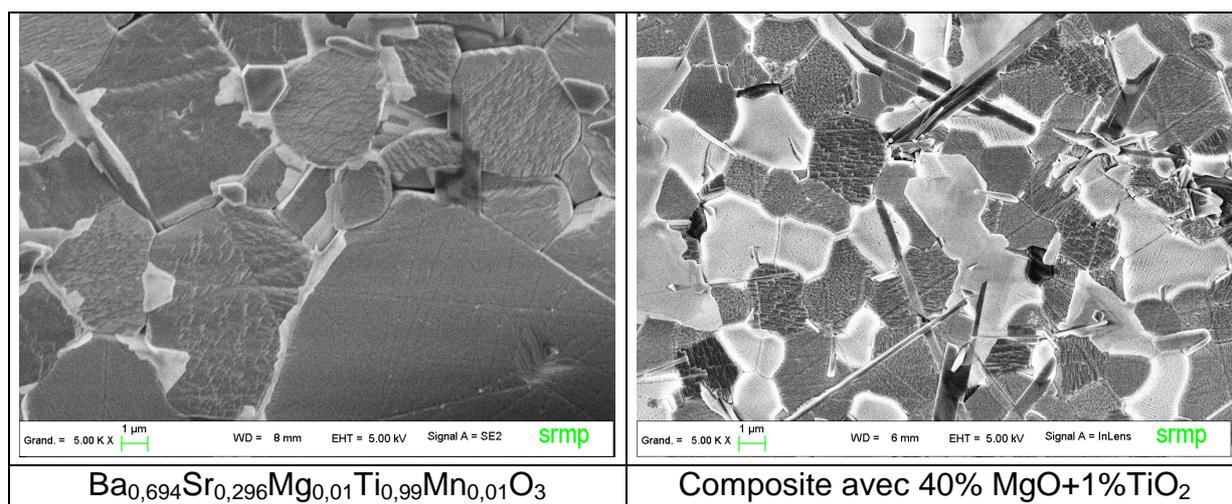


Figure 6.10 : images des microstructures obtenues par microscopie électronique à balayage du titanate de baryum strontium dopé en magnésium et titane et de son composite chargé à 40% en volume de magnésie avec ajout de dioxyde de titane

6.2.4 Propriétés diélectriques

Les propriétés électriques des composites ont été caractérisées en basses et hautes fréquences pour deux températures de frittage : 1300°C et 1400°C. Ces deux températures ont été choisies car elles conduisent pour tous les composites aux pourcentages de densifications les plus élevés et quasi identiques. Quelle que soit la température de frittage, les propriétés électriques sont similaires. Cependant, nous avons remarqué que la tangente de pertes est un peu moins élevée pour les matériaux frittés à 1300°C : pour cette raison, seules les propriétés électriques de ceux-ci seront analysées.

6.2.4.1 Propriétés électriques des matériaux

Les mesures basses fréquences ont été réalisées sur des condensateurs disques de 0,5 mm d'épaisseur et de diamètre supérieur à 10 mm. Pour avoir une plus grande précision sur la valeur de la permittivité, les électrodes couvrent les deux surfaces parallèles des disques. L'agilité a pu être évaluée pour des valeurs de champ statique allant jusqu'à 3 kV/mm, grâce à l'épaisseur des disques de 0,5 mm et au bain d'huile permettant d'éviter les claquages sur les bords des condensateurs.

Le Tableau 6.4 montre les propriétés électriques du BST et des composites. Quelle que soit la fréquence de mesure, la permittivité, les pertes et l'agilité diminuent lorsque la proportion de MgO+1%TiO₂ augmente dans le composite. Ce constat est cohérent avec l'éloignement de la température T_m de l'ambiante.

Ce tableau permet de sélectionner les matériaux intéressants pour les applications envisagées. Les composites chargés à 60 et 70 % en volume de MgO+1%TiO₂ semblent être ceux qui conviennent le mieux car leurs permittivités (à 1 GHz, $\epsilon_r = 460$ et $\epsilon_r = 212$) et leurs tangentes de pertes (à 1GHz, $\text{tg } \delta = 0,0065$ et $\text{tg } \delta = 0,0052$) sont fortement réduites par rapport à celles du matériau référence ($Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$) (à 1GHz, $\epsilon_r = 3580$) (à 1GHz, $\text{tg } \delta = 0,007$) tout en conservant des agilités suffisantes.

%vol BST	%vol MgO +1%TiO ₂	ϵ_r (100kHz)	tg δ (100kHz)	ϵ_r (1GHz)	tg δ (1GHz)	T _m (°C)	Agilité 3kV/mm (%)
100	0	5799	0,0033	-	0,0319	11	71,0
80	20	2094	0,0011	2337	0,0102	-5	46,7
60	40	1129	0,0008	1215	0,0080	-6	41,2
40	60	427	0,0007	460	0,0065	-7	36,4
30	70	191	0,0005	212	0,0052	-7	31,0
20	80	54	0,0003	58	0,0027	-10	14,5
10	90	16	-	-	-	-	0,0
0	100	9,8	-	9,5	0,00014	-	0,0

Tableau 6.4 : composites BST pré-dopés MgO+TiO₂ frittés à 1300°C

Malgré l'abaissement de l'agilité causée par la diffusion du Mg, on peut déterminer que la percolation de la phase BST dans les composites commence lorsque le pourcentage volumique de cette phase est compris entre 10 et 20%.

Pour chaque matériau, la tangente des pertes à 100 kHz est environ dix fois plus petite que la tangente des pertes à 1 GHz. Cette constatation montre la dépendance en fréquence de la tangente des pertes ([3] [4]). Cette dépendance est due à la résonance du mode mou des phonons située dans la gamme des TeraHertz ([5]).

Pour tous les composites, la permittivité mesurée à 100 kHz est légèrement inférieure à la permittivité mesurée à 1GHz. Or, d'après la physique des matériaux, la permittivité des composites doit décroître en fonction de la fréquence. La mesure de la permittivité à 1 GHz possède le moins de sources d'erreurs, alors que celle à 100 kHz est toujours sous estimée. Malgré les efforts apportés pour améliorer cette précision par un meilleur contrôle de l'amincissement et du parallélisme des pastilles et une métallisation sur toute la surface, la valeur de la permittivité semble toujours entacher d'erreurs.

Deux explications sont à prendre en considération. Les erreurs peuvent provenir de la métallisation à l'argent à chaud. En effet, une phase de mélange d'oxydes de faible permittivité se crée entre le composite et la métallisation. La mesure de la permittivité à 100 kHz est alors faussée. De plus, le pressage axial induit un gradient de densification à l'intérieur des cylindres crus. Or comme les pastilles sont des tranches du cylindre, il se peut que les masses volumiques ne soient pas uniformes.

Le Tableau 6.5 montre les agilités des composites mesurées sous 1, 2 et 3 kV/mm. Dans les chapitres précédents les agilités de tous les composites données pour 1 kV/mm sont relativement faibles. Il apparaît nécessaire d'appliquer des champs supérieurs à 1 kV/mm pour obtenir des agilités intéressantes pour les applications.

%vol BST	%vol MgO +1%TiO ₂	Agilité 1kV/mm (%)	Agilité 2kV/mm (%)	Agilité 3kV/mm (%)
100	0	35,9	59,7	71,0
80	20	13,3	32,8	46,7
60	40	9,6	27,9	41,2
40	60	8,5	24,2	36,4
30	70	6,6	20,3	31,0
20	80	2,4	8,9	14,5

10	90	0,0	0,0	0,0
0	100	0,0	0,0	0,0

Tableau 6.5 : composites BST pré-dopés MgO+ 1% TiO₂ frittés à 1300°C

6.2.4.2 Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes des composites en fonction de la fréquence

L'évaluation de la dépendance en fréquence de la permittivité et de la tangente des pertes des composites a été menée à l'aide de deux méthodes différentes décrites dans le chapitre 2 (2.4.3).

