



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences

Christophe Huber

► **To cite this version:**

Christophe Huber. Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. Français. NNT: . tel-00203599

HAL Id: tel-00203599

<https://theses.hal.science/tel-00203599>

Submitted on 10 Jan 2008

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

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

N° d'ordre : 2717

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par

Christophe HUBER

Ingénieur ECPM

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux
ferroélectriques accordables pour applications hyperfréquences.**

Soutenue le **13 octobre 2003**

Après avis de :

Mme B. LAMAGNERE, Ingénieur TEMEX, Pessac, France
M. C. SANCHEZ, Directeur de Recherche, LCMC, Paris VI

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU, Professeur, ICMCB, Bordeaux I
M. J.P. GANNE, Ingénieur THALES, Corbeville

Président
Rapporteur de
soutenance
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Directeur de thèse

Mme B. LAMAGNERE, Ingénieur TEMEX, Pessac, France
M. C. SANCHEZ, Directeur de Recherche, LCMC, Paris VI
Mlle C. ELISSALDE, Chargée de Recherche, ICMCB, Bordeaux I
M. M. MAGLIONE, Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux I

Ce travail, réalisé grâce au soutien financier du Conseil Régional d'Aquitaine et du CNRS, est le résultat de nombreuses collaborations initiées au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB UPR CNRS 9048) et avec de nombreux acteurs externes. Je tiens ici à remercier tous ceux qui y ont participé de près ou de loin, en espérant n'oublier personne.

J'exprime ma profonde gratitude à M. le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur de l'ICMCB, de m'avoir accueilli au laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse. J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme B. LAMAGNERE, M. C. SANCHEZ et M. J.-P. GANNE pour avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Melle C. ELISSALDE et M. M. MAGLIONE ont assuré la direction scientifique de ce travail de thèse. Je tiens à les remercier chaleureusement pour la confiance totale qu'ils m'ont témoignée ainsi que pour leur aide de chaque instant. Merci, vous m'avez tant appris.

Que toute l'équipe du groupe VII, M. O. BIDAULT, Melle V. HORNEBECQ, M. D. MICHAU, Melle S. PAYAN, M. V. REYMOND, Mme A. SIMON, M. R. VON DER MUHLL, trouvent ici aussi l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur soutien tant technique qu'humain. Qu'il est bon d'apprendre au contact de gens chaleureux comme vous.

Ce travail est également le fruit de nombreuses collaborations avec d'autres groupes de recherche de l'ICMCB. J'adresse mes plus sincères remerciements à Mme S. BORDERE, M. E. DUGUET, M. J.-M. HEINTZ, M. J.-P. MANAUD, M. S. MORNET, Mme M. TREGUER-DELAPIERRE, M. A. VILLESUZANNE, qui ont su faire fructifier nos visions différentes de la chimie et donner forme à ce concept de cœur@écorce... Je tiens aussi à remercier profondément tous ceux que je ne peux pas citer ici, tant que le brevet n'est pas publié... Merci à tous pour votre aide et votre bonne humeur.

Je suis très reconnaissant à M. F. WEILL, Directeur du CREMEM, pour sa patience et son aide très précieuse durant les nombreuses heures passées à chercher des couches nanométriques en microscopie.

J'exprime ma gratitude au personnel des différents services et centres de ressources de l'institut : les service de Mesures électriques et Thermiques, l'Informatique et l'Electronique, le CECAMA, la Diffraction X, l'Infrastructure, l'Atelier, la Bibliothèque, la Gestion et les Secrétariats pour leur aide quotidienne.

Mes respectueux remerciements s'adressent aussi à M. J.-L. MIANE, du laboratoire de Physique Interaction Onde Matière et M. FILHOL, de l'entreprise TEMEX pour le temps qu'ils m'ont accordé et leur expertise des mesures hautes fréquences.

Pendant ces trois années passées à l'ICMCB, j'ai aussi eu le plaisir de partager la paillasse avec de nombreux stagiaires Denis, Kami, Thibaud, Emilie, Camille, Armelle... Merci pour votre aide.

Bien sûr, je n'oublie pas tous ceux que j'ai pu côtoyer et qui m'ont soutenu, supporté ou fait rire et en particulier mon comparse du bureau F33, Vincent, le Strasbourgeois d'adoption. Mais aussi Agnès, Annaïg, Anne, Astrid, Cécile, Cédric, Christine, Christoph, Clément, Damien, les David, Eli, Etienne, Fabienne, les Frédéric, les Nicolas, Gégé, Hanan, Hoummad, Isabelle, Iovka, Jo, Lydia, Marie-Hélène, les Mathieu, Olivier, les Sébastien, Sophie, Stéphane, Sylvain, Thierry, les Virginie... Ceux qui m'ont montré que la 3^{ème} année pouvait aussi être un plaisir : Dave, Gllm, LN, Lolo et Laulotte, Manue, Maya, MB et Sébastien.

Et les autres thésards de par le monde avec qui j'ai pu confronter ma vision idyllique de la dure vie de thésard : Sandrine (tu en vois le bout courage !!!), Frédéric (y a une vie après la thèse), Yoli, Nicox, Benoît et les autres.... Je suis aussi très reconnaissant à tous ceux rencontrés en dehors de l'ICMCB avec qui j'ai pu partager le quotidien : les footeux du mercredi et du vendredi et ceux que j'ai eu la joie de rencontrer au cours des réunions, barbecues et autres « soirées jeux » de l'AsDePic et de l'ADoC mais aussi tous les amis rencontrés avant, notamment tous ceux de l'ECPM, qui ont su comprendre les états d'âme du thésard que j'étais.

Si ma mémoire est défaillante, que ceux que j'ai oublié me pardonnent. Je garderai un très bon souvenir de mon passage à Bordeaux grâce à vous tous.

Je tiens également à remercier mes parents et mes proches pour m'avoir toujours fait confiance et laissé libre de mes choix. Merci pour votre soutien technique et moral pendant ces longues études...

Je voudrai également remercier celle sans qui vous ne liriez peut être pas ce manuscrit, ma désormais fiancée, Valérie.



à mon P  p  

RESUME

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX MATERIAUX
FERROELECTRIQUES ACCORDABLES POUR APPLICATIONS HYPERFREQUENCES

Les matériaux ferroélectriques non-linéaires à faibles pertes diélectriques présentent une permittivité ajustable sous champ électrique qui les destine à des applications de composants agiles hyperfréquences pour la microélectronique et les télécommunications (condensateurs et résonateurs accordables, déphaseurs, ...). Les performances requises - pertes diélectriques faibles, permittivité modérée, accordabilité maximale, stabilité thermique jusqu'aux hyperfréquences - imposent d'améliorer le matériau de base $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). Les céramiques élaborées à partir de BST et d'une phase à faibles pertes non-ferroélectrique telle MgO , $MgTiO_3$, mais aussi les compositions inédites avec SnO_2 et $BaSnO_3$, sont caractérisées par des analyses physico-chimiques et électriques. Afin de réduire de manière significative les pertes diélectriques, de nouveaux composites à architecture contrôlée (cœur/écorce notamment $BST@SiO_2$) sont développés par des procédés innovants de synthèse en chimie douce. Les essais de faisabilité et leurs propriétés électriques inédites ouvrent la voie à de nombreuses possibilités de maîtrise de l'agencement des phases dans les matériaux composites ferroélectriques.

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NEW TUNABLE FERROELECTRIC
MATERIALS FOR HYPERFREQUENCY APPLICATIONS

Non-linear ferroelectric materials exhibiting low dielectric losses present an adjustable permittivity under electric field that can be turned to account in hyperfrequency agile components for microelectronic and telecom applications (tunable capacitors and resonators, phase shifters, ...). The required performances – low dielectric losses, moderate permittivity, maximum tunability, thermal stability up to hyperfrequencies – impose to improve the basic material $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST). The ceramics prepared from BST and low loss non-ferroelectric phase, like MgO, MgTiO_3 , but also new composites made of SnO_2 and BaSnO_3 are characterized by physico-chemical and electrical analysis. In order to decrease significantly the dielectric losses, new design - controlled composites (especially core/shell $\text{BST}@\text{SiO}_2$) are developed through innovative soft chemistry processes. The feasibility study and their original dielectric properties lead the way to numerous possibilities of controlled phase arrangement in ferroelectric composites materials.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
INTRODUCTION GENERALE	13
I. GENERALITES ET DEFINITION DU CAHIER DES CHARGES	17
I.A. Généralités	17
I.A.1. Définitions :	17
I.A.1.a. Les matériaux diélectriques :	17
I.A.1.b. Les matériaux paraélectriques :	17
I.A.1.c. Les matériaux piézoélectriques :	18
I.A.1.d. Les matériaux pyroélectriques :	18
I.A.1.e. Les matériaux ferroélectriques :	19
I.A.2. Polarisation et constante diélectrique :	19
I.A.2.a. A l'échelle macroscopique :	19
I.A.2.b. A l'échelle microscopique :	20
I.A.2.c. Origine de la polarisabilité :	20
I.A.2.d. Permittivité et fréquence :	22
I.A.2.e. Les pertes diélectriques :	22
I.A.2.f. La conductivité électrique :	23
I.A.3. Les ferroélectriques : cas de BaTiO ₃ :	23
I.A.3.a. Structure de BaTiO ₃ :	23
I.A.3.b. Permittivité et température :	24
I.A.3.c. Permittivité et taille de grains :	26
I.A.3.d. Permittivité et champ électrique :	28
I.A.4. Modèle de Landau et loi de Curie Weiss :	28
I.A.4.a. Modèle de Landau : la transition para/ferro d'un point de vue thermodynamique :	28
I.A.4.b. La loi de Curie-Weiss : caractéristique des paraélectriques :	29
I.A.5. L'accordabilité : une conséquence du caractère non linéaire des ferroélectriques :	30
I.A.6. Permittivité et dispositif expérimental :	31
I.B. Les applications des matériaux ferroélectriques	31
I.B.1. Caractéristiques et applications :	31
I.B.2. Amélioration des propriétés de BaTiO ₃ :	32
I.B.3. Enjeux des nouveaux composants électroniques et application choisie :	32
I.B.3.a. Application choisie :	33
I.B.3.b. Cahier des charges :	34
I.B.4. Stratégie :	34
I.B.4.a. Une transition ferro/paraélectrique proche de l'ambiante :	34
I.B.4.b. Les solutions solides :	35
I.B.4.b.i. Substitutions en site B :	36
I.B.4.b.ii. Substitutions en site A :	36
I.B.4.b.iii. Substitutions en site O :	37

I.B.4.b.iv. Solutions solides intéressantes: _____	38
I.B.4.c. La solution solide [Ba-Sr]TiO ₃ (ou BST) _____	39
I.B.4.c.i. Influence de la température sur les propriétés électriques de BST: _____	40
I.B.4.c.ii. Influence de la taille des grains sur les propriétés électriques de BST: _____	40
I.B.4.c.iii. Influence de la fréquence sur les propriétés électriques de BST: _____	41
I.B.4.c.iv. Influence du champ électrique sur les propriétés électriques de BST _____	42
I.B.4.c.v. B ₆ ST: le bon candidat pour l'application visée _____	42
I.B.4.d. Stratégie de développement de composites _____	43
I.C. Références Bibliographiques du Chapitre I _____	45
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET VALIDATION DES PROTOCOLES _ 49	
II.A. Synthèse de céramiques: le procédé voie solide _____	49
II.A.1. Les étapes du procédé voie solide _____	49
II.A.1.a. Le mélange _____	49
II.A.1.b. Le chamottage _____	50
II.A.1.c. Le broyage _____	50
II.A.1.d. La mise en forme _____	50
II.A.1.e. Le frittage _____	51
II.A.1.f. Le dépôt d'électrodes _____	51
II.B. Caractérisations physico-chimiques _____	51
II.B.1. Détermination des paramètres de traitement thermique _____	51
II.B.1.a. Analyse thermogravimétrique (ATG) _____	52
II.B.1.b. Analyse thermique différentielle (ATD) _____	52
II.B.1.c. La dilatométrie _____	52
II.B.2. Caractérisation des matériaux par microscopies _____	52
II.B.2.a. Les techniques de microscopies _____	52
II.B.2.b. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB) _____	53
II.B.2.c. Caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger _____	53
II.B.2.d. Caractérisation par microsonde X _____	54
II.B.2.e. Le Microscope Electronique à Transmission (MET) _____	55
II.B.2.f. L'analyse radiocristallographique par les rayons X _____	55
II.B.2.g. La granulométrie _____	56
II.B.2.h. La Zétamétrie _____	57
II.C. Mesures électriques _____	57
II.C.1. Les techniques de mesures de 100Hz aux hyperfréquences (10GHz) _____	57
II.C.1.a. L'impédance, la permittivité et le coefficient de pertes _____	58
II.C.1.b. Mesures d'impédance basses fréquences (100Hz - 40MHz) _____	59
II.C.1.c. Mesures d'impédance moyennes fréquences (1MHz - 1GHz) _____	60
II.C.1.d. Mesures réfléchives avec une onde évanescence (50 MHz - 10 GHz) _____	60
II.C.1.e. Mesures réfléchives en mode radial (30 kHz - 3 GHz) _____	61
II.C.1.f. Mesures propagatives hyperfréquences (1GHz - 20GHz) _____	61
II.C.1.g. Mesures en cavité résonante (fréquences ponctuelles) _____	62
II.C.1.h. Comparaison des différentes techniques de mesure: _____	62
II.C.2. Limitations expérimentales dans la gamme du GHz _____	64
II.D. Validation des mesures électriques: investigation de la solution solide BTZ _____	65
II.D.1. La solution solide BTZ: rappels _____	65
II.D.2. La démarche de validation des techniques de mesures _____	66
II.D.3. Les cellules de mesure utilisées _____	66
II.D.3.a. Cellule à four externe à connexion électrique par ressort _____	66
II.D.3.b. Cellule à four externe à connexion électrique directe _____	67
II.D.3.c. Cellule à four interne et connexion par câbles BNC _____	67
II.D.3.d. Cellule à four interne et ressort _____	68
II.D.3.e. Cellule à four interne pour poudres et liquides _____	68
II.D.3.f. Cellules non étanches hyperfréquences _____	69

II.D.3.g. Automatisation des mesures diélectriques	69
II.D.4. Etalonnage électrique de la cellule	70
II.D.5. Les mesures d'impédance en fréquence: C_p , ϵ' , $\tan \delta=f(f)$	70
II.D.5.a. Etalonnage en température	71
II.D.6. Les mesures d'impédance en fonction de la température et de la fréquence: ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$	72
II.D.7. Les mesures d'impédance en fonction de la température et du champ: ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$	73
II.D.8. Exploitation des mesures sous champ	75
II.D.9. Récapitulatif des résultats obtenus sur BTZ	76
II.E. Conclusions sur les techniques de synthèses et de mesures	79
II.F. Références Bibliographiques du Chapitre II	81
III. COMPOSITES SYNTHETISES PAR LA VOIE SOLIDE	85
III.A. Résultats préliminaires obtenus sur BST	86
III.A.1. Synthèse et caractérisation de BST:	86
III.A.2. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	88
III.A.3. Etude des propriétés non-linéaires: ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$ à $f=100\text{kHz}$:	89
III.A.4. Bilan sur les propriétés de BST:	91
III.B. Composites BST/MgO et BST/MgTiO₃	92
III.B.1. Synthèse et caractérisation de MgO et MgTiO ₃ :	92
III.B.2. Les composites BST/MgO:	93
III.B.2.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(f)$ à l'ambiante	94
III.B.2.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	94
III.B.2.c. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$:	97
III.B.2.d. Récapitulatif des résultats relatifs aux composés BST/MgO	97
III.B.2.e. Essais avec BST/MgF ₂	98
III.B.2.f. Récapitulatif des composés BST/MgO	99
III.B.3. Les composites BST/MgTiO ₃ :	99
III.B.3.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	99
III.B.3.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$:	101
III.B.3.c. Récapitulatif des composés BST/MgTiO ₃	101
III.C. Composites BST/SnO₂ et BST/BaSnO₃	102
III.C.1. BST/SnO ₂	102
III.C.1.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	102
III.C.1.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$:	103
III.C.1.c. Récapitulatif des composés BST/SnO ₂	104
III.C.2. BST/BaSnO ₃	104
III.C.2.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	105
III.C.2.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$:	105
III.C.2.c. Récapitulatif des composés BST/BaSnO ₃	106
III.C.3. Synthèse de composites avec Ba _{0,7} Sr _{0,3} TiO ₃ (B7ST)	106
III.C.3.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$ et de l'accordabilité:	107
III.C.4. Composites B7ST/BaSnO ₃ et B7ST/SnO ₂	108
III.C.4.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:	108
III.C.4.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$:	110
III.C.4.c. Récapitulatif des composés B7ST/SnO ₂ et BaSnO ₃ "C" et "F":	111
III.D. Conclusions sur les composites élaborés par voie solide	112
III.E. Décoration de grains ferroélectriques par attraction sélective contrôlée par pH	112
III.E.1. Protocole expérimental:	113
III.E.2. Caractérisation des composites BST/MgO pH	114
III.E.3. Mesures diélectriques:	116
III.E.4. Conclusion sur la faisabilité de BST/MgO pH:	117

III.F. Références Bibliographiques du Chapitre III	119
IV. NOUVELLES ARCHITECTURES DE COMPOSITES A BASE DE BST : SYNTHESES PAR CHIMIE DOUCE	121
IV.A. Introduction	121
IV.A.1. Essais préliminaires de nouvelles architectures de composites	122
IV.A.2. Agencement contrôlé des phases par procédés de chimie douce	123
IV.A.2.a. Le concept des composites cœur@écorce	123
IV.A.3. Poudres nanométriques de BST	124
IV.A.3.a. Caractérisation des poudres BST 50nm	124
IV.B. Nouveaux nanocomposites cœur@écorce	126
IV.B.1. Protocole expérimental	127
IV.B.2. Mise en évidence de la coque de silice	128
IV.B.3. Frittage de BST-50nm@SiO ₂	130
IV.B.3.a. Les contraintes du frittage	130
IV.B.3.b. Définition des paramètres de frittage	131
IV.B.4. Mesures diélectriques sur BST-50nm@SiO ₂ avec une coque de 5 nm	133
IV.B.5. Conclusion sur l'essai de faisabilité d'un composite BST-50nm@SiO ₂	133
IV.C. Effet de la taille des grains sur la température de transition de BST	134
IV.C.1. Températures de transition de poudres nanométriques calcinées	134
IV.C.2. Températures de transition des composites BST@SiO ₂ frittés	136
IV.C.2.a. Composites BST-150nm@SiO ₂	136
IV.C.2.b. Récapitulatif et comparaison avec la littérature de l'influence de la granulométrie sur la température de transition de BST	138
IV.C.3. Conclusion de l'effet de taille des cœurs sur les composites BST@SiO ₂	140
IV.D. Modulation des propriétés : influence de l'épaisseur de la coque	140
IV.D.1. Etude de l'influence des paramètres de synthèse	140
IV.D.2. Définition du plan d'expérience	140
IV.D.2.a. Synthèse selon les 16 protocoles expérimentaux et résultats	142
IV.D.2.b. Influence de l'épaisseur de la coque sur les propriétés diélectriques	144
IV.E. Conclusion sur les composites nanostructurés BST@SiO₂	146
IV.F. Matrice de silice chargée en grains nanométriques de BST	147
IV.F.1. Etat de l'art	147
IV.F.2. Synthèse du composite BST dans un gel de silice	148
IV.F.2.a. Principe de la synthèse:	148
IV.F.2.b. Caractérisation des gels chargés obtenus :	149
IV.G. Conclusion générale sur les composites à architecture contrôlée obtenus par chimie douce	151
IV.H. Références Bibliographiques du Chapitre IV	153
V. CONFIDENTIEL	157
CONCLUSION GENERALE	159
ANNEXES	i

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine de la microélectronique, encouragée par la miniaturisation et la réduction des coûts, la tendance actuelle est au développement de composants agiles. Ces petits objets multifonctionnels réagissent à leur environnement là où leurs prédécesseurs n'étaient que monotâches. Dans le cadre de la micromécanique, ces composants agiles apparaissent notamment dans les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems [*MEMS_w*]), petits "robots" à tout faire, couplant des capteurs, des actuateurs et des circuits électroniques. Ainsi, un composant agile, ça peut être par exemple un barreau piézoélectrique [*Takashi1988p*] qui détectera une augmentation de pression mais qui se déformera aussi sous l'application d'un champ électrique pour boucher un petit tuyau. Un tel matériau, couplé à une boucle électronique de rétroaction cumule donc les fonctions de capteur et d'actuateur [*Gallmeyer2002p*] constituant avec son électronique d'asservissement un MEMS par exemple utilisable sous forme de mini-pompe [*Montuschi2002p*].

De même, en microélectronique, la demande en composants agiles est forte car ils permettent de limiter le nombre de composants électroniques en n'utilisant qu'un seul circuit pour diverses tâches; par exemple un seul condensateur accordable [*Tasseti2002w*] suffirait pour réaliser un filtre fréquentiel de bande passante ajustable. Des procédés mécaniques permettent de faire varier la surface des électrodes et donc la capacité de condensateurs interdigités. Mais ces composants sont fragiles, volumineux et beaucoup trop lents à ajuster pour être mis en œuvre dans des applications de télécommunications ou de traitement de signaux radars.

La capacité des condensateurs ne dépend pas que de la surface et de la distance entre leurs électrodes mais aussi de la constante diélectrique (ou permittivité) du matériau situé entre ces électrodes. Les matériaux ferroélectriques sont les composés qui présentent la plus forte permittivité; ils sont donc très utilisés pour l'élaboration de condensateurs à forte capacité. De plus, la permittivité de certains ferroélectriques peut être modifiée de manière réversible et instantanée par l'application d'un champ électrique. Cette propriété, appelée accordabilité ou commandabilité (*tunability* en anglais) sous champ électrique en fait des matériaux très intéressants pour développer des composants agiles tels que des condensateurs accordables, des résonateurs ajustables ou encore des lignes de propagation de signaux.

Le titanate de baryum et ses dérivés, tels que le titanate de baryum strontium (BST), sont des matériaux de choix pour de telles applications, leur permittivité pouvant être modifiée de plus de 50% en leur appliquant des champs électriques de quelques dizaines de kV/cm. Cependant la forte instabilité thermique de leurs propriétés et leurs pertes diélectriques moyennes interdisent de les intégrer directement dans des dispositifs pour la microélectronique. De nombreux travaux de recherche, réalisés notamment par l'armée américaine pour des applications similaires de radars [Sengupta1994] ont montré la nécessité de développer des composites à base de BST afin d'améliorer leurs propriétés.

Le but de ce travail est de développer de nouveaux matériaux et composites ferroélectriques accordables pour des applications de composants agiles dans le domaine des télécommunications. En plus de respecter des critères stricts propres à la microélectronique, ils devront être opérationnels sur un très large domaine de fréquence allant du continu à près de 3GHz, conformément au dernier standard de téléphonie mobile. Nous nous démarquons des approches antérieures en proposant de nouveaux composites et en explorant des nouvelles voies de synthèse autorisant le contrôle des agencements de phases dans les composites.

Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent selon cinq chapitres.

Après un bref rappel sur les ferroélectriques, nous établissons un cahier des charges de matériaux utilisables comme condensateurs hyperfréquence accordables pour la microélectronique. La stratégie de développement des composites à base de BST choisie est également exposée au chapitre I.

Les techniques de caractérisation physico-chimique et de mesures électriques jusqu'aux hyperfréquences sont présentées au chapitre II. Pour valider les techniques de mesures diélectriques nous avons étudié la solution solide $Ba[Ti-Zr]O_3$, possédant des propriétés voisines de celles de BST. Les caractérisations exhaustives de la permittivité en fonction de la température, de la fréquence et du champ électrique ont également fourni des résultats inédits sur ces composés.

Après avoir synthétisé et caractérisé le matériau de référence BST, nous avons élaboré des composites par voie solide dans le but de réduire les pertes diélectriques. L'emploi de phases à faibles pertes diélectriques, MgO et $MgTiO_3$ dans ces composites a permis une comparaison avec les résultats les plus récents de la littérature. Le chapitre III présente ensuite les compositions inédites obtenues à base d'oxyde d'étain.

L'interdiffusion, inhérente à la synthèse par voie solide, est responsable d'un déplacement des propriétés ferroélectriques intéressantes vers des températures plus basses. Pour conserver une accordabilité maximum à température ambiante, nous nous sommes intéressés au contrôle de l'agencement des phases dans les composites.

La synthèse de composites d'architecture contrôlée par chimie douce est présentée au chapitre IV. Après avoir démontré les possibilités d'ajustement dans les composites innovants $BST@SiO_2$ ¹, nous avons mis à profit les avantages de leur structure cœur@écorce pour l'étude de la ferroélectricité dans les nanoparticules. Les très faibles pertes diélectriques et la conservation des propriétés ferroélectriques à température ambiante font de ces composites de bons candidats pour l'application choisie. Les gels de silice chargés en nanoparticules de BST,

¹ : Le caractère "@" est utilisé pour symboliser l'enrobage d'un matériau cœur (le premier cité -ici BST-) par une coque ou écorce (le second matériau -ici SiO_2 -)

développés parallèlement, complètent les possibilités de synthèses de composites à très faibles pertes diélectriques.

Nous présentons au chapitre V (disjoint du présent manuscrit) une voie de synthèse alternative de composites cœur@écorce. Ses nombreux avantages, le caractère inédit des matériaux composites obtenus et leurs propriétés diélectriques intéressantes au vu du cahier des charges nous ont conduit à valoriser ces travaux par un dépôt de brevet. Ce chapitre est donc confidentiel jusqu'à la publication du brevet et fera ultérieurement l'objet de publications.

La conclusion générale de ce mémoire ouvre sur les nombreuses perspectives suscitées par ces travaux et en particulier par les nouveaux composites cœur@écorce d'architecture contrôlée et modulable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'INTRODUCTION

- [**Gallmeyer2002p**] : C. F. Gallmeyer, L. G. Waterfield et Caterpillar Inc (US) "Method and apparatus for controlling a piezoelectric device", *Brevet Allemand 10 122 137*, **2002**
- [**Mems**] : www.mems-exchange.org/MEMS/what-is.html
- [**Montuschi2002p**] : M. Montuschi, E. Faggioli et Fiat Ricerche "A self-compensating piezoelectric actuator for a control valve", *Brevet U.S. 6 552 473*, **2002**
- [**Sengupta1994**] : L.C. Sengupta, E. Ngo, M.E. O'Day, S. Stowell et R. Lancto "Fabrication and characterization of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites for use in phased array antennas and other electronic devices.", *Proc. IEEE 9th International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, vol. **5**, p. 622-625, **1994**
- [**Takashi1988p**] : Kawai Takashi et Yokogawa Electric Corp "Piezoelectric actuator with displacement sensor", *Brevet Japonais 63 283 180*, **1988**
- [**Tasseti2002w**] : C.M. Tasseti et A. Cruau, "Conception et réalisation MEMS de composants passifs commandables pour application RF et micro-ondes", *Journées nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique*, www.ief.u-psud.fr/~resmicif/resmicelec/ResJNRDM2002/D2n3TCM.pdf, **2002**

I. GENERALITES ET DEFINITION DU CAHIER DES CHARGES

Ce chapitre donne un aperçu de l'état de l'art sur les matériaux ferroélectriques et plus précisément ceux dérivés du titanate de baryum BaTiO_3 .

La première partie (cf. *I.A*) traite des caractéristiques générales des matériaux ferroélectriques, en définissant la permittivité. Après avoir détaillé le matériau prototype BaTiO_3 et évoqué l'influence de différents paramètres extérieurs sur la permittivité, les principaux modèles de comportement ferroélectrique (Landau, Curie-Weiss) ainsi qu'une définition de l'accordabilité sont exposés.

La seconde partie (cf. *I.B*) énumère des applications des matériaux ferroélectriques et souligne l'intérêt d'une optimisation des propriétés des matériaux existants. Après avoir défini un cahier des charges pour une application de condensateur accordable hyperfréquence, le choix de la solution solide $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST) est argumenté.

Ce chapitre se conclut sur une description de la stratégie adoptée pour le développement de composites à base de BST.

I.A. Généralités

I.A.1. Définitions :

I.A.1.a. Les matériaux diélectriques :

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées (d'où leur propriété d'isolant électrique) qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre.

I.A.1.b. Les matériaux paraélectriques :

Parmi les diélectriques, certains matériaux sont dits polarisables : sous l'action d'un champ électrique, leurs charges positives se déplacent selon la direction du champ et leurs charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement

au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet l'agencement des charges, qui est régi par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux (cf. *Tableau I-1*). [Von der Mühl2003] [Schwarzenbach1993] [Guiffar1999t] [www.iucr.org].

Eléments de symétrie	Centré	Plan-Axial	Primitif	Plan	Axial	Inversion	
						Primitive	Planaire
Systèmes cristallins							
Triclinique	$\bar{1}$			1			
Monoclinique		$2/m$			m	2	
Orthorhombique		mmm			$2mm$	222	
Rhomboédrique	$\bar{3}$	$\bar{3}m$		3	$3m$	32	
Quadratique	$4/m$	$4/mmm$		4	$4mm$	422	$\bar{4}$ $\bar{4}2m$
Hexagonal	$6/m$	$6/mmm$		6	$6mm$	622	$\bar{6}$ $\bar{6}m2$
Cubique	$m\bar{3}$	$m\bar{3}m$		23	$\bar{4}3m$	432	

Légende :

Non centro-symétrique

Non centrosymétrique et piézoélectrique

Non centrosym, piézoélec. et pyroélec.

Tableau I-1 : Classement des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques en fonction du groupe de symétrie ponctuelle, d'après [Lide2001] [Joo1986t] [Von der Mühl2003].

I.A.1.c. Les matériaux piézoélectriques :

Certains matériaux cristallins se chargent électriquement lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et, inversement, se déforment lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, ils sont dits piézoélectriques (du grec signifiant pression et ambre). La contrainte extérieure déforme les mailles du réseau cristallin, dissociant ainsi le barycentre des charges positives et négatives ce qui fait apparaître une polarisation électrique [Curie1880].

Cet effet ne peut être observé que pour des cristaux dont le motif ne présente pas de centre de symétrie. Parmi les 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques dont 20 sont piézoélectriques (cf. *Tableau I-1*).

I.A.1.d. Les matériaux pyroélectriques :

Certains cristaux piézoélectriques possèdent une polarisation électrique même en l'absence de contrainte ou de champ électrique extérieur : ils sont dits pyroélectriques, leur moment dipolaire permanent (ou polarisation spontanée) dépend de la température.

Parmi les 20 classes piézoélectriques, seules les 10 présentant rigoureusement un axe polaire sont pyroélectriques (l'existence d'un axe polaire unique empêche d'avoir une combinaison d'éléments de symétrie pouvant inverser le sens d'un dipôle) [Sarraute1995t] [Joo1986t] (cf. *Tableau I-1*).

I.A.1.e. Les matériaux ferroélectriques :

La direction de polarisation spontanée de certains cristaux pyroélectriques peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe. Leur polarisation n'est pas une fonction linéaire du champ électrique appliqué et une polarisation spontanée subsiste même en l'absence de champ. Leur polarisation décrit une hystérèse en fonction du champ électrique appliqué (cf. *Figure I-1*). Par analogie avec le comportement des ferromagnétiques sous champ magnétique, Muller leur donna le nom de ferroélectrique en 1935.

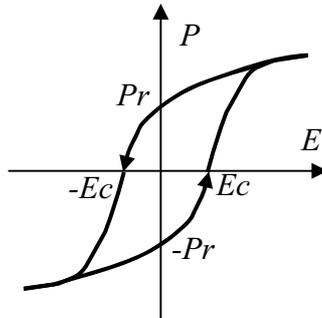


Figure I-1 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un ferroélectrique : polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E. Pr est la polarisation rémanente et Ec le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée.

Les ferroélectriques appartiennent donc à la classe de matériaux présentant la symétrie d'un des 10 groupes ponctuels: 1, m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm [Sarraute1995t] [Zheludev1971] [Joo1986t]. Comme tous les diélectriques, ils sont caractérisés par leur constante diélectrique (ou permittivité) qui figure parmi les plus élevées parmi les matériaux à polarisabilité de réseau.

I.A.2. Polarisation et constante diélectrique :

I.A.2.a. A l'échelle macroscopique :

[Tolmer1996t] Sous l'application d'un champ électrique, les charges positives et négatives d'un matériau polarisable se déplacent en sens inverse créant une dissymétrie responsable d'un moment dipolaire électrique \vec{p}_i . A l'échelle macroscopique, le champ appliqué sur tout le volume V du diélectrique induit une polarisation. Le vecteur de polarisation \vec{P} , indépendant du volume, est défini par :

$$\vec{P} = d(\sum \vec{p}_i) / dV \quad \text{Eq. I.1}$$

Pour des matériaux linéaires la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) : $P_k = \epsilon_0 \cdot \chi_{kj} \cdot E_j$ où χ_{kj} est le tenseur de susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 \approx 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation devient :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. I.2}$$

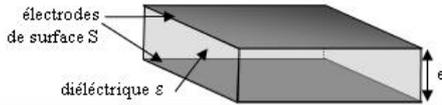
La permittivité relative ϵ_r s'obtient en combinant cette équation à la définition du vecteur induction électrique \vec{D} et aux équations de Maxwell :

$$\begin{cases} \vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \\ \vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \Rightarrow \epsilon_r = 1 + \chi \\ \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \end{cases} \quad \text{Eq. I.3}$$

La permittivité diélectrique ε , abusivement appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ε_0 par la permittivité relative ε_r :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \quad \text{Eq. I.4}$$

Elle est caractéristique d'un matériau diélectrique et peut se déduire de mesures électriques capacitives. D'après le modèle du condensateur plan (cf. *Figure I-2* ci-dessous), la capacité C mesurée dépend linéairement de la permittivité ε et des coefficients géométriques (épaisseur e et surface S).



$$C = \varepsilon \cdot S / e \quad \text{Eq. I.5}$$

Figure I-2 : Schéma d'un condensateur plan.

Comme détaillé ci-dessous, la permittivité peut varier avec la température, la fréquence et l'amplitude du champ électrique d'excitation, les contraintes extérieures, etc...

I.A.2.b. A l'échelle microscopique :

Si l'on considère une petite cavité sphérique du diélectrique, de taille suffisante pour qu'elle puisse être traitée comme un milieu continu, le champ \vec{E}_{loc} ressenti en son centre est la somme du champ externe appliqué \vec{E} , du champ créé par le diélectrique extérieur à la sphère \vec{E}_{ext} et du champ induit par les dipôles à l'intérieur de la sphère \vec{E}_{int} .

D'après Lorentz, le champ dans la cavité sphérique est : $\vec{E}_{ext} = \vec{P} / 3\varepsilon_0$. Les dipôles étant répartis de manière isotrope dans la sphère $\vec{E}_{int} = \vec{0}$. D'où :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \vec{E}_{ext} + \vec{E}_{int} = \vec{E} + \vec{P} / 3\varepsilon_0 \quad \text{Eq. I.6}$$

Le moment dipolaire \vec{p}_i d'une particule i est proportionnel au champ local subi par cette particule : $\vec{p}_i = \alpha_i \cdot \vec{E}_{loc}$, α_i étant la polarisabilité de la particule. En posant N_i le nombre de dipôles élémentaires de type i par unité de volume, le vecteur de polarisation s'écrit :

$$\vec{P} = \sum_i N_i \cdot \alpha_i \cdot \vec{E}_{loc} = \sum_i N_i \cdot \alpha_i \cdot \vec{E} + \sum_i N_i \cdot \alpha_i \cdot \vec{P} / 3\varepsilon_0 \quad \text{Eq. I.7}$$

En remplaçant \vec{P} par $\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot \vec{E}$ on obtient la formule de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{\sum_i N_i \cdot \alpha_i}{3\varepsilon_0} \quad \text{Eq. I.8}$$

Donc la permittivité d'un matériau diélectrique dépend des polarisabilités α_i des différentes particules qui le constituent.

I.A.2.c. Origine de la polarisabilité

En fait la polarisabilité est le résultat de différents mécanismes de déplacement et d'orientation de particules chargées sous l'effet du champ électrique. A chacun des mécanismes décrits dans le *Tableau I-2* ci-dessous, sont associées une polarisabilité et une durée d'établissement. Plus les entités considérées sont massives, plus leur mobilité est réduite et plus le temps nécessaire à l'orientation sous champ sera long. Une durée

d'établissement de la polarisation peut donc être associée à chaque type de mécanisme de déplacement.

Soit un champ électrique sinusoïdal : $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{i\omega t}$. Compte tenu de la durée d'établissement de la polarisation, un retard ou déphasage δ (dépendant de la pulsation ω) peut apparaître entre le champ électrique appliqué \vec{E} et la polarisation induite $\vec{P} = \vec{P}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}$. L'induction électrique sera nécessairement sinusoïdale avec le même retard δ par rapport au champ appliqué :

$$\vec{D} = \vec{D}_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r^*(\omega) \cdot \vec{E} \quad \text{Eq. I.9}$$

Il en découle que pour un matériau linéaire homogène isotrope, la permittivité est une grandeur complexe, fonction de la pulsation ω (ou de la fréquence) :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \cdot e^{i\delta} = \epsilon'(\omega) + i \cdot \epsilon''(\omega) \quad \text{Eq. I.10}$$

$$\text{avec} \begin{cases} \epsilon'(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \cdot \cos \delta \\ \epsilon''(\omega) = \epsilon_r(\omega = 0) \cdot \sin \delta \end{cases} \quad \text{Eq. I.11}$$

Le rapport des parties imaginaire et réelle de la permittivité donne accès au déphasage δ :

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad \text{Eq. I.12}$$

Durée d'établissement	Type de Polarisabilité	En l'absence de champ E=0	Sous champ électrique E →	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	Nuage électronique Noyau		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	Cation Anion		Déplacement relatif d'ions de charge opposée les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	Molécule polaire		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèles au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	Grain		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Tableau I-2: Description des différents types de polarisabilités [Nénez2001t] [Dubernet1997t].

I.A.2.d. Permittivité et fréquence :

Au fur et à mesure que la pulsation d'excitation d'un champ électrique alternatif augmente, certains types de polarisations n'ont plus le temps de s'établir; des relaxations et des résonances apparaissent (cf. *Figure I-3*). Elles traduisent les variations de permittivité diélectrique du matériau en fonction de la fréquence.