La première méthode est basée sur la mesure de la fréquence de résonance et le facteur de qualité à vide d'un résonateur (2.4.3.2). Or celui-ci ne permettant qu'une mesure à une seule fréquence, il est nécessaire de réaliser plusieurs résonateurs de différentes dimensions. L'approche choisie a consisté à usiner 17 résonateurs de diamètres et de hauteurs différents. Afin de déterminer la précision de mesure et la reproductibilité de cette méthode, nous avons préparé pour chaque cas deux résonateurs de même diamètre et hauteur (mesures de $2 \times 17 = 34$ résonateurs).

La Figure 6.11 présente les évolutions expérimentales de la permittivité et de la tangente de pertes diélectriques du composite chargé à 60 % de MgO+TiO₂. L'erreur maximale de mesure sur la permittivité, déduite de la caractérisation de chaque couple de résonateurs résonants à la même fréquence, est de 1%. Cette erreur peut provenir

- De la méthode de fabrication : en fonction des dimensions des échantillons, le pressage axial peut induire des masses volumiques légèrement différentes et donc une permittivité légèrement différente.
- De la variation de la température ambiante qui peut provoquer une modification de la permittivité, comme nous l'avons montré précédemment.

Malgré tout, une tendance se dégage : les mesures montrent que la permittivité des composites décroît légèrement quand la fréquence augmente.

La tangente de pertes des composites semble dépendre linéairement de la fréquence comme pour le titanate de baryum strontium. D'après les résultats obtenus sur deux résonateurs identiques, l'incertitude sur la mesure de la tangente des pertes vaut 4% pour le pire des cas.

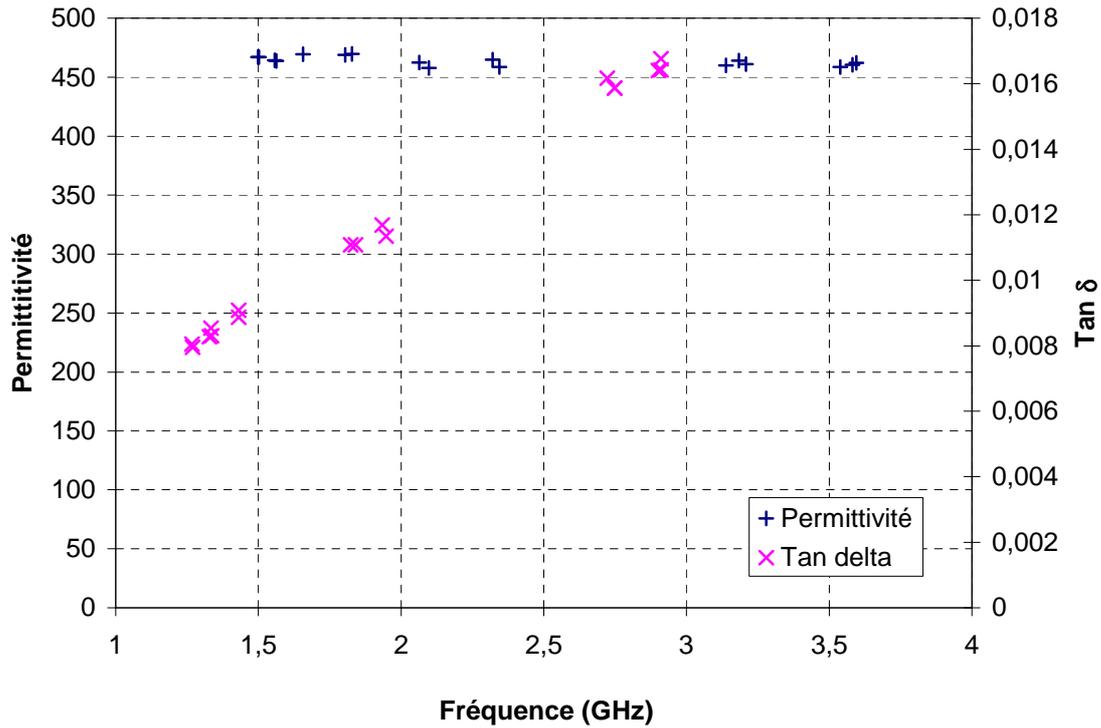


Figure 6.11 : Evolutions de la permittivité et de la tangente de pertes diélectriques du composite chargé à 60 % de magnésie avec ajout de 1 % de dioxyde de titane mesurées par la méthode des résonateurs

La Figure 6.12 traduit les évolutions de la permittivité et de la tangente de pertes diélectriques du composite chargé à 70 % de MgO+TiO₂ mesurées par la méthode des résonateurs. Les mêmes tendances se dégagent que pour le premier composite testé. La permittivité semble décroître légèrement avec la fréquence et la tangente de pertes croît linéairement avec la fréquence. Mais l'incertitude de la méthode de mesure semble être plus importante : pour la permittivité, l'écart maximum entre les mesures de deux résonateurs identiques vaut 3 % et pour la tangente de pertes, l'erreur maximale est de 8 %.

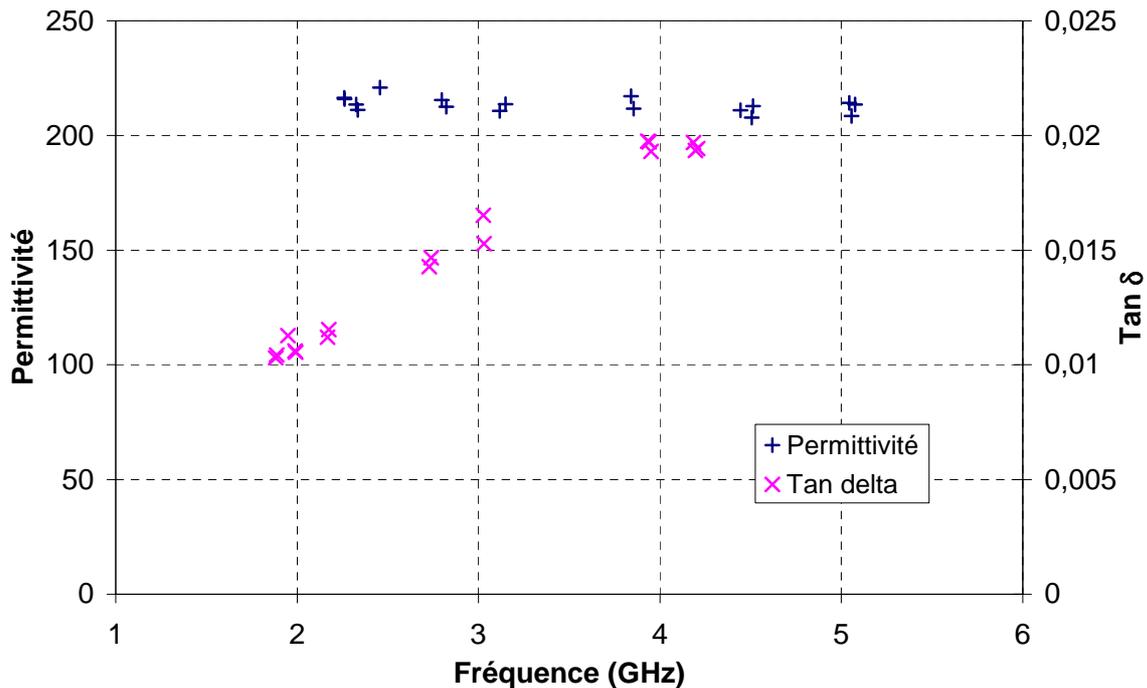


Figure 6.12 : Evolutions de la permittivité et de la tangente de pertes du composite chargé à 70 % de magnésie avec ajout de 1 % de dioxyde de titane diélectriques mesurées par la méthode des résonateurs

La seconde méthode de mesure utilise des éléments toriques de format APC7 insérés dans une ligne coaxiale (2.4.3.1). Elle présente l'avantage d'être large bande, c'est à dire de permettre la détermination de la permittivité et de la tangente de pertes à plusieurs fréquences à l'aide d'un unique échantillon.

Cependant cette méthode possède deux inconvénients. Le premier concerne l'usinage en tore des matériaux. Cette opération étant réalisée à l'extérieur de TRT, elle peut entraîner des temps d'attente assez importants. Le second inconvénient, le plus important, concerne la métallisation des tores avec un mélange indium – gallium. En effet, cette métallisation entraîne une surestimation de la tangente de pertes car la conductivité de celle-ci (In-Ga) est 10 fois plus petite que celle de l'argent à chaud. Les pertes supplémentaires rajoutées entraînent des mesures de la permittivité toujours plus faible et de la tangente de pertes toujours surestimée par rapport aux « vraies » valeurs. La précision de mesure est donc moins élevée que celle de la première méthode.

La Figure 6.13 présente les mesures de permittivité et de tangente de pertes avec les deux méthodes de caractérisation pour le composite chargé à 60 % de $\text{MgO}+\text{TiO}_2$ fritté à 1300°C. La mesure en APC7, nommée « tore » sur la figure, permet de vérifier à plus haute fréquence les tendances dégagées par les mesures en résonateur. On vérifie ainsi que la permittivité est constante en fonction de la fréquence et que la tangente de pertes du composite varie proportionnellement à la fréquence. Les mesures en résonateurs, nommées « cylindre » sur la figure, sont plus élevées pour la permittivité et plus faibles pour la tangente de pertes par rapport aux mesures en APC7. Cela s'explique par l'ajout de pertes métalliques dues à la métallisation In-Ga.

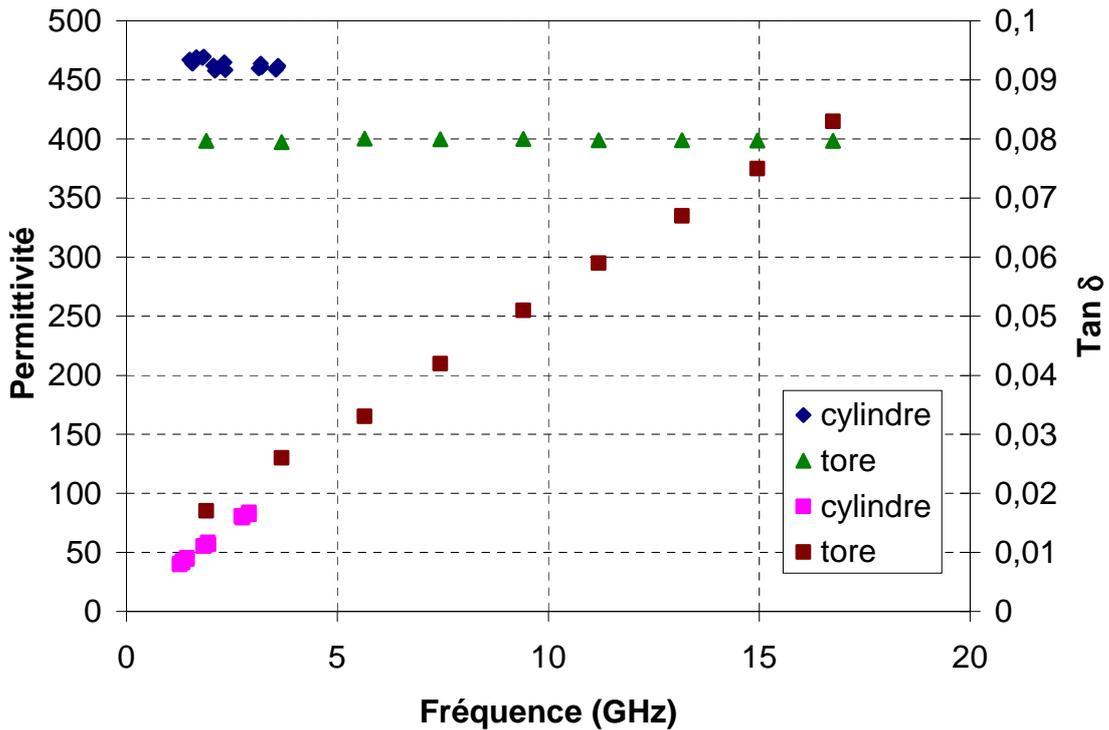


Figure 6.13 : Evolution de la permittivité et de la tangente des pertes diélectriques du composite chargé à 60 % de magnésie avec ajout de 1 % de dioxyde de titane mesurées par les méthode du résonateur (cylindre) et APC7 (tore)

La Figure 6.14 présente les mesures de permittivité et de tangente de pertes pour les deux méthodes de caractérisation du composite chargé à 70 % de $MgO+TiO_2$ fritté à $1300^\circ C$. La mesure en APC7 (tore), permet de vérifier que la permittivité ne dépend pas de la fréquence et que la tangente de pertes du composite est proportionnelle à la fréquence. Les mesures de la permittivité en résonateurs sont plus élevées que celle faites en APC7. Par contre les mesures de la tangente de pertes sont identiques aux mesures en APC7, ce qui est surprenant.

Cependant, nous avons observé que pour cet échantillon, dans le cas de la première méthode, le pic de résonance est asymétrique contrairement à celui du composite chargé à 60 % de $MgO+TiO_2$. Cette asymétrie est due à la présence d'un mode parasite proche du mode fondamental et elle fausse vraisemblablement les résultats obtenus par la méthode du résonateur.

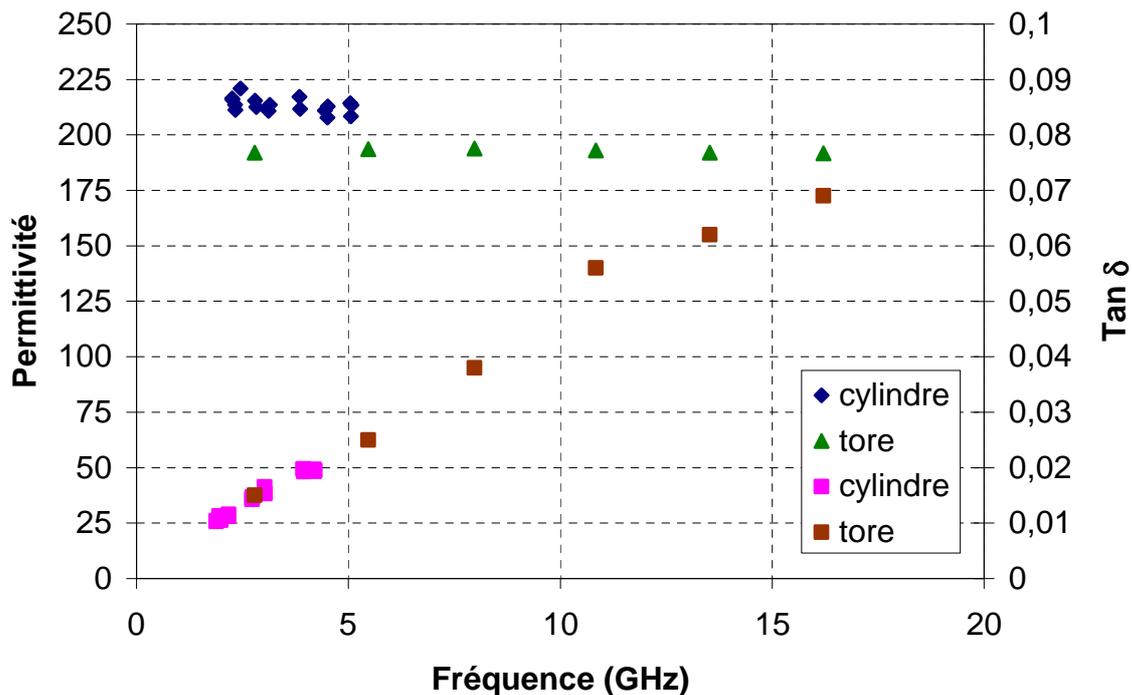


Figure 6.14 : Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes du composite chargé à 70 % de magnésie avec ajout de 1 % de dioxyde de titane diélectriques mesurées par la méthode du résonateur (cylindre) et APC7 (tore)