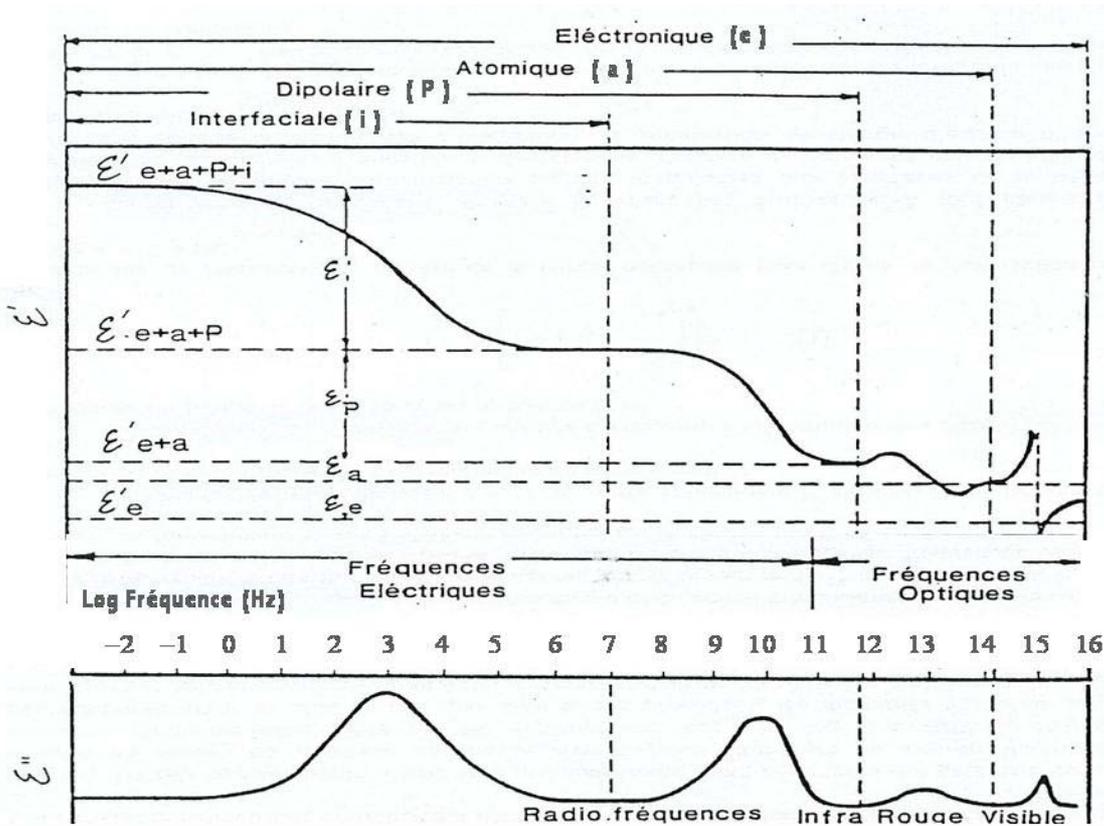


Figure I-3 : Phénomènes de dispersion diélectriques associés aux différents types de polarisabilités d'après [Dubernet1997t], [Kazaoui1991t], [Kingery1976], [Névez2001t], [Kittel] in [Nièpce1994], [Buchanan1986] et [Coelho1979]. Chacune de ces résonances et relaxations traduit une dissipation d'énergie (celle qui permet aux particules de s'orienter).

Remarque: La dénomination hyperfréquence correspond aux fréquences allant des ondes radios aux infra-rouge, avec des limitations variables d'un auteur à l'autre. Dans ce manuscrit, le terme hyperfréquence correspond aux fréquences comprises entre 10MHz et 100GHz.

I.A.2.e. Les pertes diélectriques :

Lors d'un cycle, un matériau diélectrique absorbe de l'énergie. Cette absorption s'exprime par un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée sur l'énergie totale fournie.

L'énergie dissipée est celle apportée par le travail électrique [Kittel1961] [Tolmer1996t]

$$W_{dissipée} = \int_{\text{cycle}} E \cdot dD \cdot dV \quad \text{où } dV \text{ est un élément de volume}$$

d'où $W_{dissipée} = V \cdot \epsilon'' \cdot E_0^2 / 2$ avec V le volume du diélectrique

L'énergie totale fournie à ce matériau, par exemple dans le cas d'un condensateur de capacité C , d'épaisseur e et de surface S soumis à une tension U est :

$$W_{totale} = C \cdot U_{max}^2 / 2 \quad \text{or } C = \varepsilon' \cdot S / e \text{ et } U_{max} = e \cdot E_0 \quad \text{Eq. I.13}$$

d'où $W_{totale} = V \cdot \varepsilon' \cdot E_0^2 / 2$

Ainsi $coeff.pertes = \frac{W_{dissipée}}{W_{totale}} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad \text{Eq. I.14}$

On retrouve donc le déphasage δ de l'équation I.12 dans l'expression des pertes diélectriques.

I.A.2.f. La conductivité électrique:

Ces pertes diélectriques se traduisent également par des courants de fuite. Le matériau n'est pas parfaitement isolant et les charges électriques peuvent être évacuées par différents porteurs: des électrons libres et surtout des "trous", des lacunes O^{2-} ou d'autres ions pouvant migrer à travers le matériau.

La conductivité électrique σ traduit cette aptitude du matériau à laisser passer des charges électriques. Elle se déduit de la partie imaginaire de la permittivité ε'' et dépend de la fréquence f :

$$\sigma = \varepsilon'' \cdot \omega \cdot \varepsilon_0 \quad \text{avec } \omega \text{ la pulsation (s}^{-1}\text{)} : \omega = 2\pi \cdot f \quad \text{Eq. I.15}$$

En représentant donc ε'' en fonction de $1/\omega$ à différentes températures, les pentes des droites obtenues donnent accès à l'énergie d'activation des espèces contribuant à la conductivité.

I.A.3. Les ferroélectriques : cas de BaTiO₃

Bien que le titanate de baryum BaTiO₃ soit connu depuis la fin du XIX^{ème} siècle grâce aux travaux de Bourgeois [Bourgeois1886], sa très grande permittivité ($\varepsilon'=3000$ à température ambiante [Lide2001]) n'a été mise en évidence qu'au début des années 1940 (par Thurnauer, Wainer et Salomon aux USA, Ogawa au Japon, Wul et Goldman en URSS [Wul1945]). Ses propriétés ferroélectriques ont été confirmées en 1945 par Von Hippel [Von Hippel1946], Wul et Goldman [Wul1945]. Parmi tous les ferroélectriques, BaTiO₃ est un cas d'école car il présente un comportement très largement étudié et bien modélisé [Fatuzzo1967], [Jaffe1971] [Jonker1962] [Lines1977]. Il est de plus le matériau de base pour la majorité des applications utilisant des ferroélectriques [Nièpce1994].

I.A.3.a. Structure de BaTiO₃ :

Le titanate de baryum est de structure pérovskite. Ce type de phase, de motif ABO₃, est composé d'un réseau tridimensionnel de cations Bⁿ⁺ ($3 \leq n \leq 6$) formant avec les anions O²⁻ des octaèdres BO₆ liés par leurs sommets et de cations A^{m+} ($1 \leq m \leq 3$) occupant les sites dodécaédriques.

Dans le cas idéal, c'est-à-dire à haute température pour BaTiO₃, la structure pérovskite est cubique (paramètre de maille: 4Å) et avec la correspondance Ba²⁺ pour les cations A^{m+} et Ti⁴⁺ pour les Bⁿ⁺. BaTiO₃ est de groupe d'espace Pm3m : les cations Ti⁴⁺ occupent le centre de la maille unitaire, les cations Ba²⁺ les sommets du cube et les anions O²⁻ sont au centre des faces (cf. Figure I-4).

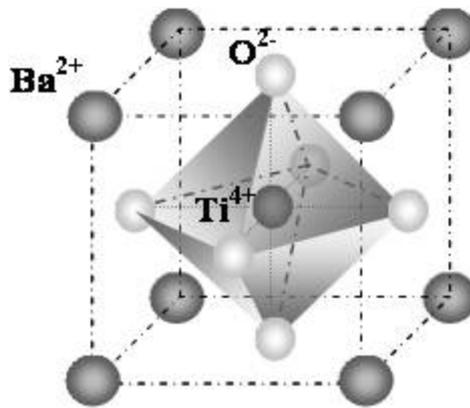


Figure I-4 : Schéma de la maille unitaire de $BaTiO_3$

La maille unitaire admet un centre de symétrie, interdisant un vecteur de polarisation spontanée. Le moment dipolaire macroscopique est donc nul, mais Ti^{4+} étant très mobile dans sa cavité octaédrique, la polarisabilité d'orientation est forte. Ainsi à haute température $BaTiO_3$ n'est pas ferroélectrique mais paraélectrique.

I.A.3.b. Permittivité et température :

En diminuant la température, les paramètres de maille changent (cf. Figure I-5) et en dessous d'une température critique (134°C pour un cristal de $BaTiO_3$ pur et proche de 120°C pour une céramique polycristalline) la maille cubique se déforme.

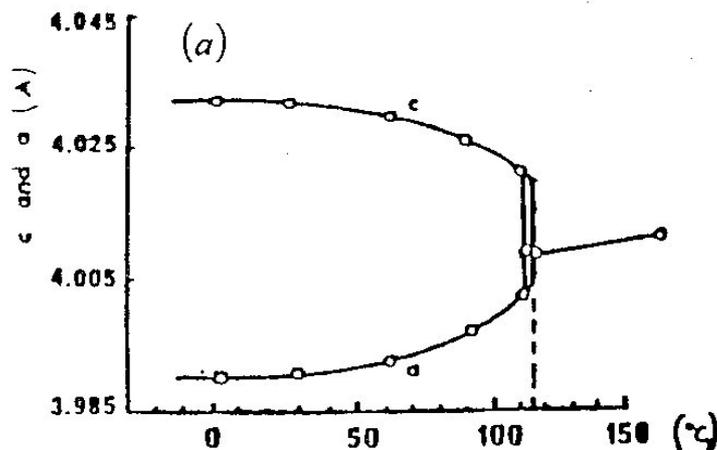


Figure I-5 : Evolution des paramètres de maille a et c en fonction de la température pour $BaTiO_3$

La maille s'allonge dans l'une des 3 directions quaternaires du cube [100], [010], [001] et avec 2 sens possibles, soit selon l'une des 6 directions équivalentes. Les cations Ba^{2+} et Ti^{4+} se déplacent par exemple selon [001] de respectivement 0.09Å et 0.15Å tandis que les anions O^{2-} bougent en sens inverse de 0.03Å (cf. Figure I-6). Le degré de symétrie est alors abaissé, une phase quadratique de groupe ponctuel 4mm non centro-symétrique apparaissant. Le barycentre des charges positives Ba^{2+} et Ti^{4+} ne coïncide plus avec celui des charges négatives O^{2-} ; une polarisation spontanée s'établit selon la direction d'élongation (axe polaire). La phase quadratique de $BaTiO_3$ est donc ferroélectrique.

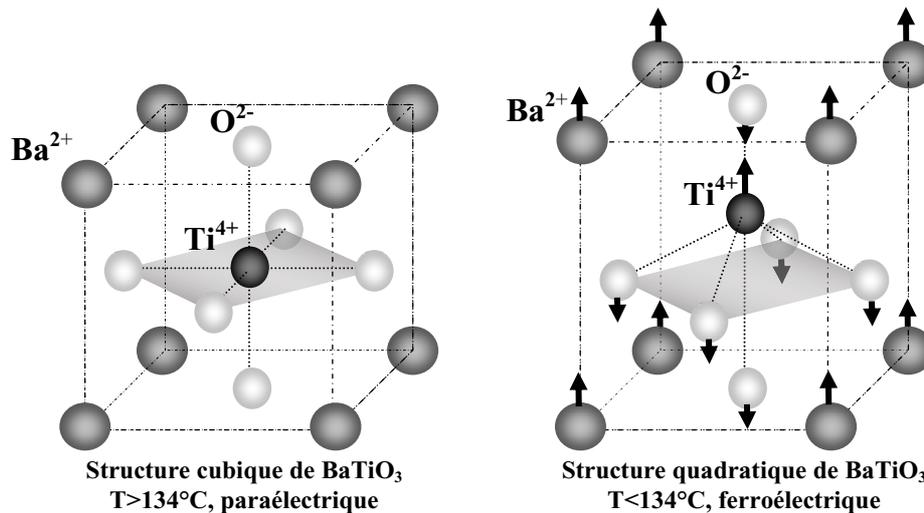


Figure I-6 : Déformation entre les structures cubiques et quadratiques de BaTiO₃

BaTiO₃ présente d'autres transitions de phase lorsque la température diminue (cf. *Tableau I-3*) mais seule la déformation cubique/quadratique induit une transition ferroélectrique/paraélectrique dont la température est appelée température de Curie et notée T_C.

Température	Structure	Description	Groupe ponctuel	Groupe D'espace
T > 120°C		Cubique Pas d'axe polaire Paraélectrique	m3m	Pm3m
0 < T < 120°C		Quadratique Axe polaire : [001] Ferroélectrique	4mm	P4mm
-90 < T < 0°C		Orthorhombique Axe polaire : [110] Ferroélectrique	2mm	Cmm2
T < -90°C		Rhomboédrique Axe polaire : [111] Ferroélectrique	3m	R3m

Tableau I-3 : Transitions de phase de BaTiO₃

Chaque transition de phase cristalline implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu à un maximum local dans l'évolution de la permittivité de BaTiO₃. (cf. *Figure I-7*) [Anlicker1954] [Martineria1974] [Buessem1966] [Caboche1993a].

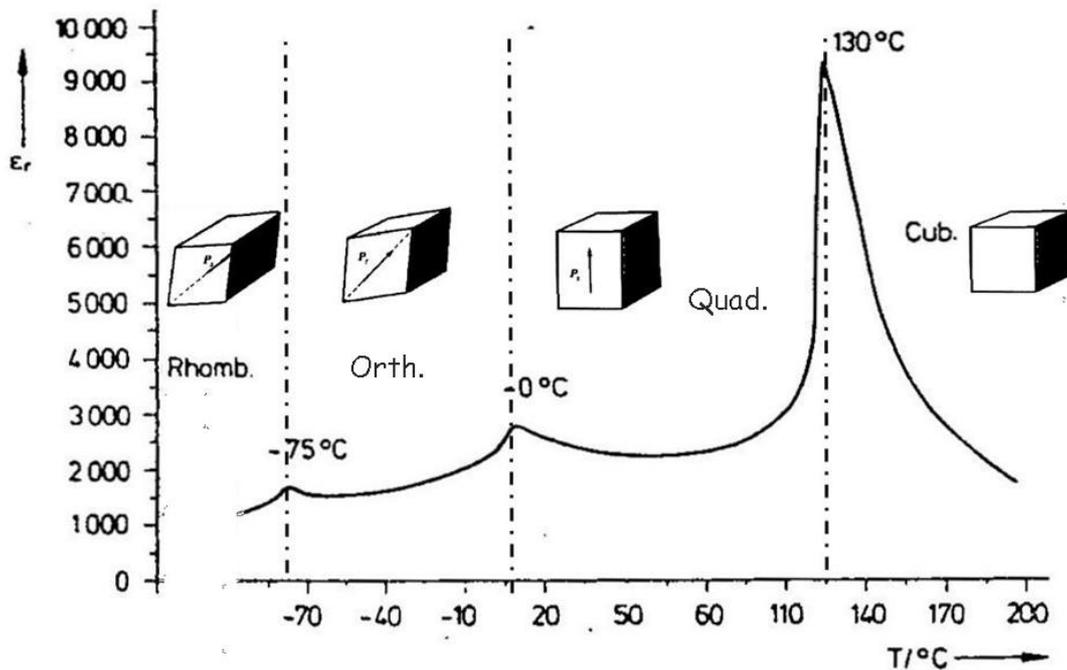


Figure I-7 : Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO_3 [Merz1949].

Remarque: Désormais on ne considèrera plus que la déformation cubique/quadratique que l'on désignera de manière implicite par "la transition".

Le monocristal constitue l'exemple le plus parfait d'agencement d'atomes, facilitant l'interprétation de ses propriétés. Cependant un monocristal de taille suffisante pour permettre toutes les caractérisations physico-chimiques et électriques est difficile à obtenir. Il est plus économique et plus facile de synthétiser des céramiques. Ces matériaux polycristallins présentent des propriétés anisotropes, qui correspondent aux moyennes de celles de leurs cristaux constitutifs. Par la suite on s'intéressera donc aux céramiques.

I.A.3.c. Permittivité et taille de grains :

En plus de la fréquence et de la température, la permittivité des matériaux ferroélectriques peut également dépendre de leur microstructure. De nombreuses études ont démontré que la susceptibilité diélectrique de BaTiO_3 varie avec la taille moyenne des grains du matériau [Kinoshita1976], [Frey1998] et qu'un maximum de susceptibilité à température ambiante peut être atteint avec des grains de l'ordre de 800nm (cf. Figure I-8 et Figure I-9 ci-dessous). Différentes interprétations de ce phénomène sont proposées [Anlicker1954], [Jonker1982], [Martiner1974], [Buessem1966].

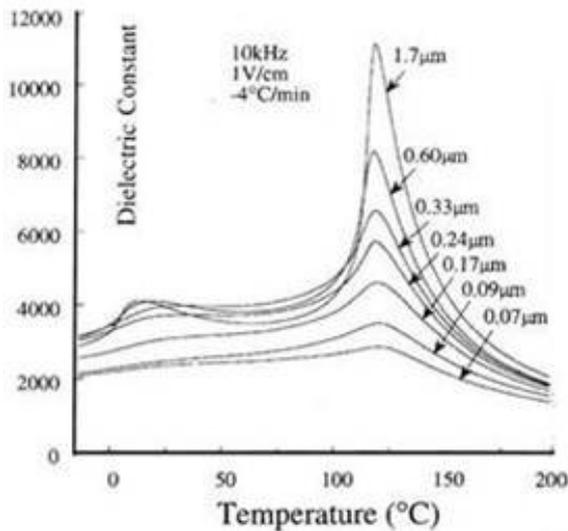


Figure I-8 : Constante diélectrique en fonction de la température pour différentes tailles de grains de céramiques de BaTiO₃ [Frey1998].

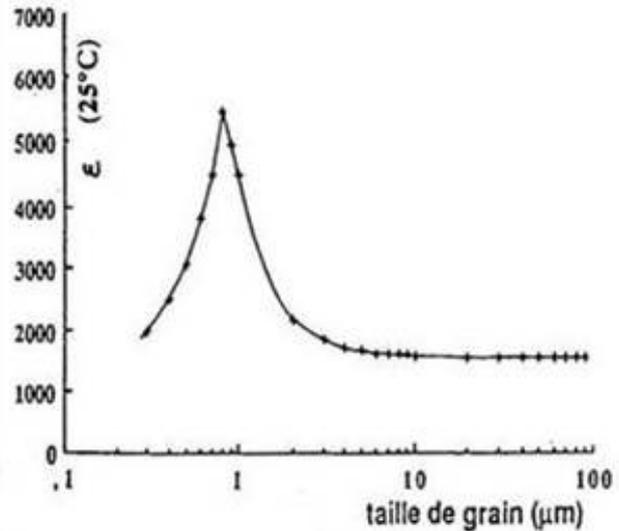


Figure I-9 : Constante diélectrique en fonction de la taille moyenne de grains pour des céramiques de BaTiO₃ à 25°C [Arlt1985].

Cependant, T. Kanata [Kanata1987], K. Uchino [Uchino1989] et d'autres auteurs [Malbe1992], [Perriat1993], [Caboche1993b] observent, en dessous d'une taille critique des grains (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres), une diminution de la température de Curie de BaTiO₃ avec la microstructure (ou plus précisément la nanostructure) à température et pression ambiantes (cf. Figure I-10). Ce comportement semble être en contradiction avec les résultats rapportés par Frey et Payne (cf. Figure I-8).

Pour étayer leurs observations ces auteurs ont montré que pour accommoder les contraintes de surfaces dans les grains nanométriques, les paramètres de la maille pérovskite de BaTiO₃ sont modifiés (cf. Figure I-11), tendant vers une structure cubique à mesure que la granulométrie diminue. Cela se traduit macroscopiquement par une diminution de la température de Curie du matériau.

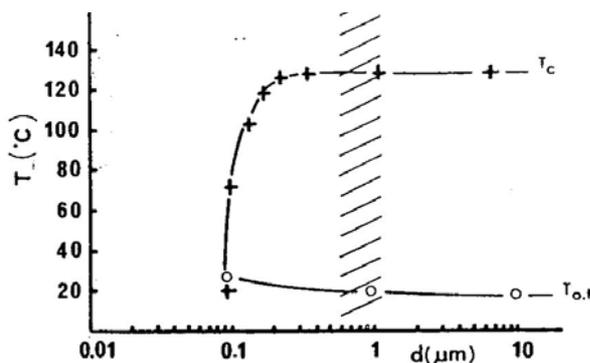


Figure I-10 : Variation des températures de transition quadratique/cubique (T_c) et orthorhombique/quadratique ($T_{o,h}$) en fonction de la taille des grains constitutifs de céramiques de BaTiO₃, d'après [Uchino1989], [Kanata1987].

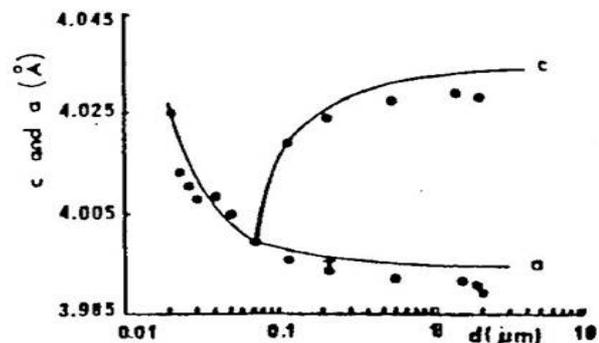


Figure I-11 : Evolution à température et pression ambiantes, des paramètres de maille (a et c) en fonction de la taille des grains constitutifs de BaTiO₃ d'après [Uchino1989], [Malbe1992] et [Caboche1993a].

A température et pression ambiantes, pour des grains de BaTiO₃ de moins de 70nm, $a=c$ et le matériau est de symétrie cubique, donc paraélectrique. Pour cette taille de grains, cela revient à déplacer la température de la transition para/ferroélectrique (T_C) associée à la déformation cubique/quadratique de environ 130°C (pour des céramiques de BaTiO₃ à gros grains) à une température inférieure à l'ambiante.

De manière similaire, la pression isostatique appliquée à BaTiO₃ peut moduler les paramètres de maille et donc influencer sur la permittivité du matériau [Landolt1981a] [Waesche1981].

I.A.3.d. Permittivité et champ électrique :

La permittivité peut également être modifiée par l'application d'un champ électrique. C'est en particulier le cas pour les ferroélectriques dont la polarisation spontanée peut être orientée, voire retournée en appliquant un champ électrique suffisant (cf. cycle d'hystérésis *Figure I-1*) Dans les matériaux paraélectriques, une polarisation induite par le champ appliqué peut apparaître. La permittivité résultante peut varier proportionnellement au champ électrique appliqué (matériaux dits linéaires) ou en puissance du champ (matériaux non-linéaires), ces comportements sont modélisés par la « théorie » de Landau.

I.A.4. Modèle de Landau et loi de Curie Weiss

I.A.4.a. Modèle de Landau : la transition para/ferro d'un point de vue thermodynamique

Le modèle de Landau, (complété par Devonshire [Devonshire1949] et [Devonshire1951]) décrit thermodynamiquement les transitions de phase (quadratique cubique) en postulant que l'énergie libre F associée au déplacement des dipôles est un développement en série de Taylor en fonction de la polarisation P . L'énergie libre d'un cristal étant indépendante de la direction de la polarisation, nécessairement les termes en puissance impaire de P sont nuls (puisque $F(-P)=F(P)$). De plus si le cristal est soumis à un champ électrique E , il convient d'ajouter le terme énergétique $P \cdot E$ à l'expression de F :

$$F = F_0 + \alpha \cdot P^2 + \beta \cdot P^4 + \gamma \cdot P^6 + o(P^8) - P \cdot E \quad \text{Eq. I.16}$$

avec F_0 , α , β et γ des grandeurs indépendantes de P .

La seconde hypothèse est que seul α dépend de la température T :

$$\alpha = K \cdot (T - T_C) \text{ où } T_C \text{ est la température de Curie et } K \text{ est une constante} \quad \text{Eq. I.17}$$

L'équilibre thermodynamique du cristal étant atteint pour une énergie libre F minimale, les états d'équilibre se déduisent de:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = 2 \cdot K \cdot (T - T_C) \cdot P + 4 \cdot \beta \cdot P^3 + o(P^5) - E \quad \text{Eq. I.18}$$

En première approximation, on peut négliger le terme en $o(P^5)$. En l'absence de champ électrique E et selon la température T , le cristal est dans un état stable si:

- A $T \geq T_C$, la polarisation P est nulle. C'est le cas pour un cristal paraélectrique.
- A $T < T_C$, $P = \pm \sqrt{-K \cdot (T - T_C) / 2\beta}$ en supposant que β est positif (cette hypothèse correspond à une transition dite de 2nd ordre).

Donc en dessous de T_C , le cristal présente deux états énergétiques stables coexistant, avec des polarisations non nulles (cf. *Figure I-12*). Cet état doublement dégénéré est caractéristique d'un matériau ferroélectrique. T_C est donc bien la température associée à la transition paraélectrique/ferroélectrique.

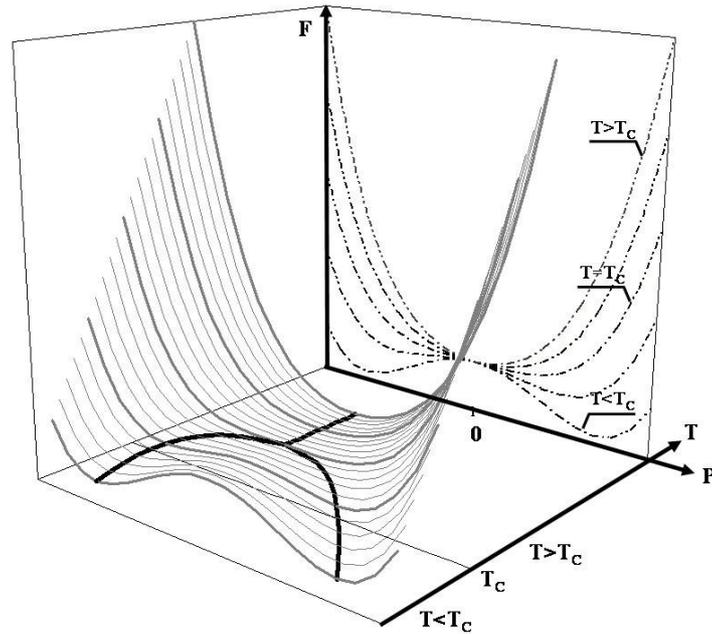


Figure I-12 : Représentation 3D de l'énergie libre F d'un cristal ferroélectrique au voisinage de sa transition para/ferroélectrique (à la température T_c) en fonction de la polarisation P ; et projection dans le plan (F,P) à différentes températures T .

I.A.4.b. La loi de Curie-Weiss : caractéristique des paraélectriques

Si le champ externe E appliqué à l'échantillon n'est pas nul, la minimisation de F conduit à :

$$2 \cdot K \cdot (T - T_c) \cdot P + 4 \cdot \beta \cdot P^3 + o(P^5) = E \quad \text{Eq. I.19}$$

Et en introduisant la permittivité ε avec la définition : $\varepsilon = \lim_{E \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial E} \right)_T$ Eq. I.20

on obtient la relation :

$$\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T \approx 2 \cdot K \cdot (T - T_c) + 12 \cdot \beta \cdot P^2 \quad \text{Eq. I.21}$$

Pour $T > T_c$, c'est-à-dire dans la phase paraélectrique, l'état stable étant obtenu pour $P=0$, la permittivité ε du matériau est inversement proportionnelle à l'écart de température à la température de transition T_c :

$$1/\varepsilon = K_c (T - T_c) \quad \text{avec } K_c = 2K \quad \text{Eq. I.22}$$

Cette dépendance linéaire est énoncée par **la loi de Curie-Weiss**. D'où le nom de température de Curie pour la température de transition T_c , et K_c la constante de Curie du matériau. De nombreux matériaux paraélectriques suivent la loi de Curie-Weiss (cf. Figure I-13).

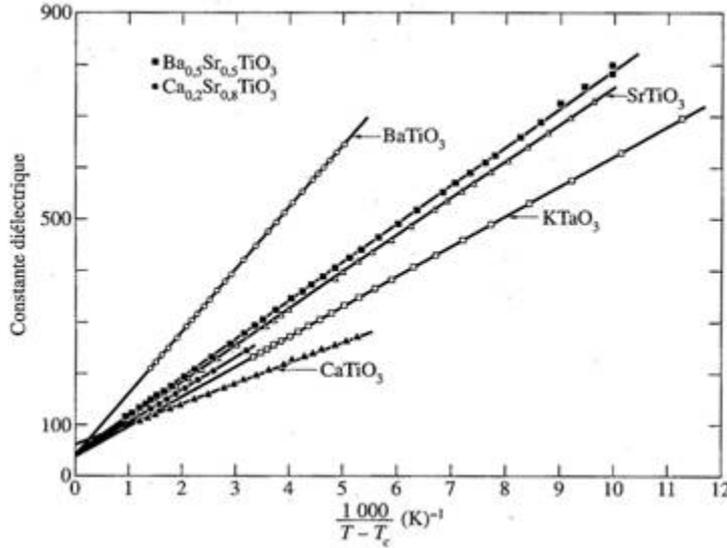


Figure I-13 : Permittivité en fonction de $1/(T-T_C)$ dans l'état paraélectrique ($T > T_C$) pour diverses pérovskites [Rupprecht 1964].

I.A.5. L'accordabilité : une conséquence du caractère non linéaire des ferroélectriques

La polarisation P des matériaux ferroélectriques peut être liée au champ électrique E . Dans la phase paraélectrique, cette dépendance se modélise en exprimant la permittivité ε comme un développement limité du champ E . A nouveau pour des raisons de symétrie, les termes en puissance impaire du champ sont nécessairement nulles.

$$\varepsilon(T, E) = \varepsilon_L(T) - \varepsilon_{NL}(T) \cdot E^2 + o(E^4) \quad \text{Eq. I.23}$$

avec ε_L la permittivité dite linéaire (celle observée lorsque polarisation et champ ne sont pas corrélés) et ε_{NL} la permittivité non-linéaire, toutes deux pouvant dépendre de la température T . Le lien entre P et E s'obtient en intégrant la relation de définition de ε (cf. Eq. I.20):

$$P(T) = \int \varepsilon(E, T) \cdot dE = \varepsilon_L(T) \cdot E - \frac{1}{3} \varepsilon_{NL}(T) \cdot E^3 + o(E^5) \quad \text{Eq. I.24}$$

Les dépendances de ε_L et ε_{NL} en fonction de la température s'obtiennent en partant de : $(\partial E / \partial P)_T \cdot (\partial P / \partial E)_T = 1$ et en remplaçant les 2 dérivées partielles par :

$$(\partial E / \partial P)_T = 2 \cdot \alpha + 12 \cdot \beta \cdot P^2 + o(P^4) \quad \text{obtenue en dérivant l'Eq. I.19}$$

$$(\partial P / \partial E)_T = \varepsilon_L - \varepsilon_{NL} \cdot E^2 + o(E^4) \quad \text{obtenue en dérivant l'Eq. I.24}$$

En substituant P par son expression en fonction de E (Eq. I.24), il en découle que:

$$(\partial E / \partial P)_T \cdot (\partial P / \partial E)_T = 1 = 2 \cdot \alpha \cdot \varepsilon_L - (2 \cdot \alpha \cdot \varepsilon_{NL} - 12 \cdot \beta \cdot \varepsilon_L^3) \cdot E^2 + o(E^4)$$

Cette relation étant valable pour toute valeur de E , on obtient par identification :

$$\begin{cases} 1 = 2 \cdot \alpha \cdot \varepsilon_L \\ 0 = 2 \cdot \alpha \cdot \varepsilon_{NL} - 12 \cdot \beta \cdot \varepsilon_L^3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_L = K_1 / (T - T_C) \\ \varepsilon_{NL} = K_2 / (T - T_C)^4 \end{cases} \quad \text{Eq. I.25}$$

K_1 et K_2 sont deux constantes car $\alpha = K \cdot (T - T_C)$

Remarque : ε_L suit bien la loi de Curie Weiss (Eq. I.22) puisque $\varepsilon_L(T) = \varepsilon(T, E=0)$ par définition (Eq. I.23).

Ainsi la permittivité d'un matériau non linéaire peut être modifiée de manière réversible par l'application d'un champ électrique : voir l'exemple donné sur la *Figure I-14* ci-dessous. L'accordabilité ("tunability" en anglais) exprime cette variation de la permittivité sous champ par rapport à celle en l'absence de champ :

$$Accord(\%) = \left| \frac{\varepsilon(T, E) - \varepsilon(T, E = 0)}{\varepsilon(T, E = 0)} \right| \approx \left| \frac{\varepsilon_{NL}(T)}{\varepsilon_L(T)} \right| \cdot E^2 \quad Eq. I.26$$

L'accordabilité dépend du champ électrique E , de la température T et de la fréquence de mesure.

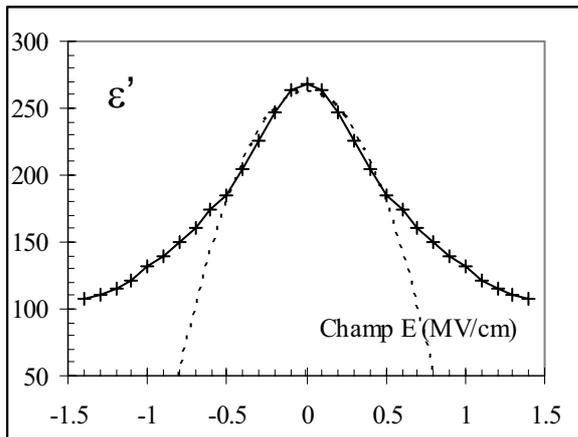


Figure I-14 : Exemple de variation de ε' en fonction du champ pour une couche mince de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$, sur un substrat de MgO , à l'ambiante et à 1 MHz [Jaemo2002]. En pointillé : la loi parabolique décrite par l'Eq. I.26.

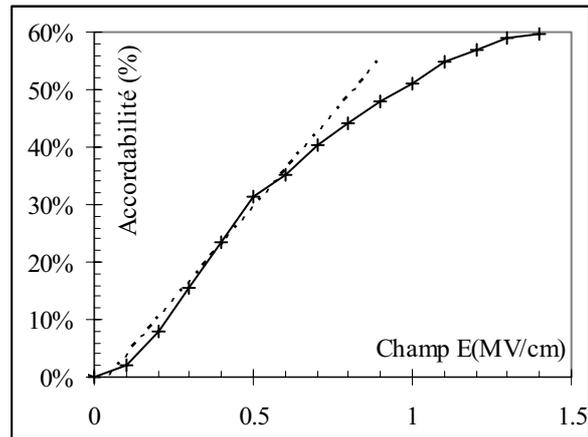


Figure I-15 : Droite de régression correspondant à la variation de ε en fonction du champ pour la même couche mince. Pour des champs plus élevés les termes en E^4 ne sont plus négligeables et la courbe de permittivité s'éloigne de la parabole.

I.A.6. Permittivité et dispositif expérimental :

Dans un cas réel, par exemple une céramique cylindrique de $BaTiO_3$ munie d'électrodes, la mesure de permittivité obtenue ne reflète pas exactement la permittivité intrinsèque de $BaTiO_3$. En effet la porosité résiduelle, comblée par de l'air (avec une permittivité proche de 1) et celle de $BaTiO_3$ sont mesurées simultanément. De même les électrodes peuvent constituer un contact bloquant modifiant le champ électrique appliqué à l'échantillon et donc la polarisation induite et la permittivité mesurée. D'autres phénomènes tels que des résonances dans l'épaisseur du matériau peuvent également altérer la réponse en fréquence. Ces différents phénomènes contribuent à diminuer la valeur de la permittivité mesurée sur l'échantillon.

I.B. Les applications des matériaux ferroélectriques

I.B.1. Caractéristiques et applications :

Les très bonnes stabilités chimique, mécanique et thermique du titanate de baryum ont permis sa mise en œuvre dans de nombreuses applications exploitant ses différentes caractéristiques que sont sensibilité de la permittivité à la température, au champ électrique, à la fréquence ou encore à une contrainte externe (cf. *Tableau I-4*).

	Caractéristique exploitée	Application
ϵ'	Grande permittivité	Condensateurs de forte capacité [Nièpce1994] Condensateurs miniaturisés multicouches [Kaiser1967p], [Brandt1999p]
	Contact bloquant	Condensateurs de très forte capacité
$\epsilon'=f(T)$	Sensibilité thermique, pyroélectricité (avec vecteur polarisation=f(T))	Thermomètres, détecteurs infra rouge, bolomètres
	Stabilité thermique et Faibles pertes diélectriques	Composants microélectroniques [Kleimann1971] Résonateurs
$\epsilon'=f(F)$	Absorption de fréquences électromagnétiques Fortes pertes diélectriques sur une plage de fréquences	Peintures absorbantes de four micro-ondes Revêtements antiradar pour avions furtifs Filtres fréquentiels Imagerie médicale, et traitement local par échauffement Relaxeurs
	Emission / réception d'ondes	Antennes pour téléphones mobiles, satellites [Carlson2000]
	Réflexion de fréquences électromagnétiques	Lignes de propagations, déphaseurs, cavités résonantes hyperfréquences, [Babbitt1992], [Selmi1993]
$\epsilon'=f(\Gamma)$	Effet piézo direct : la contrainte mécanique induit un champ électrique	Capteurs de mouvement, de pression, d'humidité Transducteurs (capteur et actionneur couplés)
$\epsilon'=f(E)$	Effet piézo inverse : le champ électrique induit une contrainte mécanique	Actuateurs, micro moteurs: micro electromechanical systems (MEMS)
	Cycle d'hystérésis et polarisation rémanente	Mémoires non volatiles: Ferroelectric Random Access Memory FeRAM© (de RAMTRON) [Ashikaga1999p]
	Accordabilité	Condensateurs accordables, résonateurs et filtres accordables [Galt1993], [Outzourhit1995a], [Outzourhit1995b], [Névez2001t]

Tableau I-4 : Applications possibles en fonction des sensibilités de la permittivité diélectrique à la température T , à la fréquence F , à la contrainte Γ exercée et au champ électrique E pour des matériaux ferroélectriques [www.npl] [http://navy]

I.B.2. Amélioration des propriétés de BaTiO₃ :

Bien que BaTiO₃ possède des propriétés variées le destinant à de nombreuses applications, pour nombre d'entre elles, la forte sensibilité de la permittivité à ces différents facteurs peut également être un handicap.

Dans le cas des applications microélectroniques telles que les condensateurs, la variation de la permittivité et donc de la capacité du composant (d'après l'Eq I.A.2-12) avec la température peut être rédhibitoire. La sensibilité thermique des condensateurs est d'ailleurs un critère courant de classement des composants (notamment dans les normes établies par l'Electronic Industries Association [Cross1953] EIA RS198 et MIL-C-55681).

Il est alors clair que les propriétés de BaTiO₃ par rapport aux différents facteurs externes (température, champ électrique, pression) doivent donc être modulées par des ajouts et substitutions afin d'avoir adéquation avec le cahier des charges du matériau constitutif du condensateur (Voir [Nièpce1994] pIV-10 pour des exemples de substitutions pour condensateurs).

I.B.3. Enjeux des nouveaux composants électroniques et application choisie

La miniaturisation des composants électroniques se traduit aujourd'hui dans les microprocesseurs par des vitesses de calcul dépassant le GHz mais imposera sous peu d'avoir recours aux matériaux à très forte permittivité (dits aussi matériaux "high k") que sont les

ferroélectriques. En effet, les distances entre les métallisations s'approchant progressivement du micron, les oxydes de grilles employés devront être toujours plus isolants.

De plus, ces puces, mais aussi les condensateurs et autres composants dits passifs devront fonctionner sur des domaines de fréquence de plus en plus larges : de quelques Hertz jusqu'à plusieurs GHz (le dernier standard en date pour la téléphonie mobile est de 3GHz).

Les condensateurs accordables qui sont actuellement le plus près des applications sont les condensateurs dans les stations de téléphonie fixe permettant de basculer d'un standard de télécommunication à un autre. Pour ces condensateurs, le principal critère de choix est un coefficient de pertes diélectriques le plus faible possible. En effet, un coefficient de pertes trop élevé (typiquement supérieur à 1%), entraînerait une dissipation d'énergie électrique, par exemple sous forme de chaleur ou des court-circuits, pouvant endommager les composants électroniques environnants.

I.B.3.a. Application choisie:

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à des condensateurs dits « emportés » qui sont fixés ultérieurement sur les circuits électroniques (cf. *Figure I-16*). Ils sont également utilisables pour les stations de téléphonie sans les contraintes de miniaturisation.

Ce sont généralement des multicouches optimisant la capacité du condensateur par une grande surface d'électrode pour un encombrement réduit (selon l'*Eq. I.5*). A l'instar des puces électroniques, l'espacement minimum et la surface des différents feuillets d'électrodes sont imposés par les propriétés isolantes du diélectrique employé.

Les contraintes de température et fréquence de fonctionnement de ces condensateurs sont tout aussi drastiques que celles évoquées précédemment mais, n'étant pas intégrés dans les circuits, leur élaboration présente l'avantage de ne pas dépendre directement des contraintes des process microélectroniques (classiquement: température de synthèse faible pour préserver les métallisations des niveaux inférieurs, adéquation avec les techniques de gravure, compatibilité avec SiO₂, et les autres oxydes, Cu, Al, et les autres métaux, etc ...).

Cependant un critère impératif pour assurer leur intégration sur des circuits électroniques est que leurs pertes diélectriques soient inférieures à 1% ; des composants à facteurs de pertes de l'ordre de 0.1% commencent même à être requis.

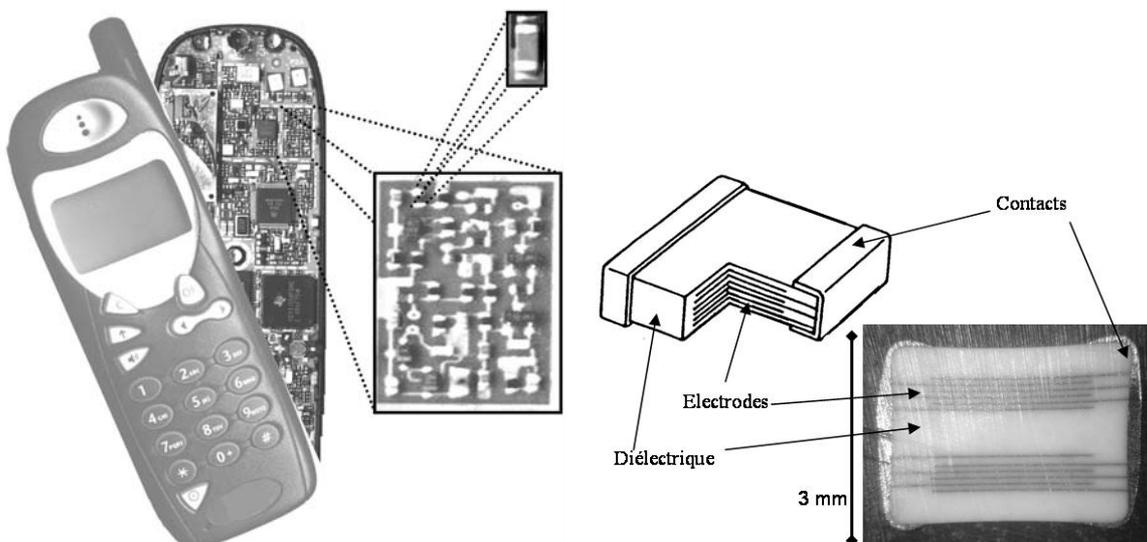


Figure I-16 : Exemple de condensateurs multicouches emportés sur des circuits électroniques et vue en coupe d'un condensateur TEMEX 51 pF.

Un autre aspect de la miniaturisation pourrait résider dans la diminution du nombre de composants: en effet dans un téléphone portable par exemple, nombre de condensateurs sont employés dans des circuits de type R,L,C filtrant les fréquences des signaux électriques. Chaque fréquence de coupure délimitant les domaines de fréquence à filtrer est déterminée par les caractéristiques de résistance R, d'inductance L et de capacité C. On trouvera donc autant de circuits R,L,C que de fréquences spécifiques ; ainsi l'utilisation d'un condensateur de capacité C accordable permettrait de balayer un large spectre de fréquences de coupures (R et L étant maintenus constants) et réduirait le nombre de composants à employer.

Il faut ajouter à ces contraintes de nouvelles normes environnementales européennes (en plus des normes japonaises en cours d'application) qui interdiront à partir de 2007 l'usage du plomb sans filière de recyclage adéquate en électronique et microélectronique. Or vu la complexité des circuits et le milliard de pièces produites, il apparaît clairement plus économique de développer des matériaux substitutifs sans plomb que de mettre en place de lourds centres de traitement et de recyclage.

I.B.3.b. Cahier des charges

Pour fixer les idées et être en adéquation avec les enjeux actuels de la microélectronique les matériaux développés et caractérisés au cours de cette thèse seront comparés au cahier des charges présenté ci-dessous. Il est établi pour un **condensateur accordable** (emporté ou non) utilisable à température et pression ambiantes et visant le marché de la microélectronique grand public.

- permittivité élevée: $\epsilon' \geq 500$
- pertes diélectriques faibles: $\tan \delta \leq 1\%$
- accordabilité élevée: $\text{Accord}(\%) \geq 10\%$
pour $E=2 \text{ kV/mm}$ (Cf. I.A.5 et Eq. I.26)
- réversibilité totale sous champ
- stabilité des propriétés en température autour de l'ambiante
- stabilité des propriétés en fréquence jusqu'à quelques GHz
- écologique: sans Pb ou autre élément toxique
- stabilité thermique du matériau
- stabilité chimique du matériau
- stabilité mécanique du matériau
- absence de vieillissement
- faible coût

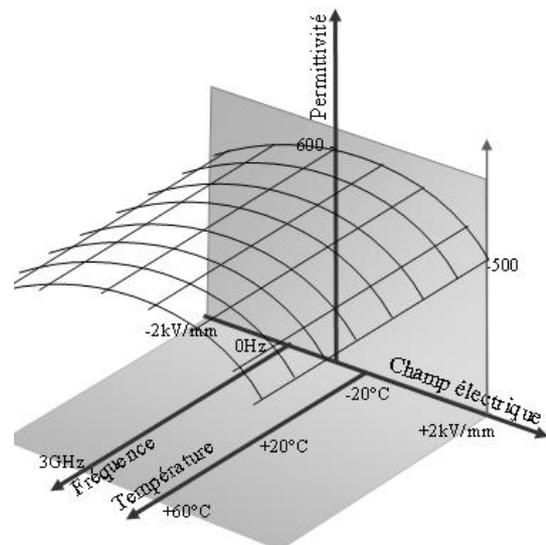


Figure I-17 : Cahier des charges et diagramme représentant les variations de permittivité en fonction de la température, du champ électrique et de la fréquence d'un matériau idéal.

I.B.4. Stratégie

I.B.4.a. Une transition ferro/paraélectrique proche de l'ambiante:

Une permittivité élevée et une accordabilité appréciable imposent l'utilisation de matériaux ferroélectriques pour l'application choisie. La permittivité et, suivant le modèle de Landau, l'accordabilité sont toutes deux fonction (entre autres) de la température et atteignent un maximum à la transition ferroélectrique/paraélectrique (ϵ' et Accord varient respectivement en $1/(T-T_C)$ et $1/(T-T_C)^3$ d'après les Eq. I.25 et Eq. I.26). Les ferroélectriques susceptibles de

convenir à ce cahier des charges devront donc avoir une température de Curie T_C proche de l'ambiante.

Malheureusement, les pertes diélectriques sont, elles aussi, maximum à la température de transition. De plus, à cette température, le matériau est dans une configuration particulièrement instable: une faible variation de température, de champ électrique, voire de contrainte, peut induire la transition.

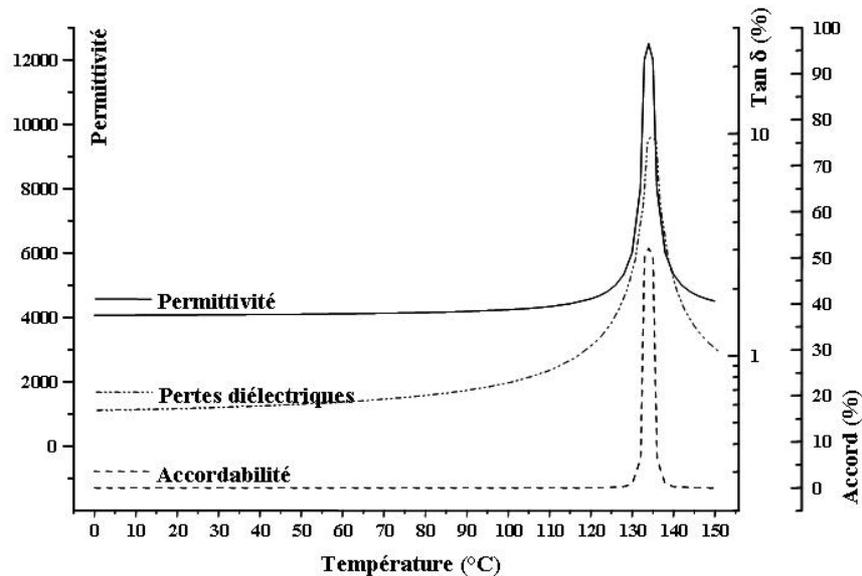


Figure I-18 : Evolution schématique de la permittivité, de l'accordabilité et des pertes diélectriques d'une céramique de BaTiO₃ en fonction de la température: l'accordabilité décroît plus rapidement que la permittivité à mesure que la température s'écarte de T_C .

Un bon compromis serait un matériau ferroélectrique dont la température de transition ferroélectrique/paraélectrique se situerait à environ 15 à 20°C de la température ambiante ($T_C \approx 5^\circ\text{C}$ ou $T_C \approx 45^\circ\text{C}$). Par ailleurs, la réversibilité totale de la permittivité sous champ électrique impose de s'affranchir des phénomènes d'hystérèse caractéristiques du comportement ferroélectrique. Ainsi le matériau recherché devra être dans sa phase paraélectrique à l'ambiante et présenter une transition ferroélectrique/paraélectrique à $T_C \approx 5^\circ\text{C}$.

I.B.4.b. Les solutions solides:

Le titanate de baryum ne convient donc pas à cause de sa température de Curie trop élevée ($T_C = 134^\circ\text{C}$). Cependant des substitutions atomiques adéquates sont susceptibles de modifier les liaisons chimiques de l'édifice et par conséquent la mobilité des ions et la polarisabilité résultante.

Ainsi par des substitutions partielles judicieuses du motif ABO_3 de la pérovskite (cf. paragraphe I.A.3.a la structure de BaTiO_3) des solutions solides dérivées de BaTiO_3 présentant un T_C plus proche de l'ambiante peuvent être obtenues.

Remarque : Conformément au cahier des charges, il convient de rejeter d'office les différentes solutions solides ferroélectriques contenant du plomb telles que PZT ($\text{Pb}[\text{Ti-Zr}]\text{O}_3$), PMN ($\text{Pb}[\text{Mg-Nb}]\text{O}_3$), $[\text{Pb-Ca}]\text{TiO}_3$, $[\text{Pb-Sr}]\text{TiO}_3$, etc...

1.B.4.b.i. Substitutions en site B:

Dans la pérovskite prototype $BaTiO_3$ (cf. *Figure I-6*), les ions Ti^{4+} (de rayon ionique $r_{Ti^{4+}}=0.605\text{\AA}$) en site B^{n+} peuvent être partiellement remplacés par des cations homovalents de rayon ionique comparable tels que Sn^{4+} ($r_{Sn^{4+}}=0.69\text{\AA}$) ou Zr^{4+} ($r_{Zr^{4+}}=0.72\text{\AA}$) [*Jona1962*], [*Shannon1976*], [*Bohmer1989*]. La valeur de T_C décroît quand la taille du cation en site octaédrique croît (cf. *Figure I-19*); en effet plus le cation inséré est gros, plus sa mobilité dans l'octaèdre est faible. Mais il n'y a pas que la taille du cation qui joue, sa structure électronique peut également modifier la température de transition.

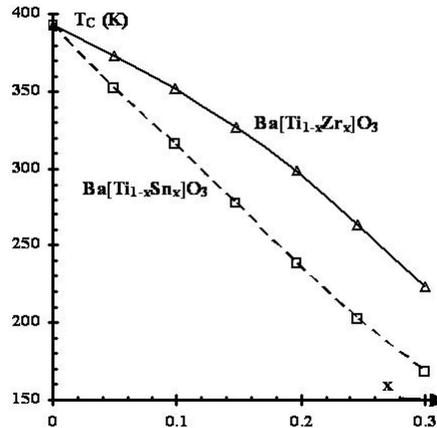


Figure I-19 : Evolution de la température de Curie $T_C(K)$ en fonction de la fraction molaire x de Sn^{4+} et Zr^{4+} dans les solutions solides, respectivement, $Ba[Ti-Sn]O_3$ et $Ba[Ti-Zr]O_3$.

Le déplacement Δz (\AA) selon l'axe polaire des atomes en site B^{n+} , par rapport à leur position dans la phase paraélectrique, est relié de manière empirique à $T_C(K)$ par l'expression suivante:

$$T_C = 2 \cdot 10^4 \cdot (\Delta z)^2 \quad [\text{Abrahams1968}] \quad \text{Eq. I.27}$$

1.B.4.b.ii. Substitutions en site A:

De même, la substitution de cations en site A^{m+} peut modifier la température de transition. T_C diminue avec la taille des cations en sites dodécaédriques (ceux extérieurs aux octaèdres $[TiO_6]^{8-}$). C'est le cas en substituant Sr^{2+} ($r_{Sr^{2+}}=1.44\text{\AA}$) à Ba^{2+} ($r_{Ba^{2+}}=1.61\text{\AA}$) par exemple (cf. *Figure I-20*) [*Shannon1976*] [*Von Hippel1950*].

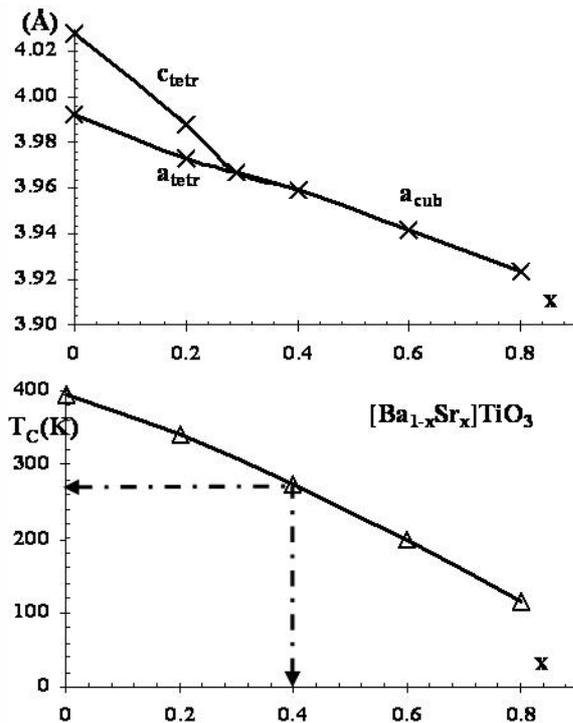


Figure I-20 : Evolution des paramètres de maille a et c et de la température de Curie en fonction de la fraction molaire de Sr^{2+} dans la solution solide $[\text{Ba-Sr}]\text{TiO}_3$.

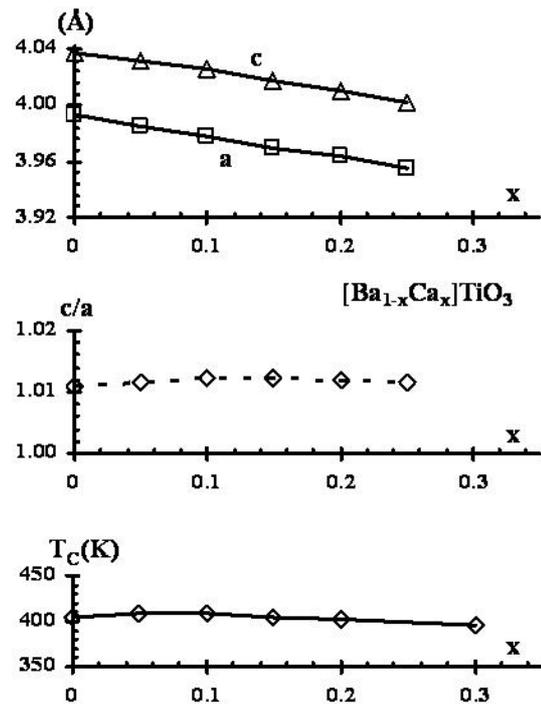


Figure I-21 : Evolution des paramètres de maille a et c , de leur rapport c/a et de la température de Curie en fonction de la fraction molaire de Ca^{2+} dans la solution solide $[\text{Ba-Ca}]\text{TiO}_3$.

Cependant, quand le cation A^{m+} devient trop petit, la structure devient instable: les octaèdres basculent au lieu de se déformer. Les paramètres de maille a et c diminuent de manière similaire, comme c'est par exemple le cas dans la solution solide $[\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{TiO}_3$, avec $0 \leq x \leq 0.30$ [Landolt1981b], [DeVries1955], [Kwestroo1959], [Ho Han1987]. Le rapport c/a , représentant la déformation relative selon l'axe polaire, ne varie presque pas (cf. Figure I-21) et T_C est très peu modifiée.

En fait, la taille des cations substitués n'est pas le seul facteur affectant la mobilité des ions. Des effets stériques, de liaisons (en particulier de liaison A-O) et de coordinence dans la structure sont également à prendre en compte pour expliquer le déplacement de T_C lors de substitutions en site A^{m+} .

Remarque: au delà de $x=0.30$ dans $[\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{TiO}_3$, les Ca^{2+} occupent d'autres sites que ceux de Ba^{2+} [Ho Han1987].

I.B.4.b.iii. Substitutions en site O:

Des substitutions sur les sites des anions O^{2-} pourraient être envisagées, par exemple par des F⁻. La structure résultante serait fortement déformée selon l'axe polaire, mais la nature covalente de la liaison des octaèdres $\text{TiO}_{1-x}\text{F}_x$ serait aussi modifiée rendant l'évolution de T_C plus délicate à prévoir.

De plus, la substitution par des ions de valence différente, quel que soit le type de site substitué, n'est pas souhaitable. En effet, les trous et les lacunes générées induiraient une conductivité dans le matériau, augmentant les pertes diélectriques.

1.B.4.b.iv. Solutions solides intéressantes:

Comme détaillée ci-dessus, l'insertion de Sn^{4+} ou de Zr^{4+} à la place de Ti^{4+} ou de Sr^{2+} à celle de Ba^{2+} sont susceptibles de donner des matériaux présentant des propriétés électriques similaires à celles de BaTiO_3 . Reste à trouver les bons taux de substitutions pour ramener T_C à l'ambiante.

D'après les trois diagrammes ternaires de la *Figure I-22* ci-dessous, ces 3 substitutions donnent des solutions solides totales: $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x]\text{O}_3$, $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{O}_3$ et $[\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x]\text{TiO}_3$ avec $0 \leq x \leq 1$, autorisant toutes les compositions intermédiaires.

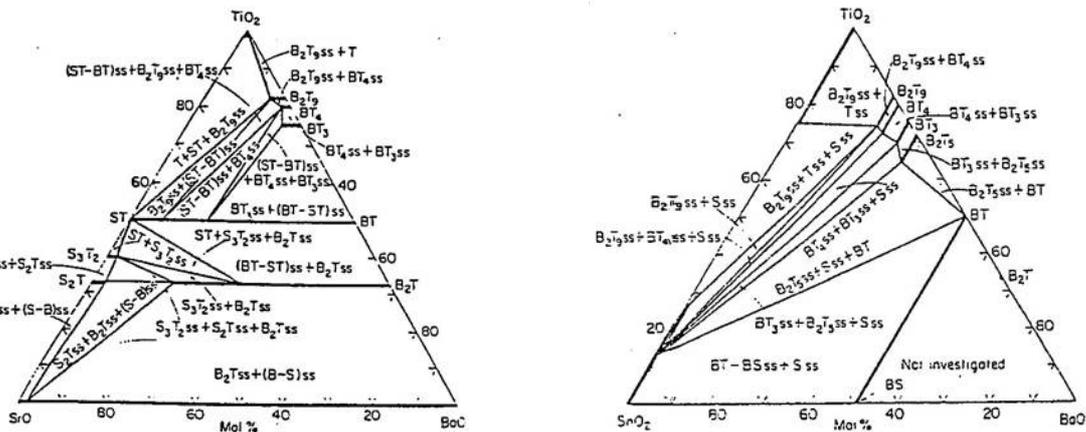
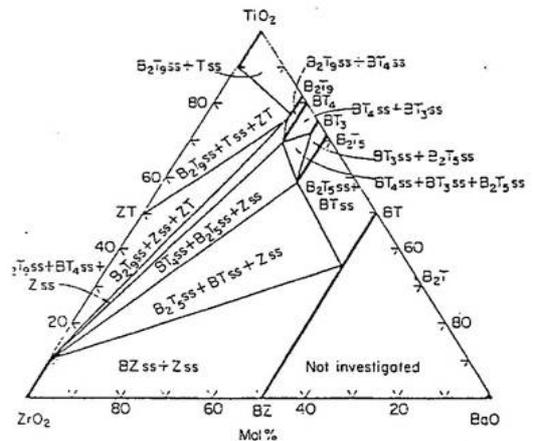


Figure I-22 : Les trois diagrammes ternaires de $\text{BaO-TiO}_2\text{-SrO}$ [Basmajian1957], [Kwestroo1959], $\text{BaO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ [Jonker1958] et $\text{BaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$ [Jonker1958] représentant, respectivement, les solutions solides totales $[\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x]\text{TiO}_3$ (ligne ST-BT), $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x]\text{O}_3$ (la ligne BS-BT) et $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{O}_3$ (ligne BZ-BT) avec $0 \leq x \leq 1$.

Remarque: Les propriétés diélectriques de la solution solide $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{O}_3$ (ou BTZ) ont fait l'objet d'une étude approfondie présentée dans le chapitre II, validant par la même les techniques de mesure employées. Il en est ressorti que BTZ est relaxeur pour certaines compositions: la température du maximum de permittivité dépend de la fréquence.



Les propriétés électriques des deux solutions solides $\text{Ba}[\text{Sn-Ti}]\text{O}_3$ et $[\text{Ba-Sr}]\text{TiO}_3$ pour différentes stoechiométries prouvent que la température de transition peut effectivement être ramenée à l'ambiante tout en conservant des permittivités très élevées (T_C correspond au maximum de chacune des courbes en température sur la *Figure I-23* ci-dessous).

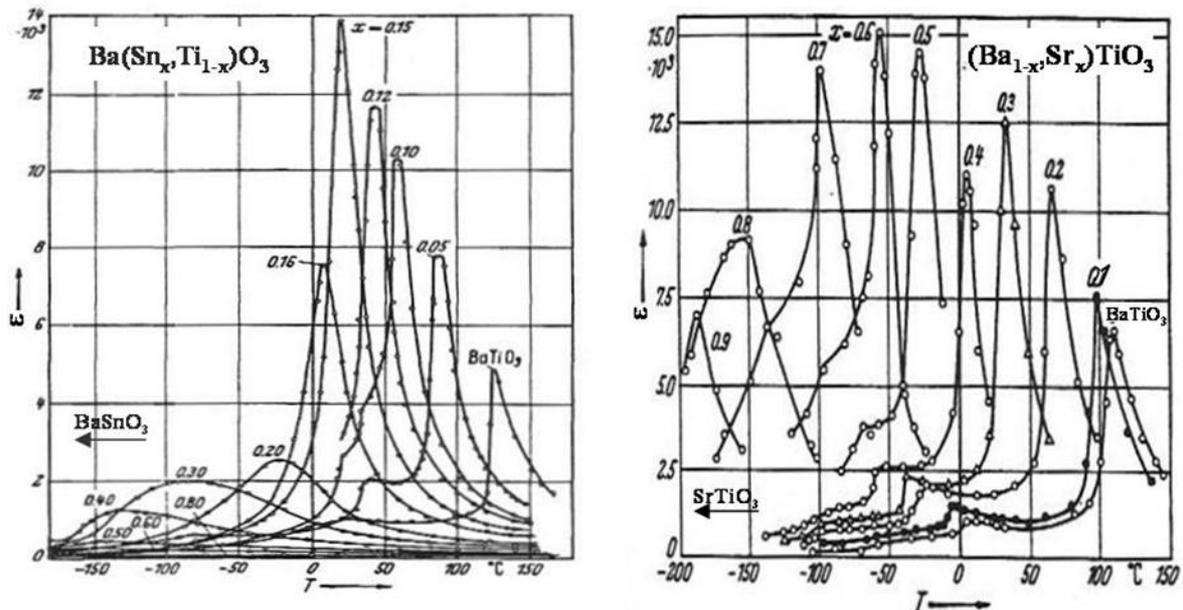


Figure I-23 : Evolution de la permittivité ϵ' en fonction de la température et de la composition pour les deux solutions solides $Ba[Sn-Ti]O_3$ et $[Ba-Sr]TiO_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Cependant $Ba[Sn-Ti]O_3$ ne peut pas être retenue. La dépendance entre composition et température de transition est trop forte et pourrait causer des problèmes de reproductibilité lors des synthèses: un faible écart de stoechiométrie de 0.12 à 0.16 suffit à faire chuter T_C de plusieurs dizaines de degrés.

I.B.4.c. La solution solide $[Ba-Sr]TiO_3$ (ou BST)

Conformément aux impératifs exposés ci-dessus, le matériau à retenir est donc la solution solide $[Ba-Sr]TiO_3$ (notée plus simplement BST ci-dessous). Cette famille de composés est étudiée depuis plusieurs années déjà.

Un comparatif sommaire de quelques résultats extraits de la littérature est présenté dans le *Tableau I-5* ci-dessous. Les divergences à composition donnée et le nombre de paramètres illustrent bien qu'il est délicat de comparer des mesures diélectriques sur BST si elles ne sont pas effectuées dans les mêmes conditions.

Composition	ϵ	$\tan \delta$ (%)	Conditions sur ϵ et $\tan \delta$	Accord (%)	Conditions sur Accord.	Source
$Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$	363	9.10%	1.6GHz, T amb			[Wu1999]
$Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$	672	11.20%	1.6GHz, T amb.			[Wu1999]
$Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO_3$	1205	1.38%	10GHz, T amb.	15.2%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Seng1999]
$Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO_3$	960	6.00%	14.4GHz, T amb.			[Ghod1992]
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	1099	1.80%	10GHz, T amb	25.0%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Seng1999]
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$				16.0%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Ghod1992]
$Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$	1526	1.81%	10GHz, T amb	20.8%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Seng1999]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	3403	1.08%	1MHz, 25°C	16.4%	1MHz, 16kV/cm, 25°C	[Hern1993]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	838	53.80%	1.6GHz, T amb.			[Wu1999]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	1001	9.08%	10GHz, T amb	56.3%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Seng1999]
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	2400	8.50%	14.5GHz, T amb.			[Ghod1992]
$Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$	4400	48.00%	15GHz, T amb.	56.0%	1MHz, 20kV/cm, T amb.	[Ghod1992]
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$	560	22.00%	1.6GHz, T amb.			[Wu1999]

Tableau I-5 : Comparatif à température ambiante des propriétés électriques des composés du système BST selon plusieurs sources [Wul1999] [Sengupta1999] [Ghodgaonkar1992] [Herner1993].

Les propriétés électriques de BST étant comparables à celles de $BaTiO_3$ (moyennant un décalage vers les températures plus faibles à mesure que le taux de Sr augmente), il est donc impératif de tenir compte des mêmes paramètres lors des mesures diélectriques.

I.B.4.c.i. Influence de la température sur les propriétés électriques de BST:

De nombreuses études ont été réalisées sur les variations thermiques de la permittivité et des pertes diélectriques de BST [Syamprasad1988], [Chiou1989] [Deb1992] [Swarz1988]. Elles ont confirmé que T_C diminue avec un taux croissant de Sr (cf. Figure I-20 et Figure I-23) et que $T_C \approx 5^\circ C$ s'obtient avec la composition $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$. (cette stoechiométrie sera désignée par B_6ST). On s'intéressera donc plus particulièrement aux propriétés diélectriques de B_6ST . Une origine très probable des différences entre les différents auteurs provient de l'imprécision sur la température de mesure (T amb. dans les conditions de mesure). En effet, pour des compositions transitant au voisinage de l'ambiante (et a fortiori pour B_6ST), ϵ et $\tan \delta$ peuvent varier fortement sur quelques degrés (variation en $1/(T-T_C)$ d'après la loi de Curie-Weiss Eq. I.22 pour ϵ) et il devient essentiel de pouvoir comparer les températures de mesure au degré près (Idéalement il faudrait comparer des mesures diélectriques avec un écart de température constant par rapport à T_C).

I.B.4.c.ii. Influence de la taille des grains sur les propriétés électriques de BST:

Les travaux de Zhang *et al.* [Zhang1999a] et [Zhang1999b] prouvent une diminution de la permittivité avec la taille des grains de céramiques de BST et ce quelle que soit la teneur en strontium (cf. Figure I-24).

Cette dépendance peut expliquer les écarts de résultats observés entre les différentes sources: les céramiques de BST étant obtenues selon des procédés différents (en particulier des conditions de frittages différentes), il est très vraisemblable que les grains constitutifs ne soient pas de taille comparable et que la porosité ne soit pas parfaitement maîtrisée.

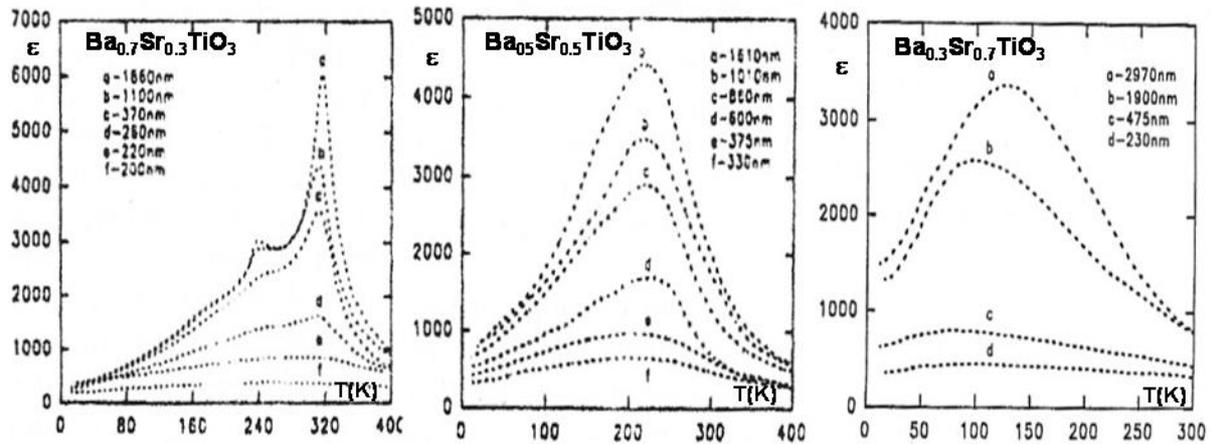


Figure I-24 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour différentes tailles de grains et différentes compositions de céramiques de BST [Zhang1999a], [Zhang1999b].

De plus, BST dérivant directement de la structure de BaTiO_3 , il est intéressant de voir si sa température de Curie diminue avec la taille des grains en dessous d'une valeur critique (nanométrique vraisemblablement) comme c'est le cas pour BaTiO_3 (cf. paragraphe I.A.3.c.) Ce point est abordé dans le chapitre IV.

I.B.4.c.iii. Influence de la fréquence sur les propriétés électriques de BST:

D'après les travaux de Labeyrie *et al.* [Labeyrie1994] la permittivité de ces composés ne dépendrait pas de la fréquence jusqu'à plusieurs GHz. Or, d'après le Tableau I-5 ci-dessus, la permittivité de $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ semble varier de 3400 pour une mesure à 1MHz, à 1000 pour 10GHz et 2400 pour 14.5GHz. La qualité de l'échantillon peut être responsable de ces divergences, mais aussi la technique de mesure: Wu *et al.* ont obtenu une permittivité de 838 à 1.6GHz par une technique de résonance en cavité contrairement aux mesures d'impédance réfléchives traditionnellement employées.

Des mesures effectuées par S. Nénez [Nénez2001t] sur un même échantillon illustrent bien les dispersions de permittivité pouvant être obtenues avec différentes techniques couvrant un large domaine de fréquence (cf. Figure I-25).

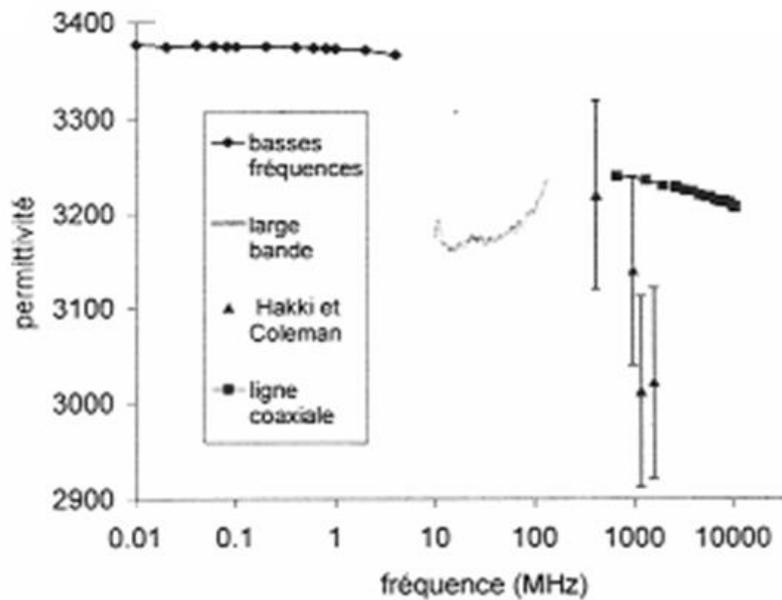


Figure I-25 : Illustration des différentes valeurs de permittivité obtenues pour une même céramique de B_6ST avec différentes techniques de mesure ([Névez2001t], Fig 4.31 p. 125).

Il est donc essentiel de préciser la technique de mesure employée pour établir une comparaison. (Des techniques de mesure ont même été développées spécifiquement pour ces matériaux à forte permittivité par M. Labeyrie [Labeyrie1994]).

I.B.4.c.iv. Influence du champ électrique sur les propriétés électriques de BST

Tout comme pour $BaTiO_3$, la permittivité de BST dépend du champ électrique appliqué et l'accordabilité croît avec la valeur du champ. A nouveau il est important de comparer le comportement non-linéaire de BST, tous les autres paramètres étant fixes; la température de mesure étant d'autant plus critique que l'accordabilité varie en $(T-T_C)^3$ (cf. Eq. I.26).

Différentes études [Liou1997] [Babitt1992], [Selmi1993], [Galt1993], [Outzourhit1995a], [Outzourhit1995b] y compris celles du Tableau I-5 montrent que l'accordabilité peut aisément atteindre les spécifications du cahier des charges (plus de 10%) pour un champ de 20kV/cm.

I.B.4.c.v. B_6ST : le bon candidat pour l'application visée

Les résultats obtenus par Liou *et al.* [Liou1997] résument bien le comportement de la permittivité en fonction de la température et du champ électrique appliqué (cf. Figure I-26).

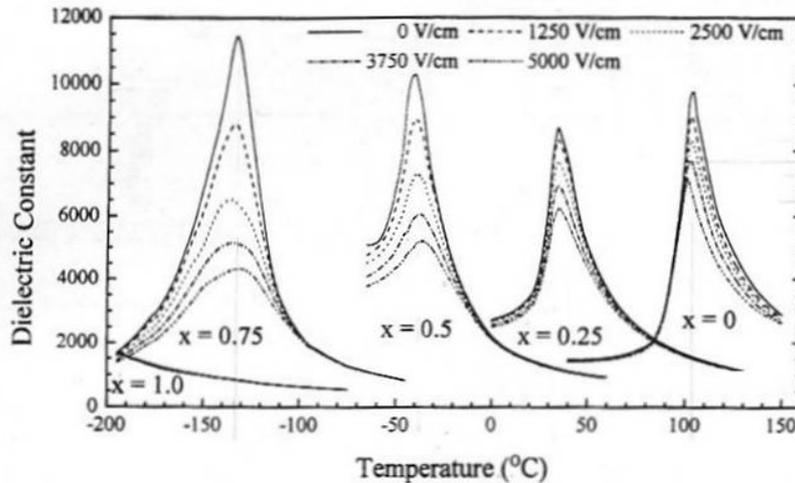


Figure I-26 : Variation de la permittivité en fonction de la température et du champ électrique à 10kHz pour différentes céramiques de compositions $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [Liou1997].

D'après le cahier des charges, le matériau B_6ST est un bon candidat, avec une température de transition proche de l'ambiante ($T_C=5^\circ C$), une permittivité de l'ordre de 1000 jusqu'à plusieurs GHz, une accordabilité excédant 10% sous un champ de 20kV/cm et il est également stable thermiquement (c'est un matériau réfractaire) et chimiquement. Il ne contient pas de plomb et n'est pas toxique.

Néanmoins ce matériau n'est pas parfait:

- Ses pertes diélectriques sont un peu trop élevées (cf. *Tableau I-5*). Elles devront être réduites en deçà de 1% jusqu'à des fréquences de quelques GHz.
- La permittivité élevée et l'accordabilité qui en découle, ne sont maximum que sur un domaine très restreint de température (cf. *Figure I-26*). Le pic devra être élargit idéalement sur quelques dizaines de degrés.
- Un compromis entre $\tan \delta$ et l'accordabilité devra vraisemblablement être trouvé, les pertes diélectriques étant maximum (cf. *Tableau I-5*) quand l'accordabilité est maximum (à T_C).

I.B.4.d. Stratégie de développement de composites

La première étape consiste à valider les techniques de caractérisations physico-chimiques et de mesures électriques jusqu'aux hyperfréquences. Une étude complète de la solution solide $Ba[Ti-Zr]O_3$ est présentée dans le chapitre II.

Après l'élaboration et la caractérisation d'un matériau de référence B_6ST , nous nous sommes attachés à améliorer le facteur de pertes diélectriques en ajoutant une phase diélectrique isolante. Les premiers composites formés (avec MgO et $MgTiO_3$) ont permis une comparaison avec les résultats les plus récents de la littérature puis des compositions nouvelles ont pu être proposées. Tous ces matériaux sont présentés dans le chapitre III.

Des composites inédits à architecture contrôlée ont été synthétisés par chimie douce. Les différentes techniques de synthèse et la comparaison des résultats obtenus sont décrites au chapitre IV. Les résultats inédits concernant l'influence de la granulométrie sur les propriétés diélectriques de B_6ST qui y sont présentés viennent également souligner l'intérêt des composites coeur@écorce dans l'étude de la microstructure de céramiques frittées.

Finally, a way of elaboration has been proposed. Its numerous advantages, the innovative character of the composite materials obtained and their dielectric properties interesting in view of the requirements have led us to value these works by a patent deposit. The description of the synthesis of these materials and of their properties presented in chapter V (chapter disjoint from the present manuscript) are therefore confidential for the moment but will be the subject of publications in the future.

In the light of the feasibility tests and the first results of these new techniques of phase arrangement control and of innovative compositions developed, different perspectives are proposed at the end of this memoir.

I.C. Références Bibliographiques du Chapitre I

Remarque: la lettre éventuelle en suffixe de la référence permet de différencier des publications multiples d'un même auteur pour une année donnée. De plus les lettres "t" et "p" indiquent le renvoi respectivement à une thèse et à un brevet.