6.2.4.3 Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes des composites en fonction de la température

Un banc de mesures a été monté afin de vérifier si l'évolution de la permittivité des composites en fonction de la température est identique en basses ou hautes fréquences. Le résonateur cylindrique, excité par deux boucles de couplage reliées à un analyseur de réseau vectoriel, est placé dans une étuve PYROX. La plage de variation de la température a été fixée de 0°C à 65 °C, 65°C température maximale pour éviter la détérioration des câbles et des connecteurs. Le pas de variation de la température est de 5°C. La principale limite expérimentale de ce banc de mesure est la dilatation du diélectrique constituant les câbles vers 80 – 90 °C.

Les composites testés sont ceux qui présentent le plus d'intérêt pour les applications microondes à savoir ceux chargés à 60 et 70 % en volume de MgO+TiO₂. Les Figure 6.15 et Figure 6.16 représentent l'évolution de la permittivité en fonction de la température mesurée en basse fréquence (100 kHz) et hautes fréquences (de 1,5 à 2 GHz et de 2,3 à 2,9 GHz) respectivement pour les composites chargés à 60 % et à 70% en volume de MgO+TiO₂. Pour les deux composites, la permittivité suit bien la même loi quelle que soit la fréquence de mesure.

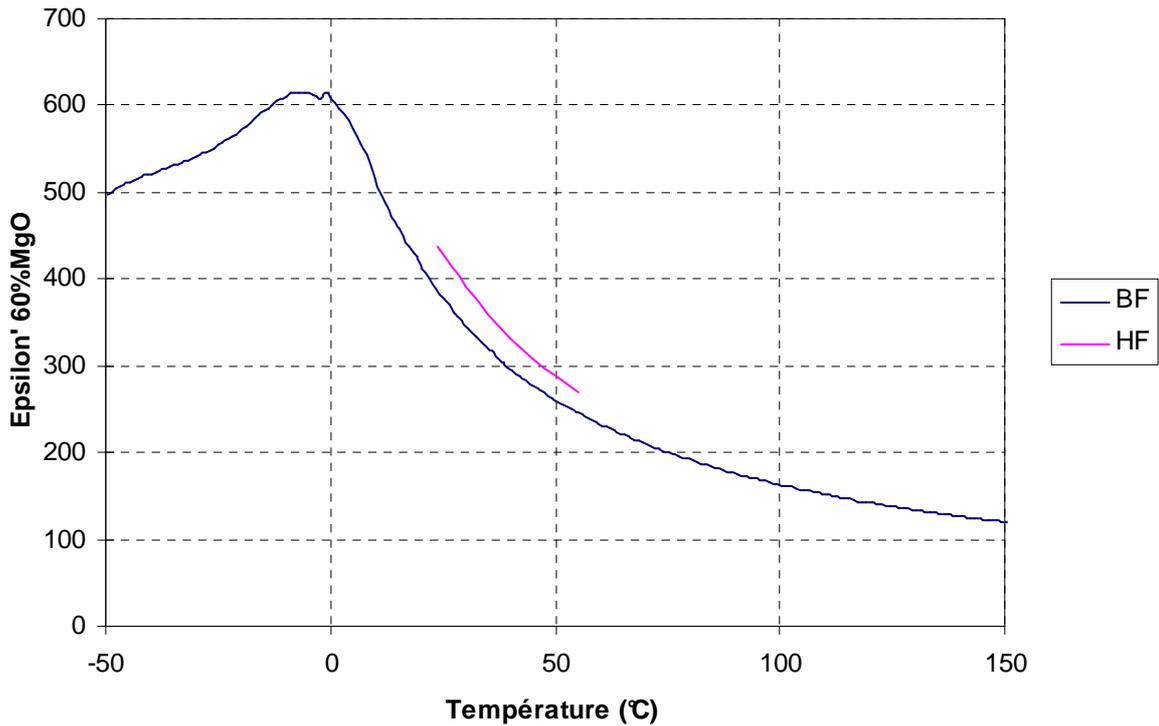


Figure 6.15 : Evolution de la permittivité en basse fréquence (BF) et haute fréquence (HF) en fonction de la température pour le composite chargé à 60 % en volume de « MgO + 1% en masse de TiO₂ »

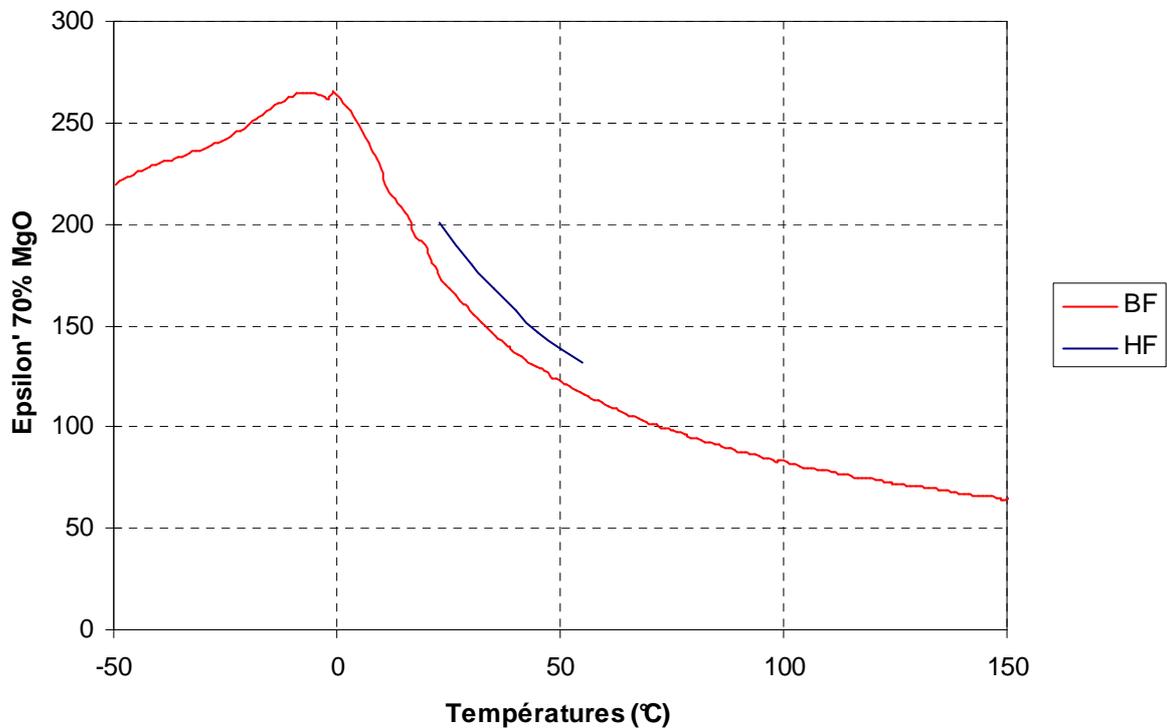


Figure 6.16 : Evolution de la permittivité en basse fréquence (BF) et haute fréquence (HF) en fonction de la température pour le composite chargé à 70 % en volume de « MgO + 1% en masse de TiO₂ »

Le même montage a été utilisé pour déterminer la tangente de pertes diélectriques de ces matériaux dans le domaine des fréquences radio. Les Figure 6.17 et Figure

6.18 représentent l'évolution de la tangente des pertes en fonction de la température mesurée en hautes fréquences respectivement pour le composite chargé à 60 % (de 1,0 à 1,6 GHz) et à 70% (de 1,9 à 2,5 GHz) en volume de MgO+TiO₂. Pour les deux composites, on observe une diminution des pertes lorsque la température augmente. Ces deux courbes mettent en évidence que le contrôle de la température de fonctionnement est primordial pour maîtriser les propriétés électriques des composites.

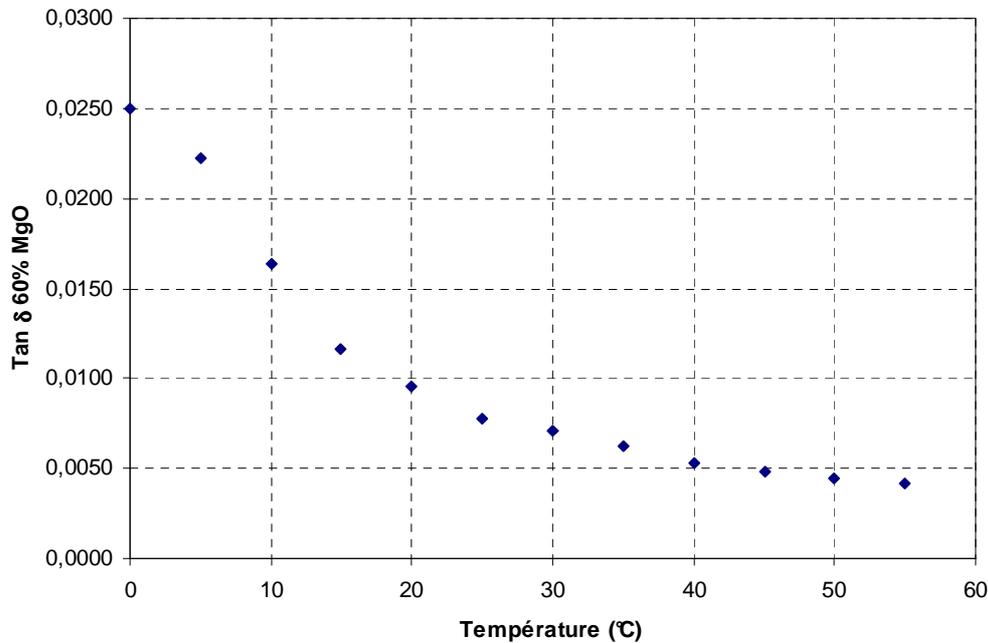


Figure 6.17 : Evolution de la tangente de pertes en haute fréquence (HF) en fonction de la température pour le composite chargé à 60 % en volume de MgO avec 1% en masse de TiO₂

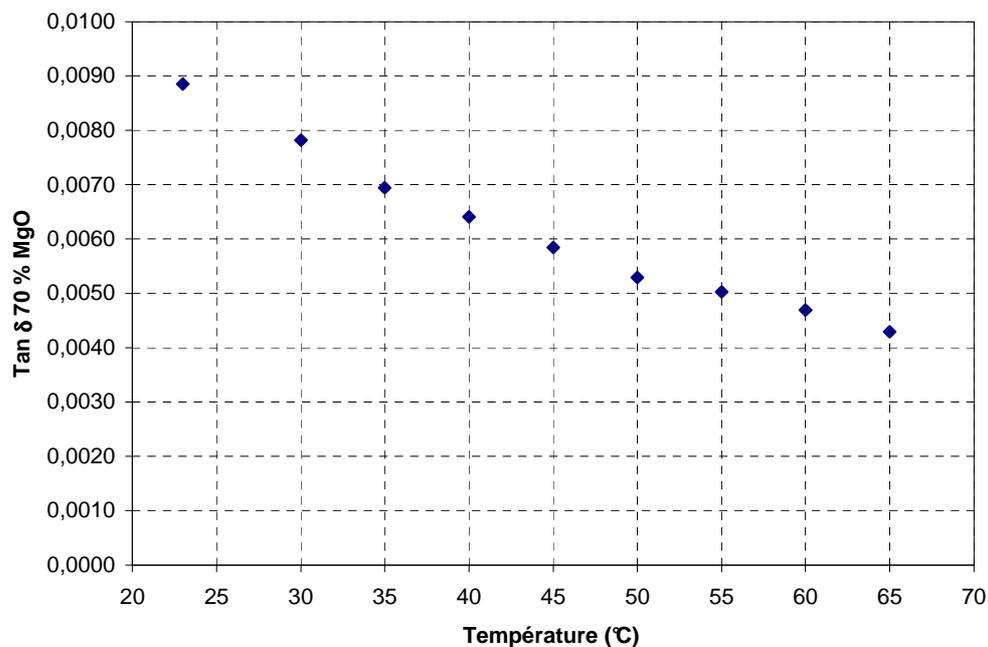


Figure 6.18 : Evolution de la tangente de pertes en haute fréquence (HF) en fonction de la température pour le composite chargé à 70 % en volume de MgO avec 1% en masse de TiO₂

6.2.4.4 Vérification de l'homogénéité de la permittivité en basse fréquences des composites

Jusqu'à présent les mesures de la permittivité en basses ou hautes fréquences sont réalisées sur des échantillons de dimensions supérieures à celles des échantillons intégrés dans les filtres agiles. En effet, cette application nécessite des condensateurs de section carrée $1 \times 1 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur égale à 0,5 mm. Or, les résonateurs cylindriques testés précédemment ont un diamètre d'environ 10 mm et une hauteur de 7 mm. Les mesures basses fréquences sont pratiquées sur des disques d'environ 10 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur.

Pour les échantillons de BST, ce changement d'échelle au niveau de la section de la capacité n'est pas supposé être une source d'erreur sur l'estimation de la permittivité. La synthèse du matériau est suffisamment maîtrisée pour obtenir des matériaux homogènes même pour des dimensions relativement petites ($1 \times 1 \text{ mm}^2$). Mais pour les composites, la question de la reproductibilité de la permittivité est à prendre en considération. On rappelle que le mélange des deux poudres est réalisé à sec pendant des temps très courts, ce qui peut conduire à un mélange relativement peu homogène, et provoquer une dispersion de la permittivité pour des échantillons de sections de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Même si la taille des grains (quelque μm (voir les micrographies MEB en 6.2.3)) des deux phases ne semble pas influencer sur l'inhomogénéité de la permittivité, il reste que la répartition de la phase BST dans les composites fortement chargé en $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ est à prendre en compte.

Pour vérifier la reproductibilité de la permittivité, un condensateur disque du composite chargé à 80 % en volume de $\text{MgO} + \text{TiO}_2$ (n°2513) a été découpé en condensateurs carré de section $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Notre choix s'est logiquement porté sur ce composite car il reste agile tout en ayant une charge en BST minimale (20 %). La méthode de découpe est la scie à fil. En termes de précision, c'est la meilleure technique à TRT. L'épaisseur du fil vaut 300 μm et permet d'obtenir des côtés relativement droits. La scie à fil est constituée d'un support pouvant pivoter l'échantillon sur 360° et d'un goniomètre pour régler l'angle de découpe à 90° . La position de l'échantillon est réglable avec une vis micrométrique, ce qui permet de conserver un bon parallélisme des coupes suivant un axe.