- [Abrahams1968] : S.C. Abrahams, S.K. Kurtz et P.B. Jamieson *Phys. Rev.*, vol. **172**, p. 551, **1968**
- [Anlicker1954] : M. Anlicker, H.R. Brugger et W. Kanzig *Helv. Phys. Acta*, vol. **27**, p. 99-124, **1954**
- [Arlt1985] : G. Arlt, D. Hennings et G. De With *J. Appl. Phys.*, vol. **58**, **4**, p. 1619-1625, **1985**
- [Ashikaga1999p] : Kinya Ashikaga "Ferroelectric memory devices by making use of multihysteresis characteristics and fabrication thereof.", *Brevet Japonais 11 220 105*, **1999**
- [Babbitt1992] : R.W. Babbitt, T.E. Kosciwa et W.C. Drach *Microwave J.*, **[June]**, p. 63-79, **1992**
- [Basmajian1957] : J.A. Basmajian et R.C. DeVries *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **40**, p. 374, **1957**
- [Bohmer1989] : R. Bohmer, M. Maglione et P. Lunkenheimer *J. Appl. Phys.*, **65**, p. 901, **1989**
- [Bourgeois1886] : L. Bourgeois "Sur les titanates cristallins de baryum et strontium", *Compte Rendus Acad. Sci. Paris*, vol. **103**, p. 141, **1886**
- [Brandt1999p] : L. W. Brandt, G. Matijasevi et Praddep R. Ghandi "Fabricating individual, embedded capacitors for laminated printed circuit boards.", *Brevet U.S. 9 941 019*, **1999**
- [Buchanan1986] : R.C. Buchanan "Properties of Ceramic Insulator", *Ceramic Materials for Electronics*, R.C. Buchanan editor, Marcel Dekker, p. 1-77, **1986**
- [Buessem1966] : W.R. Buessem, L.E. Cross et A.K. Goswami *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. **49**, **1**, p. 33-39, **1966**
- [Caboche1993b] : G. Caboche, F. Chaput et J.P. Boilot *Silicates industriels*, vol. **58**, p. 103-107, **1993**
- [Caboche1993a] : G. Caboche et J.C. Niepce "Dielectric Constant of fine grain BaTiO₃", *Proceedings of the West Coast Meeting San Francisco Nov 1992*, Ceramic Transitions, the American Ceramic Society, vol. **32**, **1993**
- [Caboche1991t] : G. Caboche "Relation structure-dimension des grains monocristallins: cas d'un matériau polaire, BaTiO₃", *Thèse*, Université de Bourgogne, **1991**
- [Carlson2000] : C.M. Carlson, T.V. Rivkin, P.A. Parilla, L.C. Sengupta et al. "30 GHz electronically steerable antennas using Ba_xSr_{1-x}TiO₃-based room-temperature phase shifters.", *Proc. Materials Research Society Symposium in Materials Issues for Tunable RF and Microwave Devices*, vol. **603**, p. 15-25, **2000**
- [Chiou1989] : B.S. Chiou, S.T. Li, J.G. Duh et P.H. Chang "Equivalent circuit model in grain-boundary barrier layer capacitors", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **72** **[10]**, p. 1967-1975, **1989**
- [Coelho1979] : R. Coelho "Physics of Dielectrics for the Engineer", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, **1979**
- [Cross1953] : L.E. Cross *Phil. Mag.*, vol. **44**, p. 1161, **1953**
- [Curie1880] : P. Curie et J. Curie "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées", *C.R. Acad. Sci. Paris*, vol. **91**, p. 294, **1880**
- [Daniels1976] : J. Daniels et K.H. Härdtl "Defect chemistry and electrical conductivity at high temperatures of donor doped barium titanate ceramics", *Philips Res. Repts.*, vol. **31**, p. 489-504, **1976**
- [Deb1992] : K.K. Deb, M.D. Hill et J.F. Kelly "Pyroelectric characteristics of modified barium titanate ceramics", *J. Mater. Res.*, vol. **7** **[12]**, p. 3296-3305, **1992**
- [Devonshire1949] : A.F. Devonshire *Phil. Mag.*, vol. **40**, p. 1040, **1949**
- [Devonshire1951] : A.F. Devonshire *Phil. Mag.*, vol. **42**, p. 1065, **1951**
- [DeVries1955] : R.C. DeVries et R. Roy "Phase equilibria in the system BaTiO₃-CaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **38**, p. 142-146, **1955**
- [Dubernet1997t] : P. Dubernet "Céramiques ferroélectriques de type KTN: études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température", *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **1740**, **1997**
- [Fatuzzo1967] : E. Fatuzzo et W.J. Merz *Ferroelectricity*, Amsterdam, **1967**
- [Frey1998] : M.H. Frey, Z. Xu et P. Han *Ferroelectrics*, vol. **206-207**, p. 337-353, **1998**
- [Galt1993] : D. Galt, J.P. Price, J.A. Beall et R.H. Ono *Appl. Phys. Lett.*, vol. **63** **[29]**, p. 3078-3080, **1993**
- [Ghodgaonkar1992] : D.K. Ghodgaonkar, R. Hugues, F. Selmi et V.V. Varadan "Ferroelectric phase shifters for electronically steerable antenna system", *Presented at URSI*, **1992**
- [Guiffard1999t] : B. Guiffard "Elaboration et caractérisation de céramiques ferroélectriques de type PZT fluoré", *Thèse*, Insa Lyon, <http://csidoc.insa-lyon.fr/these/1999/guiffard/chapitre1.pdf>, **1999**

- [Herner1993] : S.B. Herner, F.A. Selmi, V.V. Varadan et V.K. Varadan “The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate”, *Materials Letters*, vol. **15**, p. 317-324, **1993**
- [Ho Han1987] : Young Ho Han, J.B. Appleby et D.M. Smyth “Calcium as an acceptor impurity in BaTiO₃”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **70**, p. 96-100, **1987**
- [Jaemo2002] : Im Jaemo, O. Auciello et S.K. Streiffer “Layered (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for high frequency tunable devices”, *Thin Solid Films*, vol. **413**, p. 243-247, **2002**
- [Jaffe1971] : B. Jaffe, W.R. Cook et H. Jaffe *Piezoelectric ceramics*, London and New York, **1971**
- [Jona1962] : F. Jona et G. Shirane “Ferroelectric crystals”, *International Series of Monographs on Solid State Physics*, Pergamon Press, Oxford, England, **I**, **1962**
- [Jonker1982] : G.H. Jonker et E.E. Havinga “The influence of foreign ions on the crystal lattice of barium titanate”, *Mat. Res. Bull.*, vol. **17**, p. 345-350, **1982**
- [Jonker1958] : G.H. Jonker et W. Kwestroo “The ternary systems BaO-TiO₂-SnO₂ and BaO-TiO₂-ZrO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **41**, p. 390-394, **1958**
- [Joo1986t] : G.-T. Joo “Nouvelles phases ferroélectriques non-stoechiométriques de type pérovskite ou LiTaO₃”, *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **884**, **1986**
- [Kaiser1967p] : H.D. Kaiser et A.H. Mones “Method of making a capacitor with a multilayered ferroelectric dielectric.”, *Brevet U.S. 3 305 394*, **1967**
- [Kanata1987] : T. Kanata, T. Yoshikawa et K. Kubota *Solid State Communication*, vol. **62**, p. 765-767, **1987**
- [Kazaoui1991t] : S. Kazaoui “Etudes diélectriques en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO₃”, *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **676**, **1991**
- [Kingery 1976] : W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann *Introduction to ceramics*, John Wiley and son, 2nd Edition New York, **1976**
- [Kingery 1976] : W.D. Kingery *Introduction to ceramics*, John Wiley and son, 2nd Edition New York, **Chap 18**, p. 913, **1976**
- [Kinoshita1976] : K. Kinoshita et A.M. Yamaji *J. Appl. Phys.*, vol. **47**, **1**, p. 371-373, **1976**
- [Kittel] : C. Kittel “Physique de l'état solide”, Dunod 7ème édition, p. 351,
- [Kittel1961] : C. Kittel “Introduction to solid state physics”, John Wiley and son, New York, **1961**
- [Kleimann1971] : H. Kleimann, J. Paletto, Y. Fetiveau et L. Eyraud “Composite materials with high dielectric constants and low loss.”, *Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences, Serie B: Sciences Physiques*, vol. **272(18)**, p. 1037-1040, **1971**
- [Kwestroo1959] : W. Kwestroo et H.A.M. Paping “The system BaO-SrO-TiO₂ and Sr-CaO-TiO₂”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **42**, p. 292-299, **1959**
- [Labeyrie1994] : M. Labeyrie, F. Guerin, T.M. Robinson et J.P. Ganne “Microwave characterisation of ferroelectric Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics”, *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, vol. **2**, p. 710-713, **1994**
- [Landolt1981a] : Landolt et Börnstein *Ferroelectrics and Related Structures - Subvolume: Oxides*, Springer Verlag Berlin, vol. **16 group III**, p. 333 Fig. 223, **1981**
- [Landolt1981b] : Landolt et Börnstein *Ferroelectrics and Related Structures - Subvolume: Oxides*, Springer Verlag Berlin, vol. **16 group III**, p. 16, **1981**
- [Lide2001] : D.R. Lide *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition CRC Press, **2001**
- [Lines1977] : M.E. Lines et A.M. Glass *Principles and applications of Ferroelectrics and related materials*, Clarendon, Oxford, **1977**
- [Liou1997] : J.-W. Liou et B.-S. Chiou “Effect of direct-current biasing on the dielectric properties of barium strontium titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **80** [12], p. 3093-99, **1997**
- [Malbe1992] : S. Malbe, J.C. Mutin et J.C. Niepce *J. Chim. Phys.*, vol. **89**, p. 825-843, **1992**
- [Martinera1974] : H.T. Martinera et J.C. Burfoot *J. Phys. C (Solid State Phys.)*, vol. **7**, p. 3182-3192, **1974**
- [Merz1949] : W.J. Merz *Phys. Rev.*, vol. **76**, p. 1221, **1949**
- [Nenez2001t] : S. Nenez “Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique”, *Thèse*, Université de Bourgogne, **2001**
- [Niepce1994] : J.-C. Niepce et J.-M. Haussonne “BaTiO₃ matériau de base pour les condensateurs céramiques”, *FORCERAM*, Editions Septima, Paris, **1994**
- [Outzourhit1995a] : A. Outzourhit, U. Trefny, T. Kito et B. Yarar *J. Mater. Res.*, vol. **10** [6], p. 1411-1417, **1995**
- [Outzourhit1995b] : A. Outzourhit, J.U. Trefny, T. Kito et B. Yarar *Thin Solid Films*, vol. **259**, p. 218-224, **1995**
- [Perriat1993] : P. Perriat, J.C. Niepce et G. Caboche *J. Thermal Anal.*, **1993**
- [Rase1955] : D.E. Rase et R. Roy *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **38**, p. 393, **1955**
- [Rupprecht1964] : G. Rupprecht et R.O. Bell *Phys. Rev.*, vol. **135**, p. A748, **1964**

- [Sarraute1995t] : S. Sarraute “ $Pb_3Al_3F_{19}$: Relation entre structures, propriétés ferroïques et transitions de phases”, *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **1352, 1995**
- [Schwarzenbach1993] : D. Schwarzenbach “Cristallographie”, *Presses polytechniques et universitaires Romandes*, Lausanne CH1015, **1993**
- [Selmi1993] : F. Selmi, R. Hughes, V.K. Varadan et V.V. Varadan *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.*, vol. **1916**, p. 180-188, **1993**
- [Sengupta1999] : L.C. Sengupta et S. Sengupta “Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials”, *Mat. Res. Innov.*, vol. **2**, p. 278-282, **1999**
- [Seuter1974] : A.M.J.H. Seuter “Defect chemistry and electrical transport properties of barium titanate”, *Philips Res. Repts. Suppl.*, vol. **3**, p. 1-84, **1974**
- [Shannon1976] : R.D. Shannon *Acta Cryst.*, **A32, 1976**
- [Swarz1988] : S.L. Swarz et A.S. Bhalla “Dielectric properties of $SrTiO_3$ glass-ceramics”, *Ferroelectrics*, **87**, p. 141-154, **1988**
- [Syamaprasad1988] : U. Syamaprasad, R.K. Galgali et B.C. Mohanty “Dielectric properties of the $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ system”, *Mater. Lett.*, vol. **7 [5-6]**, p. 197-200, **1988**
- [Tolmer1996t] : V. Tolmer “Optimisation du frittage et des propriétés diélectriques de la pérovskite complexe $BaZn_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ ”, *Thèse*, Université de Caen, **1996**
- [Uchino1989] : K. Uchino, E. Sadanaga et T. Hirose *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **72**, p. 1555-1558, **1989**
- [Von der Mühl1993] : R. Von der Mühl “Les matériaux piézoélectriques, caractéristiques et mesure”, *Formation interne ICMCB*, **2003**
- [Von Hippel1946] : A. Von Hippel, R.G. Breckenridge et F.G. Chesley *Ind. Eng. Chem.*, vol. **38**, p. 1097, **1946**
- [Von Hippel1950] : A. Von Hippel *Rev. Mod. Phys.*, vol. **22**, p. 221, **1950**
- [Waesche1981] : R. Waesche, W. Denner et H. Schulz *Mat. Res. Bull.*, vol. **16**, p. 497-500, **1981**
- [Wu1999] : L. Wu, Y.-C. Chen, Y.-P. Chu et Y.-T. Tsai “Preparation and Microwave characterization of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **38**, p. 5612-5615, **1999**
- [Wul1945] : B. Wul et I.M. Goldman *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, vol. **46**, p. 139-1, **1945**
- [Zhang1999a] : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et C.L. Wang *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **32**, p. 546-551, **1999**
- [Zhang1999b] : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et Y.P. Peng *Eur. Phys. J. B.*, vol. **11**, p. 565-573, **1999**
- [Zheludev1971] : I.S. Zheludev *Solid States Physics*, Ed. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, vol. **26**, **1971**
- [www.iucr.org] <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/cteach/pamphlets/6/node5.html>,
- [http://navy] : <http://mstd.nrl.navy.mil/6370/6372/ferroelectric.html>,
- [www.npl] : www.npl.co.uk/npl/cmmt/functional/func_mat.html,

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET VALIDATION DES PROTOCOLES

Après avoir exposé succinctement la technique de synthèse classique par voie solide de céramiques (cf. II.A), nous détaillons ici les techniques de caractérisations physico-chimiques employées (cf. II.B). La troisième partie de ce chapitre détaille les différentes techniques de caractérisations électriques existantes et leurs limites (cf. II.C). La quatrième partie (cf. II.D) présente une étude expérimentale d'échantillons connus (différentes compositions de la solution solide BTZ) permettant de valider les cellules de mesures développées et les protocoles de caractérisation diélectrique jusqu'aux hyperfréquences. Ces mesures fournissent en outre des résultats originaux.

II.A. Synthèse de céramiques: le procédé voie solide

Comme exposé en I.A.3.b, la synthèse de céramiques est plus simple et plus économique que celle de monocristaux mais permet surtout d'obtenir des échantillons massifs et robustes de grands tailles, donc plus facilement caractérisables par diverses techniques.

II.A.1. Les étapes du procédé voie solide

Le procédé d'élaboration des céramiques se résume en 5 étapes principales, partant des précurseurs à l'état de poudre pour aboutir à une céramique dense de composition déterminée:

Mélange → Chamottage → Broyage → Mise en forme → Frittage

De nombreuses études sont menées sur l'influence des différentes étapes de la synthèse sur les propriétés des céramiques obtenues; elles visent toutes à optimiser les propriétés des matériaux. De telles études seront donc à envisager a posteriori sur les composites inédits les plus intéressants qui sont proposés dans ce travail.

II.A.1.a. Le mélange

Le but de la première étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres d'oxydes, de carbonates et d'hydroxydes précurseurs sont pesées et mélangées en

quantités stoechiométriques. Ce mélange peut se faire par exemple avec un "tourne jarre": le flacon contenant le mélange tourne plusieurs heures sur des cylindres avec éventuellement des billes dans le flacon. Cette opération est en général associée à un broyage, en particulier si les granulométries des précurseurs sont très différentes.

II.A.1.b. Le chamottage

Le chamottage [Upadhyaya2000] est un traitement thermique permettant la réaction chimique. Il est réalisé sous une atmosphère d'O₂ pour obtenir des oxydes tels que les pérovskites ABO₃ exemptes de lacunes d'oxygène. Le mélange de poudres subit donc une perte de masse due au dégagement gazeux de CO₂ et H₂O pendant la réaction chimique donnant lieu à la phase ABO₃.

Les principaux paramètres du chamottage sont la vitesse de montée en température, la température et la durée du palier thermique, la rampe de refroidissement ainsi que la composition de l'atmosphère du four.

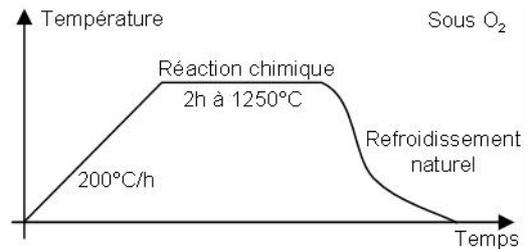


Figure II-1 : Exemple de chamottage de B₆ST

II.A.1.c. Le broyage

Suite à ce premier traitement thermique, la chamotte obtenue contient la phase recherchée. Elle est broyée pour diminuer la taille des grains, permettant d'homogénéiser la poudre et augmentant la réactivité des grains. Différents types de broyages existent, nous n'avons considéré que le broyage manuel à sec dans un mortier en agate (ou sa version automatisée avec une boule vibrante) et le broyage humide dans l'éthanol avec un broyeur planétaire: la chamotte est alors placée dans deux jarres contenant chacune 8 billes en agate. Sous l'effet de la rotation des deux jarres, les billes sont mises en mouvement et broient la chamotte. La taille des particules diminue avec la durée de broyage pour atteindre une taille limite de l'ordre de 1 µm au bout d'une heure (au-delà d'1h des phénomènes de réagglomération peuvent avoir lieu).

Différents auteurs [Zhang1999a] [Zhang1999b] [Névez2001t] [McNeal1996], [McNeal1998], [Perrot-Sipple1999t], [Bernaben1995], [Bernaben1996t] se sont intéressés aux propriétés de céramiques à granulométries plus faibles obtenues avec des attriteurs et autres broyeurs à haute énergie. Le risque de ces broyages est de polluer la chamotte avec des particules arrachées aux billes ou au broyeur (par exemple de l'yttrium stabilisant la zircone des billes). En effet, il a été montré que de très faibles fractions de Fe, Mn [Ghodgaonkar1992], [Chiou1987], [Batllo1990], ou Y [Névez2002] peuvent doper le BST et modifier ses propriétés.

II.A.1.d. La mise en forme

La chamotte broyée est alors mise en forme soit par moulage à partir d'une barbotine soit par pressage uniaxial. Pour l'obtention de céramiques cylindriques denses, le pressage uniaxial est le plus efficace. Des pastilles de l'ordre de 1mm d'épaisseur environ et de diamètre, 6, 8, 13 et 50mm (pour des cibles de PVD) ont été pressées, respectivement à 0.5, 1, 2.6 et 5 tonne/cm² pendant une minute. Leur compacité initiale est de l'ordre de 60%. Un liant peut être ajouté pour favoriser le glissement des grains les uns par rapport aux autres et homogénéiser la pression. La densité et la tenue mécanique sont alors augmentées. Le liant (généralement une cire à chaîne carbonnée longue) est brûlé lors du deuxième traitement



thermique laissant un minimum d'impuretés résiduelles, mais générant une porosité. L'Optapix®, un liant industriel, a été ajouté pour les cibles de 50mm et aucun liant n'a été employé pour les pastilles destinées aux mesures diélectriques.

II.A.1.e. Le frittage

Ce deuxième traitement thermique a pour but de densifier la pastille en permettant aux grains de croître, diminuant ainsi la porosité [Upadhyaya2000]. Il est réalisé à une température inférieure à celle de fusion et sous un flux d'O₂ (pour éviter les défauts de stoechiométrie et les lacunes d'oxygène).

Les principaux paramètres de frittage sont les mêmes que ceux du chamottage, avec éventuellement un palier intermédiaire (à environ 250°C pendant 1 heure) pour brûler le liant.

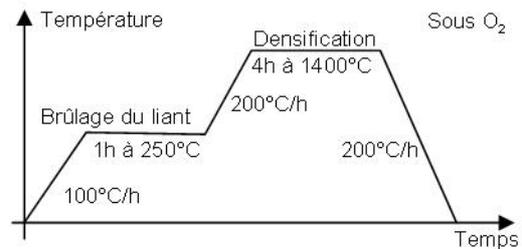


Figure II-2 : Exemple de frittage d'une pastille de B₆ST

La diminution des dimensions ou retrait, subi par la pastille au cours du frittage peut dépasser 10%. Le traitement thermique doit se faire suffisamment lentement pour éviter le fluage (la pastille se déforme). Le retrait traduit une augmentation de compacité de la pastille qui atteint au moins 95% (les pores représentent donc moins de 5% en volume). La compacité se définit comme le rapport de la densité effective (déduite de la pesée et des paramètres géométriques de la pastille) à la densité théorique (calculée à partir de la composition chimique et de la structure cristalline).

La céramique obtenue possède une bonne tenue mécanique et peut être usinée. De nombreux développements industriels visent à abaisser la température de frittage (pour la compatibilité avec notamment des métallisations) en ajoutant des fondants. Pour ne pas modifier les propriétés électriques intrinsèques des matériaux, aucun ajout de fondant n'a été fait dans les céramiques synthétisées.

II.A.1.f. Le dépôt d'électrodes

La céramique cylindrique est ensuite munie d'électrodes par PVD (Physical Vapor Deposition) : sous une atmosphère d'argon (P<100mTorr), une électrode d'or est déposée sur chacune des faces à l'aide d'un plasma généré par une tension de plusieurs centaines de Volts avec un courant d'intensité inférieure à 10mA. Ces dépôts de 10min sont réalisés avec un appareil Hummer Jr.© de Technics.

Remarque : Le choix du matériau d'électrode n'est pas anodin notamment pour l'élaboration de composants à électrode bloquante.

II.B. Caractérisations physico-chimiques

II.B.1. Détermination des paramètres de traitement thermique

Le but du chamottage étant de réaliser une réaction chimique, ce traitement thermique doit se faire à une température telle que la variation d'énergie interne du matériau soit maximale. La calorimétrie permet de connaître cette variation.

De même le frittage visant une compacité maximale devra être réalisé à la température de retrait maximal. Cette température peut être déterminée par une étude dilatométrique.

II.B.1.a. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG repose sur la mesure de la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Le couplage à un spectromètre de masse permet de mettre en évidence les espèces chimiques du dégagement gazeux responsables de la perte de masse éventuelle. Les températures pour lesquelles de fortes variations de masse sont observées correspondent donc aux températures des paliers de chamottage pour décomposer les différents précurseurs (carbonates, hydroxydes, etc...).

II.B.1.b. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD permet de détecter les phénomènes exothermiques ou endothermiques tels que les transitions de phase, la fusion et les sublimations éventuelles ou les réactions chimiques. La microcalorimétrie s'effectue sur une pastille placée dans une nacelle en aluminium ouverte en mesurant la variation d'énergie calorifique de l'échantillon.

II.B.1.c. La dilatométrie

La dilatométrie [Bernaben1993] consiste à mesurer les variations des dimensions géométriques d'un échantillon en fonction de la température. Le dilatomètre différentiel Netzch de l'ICMCB mesure l'élongation longitudinale de la pastille échantillon (un cylindre de 6mm de diamètre et de 1 à 5 mm d'épaisseur) à l'aide d'un palpeur en alumine. Ce retrait (ou cette dilatation le cas échéant) est comparé à celui d'une barre témoin d'alumine soumise au même gradient thermique permettant d'en déduire le coefficient de dilatation thermique. La température de retrait maximal correspond à la température du palier thermique de frittage.

II.B.2. Caractérisation des matériaux par microscopies

II.B.2.a. Les techniques de microscopies

Les grains formant les céramiques peuvent avoir des tailles très variables en fonction des paramètres de frittage. Des grains jusqu'à des tailles de 200nm (une demie longueur d'onde du visible) sont théoriquement observables avec un microscope optique, à condition de révéler les joints de grains soit par un traitement thermique, soit par une attaque chimique. Les observations de routine ont été réalisées avec une loupe binoculaire (grossissant 40 fois) et un microscope Leitz Ortholux II (grossissant 400 fois en réflexion et 630 fois en transmission).

Les faisceaux d'électrons et de rayons X offrent des longueurs d'onde plus faibles autorisant des résolutions bien plus importantes (jusqu'à quelques Angströms). La désexcitation d'un échantillon soumis à un bombardement électronique crée de multiples signaux allant des électrons secondaires à l'émission de rayons X (cf. *Figure II-3*). Différentes techniques d'imagerie mettent à profit ces réponses.

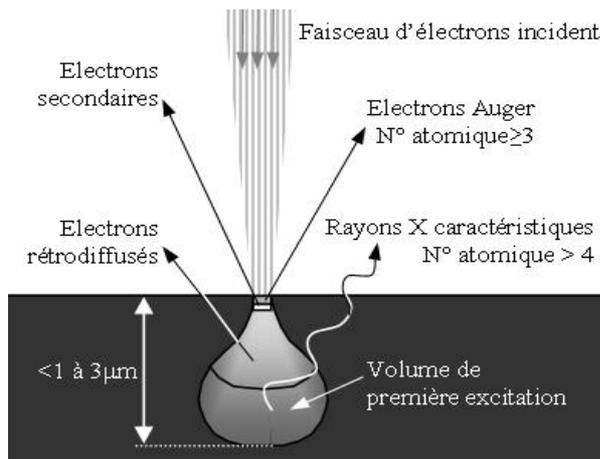
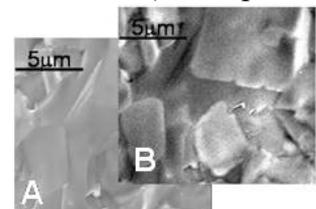


Figure II-3 : Les diverses émissions d'un échantillon en réponse à une excitation par un faisceau d'électrons [Childs1995].

II.B.2.b. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les électrons secondaires (des électrons incidents ayant diffusé dans le matériau jusqu'à la surface) et les électrons rétrodiffusés (des électrons arrachés aux atomes du matériau suite à l'ionisation par les électrons incidents) s'observent avec un MEB. Les électrons secondaires donnent principalement des informations sur la morphologie de la microstructure (microporosité des céramiques, granulométrie des poudres, etc...), tandis que les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir un contraste chimique de l'échantillon (les espèces chimiques les plus légères apparaissant comme les plus sombres).

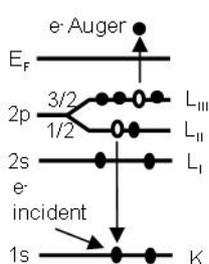
Figure II-4 : Exemple de clichés d'électrons secondaires (A) et rétrodiffusés (B) sur la surface d'un composite.



Le MEB du Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de Bordeaux I (CREMEM), un JEOL JSM-840A, autorise des tensions accélératrices allant de 1 à 40kV, soit une résolution de quelques dizaines de nm. Le MEB de l'ICMCB, un JEOL 6360A, permet en plus d'établir des cartographies des échantillons.

Figure II-5 : Aperçu d'un MEB JEOL 6360A.

II.B.2.c. Caractérisation par spectroscopie d'électrons Auger



Les électrons Auger (du nom de leur découvreur P. Auger [Auger1923], [Auger1925]) sont émis par des couches électroniques de cœur suite à un processus de recombinaison non radiatif: la particule incidente éjecte un électron d'un niveau de cœur K (Cf. Figure II-6), la lacune créée est comblée par un électron d'un niveau supérieur L_{II} qui transfère son énergie à un autre électron, libéré d'un niveau L_{III}. Cet électron Auger a une énergie qui dépend de celle des niveaux K, L_{II} et L_{III}.

Figure II-6 : Schéma des recombinaisons coulombiennes KLL [Childs1995].

Le principe d'accélération et de focalisation du faisceau électronique d'un microscope à effet Auger ne diffère pas d'un MEB, seule la détection est différente (cf. Figure II-7). Les électrons Auger émis sont filtrés grâce à une différence de potentiel entre les cylindres

externes et internes n'autorisant que les électrons d'énergie cinétique appropriée à atteindre le détecteur. Des spectrogrammes sont établis en représentant le nombre d'électrons Auger en fonction de leur énergie.

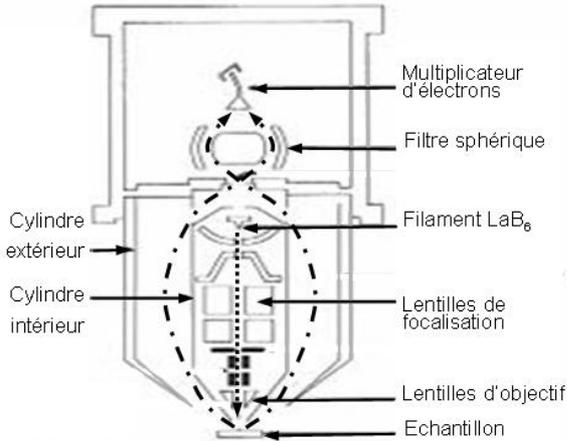


Figure II-7 : Schéma du principe d'un microscope à effet Auger [Childs1995].

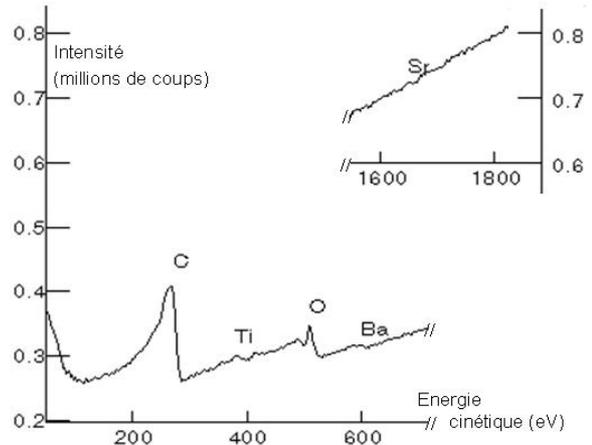


Figure II-8 : Exemple d'un spectrogramme Auger obtenu sur une céramique de B₆ST.

La microsonde Auger VG Microlab 310F du CECAMA d'une résolution de 60nm (pour une tension accélératrice de 10kV) en tenant compte des phénomènes de diffusions latérales. Le canon à électrons permet en plus de décaper la surface par couches (de 2 à 3 couches atomiques au minimum) et d'établir un profil de composition chimique en profondeur très utile pour l'analyse de couches minces.

II.B.2.d. Caractérisation par microsonde X

Les photons X sont générés par recombinaison radiative: la lacune créée sur la couche K par un électron incident est comblée par un électron d'une couche supérieure (L_{II}) qui se désexcite en émettant un photon X. L'énergie du photon étant caractéristique du niveau électronique et donc de l'atome, des cartographies des éléments chimiques de surface peuvent être dressées avec la microsonde X. Cette recombinaison prédomine sur la génération d'électrons Auger pour des énergies d'électrons incidents supérieures à 1500eV.

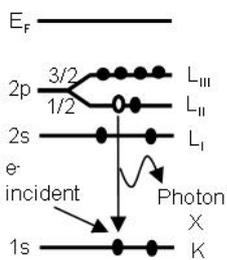


Figure II-9 : Processus de désexcitation générant des photons X [Childs1995].

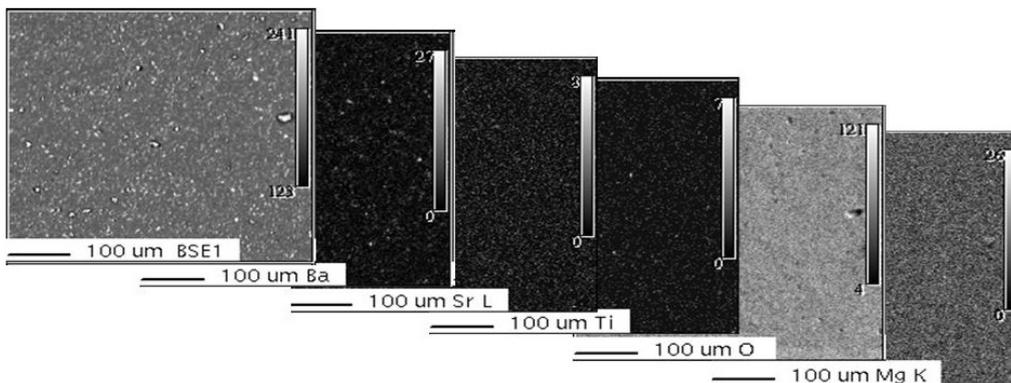


Figure II-10 : Cliché d'électrons secondaires (BSE1) et cartographies des différents éléments chimiques d'un composite BST/MgO pH (cf. Chapitre IV).

La microsonde Cameca SX 100 du Centre Commun d'Analyse et de Microanalyse de surface (CECAMA) de l'ICMBC est équipée de 3 détecteurs WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer) autorisant une cartographie simultanée de 3 atomes et d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometer) convertissant l'énergie des électrons en signal électrique, à l'instar d'un MEB.



Figure II-11 : Vue des 3 spectromètres WDS autour de la chambre à vide d'une microsonde X.

II.B.2.e. Le Microscope Electronique à Transmission (MET)

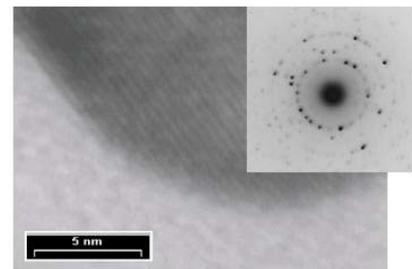
Le MET offre une résolution pouvant atteindre 1.7 nm mais exige un échantillon suffisamment fin (quelques centaines de nm d'épaisseur).

Figure II-12 : Aperçu d'un MET avec sa colonne sous vide abritant le filament et les lentilles pour générer et focaliser le faisceau électronique sur l'échantillon.



Le MET du CREMEM, un JEOL 2000FX opérant à 200 kV, permet l'analyse de électrons diffractés par une particule nanométrique, renseignant ainsi sur sa structure cristallographique.

Figure II-13 : Exemple de cliché MET d'une particule nanométrique de BST enrobée d'un matériau amorphe (cf. Chapitre IV). On distingue les plans atomiques du BST et le cliché de diffraction électronique (encart) donne accès à la structure cristalline.



II.B.2.f. L'analyse radiocristallographique par les rayons X

Les rayons X renseignent sur la structure des matériaux cristallisés; ils donnent accès à la symétrie ponctuelle et aux paramètres de maille [Bragg1949] [Klug1974]. Le Spectrogoniomètre Philips de l'ICMBC à anticathode de Cuivre de longueur d'onde $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ a été principalement utilisé pour vérifier la pureté et la cristallinité des phases synthétisées, notamment après l'étape de chamottage.



L'amplitude du rayonnement X réfléchi par la poudre ou la céramique à analyser en fonction de l'angle de détection 2θ donne un spectrogramme (cf. Figure II-14 et Figure II-15). La position des pics et leur intensité permettent d'identifier avec une base de données (fiches JCPDS) la nature des différentes phases (dans une proportion limite de 2%). Leur largeur renseigne sur la granulométrie et/ou sur les contraintes internes des grains constitutifs [Wagner1965], [Warren1950], [Warren1969], [Wilkens1970], [Sprauel1988], [Ning1989], [Klug1974]. Des diagrammes de rayons X réalisés à différentes températures ont permis de mettre en évidence les transitions cubique/quadratique dans le B_6ST [Liou1997].

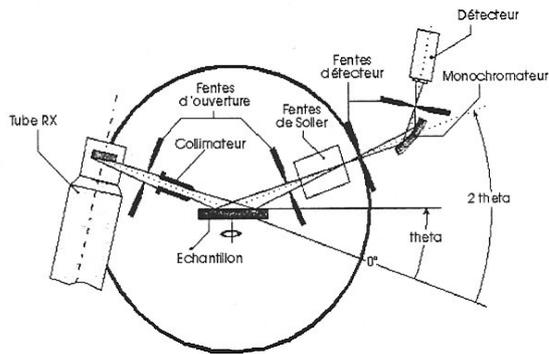


Figure II-14 : Principe de fonctionnement d'un spectrogoniomètre à rayons X.

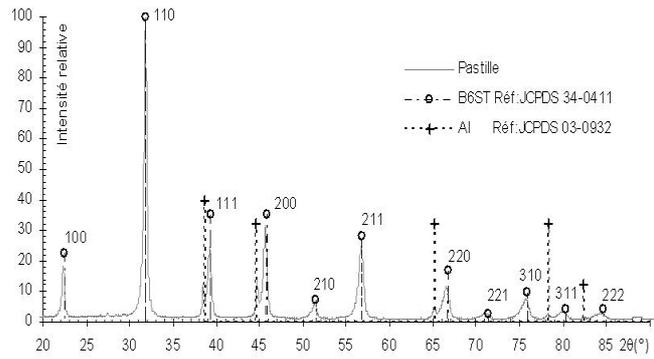


Figure II-15 : Exemple d'un spectrogramme obtenu sur une céramique de B₆ST.

Remarque : les échantillons sont posés sur une plaque d'aluminium d'où la présence des raies correspondantes dans les spectrogrammes.

II.B.2.g. La granulométrie

Les techniques d'imagerie donnent une idée de la taille des grains d'un matériau mais s'avèrent fastidieuses pour la caractérisation statistique d'une poudre. La granulométrie laser se base sur la dispersion dynamique de la lumière par un flux de particules en suspension. Les grains constitutifs d'une poudre peuvent, selon leur taille et leur nature diffracter, réfléchir ou transmettre en partie un faisceau incident (cf. Figure II-16). La détection de ces phénomènes permet de remonter à la taille des grains (théoriquement jusqu'à quelques nanomètres). Le granulomètre Malvern HPPS© permet de caractériser la répartition granulométrique de poudres allant de 800nm à 1mm.