La Figure 6.19 représente les quarante condensateurs carrés qui ont été repérés mesurés selon leurs coordonnées dans le condensateur disque.

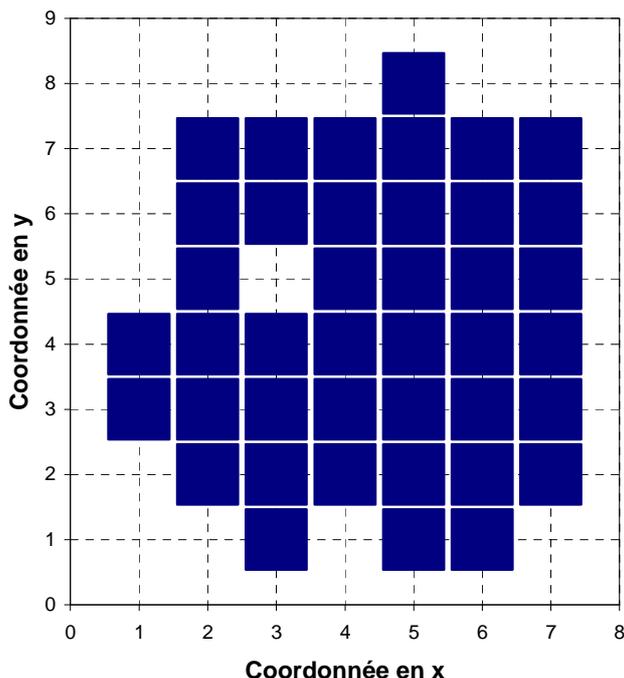


Figure 6.19 : Coordonnées des condensateurs carrés mesurés de $1 \times 1 \text{ mm}^2$

Les dimensions des condensateurs carrés ont été évaluées individuellement au micromètre avec une précision de 1 %. La somme de leur surface vaut $36,7 \text{ mm}^2$, soit 40 % de la surface du condensateur disque original. Ce condensateur disque avait une capacité de $87,9 \text{ pF}$ et une surface de $91,6 \text{ mm}^2$. Si le matériau est homogène, la permittivité est supposée constante et donc la capacité équivalente directement proportionnelle à la section vaut $35,2 \text{ pF}$. Cette valeur est cohérente avec la somme des capacités des condensateurs carrés mesurés : $34,6 \text{ pF}$. En effet, l'écart de $0,6 \text{ pF}$ (soit un écart relatif de 2 %), est inférieur à l'erreur de mesure de la capacité des 40 condensateurs carrés, estimée à 4% ($=40 \times \text{erreur d'une mesure } 0,1 \%$), ce qui prouve que le matériau est homogène pour un condensateur de surface 2,5 fois plus petite que le condensateur disque.

L'erreur de mesure absolue sur la permittivité dépend principalement de la précision du micromètre. En considérant un condensateur de capacité $0,9 \text{ pF}$, de permittivité 62, d'épaisseur $0,5 \text{ mm}$ et de section $0,9 \text{ mm}^2$, l'erreur absolue de la permittivité vaut $0,3$ si les cotes sont mesurées avec une précision de $0,001 \text{ mm}$. Avec ce niveau de précision, nous pouvons observer la répartition de la permittivité à l'intérieur du condensateur disque.

Dans un second temps, nous avons observé la répartition de la permittivité dans les condensateurs carrés. La Figure 6.20 récapitule la quantité de condensateurs ayant une même valeur de permittivité. La valeur expérimentale de la permittivité est comprise entre 57 et 65. La distribution est centrée autour de la permittivité moyenne de 62 ; plus on s'écarte de cette valeur plus le nombre de capacité a tendance à diminuer. Malgré cela, les deux permittivités 61 et 63 sont mesurées pour 10 condensateurs, alors qu'à la permittivité moyenne (62) il y a seulement 7 condensateurs. Cette distribution est liée à la méthode de fabrication des composites. Pour améliorer l'homogénéité à cette échelle ($1 \times 1 \text{ mm}^2$), une solution envisageable serait d'utiliser une méthode de mélangeage plus efficace, comme

l'attriteur. Ce moyen de broyage permettrait de réduire la taille moyenne des grains et d'obtenir une répartition plus homogène des deux phases.

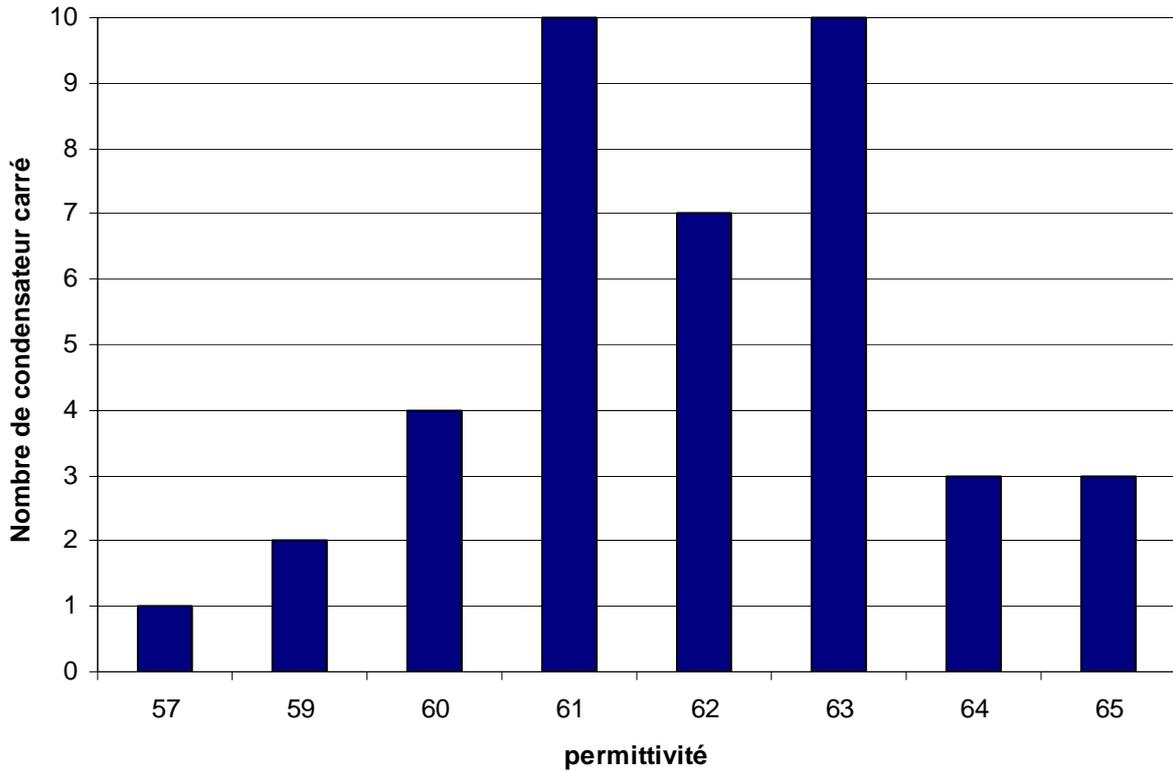


Figure 6.20 : Répartition de la permittivité des condensateurs carrés à l'intérieur du condensateur disque

Dans un troisième temps, nous avons voulu savoir si la permittivité est fonction de la position des condensateurs carrés sur le condensateur disque. Une tendance semble ressortir suivant l'axe y. Il semblerait que la permittivité soit maximale vers y égal à 1 et elle diminue légèrement suivant les y croissants (Tableau 6.6).

position selon y	1	2	3	4	5	6	7	8
permittivité moyenne	63,8	62,3	63,2	61,5	61,5	60,9	60,8	59,4

Tableau 6.6 : évolution de la permittivité selon l'axe y

6.2.5 Conclusion

Cette série d'expérience a permis de réaliser des composites denses pour différents pourcentages volumique de $MgO+TiO_2$ et leurs propriétés électriques ont pu être étudiées. Malgré tous les moyens employés pour limiter la diffusion (doper le BST en magnésium et abaisser la température de frittage de la magnésie), il en existe encore qui décale la température T_m et donc agit sur les propriétés électrique.