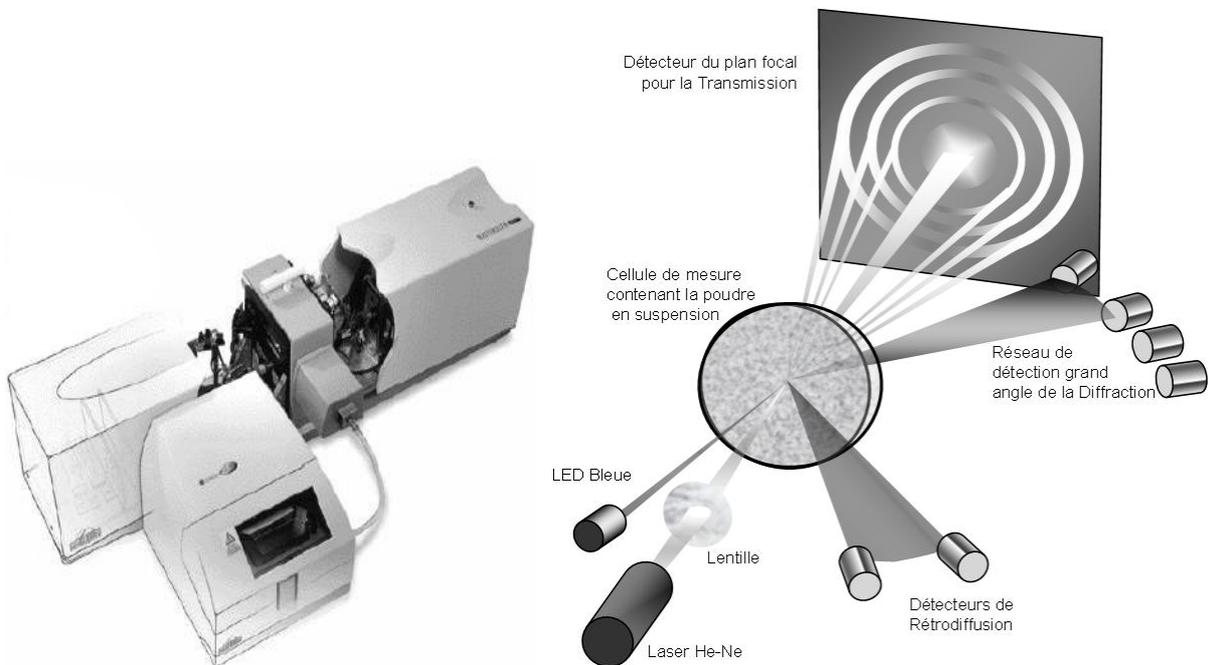
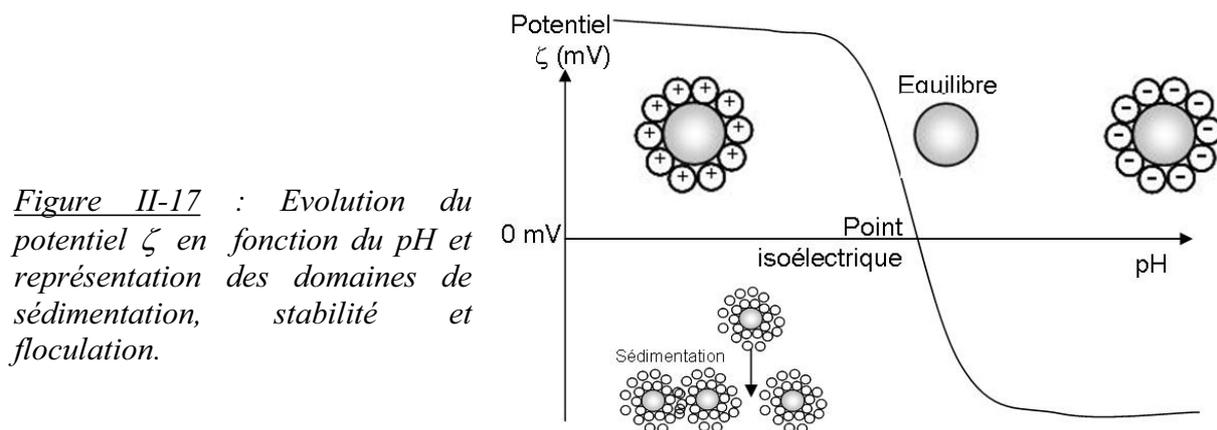


Figure II-16 : Aperçu d'un granulomètre Malvern HPPS et son principe de fonctionnement [Malvern2002].

II.B.2.h. La Zétamétrie

Lors de la mise en suspension de particules, les grains sont solvatés et peuvent être chargés positivement ou négativement en surface, en fonction du pH de la solution. Les interactions entre des particules en suspension ne sont pas seulement gouvernées par leur seule charge de surface mais également par le potentiel effectif de la particule avec tout son environnement ionique (couches de solvations physi et/ou chimisorbées). Ce potentiel ζ (zéta) varie avec le pH de la solution et permet de décrire l'attraction ou la répulsion entre les particules. Si les répulsions entre les particules sont suffisantes, la suspension ne floccule pas mais risque de sédimenter. Au point isoélectrique (pH tel que le potentiel ζ soit nul) la solution colloïdale est stable. Cette caractérisation des solutions colloïdales a été mise à profit pour analyser les modifications de surface des composites pulvérulents synthésés.



Les mesures de Zétamétrie ont été effectuées avec un appareil Malvern Zetasizer©, dont le principe repose sur celui de la granulométrie laser et de l'électrophorèse [Malvern2002]. La cellule de mesure contenant la poudre en suspension dans l'eau ou l'éthanol est soumise à un champ électrique; les particules chargées se déplacent à travers une portion de la cellule éclairée par un laser. La fluctuation d'intensité transmise donne la vitesse des particules et donc leur mobilité chimique caractéristique. Le potentiel ζ déduit est caractéristique de l'état de surface des particules, avec par exemple une couche plus ou moins épaisse de groupements hydroxyles.

II.C. Mesures électriques

II.C.1. Les techniques de mesures de 100Hz aux hyperfréquences (10GHz)

Le but des mesures électriques est de déterminer la permittivité ε' et les pertes diélectriques $\tan \delta$ de l'échantillon en fonction de la fréquence, de la température et du champ électrique appliqué (l'accordabilité s'en déduit alors aisément cf. *Chapitre I.A.5*). Différentes techniques de mesure [Sucher1963] permettent d'accéder de manière plus ou moins directe à ces deux grandeurs en couvrant le large domaine de fréquence allant de 100Hz au GHz (cf. *Figure II-18*).

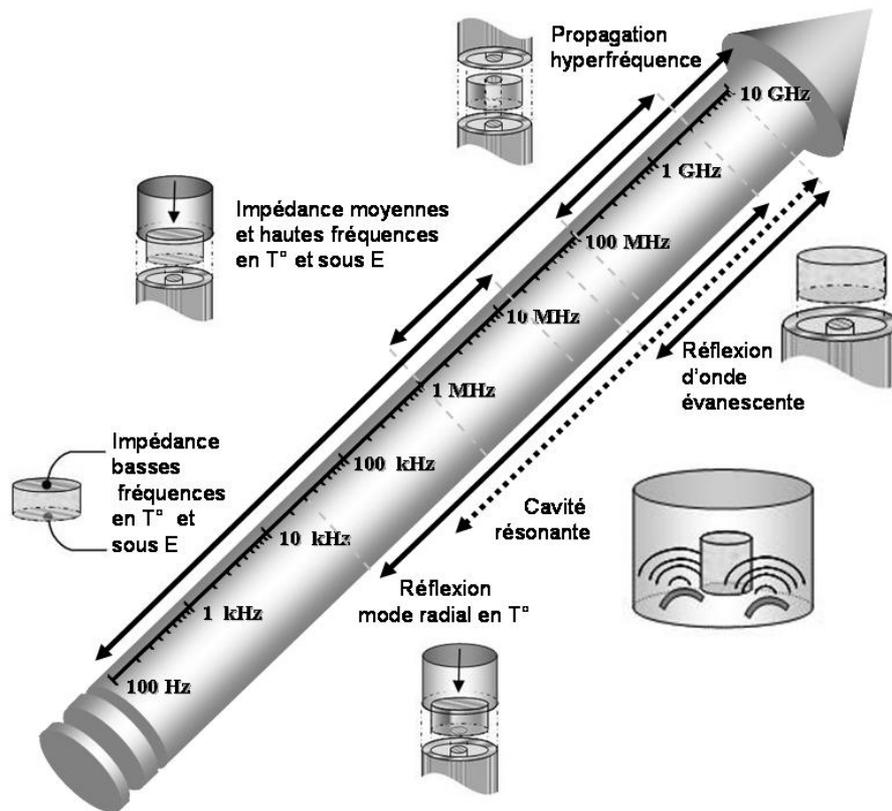


Figure II-18 : Les différentes techniques utilisées pour les mesures électriques en fréquence du continu aux GHz ainsi qu'en température (T) et sous champ électrique (E) le cas échéant.

Nombre de techniques de mesure à basse et moyenne fréquences se basent sur la détermination de l'impédance à partir d'un schéma électrique équivalent de l'échantillon. Pour atteindre les hyperfréquences, les phénomènes de réflexion et de propagation d'ondes électromagnétiques sont mis à profit.

II.C.1.a. L'impédance, la permittivité et le coefficient de pertes

Le comportement des échantillons mesurés est modélisable par des circuits électriques formés des trois types de composants: résistance R, condensateur C et bobine L. La "résistance" d'un échantillon en réponse à l'application d'un courant électrique alternatif de fréquence f donnée (à l'instar de celle d'un circuit électrique) s'exprime par l'impédance. C'est une grandeur complexe notée Z (exprimée en Ω), dont la partie réelle R représente la résistance (au sens électrique) et la partie imaginaire X la réactance : $Z = R + j \cdot X$ Eq. II.1

La réactance X résume le comportement des deux autres types de composants électroniques que sont la bobine inductive ($X=2\pi \cdot f \cdot L$ avec L l'inductance pure de la bobine) et le condensateur ($X=(2\pi \cdot f \cdot C)^{-1}$ avec C la capacité pure du condensateur).

Arbitrairement, tous les échantillons mesurés seront modélisés par un circuit R C en parallèle (cf. Figure II-19). Dans ce cas là, contrairement à une modélisation en circuit série, l'expression de Z est relativement lourde à manipuler et on utilise préférentiellement l'admittance Y (en Siemens S), dont la partie réelle est la conductance G et la partie imaginaire est la susceptance B :

$$1 / Z = Y = G + j \cdot B \quad \text{Eq. II.2}$$

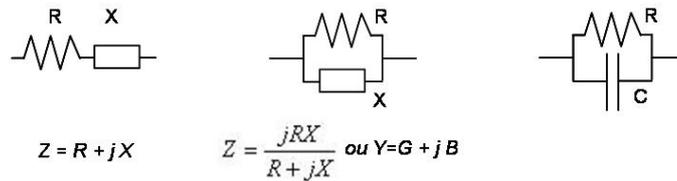


Figure II-19 : Exemples de modélisations, de gauche à droite, un circuit série, un circuit parallèle et le cas particulier d'un circuit R C parallèle.

Préalablement à toute mesure d'impédance, l'analyseur doit être étalonné avec trois points caractéristiques du diagramme d'impédance complexe (cf. Figure II-20 ci-contre): la mesure en court-circuit (0Ω), la mesure en circuit ouvert (OS) et la mesure d'une charge adaptée: une résistance pure de 50Ω.

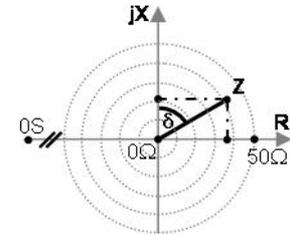


Figure II-20 : Représentation du vecteur complexe Z dans le diagramme d'impédance.

L'impédance complexe [Honda1989] peut être exprimée par ses deux projections R et X sur les axes réels et imaginaires, mais on utilise plus souvent la capacité C_p (F) et le coefficient de pertes $\tan \delta$ déduits de Z avec les relations suivantes :

$$\tan \delta = R / X \quad \text{et} \quad C_p = X / (2\pi f \cdot (R^2 + X^2)) \quad \text{Eq. II.3}$$

A partir de ces valeurs de C_p et $\tan \delta$, connaissant la géométrie de l'échantillon (son épaisseur ep et sa surface S , identique pour chacune des 2 électrodes), on remonte aisément à la permittivité complexe $\epsilon = \epsilon' + j \epsilon''$

$$\epsilon' = C_p \cdot ep / (\epsilon_0 \cdot S) \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta \quad \text{Eq. II.4}$$

Remarque: l'angle complémentaire de δ , représente le déphasage que présentera le signal électrique après passage au travers de l'échantillon par rapport au signal sinusoïdal incident. Cette propriété est à la base des applications déphaseurs.

II.C.1.b. Mesures d'impédance basses fréquences (100Hz - 40MHz)

L'utilisation d'un pont de mesure permet de déterminer l'impédance Z_x d'un échantillon pour des fréquences allant du continu à une centaine de MHz : l'échantillon est inséré dans une des branches du pont soumis à un signal électrique alternatif de fréquence réglable. Les composants d'impédance Z_1 , Z_2 et Z_3 (des condensateurs, résistances et inductances) sont alors ajustés jusqu'à ce que le courant mesuré par le détecteur D soit nul, on peut alors aisément déduire la valeur de Z_x (cf. Figure II-21).

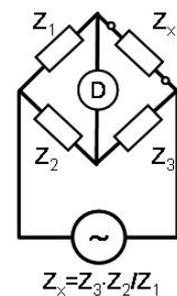
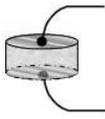


Figure II-21 : Principe de fonctionnement d'un pont de mesure d'impédance manuel [Honda1989].

Les ponts de mesure automatiques WK6425 et HP4194A donnent la valeur du courant dans le circuit pour une fréquence donnée. Ils donnent directement les valeurs de la capacité C_p (F) et le coefficient de pertes $\tan \delta$ pour des fréquences comprises, respectivement, entre 100 Hz et 200 kHz avec un pont WK6425 et entre 100Hz et 40MHz avec un pont HP4194A [HP4194-1989].

L'échantillon doit être dans la configuration d'un condensateur plan, les 2 faces en regard d'une pastille cylindrique par exemple, sont métallisées (par un dépôt d'or par PVD ou avec de la laque d'argent) et connectées à l'analyseur d'impédance. L'échantillon est alors soumis à un signal sinusoïdal d'amplitude 0.5V et de fréquence ajustable. Ces mesures peuvent également être faites à différentes températures et la métallisation de l'échantillon autorise l'application d'un champ électrique E pendant la mesure. Un analyseur HP4194A permet d'appliquer des tensions entre -40V et +40V. (voir ci-dessous la description des différentes cellules de mesure).



II.C.1.c. Mesures d'impédance moyennes fréquences (1MHz - 1GHz)

Pour atteindre des fréquences plus élevées, il faut considérer le comportement de l'échantillon vis-à-vis d'une onde électromagnétique. Un analyseur de réseau, génère un signal sinusoïdal et permet de déterminer le coefficient de réflexion complexe Γ de l'échantillon en comparant le signal réfléchi par rapport au signal incident pour des fréquences excitatrices atteignant le GHz (un pont directionnel permet de séparer le signal réfléchi du signal incident). L'impédance complexe Z est donnée par la relation:

$$Z = Z_0 \cdot (1 + \Gamma) / (1 - \Gamma) \text{ avec } Z_0 = 50\Omega \quad \text{Eq. 5}$$

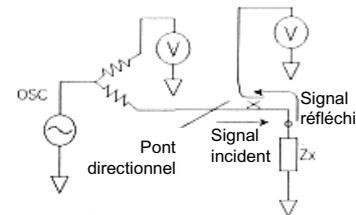
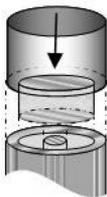


Figure II-22 : Principe de fonctionnement d'un analyseur de réseau.

De plus pour ces fréquences plus élevées, il faut s'affranchir des divers parasites avec un blindage électromagnétique. C'est pourquoi l'échantillon, toujours dans une configuration de condensateur plan, est plaqué à l'extrémité du connecteur PC7 de l'analyseur HP4191. Ce conducteur coaxial convoie le signal de fréquence émis par l'analyseur de réseau via son âme métallique centrale. La gaine externe, isolée par du téflon, assure le blindage. Un capot métallique vient se visser sur le connecteur PC7, assurant le contact avec la face opposée et complétant le blindage autour de l'échantillon.



L'analyseur de réseau HP4191 [HP4191-1987] donne le coefficient de réflexion complexe Γ ; c'est le rapport du vecteur tension de l'onde réfléchie V_r sur le vecteur tension de l'onde incidente V_i : $\Gamma = \Gamma_x + j \cdot \Gamma_y = V_r / V_i$ Eq. II.6

Les parties réelle R et imaginaire X de l'impédance complexe Z sont déduites des relations :

$$R = Z_0 \cdot (1 - \Gamma_x^2 - \Gamma_y^2) / ((1 - \Gamma_x)^2 + \Gamma_y^2) \text{ et } X = Z_0 \cdot 2\Gamma_y / ((1 - \Gamma_x)^2 + \Gamma_y^2) \quad \text{Eq. II.7}$$

Finalement, le HP4191 affiche les valeurs de C_p et $\tan \delta$ mesurées en fonction de la fréquence du signal d'excitation, comprise entre 1MHz et 1GHz.

L'utilisation du téflon dans les connecteurs PC7 limite les mesures en température avec cette technique à des valeurs inférieures à 420K tandis que la métallisation autorise les mesures sous champ électrique (des tensions de -40V à +40V pouvant être appliquées sur l'échantillon avec un HP4191).

D'autres techniques de mesure peuvent être envisagées pour balayer la gamme des hyperfréquences. Elles sont basées sur la détermination des coefficients complexes de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} [Weir1974].

II.C.1.d. Mesures réflectives avec une onde évanescente (50 MHz - 10 GHz)

La technique de mesure hyperfréquence avec une cellule à effet de bout, développée au laboratoire de Physique d'Interactions Ondes Matières (PIOM) (en accord avec la norme UTEC 26-295 [Union Technique de l'Electricité1999], voir aussi [Authesserre1992], [Bardy1997]), a été utilisée ponctuellement pour vérification. Son principe est basé sur la réflexion partielle d'une onde évanescente dans l'échantillon.

L'onde incidente générée par un analyseur de réseau HP8510 se propage dans un câble coaxial et pénètre l'échantillon non métallisé. Après analyse du signal réfléchi, le HP8510 donne les valeurs de conductance G et de susceptance B en fonction de la fréquence d'excitation. Un algorithme itératif donne accès à ε' et ε'' (voir [Union Technique de l'Electricité1999] pour les relations).

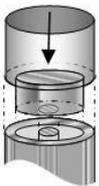


La cellule étant ouverte, l'échantillon doit avoir une épaisseur d'au moins 3mm pour éviter toute réflexion sur sa face opposée. Comme la pastille n'est pas munie d'électrodes, la face en contact avec le connecteur PC7 doit être parfaitement plane pour éviter toute lame d'air faussant la réflexion. De plus, l'absence de métallisation interdit d'appliquer un champ électrique sur l'échantillon.

II.C.1.e. Mesures réfléchives en mode radial (30 kHz - 3 GHz)

La technique de mesure réfléchive en mode radial est une variante de la méthode précédente. Une métallisation appropriée de l'échantillon permet de sélectionner un mode de propagation (le mode radial). Après détection par un analyseur de réseau HP8753A (ou sa version plus récente HP8753E) des valeurs de G et B en fonction de la fréquence, un algorithme itératif calcule le raccordement modal entre l'onde incidente et le mode de propagation radial dans l'échantillon et donne accès à ε' et ε'' .

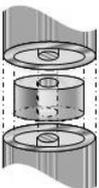
La pastille est usinée et électrodée sur son pourtour et sa face supérieure telle que, avec un diamètre de 7mm exactement, elle prolonge la géométrie du câble coaxial. Une électrode de 3mm de diamètre centrée sur la face inférieure permet de s'affranchir des contraintes de planéité en contact avec le connecteur PC7. Un capot métallique maintient la pastille et établit le contact avec la gaine externe du connecteur PC7. Un ressort dans le capot permet de garder le contact électrique malgré les dilatations thermiques dues aux mesures en température (de 77K à 420K). Bien que l'échantillon soit électrodé, l'analyseur n'offre pas la possibilité de réaliser des mesures sous champ électrique. De plus cette technique est contraignante à cause de l'usure des échantillons.



II.C.1.f. Mesures propagatives hyperfréquences (1GHz - 20GHz)

La dernière technique envisagée est basée sur la mesure des coefficients de réflexion et de transmission d'un échantillon inséré dans une ligne coaxiale. Cette technique, proposée par M. Labeyrie [Labeyrie1994] et reprise par M. Paté, exploite les résonances d'épaisseur de l'échantillon. En effet pour un échantillon présentant une forte permittivité, la réflexion devient totale quelque soit la fréquence, sauf pour des épaisseurs multiples de la moitié de la longueur d'onde.

Cette caractéristique est mise à profit en usinant et montant l'échantillon pour qu'il prolonge parfaitement le conducteur coaxial: l'échantillon cylindrique de diamètre extérieur 7mm est percé d'un trou de diamètre 3.5mm et électrodé sur le pourtour et la paroi interne, conformément à la norme UTEC 26-295 [Union Technique de l'Electricité1999]. La propagation d'un mode d'onde unique (mode TEM) à travers l'échantillon, permet la modélisation la plus exacte des phénomènes de propagation et de réflexion. La perturbation due à l'insertion de l'échantillon dans la ligne permet d'évaluer à l'aide d'un analyseur Wiltron 3611A les coefficients complexes de réflexion S_{11} et de transmission S_{21} et de déduire ε' et ε'' par une méthode itérative.



Cette méthode fournit des mesures fiables dans la gamme de fréquence 0.1GHz – 18GHz mais c'est aussi la plus contraignante par rapport à la géométrie de l'échantillon. De plus, les dilatations thermiques pouvant poser des problèmes de variation de géométrie, les mesures en température s'avèrent très délicates. Cette technique n'a pas été utilisée mais a fourni des résultats pour des échantillons de BST [Névez2001t], offrant un point de comparaison supplémentaire.

II.C.1.g. Mesures en cavité résonante (fréquences ponctuelles)

Cette technique de mesure est différente des mesures d'impédance ou de réflexion/propagation dans un guide d'onde. L'échantillon, non électrodé, est inséré dans une cavité métallique. Une onde électromagnétique est émise et détectée par deux boucles métalliques de couplage affleurant la surface interne de la cavité. La présence de l'échantillon dans la cavité crée une résonance de fréquence f_r qui dépend du diamètre d et de la permittivité ϵ' de l'échantillon [Hakki1960]:

$$f_r = \frac{c}{d\sqrt{\epsilon'}} \quad c \text{ est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide.} \quad \text{Eq. II.8}$$

Le coefficient de pertes se déduit [Mage1990] de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance Δf par la relation: $\tan \delta = \Delta f / f_r$ Eq. II.9

Des mesures utilisant cette technique ont été réalisées au laboratoire de TEMEX à Pessac avec un analyseur de réseau HP8757A. L'absence d'électrodes et la géométrie bien définie de la cavité métallique interdisent les mesures en température et sous champ électrique.



De plus la valeur de ϵ' obtenue n'est valable qu'à la fréquence de résonance. Il faudrait considérer différentes géométries d'échantillons et de cavité pour avoir plusieurs valeurs discrètes de permittivité

avec cette technique. Elle n'a donc été utilisée que pour confirmer d'autres mesures, tout en s'affranchissant des phénomènes d'électrodes.

II.C.1.h. Comparaison des différentes techniques de mesure:

Nous avons comparé les mesures diélectriques obtenues sur une même pastille de BST par cinq techniques différentes en incluant le résultat obtenu par S. Nénez [Nénez2001t] sur une pastille similaire (BST dopé Mn, lot 11) avec la méthode propagative hyperfréquences (cf. Figure II-23). Il en ressort que le raccordement des différentes techniques n'est pas évident: toutes ces méthodes n'exploitant pas les mêmes phénomènes, les résultats obtenus peuvent être très différents.

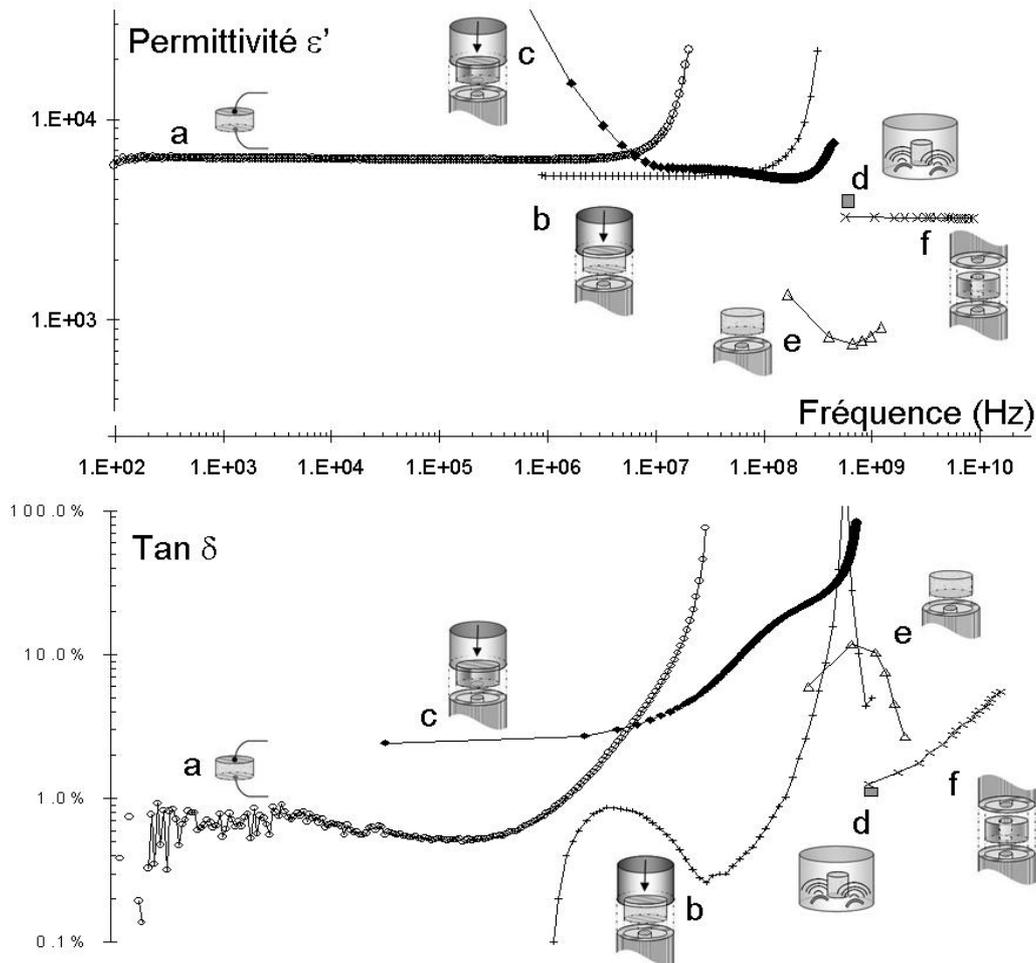


Figure II-23 : Comparaison de ϵ' et $\tan \delta$ pour une même céramique de BST par des mesures d'impédance basses fréquences (a), d'impédance moyennes et hautes fréquences (b), réflexion en mode radial (c), en cavité résonnante (d), réflexion avec une onde évanescente (e) et propagation hyperfréquence (f) [Névez2001t] [Huber2002b].

Néanmoins, la nécessité de réaliser des mesures électriques en température et sous champ électrique pour la détermination de l'accordabilité, nous a amené à privilégier les méthodes de détermination d'impédance (a et b sur la *Figure II-23*) et à extrapoler les propriétés déduites aux hyperfréquences, moyennant une vérification avec d'autres méthodes de mesure. Ces deux méthodes présentent en outre l'avantage de ne nécessiter qu'une préparation simple et unique de l'échantillon.

La comparaison des méthodes de détermination d'impédance (a et b) et réflective en mode radial (c), montre clairement que les résonances observées en bout de gamme (à partir de 10MHz avec (a) et 200MHz avec (b)) sont dues à l'appareillage et ne peuvent donc pas être prises en compte.

Pour les mesures de type réflectives (e), l'étape des calculs de raccordement modal peut s'avérer inadaptée pour la détermination de très grandes permittivités (cela expliquerait la grande différence de permittivité avec les autres techniques et les valeurs élevées du coefficient de pertes $\tan \delta$).

Sans vouloir résoudre l'ensemble de ces problèmes, nous décrivons au paragraphe suivant les expériences que nous avons réalisées dans la gamme 500MHz-1GHz.

II.C.2. Limitations expérimentales dans la gamme du GHz

Sur la *Figure II-23*, il apparaît clairement une contradiction entre les mesures de ϵ' et $\tan \delta$ entre 500MHz et quelques GHz. En effet, les techniques de réflexion conduisent à une décroissance importante de la susceptibilité diélectrique à partir de 500MHz avec une augmentation corrélée des pertes diélectriques. Au contraire les techniques de propagation et de résonance donnent des valeurs élevées de la susceptibilité à 1GHz et des pertes modérées. Grâce au dispositif de l'usine TEMEX de Pessac, nous avons confirmé que la valeur de ϵ' obtenue par la technique de résonance est de l'ordre de 2000 pour BST, les pertes étant difficiles à évaluer parce que très faibles.

Etant donné que la différence principale entre ces différentes méthodes est d'ordre géométrique, nous avons entrepris de mesurer systématiquement un échantillon de BST par la méthode de mesures réfléchives en changeant seulement la géométrie de l'échantillon. En conservant un diamètre constant et en déposant les électrodes toujours de la même manière, nous avons fait diminuer l'épaisseur par polissages successifs. Nous avons vérifié la reproductibilité des résultats sur plusieurs échantillons.

Les différentes courbes de dispersion diélectrique du BST sont reportées sur la *Figure II-24* pour différentes épaisseurs : 2.91mm, 2.05mm, 1.42mm et 0.98mm. Il apparaît clairement que la dispersion de ϵ' et de ϵ'' dépend fortement de l'épaisseur de l'échantillon.

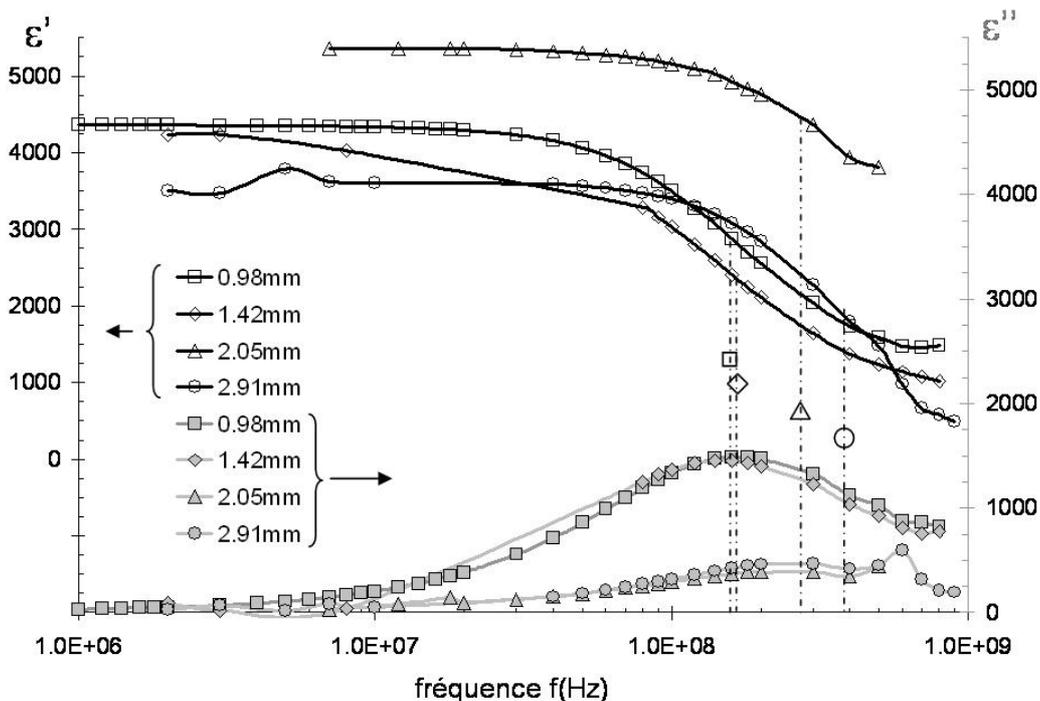


Figure II-24 : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité (respectivement ϵ' et ϵ'') de pastilles de BST d'épaisseurs différentes entre 1 MHz et 1 GHz [Huber2002a].

Si on se concentre sur la fréquence de relaxation caractérisant le maximum des pertes diélectriques et l'inflexion de la susceptibilité, on constate qu'elle varie de 500 MHz à moins de 200 MHz pour des épaisseurs de 2.91 mm et 0.98 mm respectivement. De plus, cette fréquence de relaxation est indépendante de l'épaisseur si celle-ci est supérieure à 3 mm environ. On peut en conclure qu'il faut une épaisseur minimale de l'échantillon pour que la dispersion diélectrique soit indépendante de la géométrie de l'échantillon.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer que la relaxation diélectrique observée soit fonction de l'épaisseur de l'échantillon : une impédance inadaptée pour

l'analyseur de réseau et/ou une inhomogénéité du champ électrique de mesure dans l'échantillon.

En effet, l'analyseur de réseau est calibré pour mesurer des échantillons d'impédance voisine de 50Ω . La résolution diminue à mesure qu'on s'éloigne de cette valeur et l'erreur sur la mesure atteint plus de 100% pour une impédance de 0.1Ω d'après les abaques du fabricant. Or l'impédance d'un condensateur dépend de sa géométrie (elle augmente si l'épaisseur du condensateur diminue) et de la fréquence f : $Z=1/(C \cdot 2\pi f)$. Ainsi quand la fréquence augmente, si l'impédance de l'échantillon n'est plus adaptée, on pourrait voir apparaître des relaxations artificielles.

Se basant sur le fait que la réponse diélectrique n'est pas fonction des paramètres de l'échantillon, l'autre hypothèse consiste à considérer que le champ électrique effectivement appliqué à l'intérieur de l'échantillon est différent du champ électrique extérieur cette différence dépendant principalement de la valeur de la susceptibilité diélectrique du matériau. La présence d'une zone de raccordement entre ces deux valeurs du champ électrique pourrait expliquer l'effet de taille que nous avons observé. Cette explication qualitative méritera des calculs plus poussés pour être validée mais cette étude sort du cadre de la présente thèse. Une collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'Interaction Ondes-Matières est en cours pour confirmer ces hypothèses.

Pour le présent travail, nous avons restreint nos mesures diélectriques aux fréquences inférieures à 200MHz afin d'éviter le problème soulevé dans ce paragraphe. Nous présentons au paragraphe suivant les mesures effectuées sur un système connu permettant de valider le protocole expérimental qui sera utilisé par la suite pour mesurer la susceptibilité diélectrique complexe en fonction de la fréquence ($100\text{Hz} < f < 200\text{MHz}$) de la température ($100\text{K} < T < 400\text{K}$) et de la tension continue ($-40\text{V} < U < 40\text{V}$).

II.D. Validation des mesures électriques: investigation de la solution solide BTZ

II.D.1. La solution solide BTZ: rappels

Comme nous l'avons évoqué au premier chapitre (cf. *I.B.4.b.i Substitutions en site B*), la solution solide $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x]\text{O}_3$ (dénommée BTZ ci-dessous, en précisant le coefficient stoechiométrique x en Zr^{4+}) présente des propriétés électriques intéressantes, dérivées de celles de BaTiO_3 .

Bien que les premières études sur les paramètres de maille de BTZ en fonction de la stoechiométrie en Zr^{4+} datent de la fin des années 50 [*Verbitskaia 1958*], peu de résultats étaient disponibles au début de ce travail sur les propriétés diélectriques des céramiques de BTZ [*Hennings1982*] [*Toyoda1989*]. Hormis quelques compositions chimiques obtenues par MOCVD [*Gui1998*] ou en couche mince par sputtering [*Wu1998*], [*Kamehara1997*] les premières études exhaustives des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence de la solution solide BTZ ont été effectuées par Ravez *et al.* [*Ravez1997a*], [*Ravez1997b*], [*Aliouane2000*]. Ils ont montré que pour des teneurs en Zr^{4+} supérieures à 26%, BTZ a un comportement relaxeur: la température du maximum de permittivité dépend alors de la fréquence (cf. *Figure II-25*). Cela en fait de très bons candidats de remplacement des composés au plomb utilisés actuellement (tels que $\text{Pb}[\text{Mg-Nb}]\text{O}_3$, $\text{Pb}[\text{Sc-Ta}]\text{O}_3$, $\text{Pb}[\text{In-Nb}]\text{O}_3$, $[\text{Pb-La}][\text{Zr-Ti}]\text{O}_3$, etc...[*Cross1994*]).

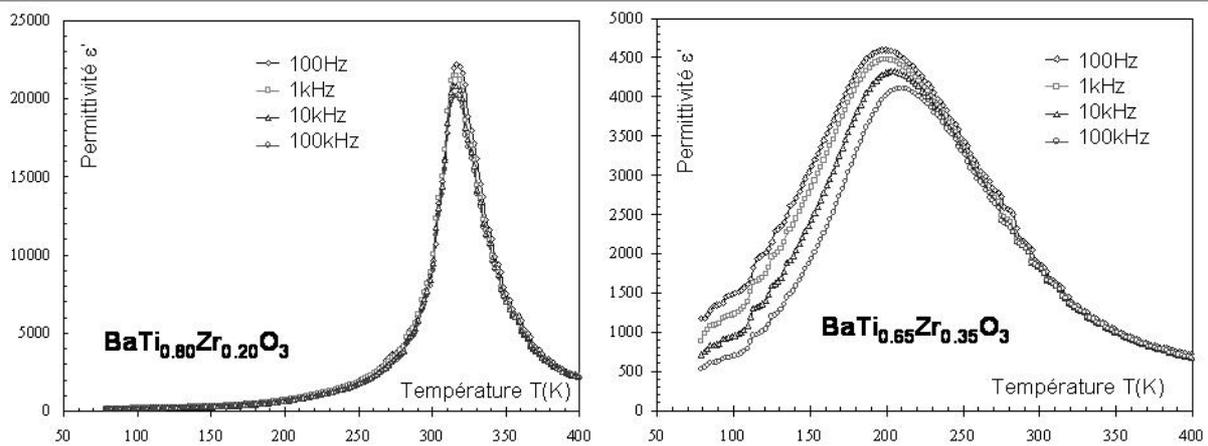


Figure II-25 : Comparaison du comportement en température et en fréquence de la permittivité d'un céramique ferroélectrique classique ($BaTi_{0.80}Zr_{0.20}O_3$) et relaxeur ($BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$) [Ravez1997a].

II.D.2. La démarche de validation des techniques de mesures

Dans le but de réaliser des mesures électriques en fréquence et en température plus fines et par la suite d'effectuer également des mesures sous champ électrique, de nouvelles cellules de mesure ont été envisagées. Nous nous sommes appuyés sur les échantillons et les résultats obtenus au laboratoire par l'équipe de J. Ravez et A. Simon pour valider ces nouvelles techniques.

Après avoir détaillé les contraintes imposées par chaque type de cellule envisagée, la précision du montage retenu a été testée avec une alumine commerciale. Après étalonnage du régulateur thermique, les céramiques synthétisées par Ravez *et al.* et d'autres compositions intermédiaires ont été mesurées à différentes températures et fréquences. La parfaite concordance des résultats obtenus a permis de valider le montage de mesures électriques. Les caractérisations sous champ électrique ont alors été réalisées pour certaines compositions. Ces résultats sont totalement inédits.

II.D.3. Les cellules de mesure utilisées

Différentes cellules de mesures d'impédance basses et moyennes fréquences utilisables à différentes températures ont été développées au laboratoire avec des caractéristiques diverses permettant de palier plus ou moins à telle ou telle contrainte expérimentale.

II.D.3.a. Cellule à four externe à connexion électrique par ressort

L'équipe de J. Ravez, de l'ICMCB a utilisé une cellule conçue par J. Ravez et A. Simon, composée d'un tube de quartz dans lequel la pastille électrodée est maintenue entre deux plots de Ni par un système de tiges sur ressorts [Hornebecq2000t], [Dubernet1997t]. Dans cette géométrie de condensateur plan, la connexion des plots à un pont WK6425 permet de déterminer l'impédance. Pour les mesures en température, l'ensemble protégé par le tube de quartz peut être plongé dans un Dewar d'azote liquide et un four entourant le tube permet de contrôler via un régulateur thermique (Eurotherm© série 902), la température de l'échantillon.



Pour éviter le pic de transition eau/glace de l'eau adsorbée dans les microporosités résiduelles des échantillons, le vide est fait dans la cellule après un dégazage à plus de 150°C et de l'hélium est introduit, assurant également un bon contact thermique entre la paroi du tube de quartz et l'échantillon.

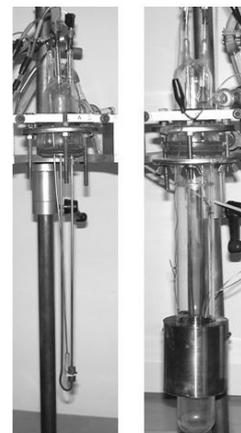
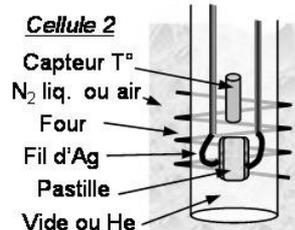


Figure II-26 : Photographies d'une cellule type "1" ouverte et fermée

L'un des inconvénients de ce montage peut provenir des propriétés piézoélectriques des échantillons mesurés. En effet, les ressorts appliquent une contrainte sur l'échantillon, variable avec la température. Celle-ci peut donc induire un courant électrique qui se superposera à la simple mesure d'impédance.

II.D.3.b. Cellule à four externe à connexion électrique directe

Pour les mesures de pyro- et piézoélectricité, une autre cellule fut conçue par R. Von der Mühl de l'ICMCB. L'échantillon y est maintenu par des fils d'argent assurant le contact électrique: il peut donc se mouvoir librement et a fortiori résonner (cf. *Figure II-27*). Ces fils sont fixés avec une laque d'argent. Les autres caractéristiques de ce montage sont identiques à celles de la cellule 1, exceptée la connexion à un analyseur HP4194A qui permet des déterminations sur des plages de fréquences plus importantes.



Mühl de l'ICMCB. L'échantillon y est maintenu par des fils d'argent assurant le contact électrique: il peut donc se mouvoir librement et a fortiori résonner (cf. *Figure II-27*). Ces fils sont fixés avec une laque d'argent. Les autres caractéristiques de ce montage sont identiques à celles de la

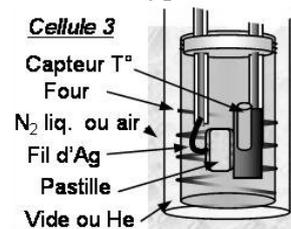


Figure II-27 : Photographies d'une cellule type "2" ouverte et fermée.

Dans les cellules "1" et "2", la régulation thermique étant assurée par un four placé à l'extérieur de la cellule, le gradient thermique entre l'échantillon et le capteur de température de régulation est important. De plus la température mesurée par le thermocouple proche de l'échantillon n'est pas exactement celle de l'échantillon puisque le contact thermique entre les deux est uniquement gazeux.

II.D.3.c. Cellule à four interne et connexion par câbles BNC

Un autre type de cellule, qui fut développée au laboratoire de physique de l'université de Bourgogne (LPUB) par l'équipe de M. Maglione, permet de remédier à ces problèmes de contact thermique: le four, ou plus exactement l'enroulement chauffant est à l'intérieur de la cellule de mesure et se visse sur un cylindre de laiton qui porte l'échantillon (cf. *Figure II-28*). Le contact thermique est métallique et les capteurs de température, deux sondes platine Pt100 (une de régulation du four et une pour la mesure de température de l'échantillon), sont insérés dans la masse du laiton. La pastille électrodée est fixée avec de la laque d'argent sur le cylindre de laiton, tandis que le second contact électrique est pris avec un fil d'argent lui aussi collé à la laque d'argent. A l'instar des autres cellules, on peut y faire le vide et travailler sous atmosphère contrôlée d'hélium. De plus les quatre câbles électriques assurant la connexion avec le HP4194A sont blindés jusqu'au plus près de l'échantillon, les âmes externes de ces câbles coaxiaux étant raccordées ensemble au niveau de l'échantillon. Ce blindage permet de s'affranchir des signaux parasites.



Bourgogne (LPUB) par l'équipe de M. Maglione, permet de remédier à ces problèmes de contact thermique: le four, ou plus exactement l'enroulement chauffant est à l'intérieur de la cellule de mesure et se visse sur un cylindre de laiton qui porte l'échantillon (cf. *Figure II-28*). Le contact thermique est métallique et les capteurs de température, deux sondes platine Pt100 (une de régulation du four et une pour la mesure de température de l'échantillon), sont insérés dans

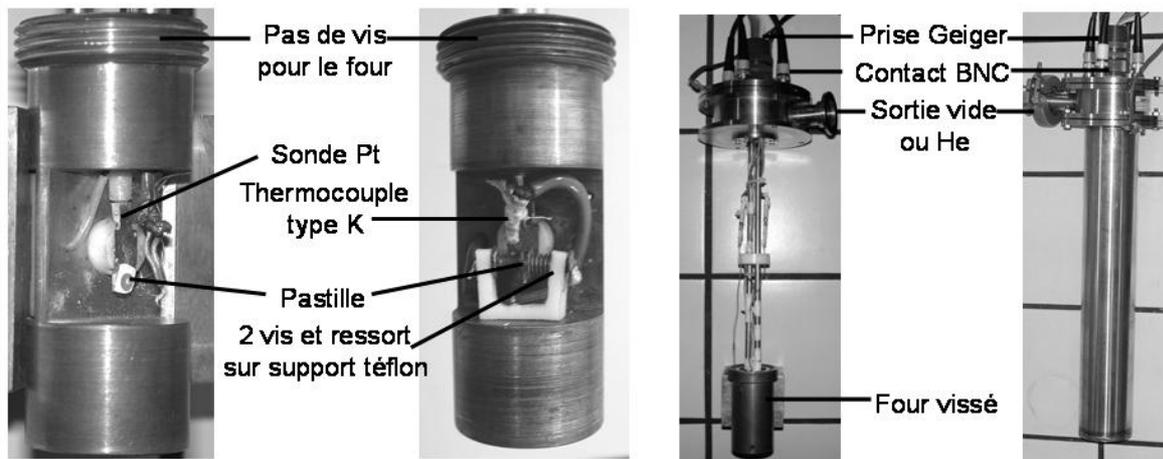


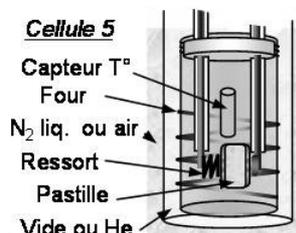
Figure II-28 : Photos des cellules type "3" et "5" et vues d'ensemble une fois le four vissé. Un tube métallique vient se fixer sur l'ensemble (à l'extrême droite), assurant l'étanchéité avec la tête de cellule qui comprend les différentes prises, avant de plonger le tout dans l'azote liquide.

Des variantes de cette cellule ont été développées au cours de ce travail. Le problème de la liberté de mouvement n'étant pas résolu dans cette configuration, un montage avec deux fils a été réalisé.

En fait l'expérience prouve que la laque d'argent servant à coller les fils pose également des problèmes: elle évolue avec la température et son comportement à moyenne fréquence semble aléatoire, causant des parasites.

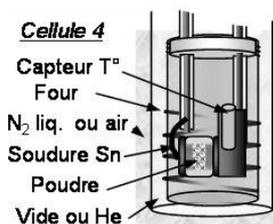
II.D.3.d. Cellule à four interne et ressort

Pour s'affranchir de la laque d'argent, l'échantillon électrodé est monté entre deux plots de laiton électrodés à l'or, montés sur des ressorts (cf. schéma ci-contre et Figure II-28). L'échantillon n'étant plus au contact de la sonde platine, un thermocouple arrivant à proximité de la pastille est ajouté. Ainsi le transfert thermique entre le four et l'échantillon se fait bien mieux que dans les cellules "1" et "2".



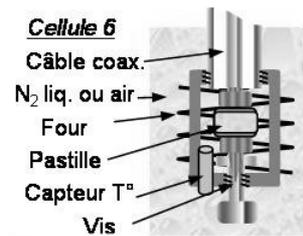
II.D.3.e. Cellule à four interne pour poudres et liquides

L'échantillon n'est plus une céramique, mais de la poudre comprimée ou un liquide dans un cylindre creux de téflon pris entre deux plots de laiton polis et électrodés. Le tout est soudé à l'étain pour établir les contacts électriques. Comme pour la cellule "5", l'usage de téflon interdit de dépasser 420 K. Cependant, même en dégazant, l'eau contenue dans la poudre ne sera pas évacuée, le cylindre de téflon étant étanche; il faudra donc s'attendre à voir un artefact lié à la condensation de l'eau aux environs de 273 K avec ce montage.

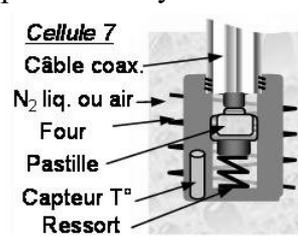


II.D.3.f. Cellules non étanches hyperfréquences

Deux autres cellules de mesures ont été utilisées pour les mesures d'impédance moyennes et



hautes fréquences (cellule "6") et de réflexion en mode radial (cellule "7") à l'aide, respectivement, des analyseurs de réseau HP4191 et HP8753. Elles permettent de plaquer et maintenir la pastille électrodée contre un conducteur coaxial et peuvent être utilisées en température. Elles ne sont pas



étanches et l'échantillon est au contact de l'air ou de l'azote liquide le cas échéant.

Un tableau récapitulatif en *Annexe A* reprend toutes les cellules de mesure en listant leur domaine d'utilisation en température, fréquence et champ électrique, l'analyseur ou pont d'impédance utilisé et le programme d'interfaçage.

II.D.3.g. Automatisation des mesures diélectriques

Pour automatiser les mesures électriques, différents programmes ont été développés. Les programmes *GB.exe*, *WK.exe* et *Dielec.bas* préexistaient à ce travail [Filippozzi1994] et ont été utilisés en l'état. Tandis que les programmes *Acqdat94.bas*, *Acqdat91.bas*, *Acqdat53.bas*, *Acquisi.bas* et *Adapta.bas* ont été conçus dans le cadre de cette thèse. Ecrits en Quickbasic©, ils permettent à un ordinateur de communiquer via la connectique GPIB avec les différents périphériques : le pont d'impédance HP4194A, l'analyseur de réseau HP4191 ou HP8753A/E et les multimètres Keithley 195 et Solartron 7065 ainsi qu'avec le régulateur Eurotherm© série 902 via une interface RS232 (cf. *Figure II-29*). Dans un souci de simplicité, seules les fonctionnalités de ces programmes, vues avec le regard de l'utilisateur seront mentionnées ci-dessous. Les codes et explications sont détaillés en *Annexe B*.

Pour les mesures d'impédance à basse fréquence, c'est la cellule "5" qui s'avère la plus adaptée. Comme décrit dans le tableau, elle est utilisée connectée à un HP4194. Le régulateur Eurotherm© permet de commander l'élément chauffant et la température de l'échantillon est déduite de la résistance d'une sonde platine mesurée avec un multimètre Keithley 195 ou un Solartron 7065 (cf. *Figure II-29*).

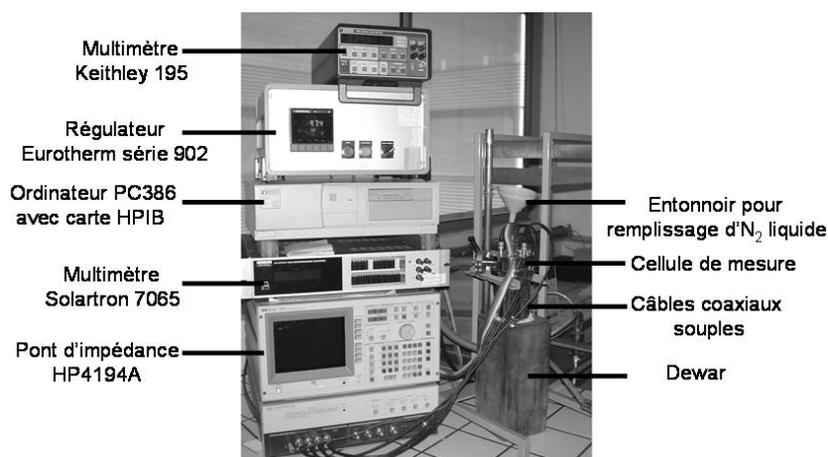


Figure II-29 : Photographie du montage de mesures électriques complet utilisant le HP4194A et comprenant l'ordinateur et les différents périphériques ainsi que la cellule de mesure.

Pour les mesures d'impédance à moyenne fréquence, un montage similaire, utilisant la cellule "6" montée sur un HP4191 a été développé.

Les autres cellules de mesures ont été utilisées de façon plus ponctuelle au cours de ce travail en fonction de l'état de l'échantillon (poudre, pastille friable, petit fragment de pastille, etc...).

II.D.4. Etalonnage électrique de la cellule

La cellule "5" est étalonnée en mesurant l'impédance en circuit ouvert et court circuit. A partir de ces deux données le HP4194 gère automatiquement la calibration (menu *COMPENSate*).

Une première vérification sur une plaque d'alumine commerciale non électrodée puis électrodée (cf. *Figure II-30*) permet de préciser différents points de la procédure de mesure d'impédance et confirme la validité de la mesure:

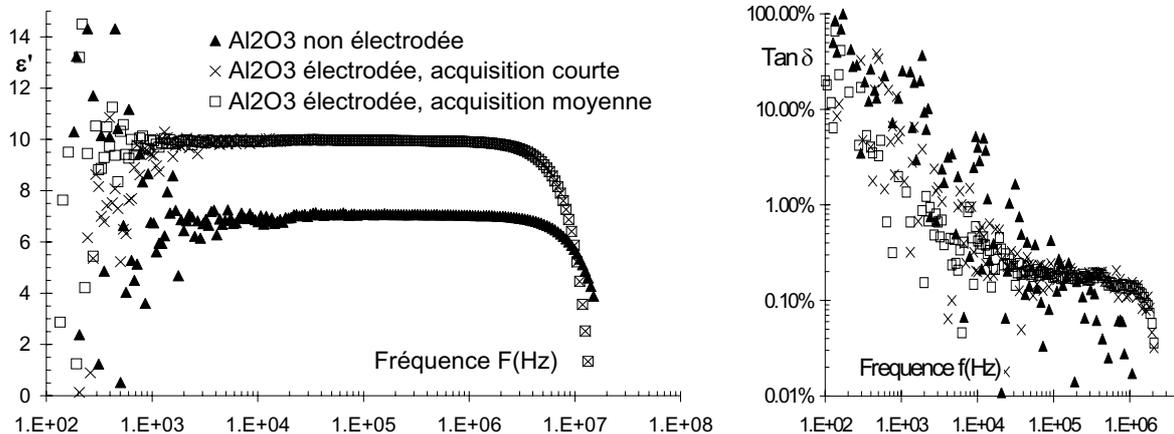


Figure II-30 : Mesure d'impédance sur une céramique d'alumine commerciale.

- L'échantillon doit être muni d'électrodes pour que la surface utilisée dans la détermination de la permittivité soit effectivement celle soumise au signal électrique. On obtient alors bien la permittivité de l'alumine: $\epsilon' \approx 9.3$ [Lide2001].
- L'amplitude du signal d'excitation a été fixée arbitrairement à 0.5V.
- Pour limiter les parasites détectés à basse fréquence, la durée d'acquisition doit être la plus longue possible. En effet avec une durée moyenne (une mesure ponctuelle en 5ms) la dispersion des mesures à basses fréquences devient acceptable à partir de 500Hz. Tandis que pour une durée courte d'acquisition (500µs par point de fréquence), les mesures ne sont acceptables qu'à partir de 1kHz.

Le pont HP4194 propose également une durée longue d'acquisition (100ms) et chaque point de mesure peut être moyenné. Cependant il faut trouver un compromis entre la durée d'une mesure et la précision souhaitée. Les mesures ont donc été réalisées avec un balayage des fréquences de 100Hz à 15MHz en 18s.

- Finalement, malgré toutes ces précautions, les mesures ne sont exploitables que jusqu'à 1MHz. Les valeurs de permittivité divergent au-delà de cette fréquence et celles des pertes deviennent aberrantes (négatives) à cause de la longueur des conducteurs électriques jusqu'à l'échantillon (plus d'un mètre).

II.D.5. Les mesures d'impédance en fréquence: $C_p, \epsilon', \tan \delta = f(f)$

Les mesures en fréquence sont réalisées sur une plage de 200 points de fréquence répartis selon une progression logarithmique entre 100Hz et 15MHz (le HP4194 autorise jusqu'à 401 points de fréquence). Chaque point de mesure réalisé correspond à un ensemble de trois mesures formé des valeurs de fréquence f , capacité C_p et pertes $\tan \delta$. Les 401 triplets de mesures sont gérés et récupérés grâce au programme *Acquisi.bas* développé (cf. *Annexe B.1*).

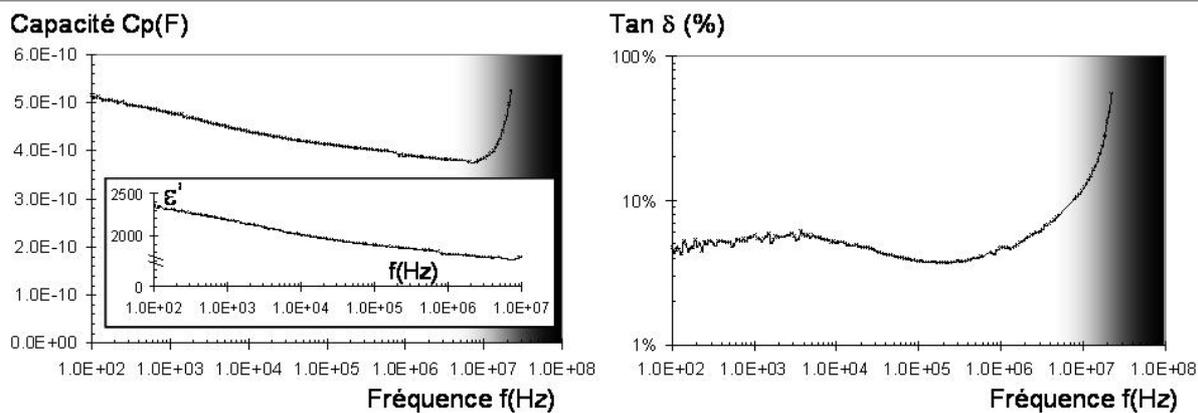


Figure II-31 : Exemple de mesure d'impédance obtenue à température ambiante sur $BaTi_{0.9}Zr_{0.1}O_3$.

Les mesures sur BTZ de Ravez *et al.* (antérieures à ce travail) ont été réalisées avec des cellules à four externe et ressort (type "1"), sous atmosphère d'hélium à l'aide d'un pont WK6425. Notre objectif est de mesurer les échantillons de Ravez *et al.* et d'autres compositions intermédiaires (indiquées par des croix sur la courbe de la Figure II-32) avec une cellule à four interne et ressort (type "5") à l'aide d'un HP4194.

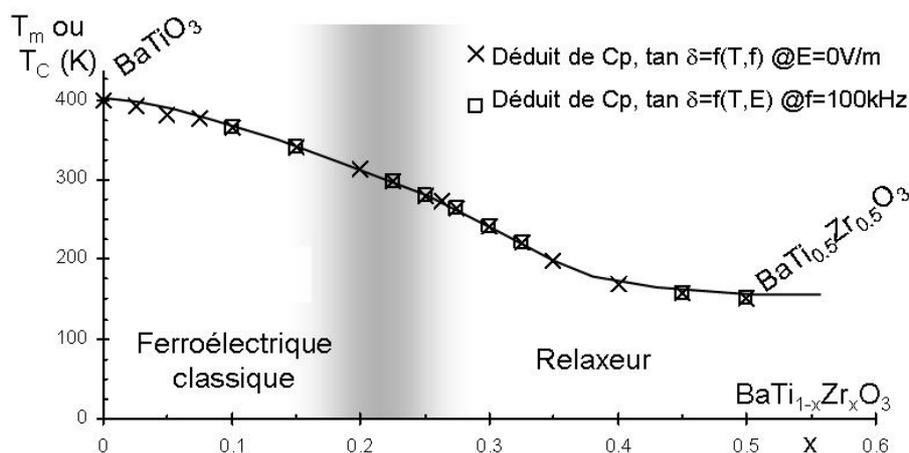


Figure II-32: Variations à 100kHz de la température de Curie T_C (pour les compositions ferroélectriques classiques) et de la température du maximum T_m (pour les compositions relaxeurs) en fonction de la stoechiométrie en Zr des composés BTZ [Ravez1997a].

Ces mesures complètent celles de Ravez *et al.* (puisqu'elles sont réalisées sur des bandes de fréquence beaucoup plus larges) et permettent de valider ce nouveau montage de mesures électriques. Finalement, pour les compositions marquées d'un carré (cf. Figure II-32), des résultats inédits sur les propriétés non-linéaires des céramiques de BTZ ont été obtenus grâce à des mesures en fonction du champ électrique.

II.D.5.a. Etalonnage en température

Dans le cas de matériaux à propriétés pyroélectriques, il est primordial d'étalonner également le régulateur thermique.

Idéalement, les mesures d'impédance en fonction de la température devraient être effectuées à température constante. En pratique il est plus simple de contrôler un réchauffement lent de l'échantillon qu'une succession de paliers thermiques. Il suffit donc que le réchauffement soit suffisamment lent pour qu'il soit imperceptible sur la durée d'une acquisition (18s). C'est le cas avec une rampe thermique de 0.5K/min.

L'exemple donné sur la Figure II-33 prouve qu'un mauvais réglage de l'algorithme proportionnel-intégral-dérivé (PID) du régulateur thermique peut être la source d'artefacts

importants: chaque oscillation thermique autour de la valeur de consigne crée un pic de permittivité (pour comparaison, la variation de permittivité en fonction de la température pour BST sans artefacts est donnée au *Chapitre III.B.2*).

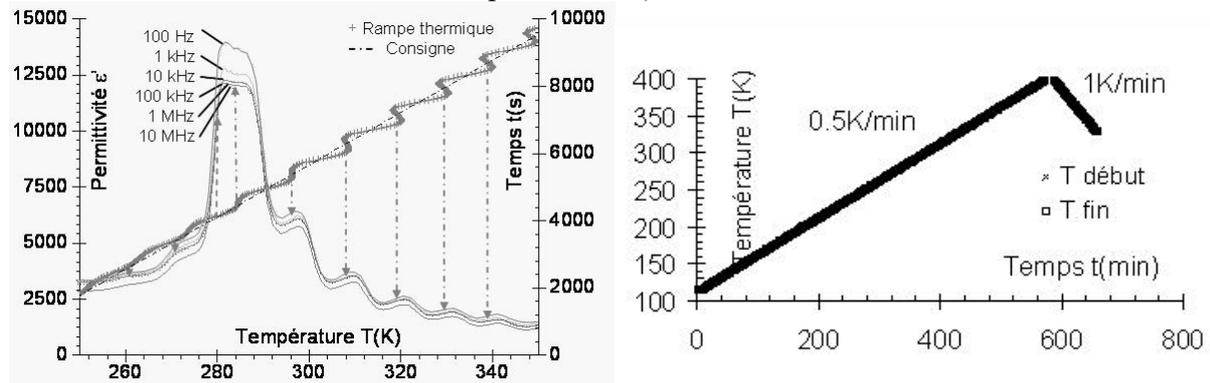


Figure II-33 A et B: Exemples d'un mauvais profil thermique appliqué à une céramique de BST (A: à gauche) et d'une rampe thermique parfaitement suivie pour les mesures d'impédance (B: à droite).

Il est donc essentiel de régler le plus finement possible les paramètres de l'algorithme PID. Ceux-ci sont obtenus grâce à la séquence semi-automatique de l'Eurotherm© série 902. La *Figure II-33 B* présente une rampe thermique parfaitement maîtrisée: les températures relevées au début et à la fin du balayage en fréquence qui rendent compte de la variation thermique pendant la mesure sont comprises dans un intervalle de $\pm 0.3K$ autour de la consigne. Ceci valide le compromis durée de balayage/bruit de mesure évoqué précédemment. Le refroidissement à une vitesse différente de celle du réchauffement permet de vérifier l'effet de la rampe sur la permittivité (comportement pyroélectrique, effet de thermalisation ou d'hystérèse thermique).

Toutes les mesures en température sont réalisées en partant de températures proches de celle de l'azote liquide et en réchauffant l'échantillon à une vitesse de 0.5K/min.

II.D.6. Les mesures d'impédance en fonction de la température et de la fréquence: ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$

L'automatisation des mesures avec le programme *Acqdat94.bas* permet de réaliser des balayages de 100Hz à 15MHz tous les 1K entre 150K et 400K puis en refroidissement entre 400K et 300K (cf. *Annexe B.2*). La température est mesurée avant et après chaque balayage pour s'assurer qu'elle est restée constante. De même l'acquisition de l'heure courante permet de vérifier le profil en température. Toutes ces données sont stockées sous forme de tableaux directement exploitables avec un tableur.

Les pertes et la permittivité peuvent être représentées sous forme de graphiques à 3 dimensions en fonction de la température et de la fréquence. Ceci permet de délimiter le domaine pour lequel les pertes sont inférieures à 1%. Cependant, la projection dans le plan (ϵ', T) à plusieurs fréquences de la permittivité rend mieux compte du caractère relaxeur d'une composition (cf. *Figure II-34*).

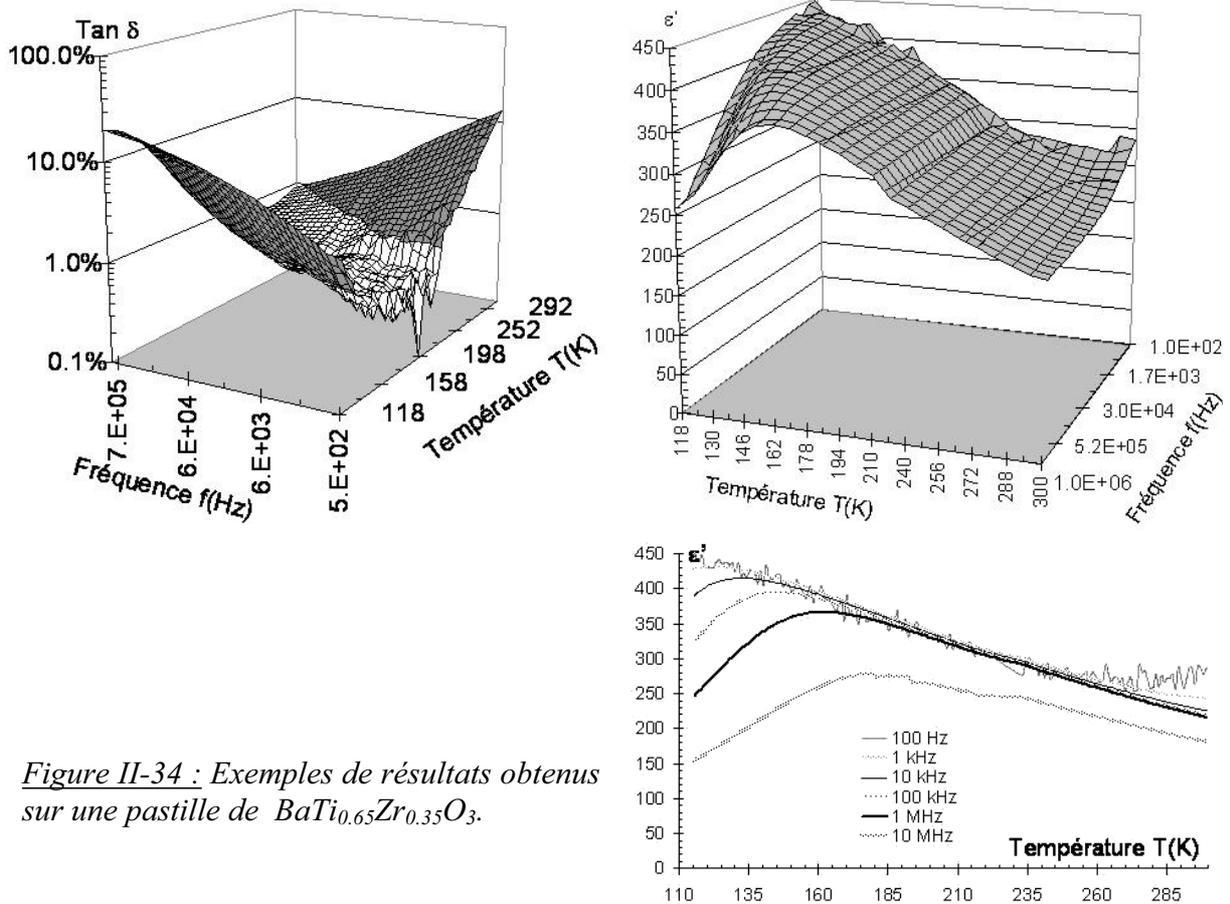


Figure II-34 : Exemples de résultats obtenus sur une pastille de $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$.

Divers paramètres décrivant la transition peuvent être calculés à partir de ces courbes (cf. Figure II-35). La représentation de l'inverse de la permittivité en fonction de la température permet de calculer la température de Curie T_C (Cf. Chapitre I.A.4.b) Cette température théorique de transition para/ferroélectrique peut s'avérer être très éloignée de la température du maximum T_m des courbes. La régression linéaire effectuée sur la représentation de l'inverse de la permittivité en fonction de la température permet également de mesurer la largeur du pic en déterminant une température de déviation T_{dev} par rapport à la loi de Curie-Weiss.

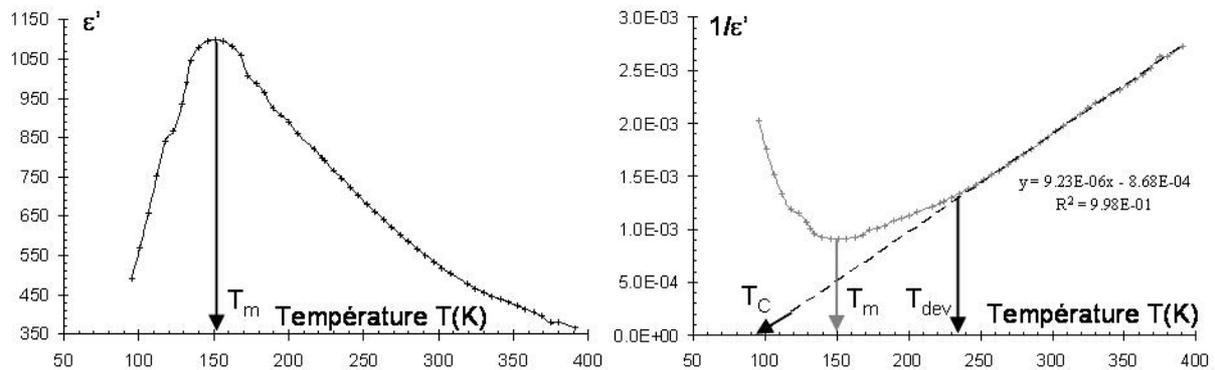


Figure II-35 : Résultats obtenus à 100kHz sur une céramique de $BaTi_{0.55}Zr_{0.45}O_3$.

II.D.7. Les mesures d'impédance en fonction de la température et du champ: ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$

Après avoir clairement établi le comportement en fréquence des échantillons, on se fixe une fréquence de mesure, généralement dans une zone où la permittivité ne dépend que très peu de la fréquence; par exemple à $f=100kHz$.

Les mesures sous champ électrique sont réalisées à cette fréquence et avec une rampe thermique de 0.5K/min de telle façon que pendant que l'échantillon est soumis à une tension variant de -40V à +40V par pas de 0.2V (réalisé en 18s), la température ne varie pas de plus de 0.2K.

Ces mesures sont automatisées par le programme *Adapta.bas* développé dans le cadre de cette thèse (cf. *Annexe B.4*). Pour chaque température spécifiée, le programme impose au pont HP4194 de décrémenter progressivement la tension appliquée à l'échantillon 0 à -40V (évitant une chute brutale de potentiel nécessitant quelques secondes pour que les charges de l'échantillon s'équilibrent). Puis la tension est incrémentée par pas de 0.2V de -40V à +40V. Les 400 triplets tension/ $C_p/\tan \delta$ ainsi mesurés sont sauvés dans des tableaux.

Remarque: Pour les mesures d'impédance à fréquence moyenne (entre 1MHz et 1GHz), un programme nommé *Acqdat91.bas* a été développé. Calqué sur *Acqdat94.bas*, il utilise les mêmes périphériques, le pont d'impédance HP4194 étant remplacé par un analyseur de réseau HP4191. Les mesures d'accordabilité pour des fréquences aussi élevées et en fonction de la température sont quasi inexistantes dans la littérature tant elles sont délicates à réaliser. Une mesure d'accordabilité sur BST réalisée en fonction de la température et à 50MHz est présentée au *Chapitre III.B.3*. Malheureusement ces caractérisations hyperfréquence n'ont pu être mises à profit que pour quelques échantillons.

La courbure de la permittivité en fonction du champ électrique observée sur les représentations en 3 dimensions $\epsilon' = f(T, E)$ traduit le comportement non-linéaire de certaines compositions BTZ (cf. *Figure II-36*). Cette variation de la permittivité en fonction du champ électrique est maximale pour la température T_m de 337K environ.

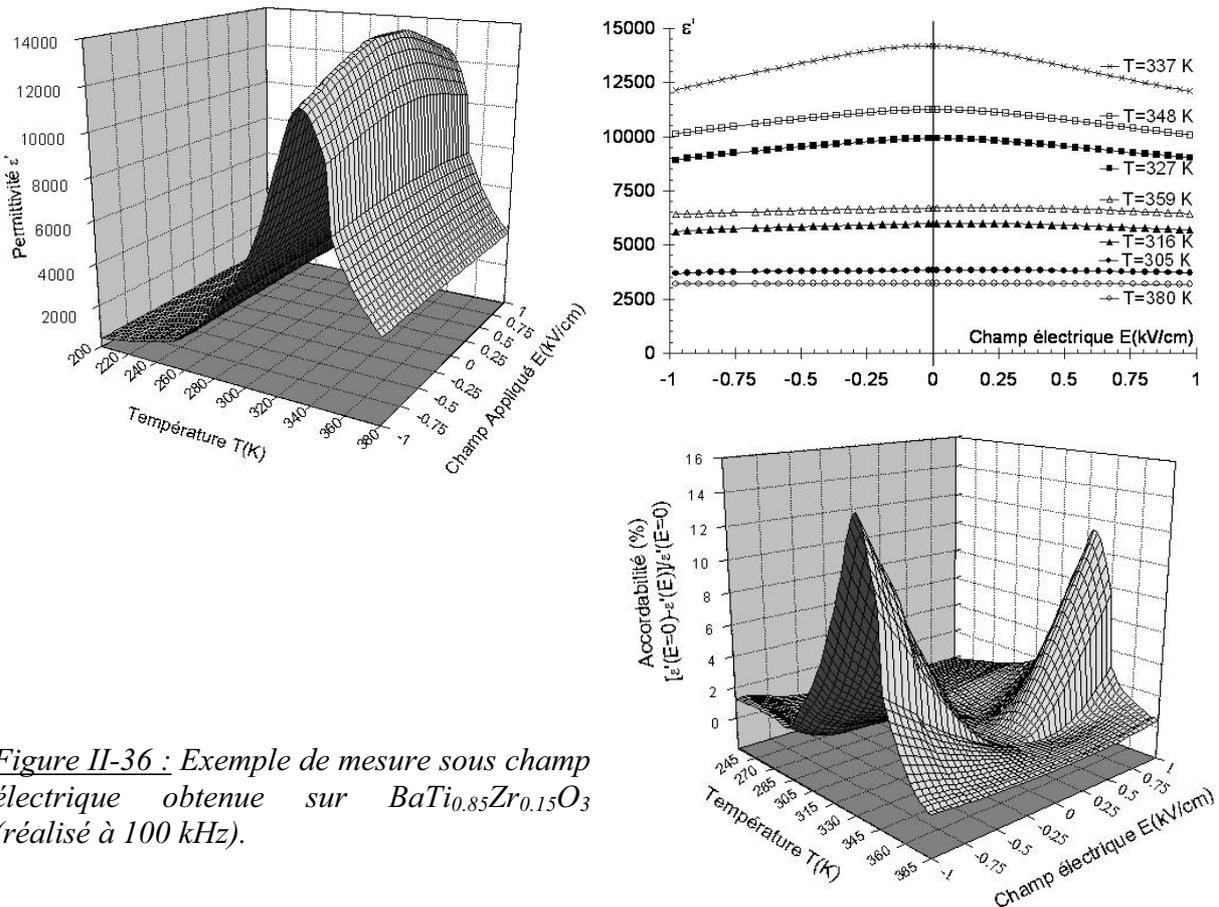


Figure II-36 : Exemple de mesure sous champ électrique obtenue sur $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$ (réalisé à 100 kHz).

L'accordabilité (calculée selon la formule Eq. 1.26 au *Chapitre I*) permet de normaliser les variations de permittivité sous champ électrique afin de les comparer. Comme attendu (cf. *Chapitre I.B.4.a*), on distingue très bien que l'accordabilité est maximale pour un champ

appliqué maximal et à la température T_m du maximum des courbes $\epsilon'=f(T)$. Différents paramètres décrivant ce caractère non-linéaire peuvent être déduits de ces mesures.

II.D.8. Exploitation des mesures sous champ

En appliquant le modèle de Landau à ces échantillons la variation de permittivité sous champ électrique peut être ajustée numériquement par une parabole d'équation:

$$\epsilon'(E, T) = \epsilon'_L(T) - \epsilon'_{NL}(T) \cdot E^2 + o(E^4) \quad (\text{cf. Eq. I.23})$$

Il est possible d'en déduire les coefficients de permittivité linéaire $\epsilon'_L(T)$ et non linéaire $\epsilon'_{NL}(T)$.

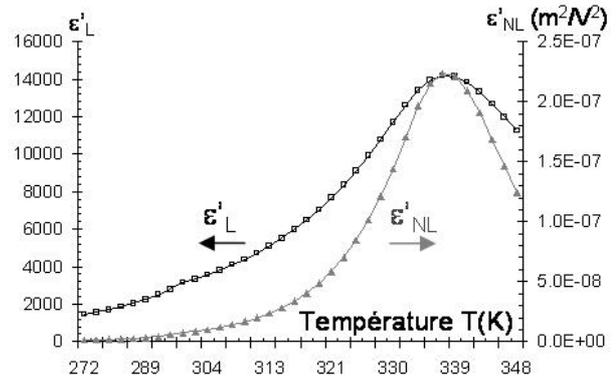


Figure II-37 : Exemple de variation des coefficients de permittivité linéaire et non linéaire de $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$ (obtenu à 100kHz).

Remarque: Comme $\epsilon'_L(T) = \epsilon'(T, E=0)$, une vérification est possible entre les mesures sous champ électrique $\epsilon'=f(T, E)$ et celles en fréquence $\epsilon'=f(T, f)$ avec $f=100\text{kHz}$ et $E=0\text{V/m}$. Et nécessairement, ϵ'_L est maximal à T_m . De même, les résultats prouvent que ϵ'_{NL} est aussi maximal à T_m .

Dans le cadre du modèle de Landau, les variations de ϵ'_L et ϵ'_{NL} en fonction de la température sont de même type à un coefficient exponentiel près:

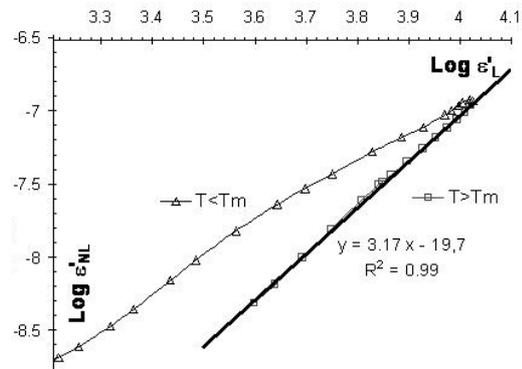
$$\begin{cases} \epsilon'_L(T) = K_1 / (T - T_C)^\alpha \\ \epsilon'_{NL}(T) = K_2 / (T - T_C)^\gamma \end{cases} \quad (\text{cf. Eq. I.25}).$$

Dans le cas d'un comportement paraélectrique parfait, les deux constantes K_1 et K_2 sont égales. En traçant $\log \epsilon'_{NL}$ en fonction de $\log \epsilon'_L$ on peut déterminer le rapport des coefficients α et γ :

$$\log \epsilon'_{NL} = (1 - \gamma/\alpha) \cdot \log K + \gamma/\alpha \cdot \log \epsilon'_L$$

$$\text{avec } K_1 = K_2 = K$$

Figure II-38 : Exemple de détermination du rapport des coefficients α / γ sur $BaTi_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ (résultats obtenus pour différentes températures T entre 270K et 350K à 100kHz).