Cependant la diffusion a pu être limitée suffisamment pour observer le seuil de percolation de la phase BST dans $MgO+TiO_2$, se situant entre 10 et 20 %. L'agilité devient nulle lorsque le composite contient moins de 10 % en volume de la phase BST, prouvant qu'il n'existe plus de chemin direct de BST entre les deux électrodes.

Par rapport aux composites présentés dans les chapitres précédents (4 et 5), la diminution de la diffusion a conduit à une nette amélioration des performances électriques des composites. La permittivité a été abaissée de manière significative par rapport à celle du BST et les pertes diélectriques sont réduites tout en gardant une agilité suffisante pour les futures applications.

6.3 Conclusion

Ce chapitre présente une étude visant à abaisser la température de frittage de la magnésie. L'ajout de 1 % en poids de TiO_2 a permis d'augmenter le pourcentage de densification en cru de l'échantillon et de former une phase Mg_2TiO_4 avec un excès de TiO_2 au dessus de sa limite de solubilité solide dans la magnésie. Ces deux effets conduisent à favoriser la densification de la magnésie à relativement basses températures. En effet, une température de frittage de 1300°C permet d'obtenir un échantillon de $3,18 \text{ g.cm}^{-3}$ de masse volumique au lieu de $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$ pour la magnésie pure.

Une seconde étude a été menée sur les composites $\text{BaSrTiO}_3 - \text{MgO}$. Le seuil de percolation de la phase BST dans le diagramme de phase, a pu être estimé en suivant l'évolution de l'agilité en fonction du pourcentage volumique de $\text{MgO} + \text{TiO}_2$.

6.4 Bibliographie

- [1] Y.B. Lee, H.C. Park, K.D. Oh & F.L. Riley, "Sintering and microstructure development in the system MgO-TiO_2 ", *Journal of Materials Science*, Vol. 33, pp. 4321-4325, 1998.
- [2] T.Lucion and P.H. Duvigneaud; A.Lauded, J.F. Stenger and E.Gueguen, "Effect of TiO_2 additions on the densification of MgO and MgO-CaO mixtures", *Key Engineering Materials*, Vols. 264-268, pp. 209-212, 2004.
- [3] A. Tagantsev, "Mechanisms of dielectric loss in microwave materials," *Congr  Materials Issues for Tunable RF and Microwave Devices*, Boston, 1999.
- [4] A. Tagantsev, "dc-electric-field-induced microwave loss in ferroelectrics and intrinsic limitation for the quality factor of a tunable component", *Appl. Phys. Lett.*, 76, 1182 (2000).
- [5] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Inc., New York, London, 1971)

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse avait pour but d'étudier et développer de nouveaux matériaux diélectriques agiles pour des systèmes passifs accordables dans le domaine des fréquences radio, tels les filtres tractables ou les déphaseurs de puissance. Un des principaux objectifs était notamment d'améliorer les performances des matériaux, en réduisant leurs permittivités tout en conservant des compromis agilité sur pertes compatibles avec les applications visées.

Parmi les différentes céramiques potentielles pour ces applications, celles du diagramme de phase $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ restent toujours les plus intéressantes pour concilier à la fois les propriétés d'agilité et de pertes diélectriques faibles. Cependant leurs permittivités restent très élevées, ce qui ne facilite pas leurs intégrations dans des dispositifs micro onde. La littérature montre que pour abaisser la permittivité, la réalisation de composites entre un matériau BST et un matériau diélectrique à faible permittivité et faibles pertes est nécessaire.

Le meilleur matériau obtenu au laboratoire pour ces applications avant le commencement de cette thèse était un composite chargé à 72 % en volume d'un ferroélectrique (BST60/40 dopé 1% Mn) et 28 % en volume diélectrique (titanate de magnésium MgTiO_3), possédant les propriétés récapitulées dans le tableau 1.

ϵ'	$T_g \delta$ à 1,5 GHz	Q^*F_p (GHz)	Agilité sous 1 kv/mm (%)
615	0,0073	205	4,8

Tableau 1 : Propriétés diélectriques du matériau correspondant à l'état de l'art du laboratoire avant la thèse

Or, il a été démontré dans la thèse de Sandrine Nénez que ce type de composite BST – MgTiO_3 présente des phases parasites constituées majoritairement de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$, limitant ainsi les performances diélectriques de ce composite.

Dans la continuité des travaux précédents du laboratoire, nous avons choisi de développer des matériaux massifs car ils permettent l'utilisation de signaux de plus forte puissance que les couches minces.

Pour sélectionner le diélectrique à utiliser dans les composites, deux études bibliographiques ont été réalisées en parallèle. Dans la première, nous avons analysé les publications de Sengupta et al. de la société Paratek ; dans la seconde, les articles publiés par les autres laboratoires, lors de ces dix dernières années. Ces deux études se sont complétées car elles avaient deux approches différentes. La présentation des propriétés diélectriques par Sengupta et al. et l'analyse de la composition des matériaux ou des microstructures obtenues par les autres équipes qui ont publié dans ce domaine, mettent en évidence que l'emploi de la magnésie dans les composites correspond à l'état de l'art actuel.

La première partie de notre travail expérimental a consisté à étudier l'élaboration et la caractérisation du titanate de baryum strontium. Plusieurs paramètres ont ainsi été étudiés :

- les matières premières : leurs puretés, leurs formes, leurs tailles ont été caractérisées de façon à s'assurer de la qualité des matières premières,
- l'influence de la température de calcination de BST non dopés : pour deux taux de strontium (0,3 et 0,4), la température de calcination a été étudiée et les résultats ont permis de mettre en évidence la relation entre cette température et la valeur de la surface spécifique. Le choix s'est porté sur une température de 1200°C qui nous a semblé présenter le meilleur compromis entre une poudre encore fine et une phase BST déjà formée.
- Le procédé classique de céramique a été modifié pour optimiser la durée de fabrication des BST. Cette modification nous a conduit à tester deux procédés de réalisation de céramique qui autorisent l'ajout d'éléments avant ou après la calcination. Ces tests nous ont permis de retenir le procédé d'ajout à sec d'éléments avant la calcination qui a été ensuite utilisé dans le chapitre 3 pour la synthèse de BST possédant différents rapport d'ions situés en site B sur ions situés en site A et dans les chapitres 4, 5 et 6 pour la synthèse de BST dopé en manganèse et/ou en magnésium. Les résultats obtenus dans ces chapitres vérifient la fiabilité du procédé.
- l'étude du rapport entre les ions situés en site B sur ions situés en site A de BST dopés : cette étude a permis d'une part de vérifier le lien entre la stœchiométrie et les propriétés diélectriques et les microstructures qui en découlent et d'autre part de conforter l'idée selon laquelle le magnésium se place majoritairement en site Ba (site A) dans un BST, puisque selon toutes vraisemblance, la stœchiométrie réelle est très proche de celle établie pour la synthèse des matériaux.