Dans le cas d'un comportement idéal, le modèle de Landau prévoit que pour les températures supérieures à T_C le rapport des exposants soit de 4 avec $\alpha=1$ et $\gamma=4$. Or la Figure II-38 donne un rapport $\alpha / \gamma=3.17$. Donc $BaTi_{0.90}Zr_{0.10}O_3$ ne suit pas un comportement ferroélectrique strictement parfait mais s'en approche.

II.D.9. Récapitulatif des résultats obtenus sur BTZ

L'ensemble des résultats obtenus pour les différentes compositions de la solution solide BTZ sont présentés ici. Ils sont comparables à ceux de Ravez et al. [Ravez1997a] et les complètent: une bonne adéquation étant observée sur les Figures II-32 et II-39.

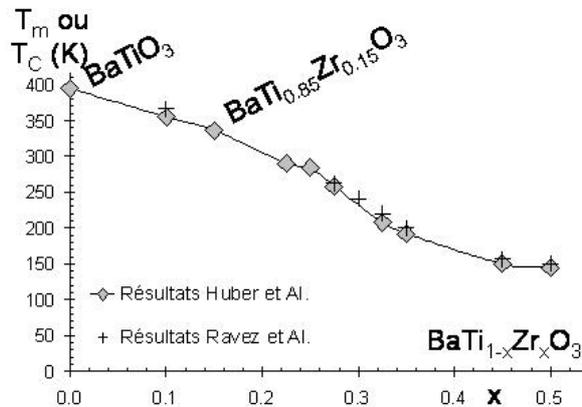


Figure II-39 : Comparaison des températures des maxima T_m et des températures de Curie T_C obtenues à 100kHz et à champ nul pour différentes compositions de BTZ.

Comme l'ont montré Ravez *et al.*, le pic de permittivité en fonction de la température (cf. Figure II-40) est d'autant plus fin que l'on se rapproche des ferroélectriques classiques (compositions à teneur en Zr $x < 0.26$). Tandis que pour les compositions à comportement ferroélectrique relaxeur ($x > 0.26$), la nette diminution de la valeur maximale de permittivité s'accompagne d'un élargissement très important des pics.

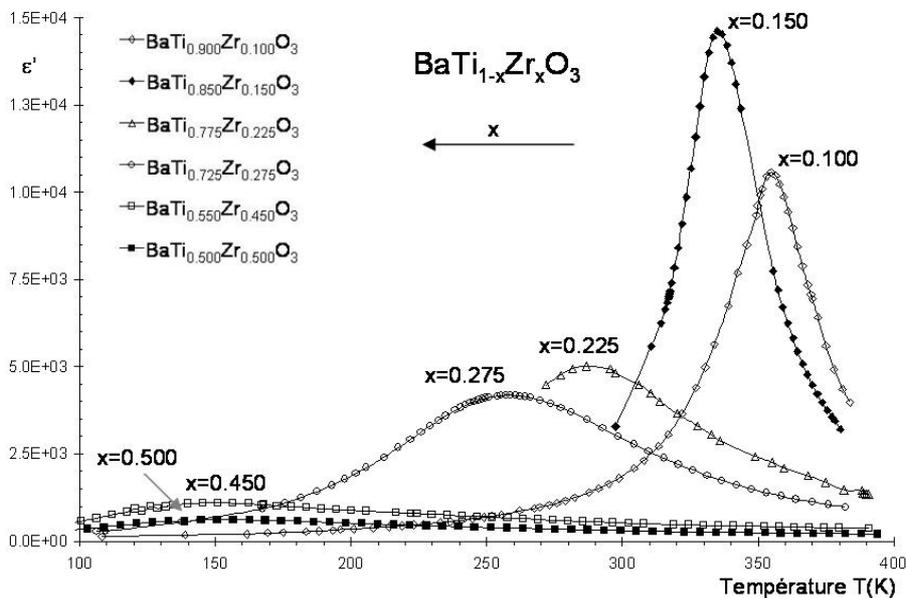
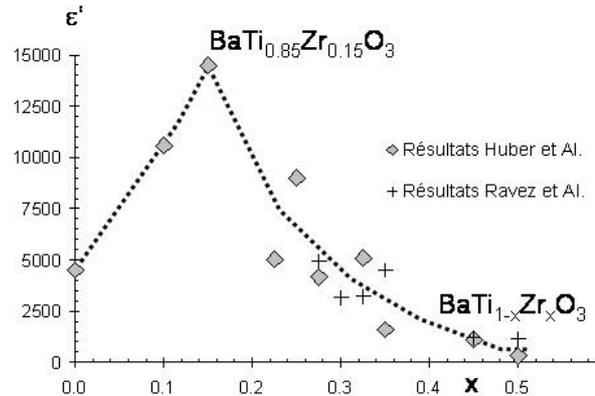


Figure II-40 : Evolution de la permittivité ϵ' en fonction de la température pour différentes compositions BTZ.

Une synthèse de l'ensemble de ces résultats (cf. *Figure II-41*) montre que les compositions de BTZ présentant une permittivité maximale se situent au voisinage de la composition $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$. Mais ce sont aussi celles pour lesquelles la dépendance thermique est maximale. Une maîtrise parfaite de la température sera nécessaire pour les applications.

Figure II-41 : Comparaison des permittivités maximales obtenues à T_m ou T_C , à 100kHz et sous champ nul pour différentes compositions BTZ.



Toujours dans le but d'une application de ce matériau en microélectronique, il faut noter que, à l'instar de la problématique du BST, les coefficients de pertes mesurés sur les compositions BTZ sont tous trop élevés bien que tendant vers 1%. Les principales caractéristiques électriques mesurées et en particulier celles caractérisant le comportement non linéaire sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Coefficient stoechiométrique x de $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$	T_m ou T_C en K	T_{dev} en K	Max(ϵ'_L) sans unité à $E=0$, $T=T_m$ ou T_C , $f=100\text{kHz}$	Max(ϵ'_{NL}) en m^2/V^2 à $E=0$, $T=T_m$ ou T_C , $f=100\text{kHz}$	Max(Accord.) en % à $E=1 \text{ kV/cm}$, $T=T_m$ ou T_C , $f=100\text{kHz}$	Tan δ en % à $E=0$, $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$
0.000	395	365	4500	4.00E-09	0.5	2.00
0.100	355	350	10565	1.30E-07	11.7	3.50
0.150	336	340	14500	2.30E-07	15.0	3.60
0.225	290	272	5015	3.00E-08	6.0	2.10
0.250	284	260	8980	4.50E-08	3.5	5.00
0.275	258	253	4180	2.00E-09	0.8	1.10
0.325	208	240	5100	1.80E-08	5.3	0.25
0.350	192	155	1600	2.00E-10	0.3	0.75
0.450	150	95	1100	6.00E-11	0.2	1.80
0.500	145	90	315	1.50E-11	0.0	0.80

Tableau II-1: Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$.

Comme prévu par le modèle de Landau, les plus fortes valeurs de permittivité non-linéaire ϵ'_{NL} sont obtenues à la température de transition T_m ou T_C pour les compositions présentant une permittivité maximale (cf. *Figure II-42*).

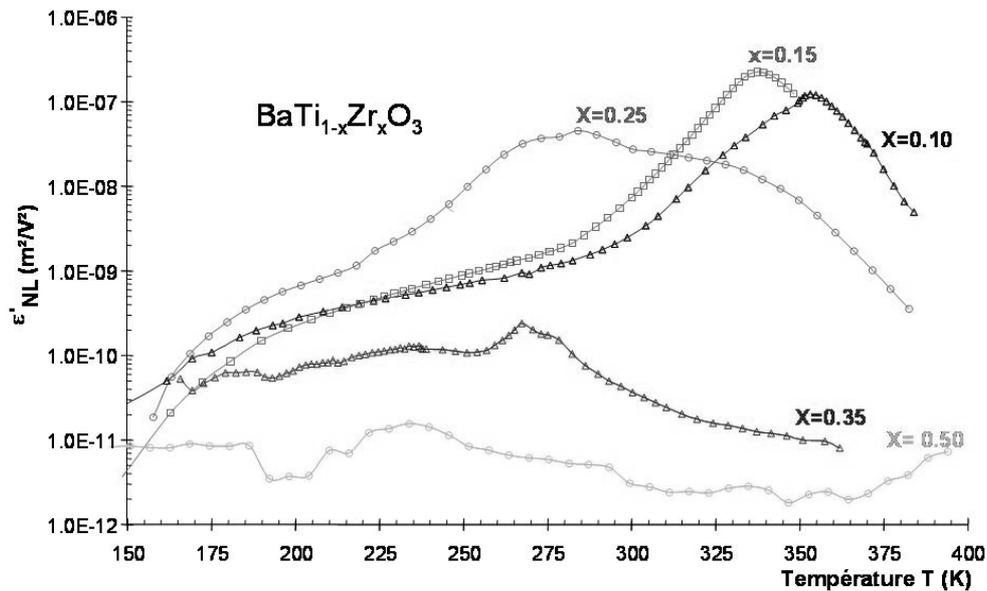


Figure II-42 : Evolution de la permittivité non linéaire ϵ'_{NL} en fonction de la température pour différentes compositions

Les valeurs de ϵ'_{NL} diminuent très rapidement au fur et à mesure que l'on s'écarte de ces compositions. Par conséquent les compositions présentant une accordabilité maximale (cf. Figure II-42) se situent elles aussi au voisinage des comportements ferroélectrique classique et relaxeur ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$ présente jusqu'à 15 % d'accordabilité pour un champ $E = 1$ kV/cm et à $f=100\text{kHz}$).

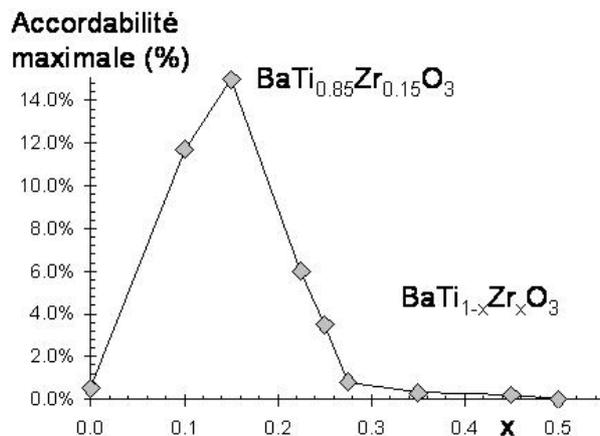


Figure II-43 : Evolution de l'accordabilité maximale obtenue à 1kV/cm et 100kHz à la température de transition (T_m ou T_c) pour différentes compositions BTZ.

En conclusion, le choix d'une composition dérivée de la solution solide BTZ pour une application de condensateur à capacité adaptable doit être le résultat du compromis entre le caractère relaxeur, la forte dépendance en température et l'accordabilité.

Des caractérisations à plus hautes fréquences restent à faire et une optimisation des matériaux doit être envisagée pour les applications faibles pertes hyperfréquences.

Cette famille de matériaux est donc très prometteuse pour le remplacement des composés au plomb. Pour preuve les nombreuses études parues tout récemment sur les caractérisations en température, fréquence et champ de diverses compositions BTZ [Wada2002], [Tsurumi2002], [Yu2002], [Kerfah2003]. Certaines de ces compositions font déjà l'objet de travaux pour l'élaboration de nouvelles voies de synthèses (par MOCVD [Tohma2002] et décomposition

hydrothermale [*Outzourhit2002*] ou pour le transfert vers d'autres mises en formes telles que les couches minces et même les multicouches [*Tsurumi2002*], [*Payan2003*].

II.E. Conclusions sur les techniques de synthèses et de mesures

La technique de synthèse classique par voie solide (en broyant et mélangeant des poudres) détaillée ici a été employée pour les premiers composites élaborés, présentés au *Chapitre III*. Les composites plus complexes présentés dans les *Chapitres IV et V* ont été obtenus par un agencement contrôlé des phases. Les techniques innovantes d'élaboration utilisées sont détaillées au début des chapitres respectifs.

Les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques évoquées ici ont été utilisées alternativement en fonction de la nature de l'échantillon (MEB ou MET, etc...). De même, bien que la majorité des caractérisations électriques aient été effectuées avec une cellule à four interne et ressort (cellule de type "5"), les autres cellules ont été mises à profit pour des échantillons particuliers tels que des céramiques non frittées ou des poudres.

La difficulté de réaliser des mesures hyperfréquence a été mise en lumière en comparant différentes techniques. Il en ressort que le raccordement des différentes techniques de mesure hyperfréquence n'est pas évident car toutes ces méthodes n'exploitent pas les mêmes phénomènes. Les limites observées pour les modèles utilisés ouvrent le débat pour élaborer des techniques plus fiables pour les matériaux à très fortes permittivités.

Néanmoins, la nécessité de réaliser des mesures électriques en température et sous champ électrique pour la détermination de l'accordabilité, nous a amené à privilégier les méthodes de détermination d'impédance et d'extrapoler les propriétés déduites aux hyperfréquences, moyennant une vérification avec d'autres méthodes de mesure.

Les premières mesures d'impédance en fonction de la température et du champ électrique pour des fréquences atteignant 1 GHz ont été réalisées avec la cellule "6" et un HP4191. Elles sont prometteuses et restent à être automatisées à l'aide du programme *Acqdat91.bas*.

Des programmes pilotant les mesures électriques ont permis un gain de temps appréciable tout en assurant une reproductibilité des mesures. A partir des explications données en *Annexe B* et du document interne "*Programmes d'automatisation des mesures diélectriques*" [*Huber2003*] ils devront être transcrits dans un langage plus courant, vraisemblablement en LabView© 7, pour rester fonctionnels sur un matériel plus récent.

Finalement, les mesures sur BTZ ont donné une procédure fonctionnelle et efficace de caractérisation de matériaux tout en fournissant des résultats inédits, en phase avec le regain d'intérêt constaté pour ces futurs remplaçants des relaxeurs au plomb. Ces résultats ont montré que les céramiques de BTZ ont des performances d'accordabilité inférieures à celles du BST, composé le plus étudié dans ce domaine.

II.F. Références Bibliographiques du Chapitre II

- [Aliouane2000] : K. Aliouane, M. Hamadene, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon et J. Ravez *J. Fluo. Chem.*, vol. **105**, p. 71, **2000**
- [Angénieux1991] : G. Angénieux, B. Fléchet, P. Ferrari et J. Chilo “Broad band dielectric characterization of substrates for sub-nanosecond hybrid circuits”, *Proc. International Society Hybrid Microelectronics, Chicago 1990, USA*, **1991**
- [Angénieux1992] : G. Angénieux, B. Fléchet, F. Grandjean et P. Ferrari “Mesures harmoniques et impulsions pour la caractérisation de matériaux pour circuits hybrides microondes”, *Proc. Journée d'études Caractérisation Microonde des Matériaux JCMM 1992*, **1992**
- [Auger1923] : P. Auger *Compt. Rend. Acad. Sci.*, vol. **180**, p. 65, **1923**
- [Auger1925] : P. Auger *J. Physique Radium*, vol. **6**, p. 205, **1925**
- [Authesserre1992p] : J. Authesserre, R. Carrera et J.M. Maquin “Procédé de mesure de paramètres diélectriques et magnétiques d'un matériau solide utilisant un brasage de ce matériau sur un porte-échantillon”, *Brevet Français N° 2 698 168*, **1992**
- [Baker-Jarvis1990] : J. Baker-Jarvis, E.J. Vanzura et W.A. Kissick “Improved technique for determining complex permittivity with the reflexion/transmission method”, *IEEE Trans. On Microwave Theory and Technique*, vol. **38**, n°8, p. 1096-1103, **1990**
- [Bardy1997] : N. Bardy, G. Le Blevenec, D. Le Potier et J. Authesserre “Control of ferrite microwave properties at the french atomic energy commission- manufacturing , process and characteristics of materials”, *Journal de Physique IV*, **C1**, **1997**
- [Batllo1990] : F. Batllo, E. Duverger, J.C. Jules, J.C. Nièpce, B. Jannot et M. Maglione “Dielectric and EPR studies on Mn-doped Barium Titanate”, *Ferroelectrics*, vol. **109**, p. 113-118, **1990**
- [Bernaben1995] : N. Bernaben, A. Leriche , B. Thierry et J.C. Niepce “Pure barium titanate ceramics: crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size”, *Electroceramics*, vol. **5**, p. 203-210, **1995**
- [Bernaben1996t] : N. Bernaben “Céramiques de BaTiO₃ à grains fins: comportement diélectrique en relation avec la microstructure”, *Thèse*, Université de Bourgogne, **1996**
- [Bernache-Assolant1993] : D. Bernache-Assolant *Chimie-Physique du frittage*, Paris, **1993**
- [Bragg1949] : L. Bragg *The cristalline state*, vol. **1**, **1949**
- [Childs1995] : K.D. Childs, B.A. Carlson, L.A. La Vanier, J.F. Moulder, D.F. Paul et W.F. Stickle *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 3rd Edition Physical Electronics, **1995**
- [Chiou1987] : B.S. Chiou, C. M. Koh et J. G. Duh “The influence of firing profile and additives on the PTCR effect and microstructure of BaTiO₃ ceramics”, *J. Mater. Sci.*, vol. **22**, p. 3893-3900, **1987**
- [Cross1994] : L.E. Cross *Ferroelectrics*, vol. **151**, p. 305, **1994**
- [Dubernet1997t] : P. Dubernet “Céramiques ferroélectriques de type KTN: études diélectriques en larges gammes de fréquence et de température”, *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **1740**, **1997**
- [Filippozzi1994] : P. Filippozzi *Automatisation de mesures diélectriques*, Rapport de stage ICMCB, **1994**
- [Ghodgaonkar1992] : D.K. Ghodgaonkar, R. Hugues, F. Selmi et V.V. Varadan “Ferroelectric phase shifters for electrically steerable antenna system”, *Presented at URSI*, **1992**
- [Ghodgaonkar1989] : D.K. Ghodgaonkar, V.V. Varadan et V.K. Varadan “A free space method for measurement of dielectric constants and loss tangents at microwave frequencies”, *IEEE Trans. On Instrum. Meas.*, vol. **37**, n°3, p. 789-793, **1989**
- [Gui1998] : J. Gui, C.L. Jia, R.E. Waser et S. Hoffman *Mater. Lett.*, vol. **35**, p. 375, **1998**
- [Hakki1960] : Coleman Hakki “IRE”, *IRE Trans. On Microwave Theory and Technique*, vol. **402**, **1960**
- [Hennings1982] : D. Hennings et A. Schnell *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **65 (11)**, p. 539, **1982**
- [Herner1993] : S.B. Herner, F.A. Selmi, V.V. Varadan et V.K. Varadan “The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate”, *Materials Letters*, vol. **15**, p. 317-324, **1993**
- [Hofer2002] : C. Hofer, M. Hoffmann, U. Boettger et R. Waser *Ferroelectrics*, vol. **270**, p. 179-184, **2002**
- [Honda1989] : M. Honda *The impedance measurement handbook*, Yokogawa Hewlett Packard, **1989**
- [Hornebecq2000t] : V. Hornebecq “Nouveaux tantalates ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques”, *Thèse*, Université de Bordeaux, N° ordre: **2230**, www.icmcb.u-bordeaux.fr/theses/2000/0004.html 2000, **2000**
- [HP4191] : HP4191 *Operation and service manual 4191A RF impedance analyzer*, Yokogawa Hewlett Packard, **1987**
- [HP4194] : HP4194 *Operation manual 4194A impedance/gain -phase analyzer*, Yokogawa Hewlett Packard, **1989**
- [Huber2002a] : C. Huber, V. Reymond, A. Simon, M. Maglione, A.M. Castagnos et P. Sciau “Tunability of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics”, *Proc. 6th European Conference on Applications of Polar Dielectrics*, p. 149, **2002**

- [Huber2002b] : C. Huber, M. Maglione, J.-L. Miane et C. Elissalde “Comparaison des différentes méthodes de mesure diélectriques des matériaux ferroélectriques dans la gamme hyperfréquence (100MHz - 1GHz)”, *Proc. 7ème Journée Caractérisation Matériaux Micro-ondes Toulouse Mars 2002*, p. 275, **2002**
- [Huber2003] : C. Huber “Programmes d'automatisation des mesures diélectriques : Acquisi.bas, Adapta.bas, Acqdat91.bas et Acqdat94.bas compilés et interprétés”, *Document interne ICMCB*, **2003**
- [Huynen1992] : I. Huynen, D. Vanhoenacker et A. Vander Vorst “Nouvelle méthode de détermination des paramètres électriques ou magnétiques de substrats planaires”, *Proc. Journée d'études Caractérisation Microonde des Matériaux JCOMM 1992*, **1992**
- [Itoh1974] : Tatsuo Itoh “A new method for measuring properties of dielectric materials using a microstrip cavity”, *IEEE Trans. On Microwave Theory and Technique*, **MTT-22**, p. 572-576, **1974**
- [Kamehara1997] : N. Kamehara, M. Tsukada, J.S. Cross et K. Kurihara “Preparation and characterization of Ba(Zr,Ti)O₃ thins films by sputtering”, *J. Ceram. Soc. J.*, vol. **105**, p. 746-749, **1997**
- [Kerfah2003] : A. Kerfah, K. Taibi, A. Guehria-Laidoudi, A. Simon et J. Ravez “New relaxor perovskite derived from Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ by cationic heterovalent substitution in the 12 C.N crystallographic site”, *10th European Ferroelectricity conference Abstracts, Cambridge*, **2003**
- [Klug1974] : H.P. Klug et L.E. Alexander *X ray diffraction procedures*, **1974**
- [Labeyrie1994] : M. Labeyrie, F. Guerin, T.M. Robinson and J.P. Ganne, “Microwave characterisation of ferroelectric Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ceramics”, *IEEE Antennas and Propagation society International Symposium*.
- [Lide2001] : D.R. Lide *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition CRC Press, **2001**
- [Liou1997] : J.-W. Liou et B.-S. Chiou “Effect of direct-current biasing on the dielectric properties of barium strontium titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **80** [12], p. 3093-99, **1997**
- [Mage1990] : J.C. Mage et M. Labeyrie “Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences”, *L'onde Electrique*, vol. **70**, p. 6-13, **1990**
- [Malvern Instruments2002] : Malvern Instruments *CD-rom Séminaires*, **2002**
- [Mansingh1981] : Abhai Mansingh et Anand Parkash “Microwave measurement of conductivity and permittivity of semiconductor spheres by cavity perturbation technique”, *IEEE Trans. On Microwave Theory and Technique*, **MTT-29 n°1**, p. 62-65, **1981**
- [McNeal1996] : M.P. McNeal, S.-J. Jang et R.E. Newnham “Particle size dependent frequency dielectric properties of Barium Titanate”, *IEEE*, p. 837-840, **1996**
- [McNeal1998] : M.P. McNeal, S.-J. Jang et R.E. Newnham “The effect of grain size on the mirowave properties of Barium Titanate”, *J. Appl. Phys.*, vol. **83**, p. 3288-3297, **1998**
- [Nenez2001t] : S. Nenez “Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique”, *Thèse*, Université de Bourgogne, N° d'ordre: xxx, **2001**
- [Niepce1994] : J.-C. Niepce et J.-M. Haussonne “BaTiO₃ matériau de base pour les condensateurs céramiques”, *FORCERAM*, Editions Septima, Paris, vol. **2**, p. III-9-68, **1994**
- [Ning1989t] : Ji Ning *Thèse*, **1989**
- [Noran Instruments1993] : Noran Instruments et Tracor Europa *Poster*, **1993**
- [Outzourhit2002] : A. Outzourhit, M.A. El Idrissi Raghni, M.L. Hafid, F. Bensamka et Ab. Outzourhit “Characterization of hydrothermally prepared BaTi_{1-x}Zr_xO₃”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **340**, p. 214-219, **2002**
- [Parkash1979] : Anand Parkash, J.K. Vaid et Abhai Mansingh “Measurement of dielectric parameters at microwave frequencies by cavity perturbation technique”, *IEEE Trans. On Microwave Theory and Technique*, **MTT-27 n°9**, p. 791-794, **1979**
- [Payan2003] : S. Payan, V. Reymond, D. Michau, J.P. Manaud et M. Maglione “Structural and electrical properties of BaTi_{1-x}Zr_xO₃ sputtered thin films: effect of the sputtering conditions”, *Thin solid films, soumise*, **2003**
- [Perrot-Sipple1999t] : F. Perrot-Sipple “Maîtrise de la taille de nanograins d'oxydes de structure pérovskite pour applications électrocéramiques: synthèse par chimie douce, broyage par attrition”, *Thèse*, Université de Bourgogne, **1999**
- [Ravez1997] : J. Ravez et A. Simon “Temperature and frequency dielectric response of ferroelectric ceramics with composition Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃”, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. **34**, p. 1199-1209, **1997**
- [Ravez1997] : J. Ravez et A. Simon *C.R. Acad. Sci.*, vol. **325**, p. 481, **1997**
- [Shimin1980] : Du Shimin “A new method for measuring dielectric constant using the resonant frequency of a patch antenna”, *IEEE Trans. On Microwave Theory and Technique*, vol. **34**, n°9, p. 925-930, **1980**
- [Sprauel1988t] : J.M. Sprauel *Thèse*, **1988**
- [Sucher1963] : Sucher et Fox *Handbook of microwave*, Ed. Polytechnic Press, vol. **2**, p. 495-546, **1963**
- [Tanabe1976] : Eiji Tanabe et W.T. Joines “A non destructive method for measuring the complex permittivity of dielectric materials at microwave frequencies using an open transmission line resonator”, *IEEE Trans. On Instrum. Meas.*, **IM-25**, n°3, p. 222-226, **1976**

- [Tao1992] : J.-W. Tao, G. Angéieux et B. Fléchet “Une cellule de mesure pour diélectrique sous forme de plaquettes ou de films”, *Proc. Journée d'études Caractérisation Microonde des Matériaux JCMM 1992*, **1992**
- [Tohma2002] : T. Tohma, H. Masumoto et T. Goto *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. **41**, p. 6643-6646, **2002**
- [Toyoda1989] : K. Toyoda, F. Takano, T. Kato et Y. Sakabe *Ferroelectrics*, vol. **93**, p. 335, **1989**
- [Tsurumi2002] : T. Tsurumi, Y. Yamamoto, H. Kakemoto, S. Wada, H. Chazono et H. Kishi “Dielectric properties of BaTiO₃-BaZrO₃ ceramics under a high electric field”, *J. Mater. Res.*, vol. **42826**, p. 755-759, **2002**
- [Union Technique de l'Electricité1999a] : Union Technique de l'Electricité “Mesure de la permittivité et de la perméabilité de matériaux homogènes et isotropes à pertes dans le domaine des micro-ondes: Méthodes de mesure en guide coaxial circulaire”, *Norme de l'Union Technique de l'Electricité*, **C 26-295**, **1999**
- [Union Technique de l'Electricité1999b] : Union Technique de l'Electricité “Mesure de la permittivité et de la perméabilité de matériaux homogènes et isotropes à pertes dans le domaine des micro-ondes: Méthodes de mesure en guide coaxial circulaire”, *Norme de l'Union Technique de l'Electricité*, **C 26-296**, **1999**
- [Upadhyaya2000] : G.S. Upadhyaya *Sintered Metallic and Ceramic Materials*, Ed. J. Wiley & Sons, **2000**
- [Verbitskaia1958] : T.N. Verbitskaia, G.S. Zhdnaov, I.N. Venevtsev et S.P. Soloviev *Sov. Phys. Cryst.*, vol. **3**, p. 182, **1958**
- [Vigier1992] : P. Vigier, H. Jallageas, M. Chatard-Moulin et P. Guillon “Mesure en température de perméabilité et de permittivité complexes par une méthode en espace libre”, *Proc. Journée d'études Caractérisation Microonde des Matériaux JCMM 1992*, **1992**
- [Wada2002] : S. Wada, H. Adachi, H. Kakemoto, H. Chazono, Y. Mizuno H. Kishi et al. “Phase transition behaviors of BaTiO₃-BaZrO₃ solid solutions under high direct current bias fields”, *J. Mater. Res.*, vol. **42767**, p. 456-464, **2002**
- [Wagner1965] : C.N. Wagner *Local atomic arrangements studied by X-ray diffraction*, **1965**
- [Warren1950] : B.E. Warren et B.L. Averbach *J. Appl. Phys.*, vol. **21**, p. 595, **1950**
- [Warren1969] : B.E. Warren *X ray diffraction*, **1969**
- [Weil1998] : C.M. Weil, R.G. Geyer et L. Sengupta “Microwave dielectric characterization of bulk ferroelectrics.”, *Proc. 2nd European Meeting on Integrated Ferroelectrics, 1997 in Journal de Physique IV*, vol. **9**, p. 113-116, **1998**
- [Weir1974] : W.B. Weir “Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies”, *IEEE Proc.*, **62**, N°1, **1974**
- [Wilkens1970] : M. Wilkens *Phy. Stat. Sol.*, vol. **2**, p. 359, **1970**
- [WK6425] : WK6425 www.kandelelectronics.com/ItemPages/wk6425.htm,
- [Wu1998] : T.-B. Wu, C.-M. Wu et M.-L. Chen “Dielectric and leakage current characteristics of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ thin films deposited by rf magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. **334**, p. 77-81, **1998**
- [Yu2002] : Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo et A.S. Bhalla “Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0,7}Zr_{0,3})O₃ ceramics under dc electric field”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **81-7**, p. 1285-1287, **2002**
- [Zhang1999a] : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et C.L. Wang “Finite-size effect in ferroelectric solid solution Ba_xSr_{1-x}TiO₃”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **32**, p. 546-551, **1999**
- [Zhang1999b] : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et Y.P. Peng “Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics”, *Eur. Phys. J. B.*, vol. **11**, p. 565-573, **1999**

III. COMPOSITES SYNTHETISES PAR LA VOIE SOLIDE

La première partie de ce chapitre (cf. *III.A*) est consacrée à l'étude diélectrique de céramiques denses de composition $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). L'élaboration des matériaux par voie solide classique est présentée. Une étude diélectrique complète montre les évolutions de la permittivité et des pertes diélectriques en fonction de la température, de la fréquence et du champ électrique. Les mesures d'accordabilité en fonction de la température et de la fréquence (et notamment à 50MHz) constituent un point inédit dans ce chapitre. Bien que ces matériaux présentent des qualités certaines pour les applications en microélectronique, leurs performances restent à améliorer notamment en ce qui concerne les pertes diélectriques et la sensibilité thermique.

La deuxième partie de ce chapitre (cf. *III.B*) concerne donc l'élaboration et la caractérisation diélectrique de céramiques composites à base de BST, dont les performances sont confrontées au cahier des charges proposé au *Chapitre I.B.3.b*. De nombreux travaux ont en effet montré que l'association d'une phase non-ferroélectrique à BST est susceptible de diminuer non seulement les valeurs des pertes, mais également la sensibilité du matériau à la température. Il s'agit d'isoler les grains ferroélectriques les uns des autres par une phase non-ferroélectrique à très faibles pertes.

Afin de se démarquer de la tendance actuelle focalisée sur un seul type de matériau, nous avons réalisé des composites originaux à base d'oxyde d'étain. L'objectif est d'obtenir des propriétés diélectriques au moins comparables aux meilleurs matériaux connus.

La fin de ce chapitre propose une étude des interactions chimiques entre les phases ferroélectriques et non-ferroélectriques des composites. Un premier essai de modulation de l'agencement des phases BST et MgO par ajustement du pH est proposé (cf. *III.C*).

III.A. Résultats préliminaires obtenus sur BST

III.A.1. Synthèse et caractérisation de BST:

Le titanate de baryum et strontium $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST) a été préparé selon le procédé céramique classique à partir des pesées en proportions stoechiométriques des poudres de carbonate de baryum et de strontium et d'oxyde de titane préalablement séchées et conservées dans un dessiccateur.

	Fabricant	Pureté	N° lot	M ($g \cdot mol^{-1}$)	Pesées (mg)
$SrCO_3$	Prolabo	99.9%	28311	131.6	210.2
$BaCO_3$	Merck	Min 99% 0.3% $SrCO_3$, 0.02% Ca, 0.02% Na	45076046	197.35	472.0
TiO_2 rutile	Aldrich	99.9+%	03603CR	79.90	317.8

Tableau III-1 : Produits utilisés pour la synthèse de BST.

Les poudres sont mélangées au tourne jarre pendant une nuit. La distribution de tailles de grains obtenue par granulométrie laser révèle une poudre largement polydisperse (cf. Figure III-1) et qui a tendance à s'agglomérer: l'utilisation d'un doigt à ultra-sons permet de casser ces agrégats pour avoir accès à la taille réelle des poudres, une poudre à 3 maxima de granulométrie distincts est observé dans notre cas: environ $0.2 \mu m$, $1.5 \mu m$ et $6 \mu m$.

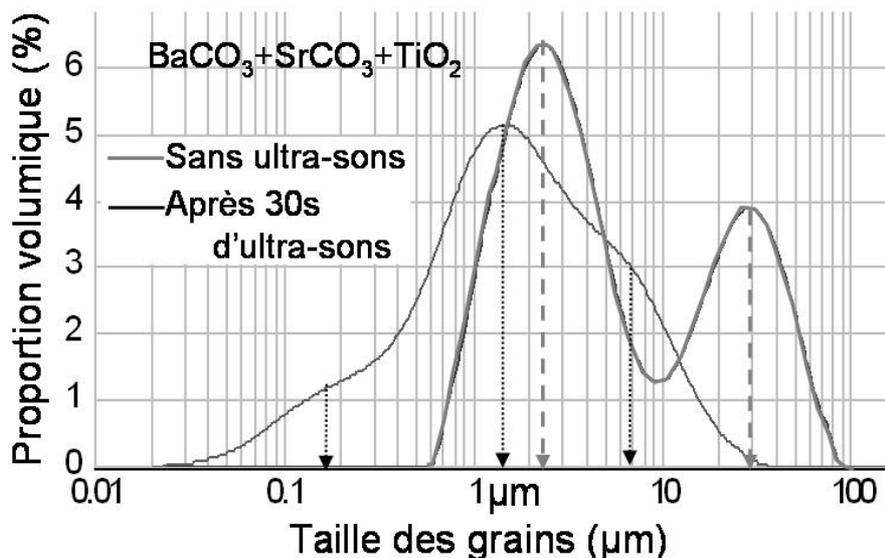


Figure III-1 : Granulométrie du mélange de poudres précurseurs $BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2 avant broyage.

Pour avoir une poudre de BST de composition chimique et de granulométrie homogènes, il est important de broyer ensemble ces poudres précurseurs. Après broyage pendant 1 heure dans des jarres en agate, avec 8 billes en agate dans de l'éthanol absolu à l'aide d'un broyeur planétaire, le mélange de poudres $BaCO_3/SrCO_3/TiO_2$ est séché une nuit à l'étuve à $70^\circ C$ puis pastillé pour être chamotté.

Ce premier traitement thermique est réalisé à $1250^\circ C$ pendant 2h dans un four à moufle sous atmosphère d'oxygène. Les rampes de montée et de descente thermique sont de $200^\circ C/h$ (cf. Chapitre II.A.1.b).

Les pastilles obtenues présentent une perte de masse comprise entre 17.38% et 17.87%, correspondant à la décomposition des carbonates. Elle devrait théoriquement être de 17.55% pour une décomposition totale. De l'eau et du CO₂ ont pu être adsorbés pendant les étapes de broyage et viennent donc augmenter légèrement la perte de masse observée suite au chamottage.

Un diagramme de diffraction des rayons X (cf. *Figure III-2*) confirme la présence exclusive de la phase Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃, les raies correspondantes à BaCO₃, SrCO₃ et TiO₂ étant absentes.

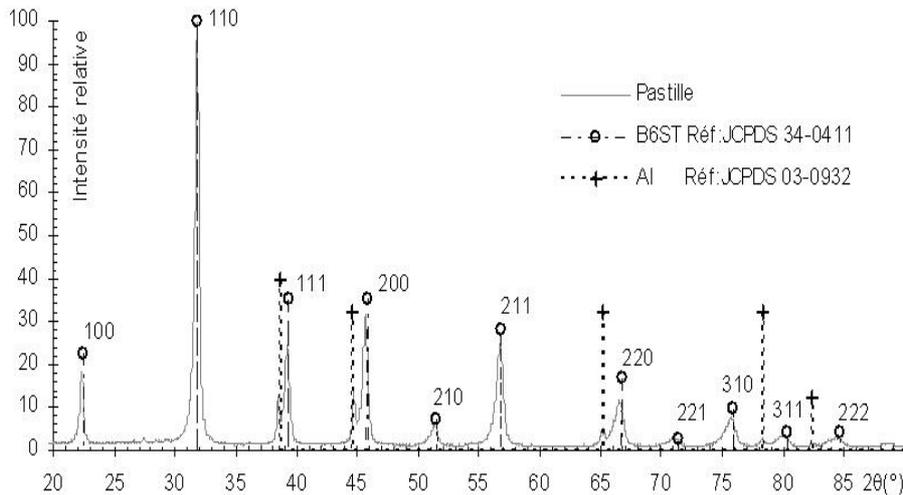


Figure III-2: Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur une poudre de BST chamottée. Les fiches de référence JCPDS de l'aluminium (support) et du BST permettent d'indexer les raies.

La pastille est alors broyée manuellement dans un mortier en agate, puis à l'aide d'un broyeur planétaire dans l'éthanol absolu afin d'éliminer toute porosité et d'abaisser le diamètre des grains. Cette poudre est formée de gros agrégats de plusieurs dizaines de microns qui se cassent sous ultra-sons, donnant des particules de l'ordre de quelques microns (cf. *Figure III-3 A et B*).

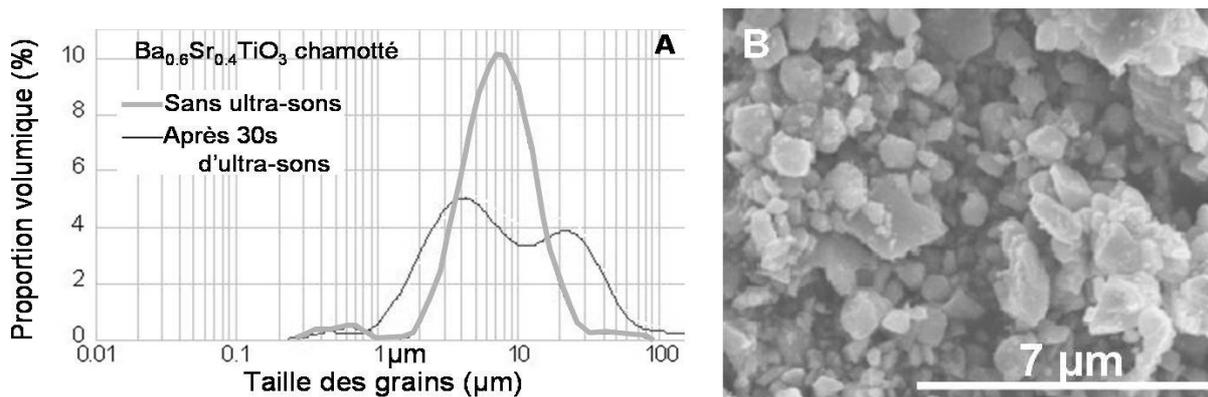


Figure III-3 A et B : Granulométrie de la poudre de BST, obtenue après broyage de la chamotte par granulométrie laser (A) et image MEB (B).

La poudre est mise en forme par pastillage uniaxial sous une pression de 1 tonne/cm² pendant 1 minute puis est frittée. Ce second traitement thermique est réalisé dans un four à moufle à 1400°C pendant 4h, sous O₂ pour éviter la formation de lacunes d'oxygène. Aucun liant n'ayant été ajouté, les rampes thermiques de montée et de descente sont de 200°C/h sans palier intermédiaire (cf. *Chapitre II.A.I.e*).