Après avoir optimisé la préparation des BST, nous avons réalisé des composites entre BST et MgO. L'analyse par diffraction aux rayons X a permis de vérifier que les échantillons frittés sont constitués uniquement des phases de départ (BST et MgO). Cependant les propriétés électriques sont modifiées ce qui nous a amené à avancer l'hypothèse d'une diffusion importante du magnésium dans la phase BST.

Pour obtenir des propriétés intéressantes pour les applications visées, une augmentation de la température T_{max} à laquelle la permittivité est maximale (valeur proche de la température de Curie) par le choix d'un BST de taux de strontium de 0,3 au lieu celui de 0,4 préalablement utilisé s'est imposée dans un premier temps comme la solution la plus adaptée. L'analyse des propriétés électriques de ces nouveaux composites a montré que leurs rapports agilité sur pertes étaient moins élevés qu'un rapport agilité sur pertes d'un BST de température de Curie proche. La détermination fine de la température de Curie des composites par la loi de Curie Weiss à partir des données expérimentales met en évidence que les composites n'ont pas une seule température de Curie mais une distribution de températures de Curie, signe d'un dopage hétérogène en magnésium de la phase BST induit par la diffusion pendant le frittage et par conséquent d'une dégradation des performances électriques des composites.

En se basant sur cette conclusion, de nouveaux composites ont été réalisés avec une phase BST modifiée par dopage par le magnésium. En absence de données bibliographique, la recherche du site de substitution du magnésium s'est imposée. En effet, si on raisonne sur le rayon ionique ou sur la valence, le magnésium peut se placer en site A ou B. Plusieurs BST ont été synthétisés et caractérisés en fonction de cinq hypothèses sur la substitution en magnésium. Toutes les hypothèses testées

conduisent à des BST correctement densifiés et à des propriétés diélectriques différentes en fonction de T_{max} , mais cohérentes avec cette grandeur. Ainsi, aucune hypothèse ne semble dégrader les propriétés diélectriques des BST.

Afin de déterminer l'hypothèse la plus probable sur le site de substitution en magnésium ou la plus fonctionnelle, tous ces BST ont été utilisés pour préparer des composites avec de la magnésie. Ces composites n'ont pas de phases parasites observables par diffractions de rayons X. Comme pour leurs phases BST, ils sont denses et présentent des propriétés diélectriques dépendantes de T_{max} et encore une fois, cohérentes avec cette valeur. Pour dépouiller les résultats, nous avons introduit les paramètres $\Delta tg\delta$ ($=tg\delta_{composite} - tg\delta_{BST}$) et ΔT_{max} ($=T_{max,composite} - T_{max,BST}$) afin de mieux comprendre l'interaction qui se produit lors du frittage d'un composite. Il en ressort que pour optimiser les propriétés diélectriques de ces composites, la composition du BST doit être calculée à partir de l'hypothèse où le magnésium se place en site A pour limiter au mieux la diffusion en magnésium de la magnésie vers la phase BST lors du frittage. Cette conclusion a été vérifiée pour les taux de strontium de 0,3 et 0,4.

La phase BST étant optimisée, la dernière partie de nos travaux a porté sur l'optimisation de la phase MgO. Nous avons fritté les phases BST et MgO séparément et nous nous sommes aperçus que la phase MgO fritte à une température beaucoup plus élevée qu'un BST : la différence de températures est supérieure à 300°C. Suite à une recherche bibliographique, nous avons procédé à l'ajout de TiO_2 à MgO, ce qui a permis d'abaisser la température de frittage de la phase MgO et de l'ajuster à celle de la phase BST. Nous avons ainsi pu réaliser des composites à partir des phases BST et MgO optimisées, avec différents taux de charge en phase MgO+ TiO_2 . A taux de charge en MgO+ TiO_2 égaux, ces composites se sont révélés être plus agiles que les composites existants au début de nos travaux. Nous avons pu également réaliser des composites agiles avec des taux de charge en MgO+ TiO_2 plus élevés que ceux des travaux antérieurs et par conséquent obtenir une permittivité moindre.

A la fin de la thèse, le composite qui nous semble le plus adapté aux applications est un composite chargé à 30 % en volume d'un BST70/30 dopé 1 % en Mn et 1 % en Mg et à 70 % en volume de MgO+ TiO_2 . Il possède les caractéristiques suivantes :

ϵ'	Tg δ à 1,5 GHz	Q^*F_p (GHz)	Agilité sous 1 kv/mm (%)	Agilité sous 3 kv/mm (%)
212	0,0075	198	6,6	31

Tableau n°2 : Propriétés diélectriques du matériau correspondant à l'état de l'art du laboratoire après la thèse

La comparaison des tableaux 1 et 2 met en évidence les avancées apportées au laboratoire par les travaux de thèse :

- la principale concerne la permittivité, qui a été abaissée d'un facteur 3,
- l'agilité a été augmentée pour des pertes quasi identiques, montrant ainsi une autre amélioration des performances diélectriques,

- ces composites supportent des champs électriques statiques plus importants que les précédents, augmentant significativement l'agilité « disponible » pour les applications.

Une recherche bibliographique nous ayant montrée que ce matériau n'a pas été publié, un dépôt de brevet sur le procédé de fabrication est en cours. Une perspective intéressante d'application de celui-ci serait dans la réalisation de substrats accordables permettant la conception de déphaseur en ligne.

Cette étude matériaux a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR : ACOR2. Ce projet avait pour but de développer des dispositifs agiles avec des partenaires de différentes compétences. Ainsi, en partenariat avec le laboratoire CNRS XLIM spécialisé dans le domaine des dispositifs micro-ondes, les matériaux développés à Thales Research et Technology ont pu être testés sous forme de capacités MIM sur des maquettes de filtres agiles et déphaseurs.

Notre travail ouvre sur des perspectives dans différents domaines.

Dans le domaine des sciences matériaux, l'analyse des échantillons ainsi développés par les techniques (EDS, Auger) présentes à TRT est incertaine car les quantités de matières introduites comme dopants dans les matériaux sont du même ordre de grandeur que les précisions des appareils de mesures, ce qui rend l'interprétation des résultats très difficile. En fin de thèse, des manipulations débutées avec le CEA de Saclay ont soulevées des questions et d'autres essais complémentaires sont en cours.

Dans le domaine matériaux, il serait intéressant de caractériser des composites optimisés en fonction du taux de strontium de leurs BST ($0,2 < x < 0,5$) pour trouver un meilleur optimum dans le compromis rapport agilité sur pertes et une permittivité la plus petite possible.

Il est à noter que l'optimum dépend de la mise en forme du matériau pour son intégration dans les maquettes. Si la mise en forme est massive, l'utilisation d'un composite avec un BST de taux de strontium plus petit ($x = 0,2$) est plus pertinente car il permettrait sûrement d'avoir une agilité plus forte au détriment des pertes. Si la mise en forme est faite par coulage, l'utilisation d'un composite contenant un BST de taux de strontium plus élevé ($x = 0,5$) est plus intéressante car l'agilité n'a pas besoin d'être aussi élevée qu'en technologie massive et les pertes du composites s'en trouveraient réduites.

L'utilisation de nos composites par coulage serait une piste intéressante au niveau des performances diélectriques et du déficit technologique. Outre le fait que le coulage permet d'appliquer des champs électriques plus importants, son principal atout est la possibilité d'utiliser notre composite en technologie LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic). L'intégration des fonctions capacitive en LTCC implique que le composite doit être capable de cofritter avec de l'encre d'argent frittant à 930°C. Ce n'est pas le cas aujourd'hui car le composite étudié fritte à une température supérieure à 1200°C mais l'ajout d'oxyde de lanthane, de bismuth ou de bore pourrait réduire la température de frittage à une température proche de celle de l'argent.