La céramique est obtenue avec une perte de masse négligeable (0.1%). Ceci confirme que les précurseurs des carbonates et d'oxydes ont bien été transformés en BST lors du chamottage. Un retrait radial de 13.0% et longitudinal de 17% est observé. Ce retrait indique une croissance significative des grains et une élimination de la porosité. La compacité à cru était de 60% et elle atteint près de 95% après l'étape de frittage.

La pastille est ensuite polie au papier de verre avec des granulométries dégressives jusqu'à obtenir des échantillons cylindriques de quelques dizaines de millimètre d'épaisseur et ce pour les mesures diélectriques sous des champs électriques importants. Elle est ensuite électrodée pour avoir la configuration d'un condensateur plan, autorisant les mesures d'impédance en basse et moyenne fréquences.

III.A.2. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, f)$:

Les mesures diélectriques sont réalisées de la même manière que pour les composés de la famille BTZ (cf. *Chapitre II.D*). Les mesures en température T (par pas de 1K entre 120K et 350K) et en fréquence f (avec 401 points répartis selon une échelle logarithmique entre 100Hz et 15MHz) permettent de tracer les variations de la partie réelle de la permittivité ϵ' et du coefficient de pertes diélectriques $\tan \delta$ (cf. *Chapitre II.D.6*).

Les deux figures ci-dessous montrent que la permittivité ϵ' est indépendante de la fréquence, tout au moins jusqu'à quelques MHz.

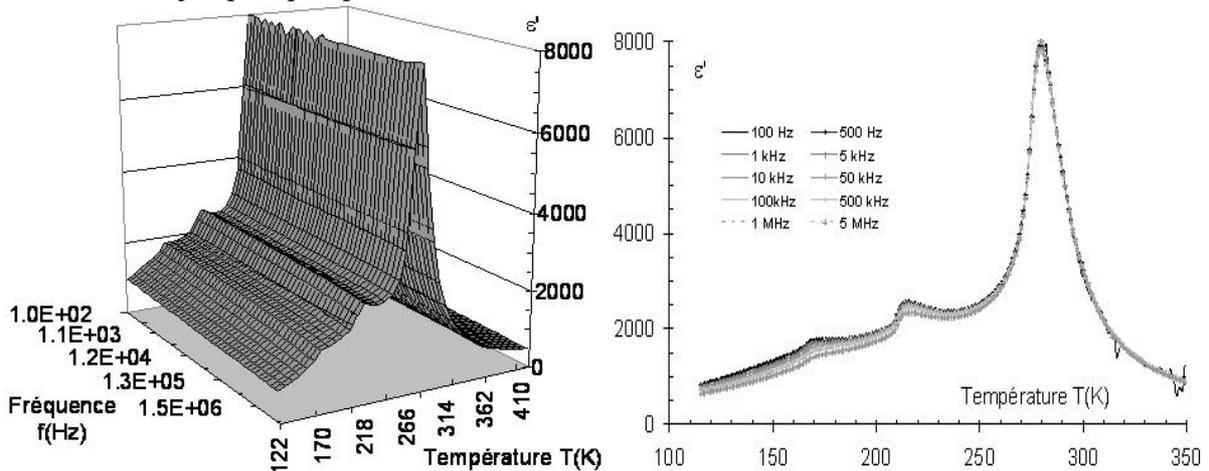


Figure III-4 : Evolution de la permittivité ϵ' de BST en fonction de la température T(K) et de la fréquence f(Hz).

Les 3 pics d'anomalie diélectrique en fonction de la température correspondent aux 3 transitions de phase de BST :

- rhomboédrique/orthorhombique à env. 170K,
- orthorhombique/quadratique à env. 215K,
- et quadratique/cubique à la température de Curie $T_C=285K$.

La permittivité à $T=T_C$ est $\epsilon'(T_C)=8000$ à $f=100kHz$ et décroît pour atteindre 2500 à $T=300K$ et $f=100kHz$. On note également l'aspect très étroit du pic de la transition ferro/paraélectrique. Un paramètre, noté ΔT , est introduit pour rendre compte de cette forte sensibilité à la température : c'est l'intervalle de température sur lequel la permittivité varie de moins de 10% par rapport à la valeur maximale observée à T_C . Pour BST, $\Delta T=283-276=7K$ à $f=100kHz$.

Le coefficient de pertes $\tan \delta$ présente un comportement nettement plus chaotique en fonction de la température et de la fréquence (cf. *Figure III-5*). Cependant il est possible de définir un domaine de fréquence et de température pour lequel les pertes sont inférieures à 1% (conformément aux exigences du cahier des charges défini au *Chapitre I.B.3.b*). Pour aider à la lecture des graphes 3D, ce domaine est représenté en blanc. L'aspect chaotique des courbes dans ce domaine est lié à l'augmentation de l'incertitude expérimentale pour les très faibles valeurs de pertes diélectriques.

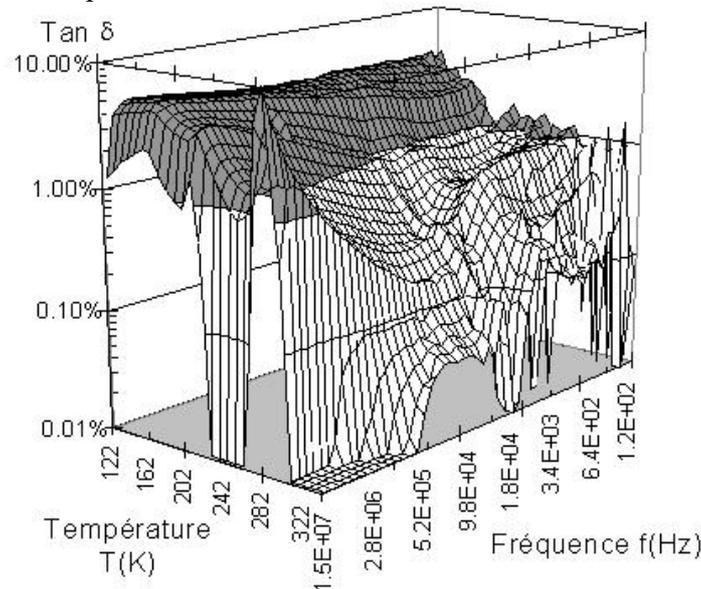


Figure III-5: Evolution du coefficient de pertes diélectriques $\tan \delta$ de BST en fonction de la température T (K) et de la fréquence f (Hz).

Ainsi pour BST, les pertes diélectriques sont inférieures à 1% pour des températures supérieures à 280K environ et pour toutes les fréquences jusqu'à quelques MHz. On relève un coefficient de pertes de 0.6% à $T=300K$ et $f=100kHz$.

Ces résultats sont tout à fait compatibles avec ceux donnés par la littérature (cf. *Chapitre I.B.4.c*) et démontrent que BST est un ferroélectrique à faibles pertes dans la gamme des basses fréquences. Cependant, pour l'application visée, le handicap principal de BST est l'augmentation des pertes diélectriques à partir de quelques centaines de MHz : il est peu vraisemblable qu'à quelques GHz, $\tan \delta$ soit encore inférieur à 1%. C'est une des raisons qui impose l'utilisation de composites.

III.A.3. Etude des propriétés non-linéaires: ϵ' , $\tan \delta=f(T,E)$ à $f=100kHz$:

Comme la permittivité ne varie pas en fréquence, nous avons choisi de réaliser les caractérisations sous champ électrique à une fréquence unique de 100kHz, suffisamment haute pour s'affranchir des parasitages occasionnels observés à basse fréquence et suffisamment loin de la fin de gamme (15MHz), elle aussi responsable d'artefacts. Ces caractérisations diélectriques sont en tout point semblables à celles réalisées sur BTZ.

Comme prévu par le modèle de Landau, l'accordabilité (cf. la définition donnée au *Chapitre I.A.5*) de BST est maximale au voisinage de la température de transition $T_C=285K$ (cf. *Figure III-6*). A T_C , elle atteint près de 22.6% pour des champs électriques très modestes, de l'ordre de 1kV/cm, soit concrètement une tension de 40V appliquée sur une pastille de 0.4mm d'épaisseur.

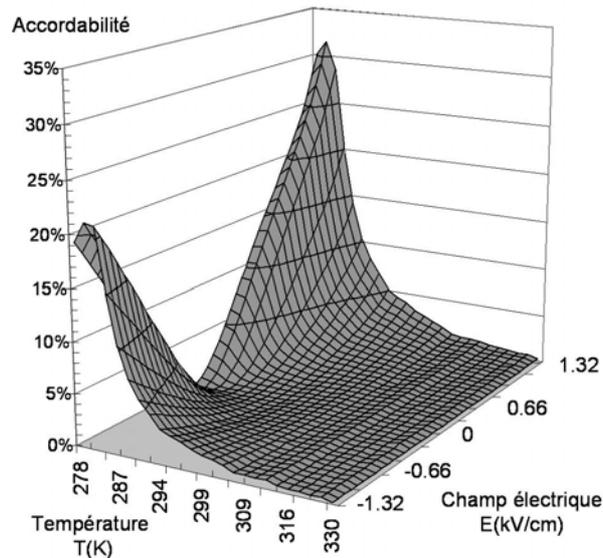


Figure III-6: Accordabilité de BST en fonction de la température T et du champ électrique appliqué E à $f=100\text{kHz}$.

La variation de ϵ' avec le champ électrique à toute température peut se modéliser par une loi parabolique. Les coefficients de régression donnent directement accès à la permittivité linéaire $\epsilon'_L(T)$ et à la permittivité non linéaire $\epsilon'_{NL}(T)$ (cf. *Chapitres I.A.5 et II.D.8*). Comme prévu, ces deux coefficients présentent un maximum à T_C (cf. *Figure III-7 A et B*), ϵ'_{NL} décroissant beaucoup plus vite que ϵ'_L à mesure que l'on s'éloigne de la température de Curie T_C . En effet à 300K, l'accordabilité sous un champ de 1kV/cm et à 100kHz n'est plus que de 1.55%.

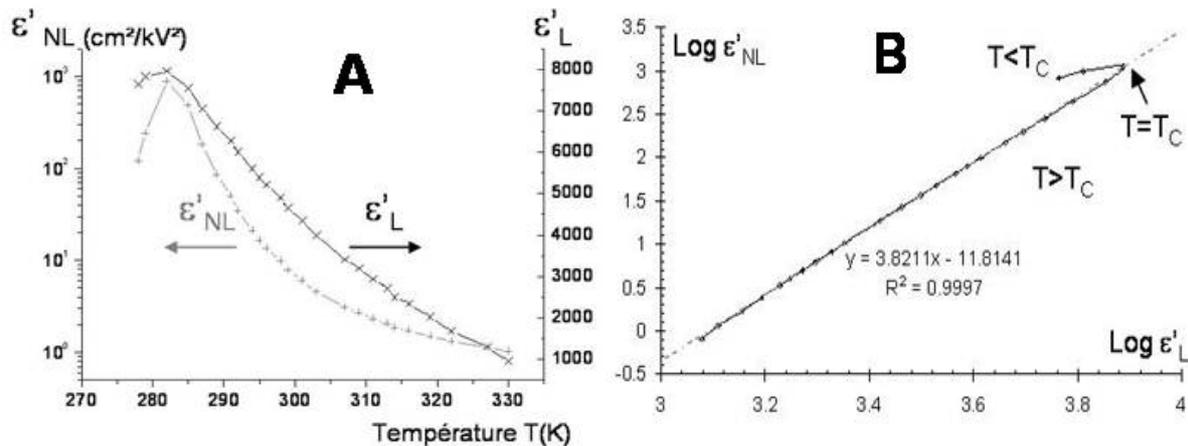


Figure III-7 A et B: Variations de ϵ'_L et ϵ'_{NL} pour BST en fonction de la température T et lien intrinsèque entre $\epsilon'_{NL}(T)$ et $\epsilon'_L(T)$.

Pour les températures supérieures à la température de Curie T_C , BST suit un comportement ferroélectrique quasi parfait, puisque la dépendance entre les logarithmes de $\epsilon'_{NL}(T)$ et $\epsilon'_L(T)$ est linéaire avec une pente proche de 4.0 telque le prévoit la théorie.

Une mesure d'accordabilité a pu être réalisée à 50MHz, en fonction de la température et du champ électrique (cf. *Figure III-8*). Ce résultat inédit a été obtenu avec une cellule non étanche hyperfréquence de type "6" et une technique de mesure d'impédance en moyennes fréquences (cf. *Chapitre II.D.3.f*).

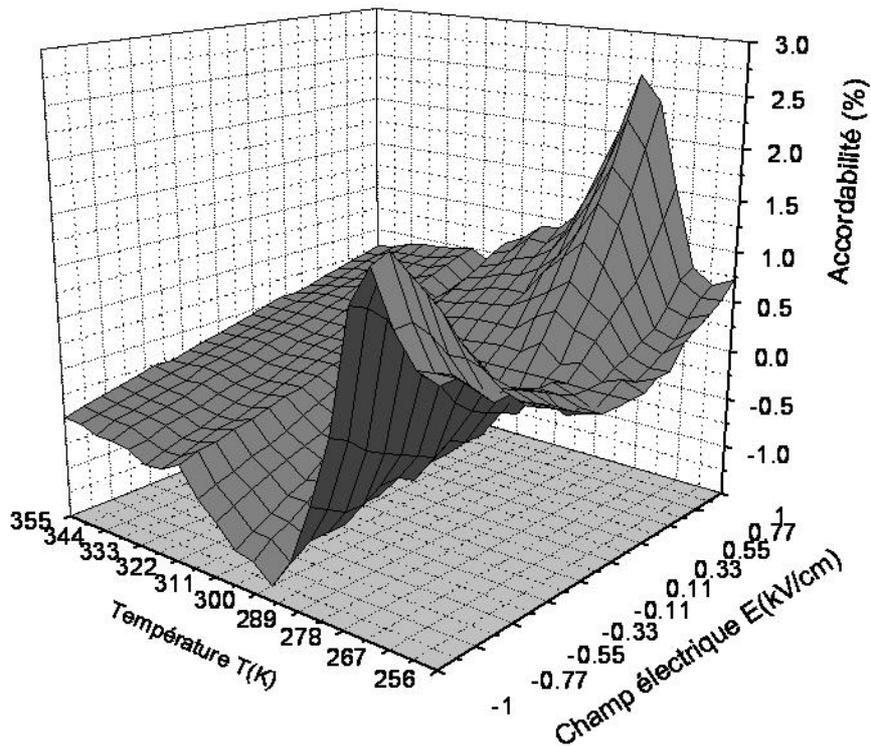


Figure III-8 : Accordabilité de BST en fonction de la température et du champ électrique appliqué à 50MHz.

Il apparaît que BST présente toujours un comportement non linéaire à plus haute fréquence, bien que d'amplitude moindre. Ce résultat laisse supposer que BST est accordable aux hyperfréquences (et en particulier autour de 3GHz). Ce résultat original est particulièrement important pour les applications. Toutefois il est nécessaire de développer une technique de mesure d'accordabilité en température à ces fréquences pour confirmer ce comportement. Très récemment, Potrepka *et al.* [Potrepka2002] ont proposé une technique de mesure à 20GHz.

III.A.4. Bilan sur les propriétés de BST:

Le BST que nous avons synthétisé par voie céramique classique présente des pertes diélectriques acceptables à basse fréquence et qui augmentent avec la fréquence (de l'ordre de 1% à température ambiante et 100kHz) et une accordabilité à 100kHz qui dépasse les 20% pour des champs de l'ordre de 1kV/cm. Mais ses propriétés diélectriques dépendent très fortement de la température, la permittivité variant de 10% sur une plage très étroite d'à peine 7K autour du pic de transition ferro/paraélectrique à $T_C=285K$. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nénez [Nénez2001] et la littérature en général.

Nous nous sommes proposés de synthétiser des composites formés de BST et d'une phase diélectrique à très faibles pertes dans le but de réduire les pertes diélectriques et d'élargir le pic de transition ferro/paraélectrique. Des pertes diélectriques nettement inférieures à 1% à 100kHz pourraient garantir une valeur de $\tan \delta$ n'excédant pas 1% au GHz.

Différents diélectriques ont été envisagés. Les plus étudiés sont MgO et MgTiO₃. Ceux à base d'oxyde d'étain sont inédits. Afin de comparer les différents composites synthétisés, seules quelques grandeurs caractéristiques sont retenues :

- T_C température de transition à 100kHz
- ΔT intervalle de température tel que ϵ' varie de 10% par rapport à $\epsilon'(T_C)$, à 100kHz

- $\epsilon'(T_C)$ permittivité à la transition, à 100kHz
- $\epsilon'(300K)$ permittivité à température ambiante, à 100kHz
- $\tan \delta (300K)$ coefficient de pertes à température ambiante, à 100kHz
- $\text{Accord}(T_C)$ accordabilité maximale à la transition sous 1kV/cm et à 100kHz
- $\text{Accord}(300K)$ accordabilité à l'ambiante sous 1kV/cm et à 100kHz
- Comp. compacité de l'échantillon.

Toutes ces données sont indiquées dans des tableaux comparatifs ci-dessous et un tableau récapitulatif des composites synthétisés est proposé en *Annexe C*.

III.B. Composites BST/MgO et BST/MgTiO₃

III.B.1. Synthèse et caractérisation de MgO et MgTiO₃:

La magnésie MgO et le titanate de magnésium MgTiO₃ sont réputés être des diélectriques à très faibles pertes ($\tan \delta \approx 10^{-4}$) jusqu'à des fréquences très élevées. Ils nécessitent des températures de frittage comparables à celles de BST (autour de 1600°C et 1400°C respectivement [Upadhyaya2000]) et sont donc de bons candidats pour la synthèse de composites ferroélectriques/diélectriques.

Les nombreuses publications, notamment de l'équipe de S. et L.C. Sengupta (de l'U.S. Army Research Laboratory et réorganisée au sein de l'entreprise PARATEK Inc.), témoignent de l'intérêt pour ces composites [Sengupta1994, 1995, 1996a-b, 1997a-c, 1999], [Ngo1995], [Rao1998], [Synowczynski1998], [Weil1998]. Différentes compositions font déjà l'objet de brevets [Sengupta1995p], [Sengupta1997p], [Sengupta2000pa] et les études les plus récentes s'intéressent à l'influence de la microstructure dans ces composés BST/MgO [Synowczynski1998], [Névez2002], [Sharma Pramod2000].

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à obtenir des composites BST/MgO et BST/MgTiO₃ de qualité comparable à ceux déjà existants.

Les poudres de MgO et MgTiO₃ sont préparées à partir de MgCO₃ et TiO₂ par voie solide classique.

	Fabricant	Pureté	N° lot	M (g·mol ⁻¹)	Pesées (g)
MgCO ₃	Alfa Aesar	99.998%	22842	84.30	1.5430
TiO ₂ rutile	Aldrich	99.9+%	03603CR	79.90	1.4262

Tableau III-2 : Produits utilisés pour la synthèse de MgTiO₃.

Après broyage d'une heure au broyeur planétaire les poudres, respectivement MgCO₃ et MgCO₃+TiO₂, sont chamottées à 1000°C pendant 4h sous O₂. Les pertes de masse constatées (respectivement de 56.4% et 29.6% pour MgO et MgTiO₃) sont légèrement supérieures à celles attendues pour la simple décomposition en CO₂ (respectivement 52.2% et 26.8%). A nouveau, il est très vraisemblable que les poudres aient absorbé de l'eau pendant les étapes de mélange et de broyage et que l'on mesure la perte de masse due au dégagement de CO₂ et de H₂O.

En fait, l'analyse aux rayons X révèle la présence de MgTiO₃, mais également de Mg₂TiO₅. Cette poudre doit être rechamottée à 1300°C pendant 2h sous O₂ pour obtenir MgTiO₃ pur (d'après une nouvelle analyse aux rayons X).

La poudre de MgTiO₃ obtenue est quasi monodisperse de granulométrie voisine de 3µm (d'après la granulométrie laser) donc de taille comparable avec les particules de BST.

Les caractérisations électriques réalisées sur les pastilles de MgO et MgTiO₃ synthétisées donnent des valeurs de permittivité et de pertes diélectriques en accord avec celles mentionnées dans la littérature ($\epsilon'(MgO)=9.65$ et $\epsilon'(MgTiO_3)=13.5$ [Lide2001]).

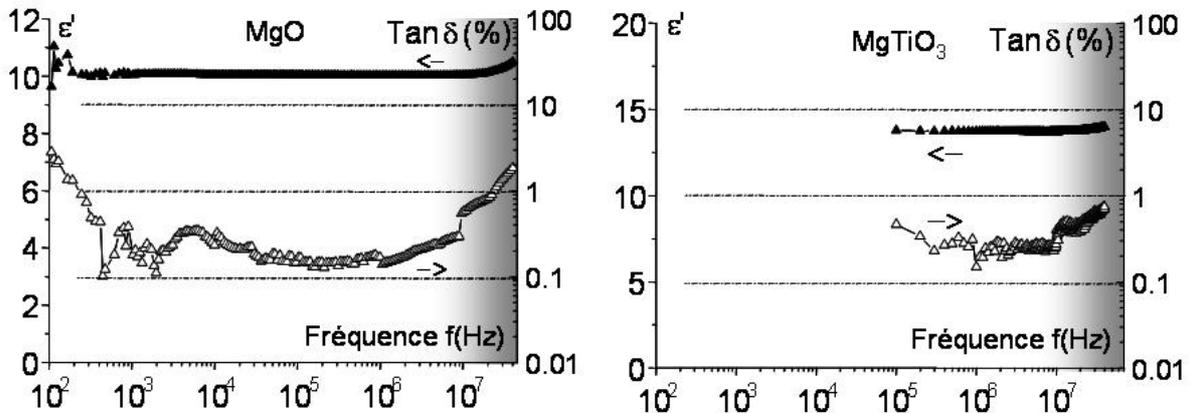


Figure III-9 A et B: Evolution de la permittivité et du coefficient de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à température ambiante pour MgO et MgTiO₃.

Remarque: Les artefacts de fin de gamme de mesure sont visibles sur les mesures des pertes diélectriques à partir de 10MHz et les fréquences supérieures ne seront donc pas prises en compte (en grisé sur les graphes).

III.B.2. Les composites BST/MgO:

Des composites BST/MgO avec des proportions massiques de 10%, 20%, 40% et 50% de magnésie ont été préparés en ajoutant la poudre de MgO au BST chamotté. L'ensemble est mélangé et broyé au broyeur planétaire pendant 1h puis pastillé.

D'après l'étude dilatométrique réalisée pour un mélange BST/MgO dans les proportions massiques 60/40 (cf. Figure III-10) une croissance significative des grains commence dès 1000°C et le retrait devient maximal aux environs de 1200°C.

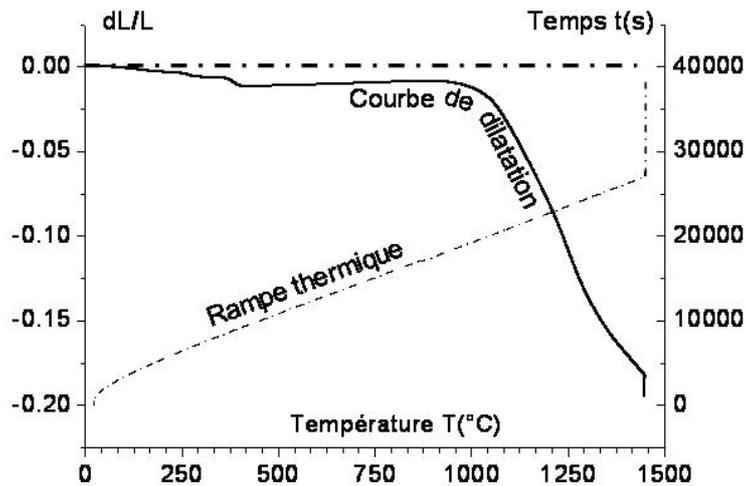


Figure III-10: Courbe dilatométrique de BST 60%+40% MgO: évolution du retrait longitudinal dL par rapport à l'épaisseur de la pastille L en fonction de la rampe thermique (montée à 3.5°C/min et palier de 4h à 1450°C).

Nous avons choisi de fritter tous les composites à base de MgO et MgTiO₃ dans les mêmes conditions: 1400°C pendant 2h sous O₂. MgO (Température de frittage de 1500°C) est plus réfractaire que BST alors que MgTiO₃ fritte à une température inférieure à celle de BST

(Température de frittage de 1350°C). Les paramètres de frittage ont été choisis de façon à obtenir une compacité correcte pour tous les matériaux quelle que soit la fraction volumique d'oxyde non-ferroélectrique dans le composite. Les compacités obtenues se situent entre 80% et 90% et restent inférieures à celles de BST (95%), notamment lorsque la quantité de MgO augmente. Les densités ont été calculées suivant la formule suivante:

$$\rho_{\text{théo}} = x \cdot \rho(\text{BST}) + (1-x) \cdot \rho(\text{MO}) \quad \text{avec } x \text{ la fraction massique de BST}$$

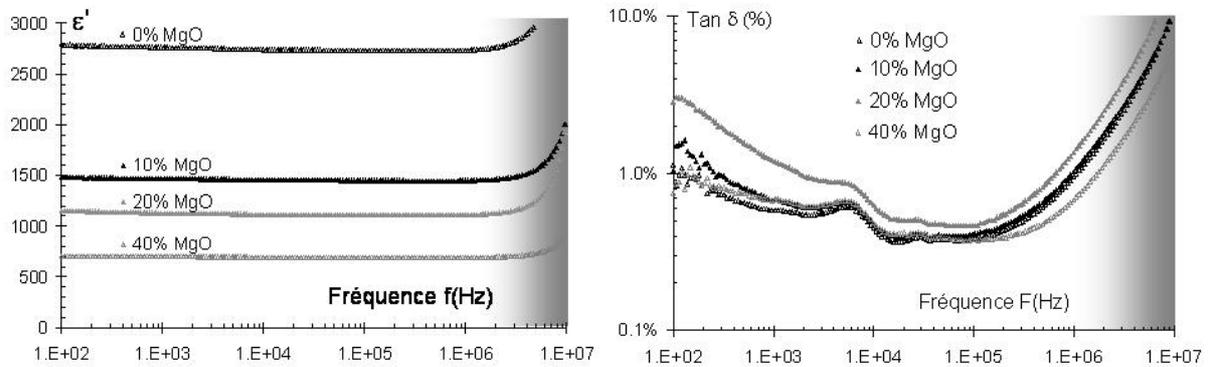
et $\rho(\text{MO})$ la densité théorique de MgO ou MgTiO₃.

Le rapport de la densité effective des composites sur la densité théorique calculée donne la compacité.

Les pastilles frittées sont polies et électrodées pour réaliser les mesures diélectriques.

III.B.2.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(f)$ à l'ambiante

Les mesures d'impédance à température ambiante (Cf. *Figures III-11 A et B*) montrent que pour chaque composition, ϵ' est indépendant de la fréquence (du moins jusqu'à quelques MHz).

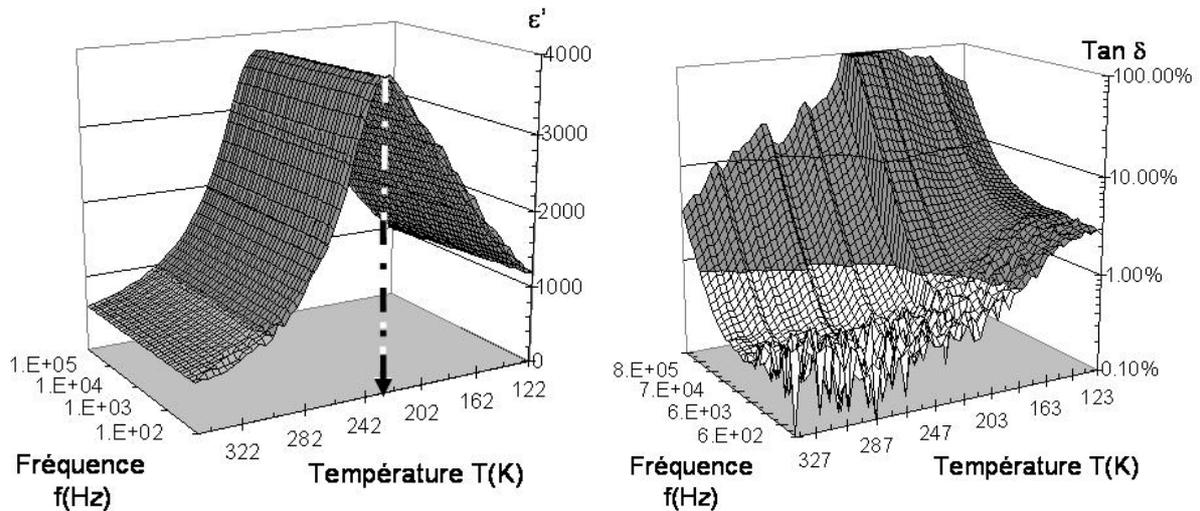


Figures III-11 A et B : Evolution à température ambiante de la permittivité ϵ' et des pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction de la fréquence $f(\text{Hz})$ pour différentes fractions massiques de composites BST/MgO.

La permittivité diminue pour une teneur croissante en magnésie, tandis que les pertes diélectriques, bien qu'inférieures à 1%, ne sont pas significativement diminuées quelle que soit la proportion de MgO.

III.B.2.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:

Les mesures de permittivité en fonction de la température révèlent un effet inattendu sur la température de transition. Un exemple de caractérisation diélectrique obtenue en température et fréquence est donné sur les *Figures III-12 A et B* ci-dessous.



Figures III-12 A et B : Exemple de caractérisation diélectrique du composite BST 80%+20% MgO.

Le pic de permittivité en température est toujours indépendant de la fréquence, mais il s'est élargi par rapport à celui de BST et la température du maximum s'est déplacée vers des températures plus basses. Cette variation de la température de Curie T_C traduit une modification de la maille de la phase ferroélectrique.

Une interdiffusion d'atomes entre les réseaux de MgO et de BST peut expliquer ce phénomène: l'insertion de Mg^{2+} (rayon atomique $r_{Mg^{2+}}=0.72\text{\AA}$) dans le réseau de BST peut déformer la maille de BST. Une modification des liaisons chimiques entraîne un abaissement de T_C .

Il est vraisemblable que cette interdiffusion atomique donne aussi naissance à des phases plus stables telles que $MgTiO_3$, Mg_2TiO_4 , $MgTi_2O_5$ [Coughanour1953], [Kimmel1998] modifiant la stoechiométrie en Ti^{4+} de la solution solide [Ba-Sr]TiO₃.

Une analyse par diffraction des rayons X des phases formées (cf. Figure III-13) ne permet pas de mettre en évidence cette interdiffusion, les phases nouvellement formées étant largement minoritaires (moins de 1%). Il faudrait envisager des techniques d'analyse en surface des grains pour identifier les phases formées.

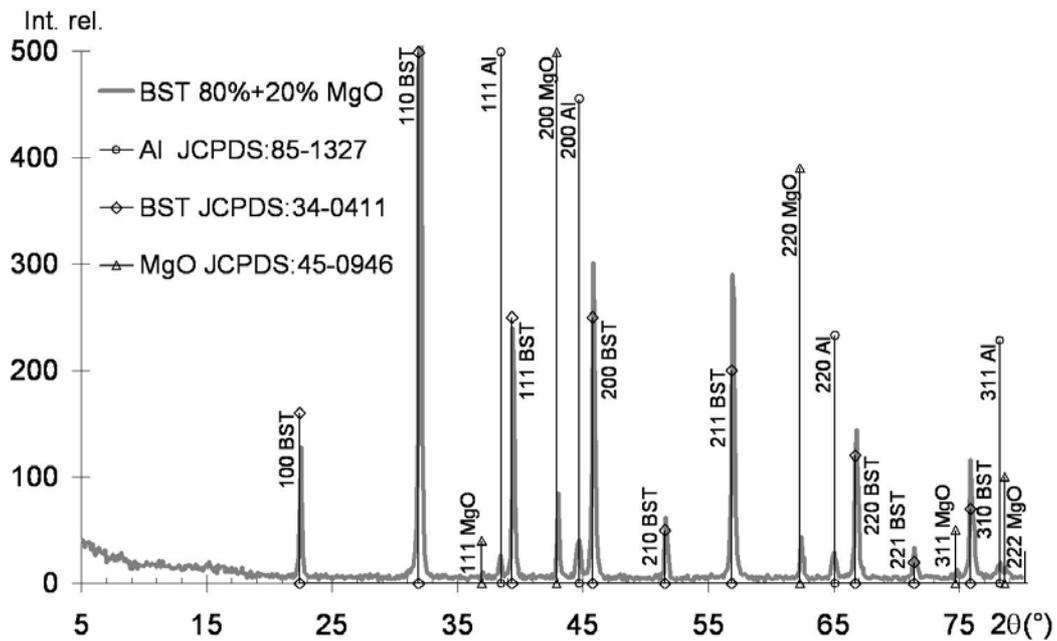


Figure III-13 : Spectrogramme de diffraction des rayons X obtenu sur une pastille frittée de BST 80%+20% MgO.

Remarque: Ce matériau n'est donc pas un composite au sens propre du terme puisque ce n'est pas une juxtaposition de deux phases, mais plutôt un composé mixte.

Le déplacement de T_C a été observé avec les différentes compositions BST/MgO (cf. Figure III-14 et le Tableau III-3 ci-dessous). Cette diminution de T_C est d'autant plus importante que la proportion de MgO est grande.

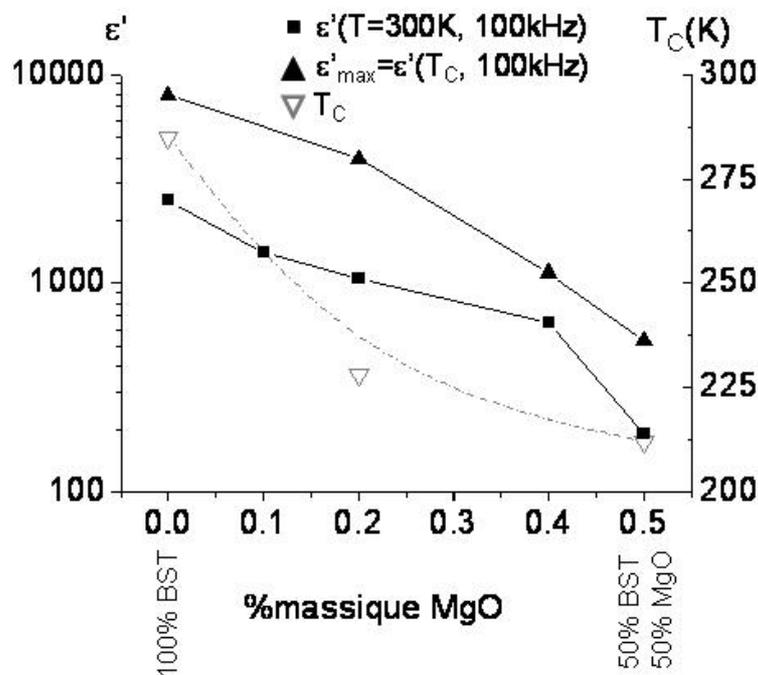


Figure III-14: Evolution de la température de Curie T_C et de la permittivité ϵ' à l'ambiante ainsi qu'au maximum de permittivité, à 100kHz pour les différentes compositions BST/MgO réalisées.

La diminution de T_C implique nécessairement une diminution de la permittivité mesurée à l'ambiante.

Les pertes sont légèrement améliorées (cf. *Figure III-11B* et *Figure III-12 B*) dans ces composés par rapport à BST et ne varient que peu en fonction de la fréquence (hormis aux valeurs extrêmes de la gamme de mesure).

III.B.2.c. Détermination de ε' , $\tan \delta=f(T,E)$:

L'abaissement de la transition ferro/paraélectrique audessous de la température ambiante, diminue le caractère non linéaire de la permittivité à 300K. En effet, l'accordabilité mesurée au voisinage de 300K est très faible (Cf. *Figure III-15*).

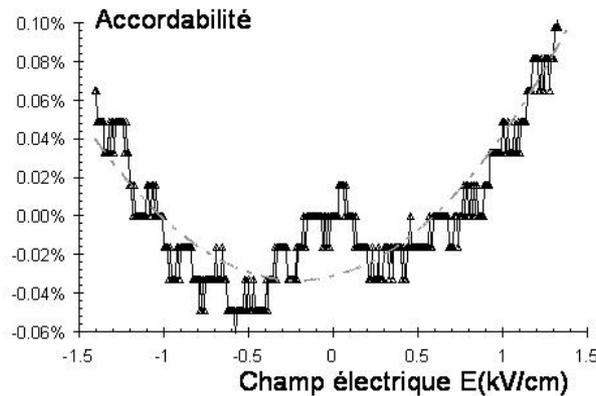


Figure III-15: Variations de l'accordabilité de BST 60%+40% MgO à 10MHz et à température ambiante, en fonction du champ électrique appliqué E. La température a dérivé de 298.01K à 298.14K pendant la mesure.

Bien que la variation de permittivité mesurée soit à la limite inférieure de détection de notre montage, ces résultats sont acceptables. Les mesures obtenues par l'équipe Sengupta [Geyer1996] à l'aide d'une technique de caractérisation diélectrique par mode de résonance les confirment.

III.B.2.d. Récapitulatif des résultats relatifs aux composés BST/MgO

Sur les composés BST/MgO, ε' diminue à mesure que la proportion en oxyde non-ferroélectrique faibles pertes augmente. Suite à des phénomènes d'interdiffusions entre les phases ferro et non-ferro, la température de Curie est déplacée vers des températures plus basses à mesure que la teneur en MgO augmente. Corrélativement, le pic de permittivité en fonction de la température décroît en intensité et s'élargit, diminuant la sensibilité en température (voir l'évolution de ΔT dans le *tableau 2* ci-dessous) qui était rédhibitoire pour BST. Mais l'accordabilité de ces composés est aussi nettement diminuée à l'ambiante. Cette tendance est confirmée par les travaux de Sengupta *et al.* [Chang2002], [Sengupta1999] (résultats obtenus pour des mesures à 10GHz et à température ambiante) et de Nénez *et al.* [Nénez2001t] (mesures réalisées à 250kHz).

	T_C (K)	$\epsilon'_{\max}=\epsilon'$ à $T=T_C$, $f=100\text{kHz}$	ϵ' à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	$\tan \delta$ à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	Accord. à $T=300\text{K}$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	$\Delta T(\text{K})=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ à $f=100\text{kHz}$	Compacité (%)
BST	285	8000	2500	0.6 %	1.55 %	283-276=7	94.2
BST 90% +10% MgO	-	-	1400	0.4 %	0.37 %	-	90.0
BST 80% +20% MgO	228	3950	1050	0.4 %	0.32 %	241-213=28	89.3
BST 50% +50% MgO	212	530	190	0.3 %		228-180=48	83.3
BST 80% +20% MgF ₂	<100	≈220 ?	90	0.3%		>100	67.6
BST 50% +50% MgF ₂	<100	≈70 ?	37	2.0 %		>100	58.0

Tableau III-3: Grandeurs caractéristiques relevées pour les différentes compositions BST/MgO synthétisées.

III.B.2.e. Essais avec BST/MgF₂

Pour limiter cette interdiffusion, nous avons tenté d'abaisser la température de frittage en ajoutant un fondant. MgF₂ est le fondant idéal, puisqu'il n'introduit pas d'impuretés et fritté sous atmosphère de O₂, il donne de la magnésie et un dégagement gazeux de HF par hydrolyse.

Les composés BST 80%+20% MgF₂ et BST 50%+50% MgF₂ ont été synthétisés par frittage à 1100°C pendant 4h.

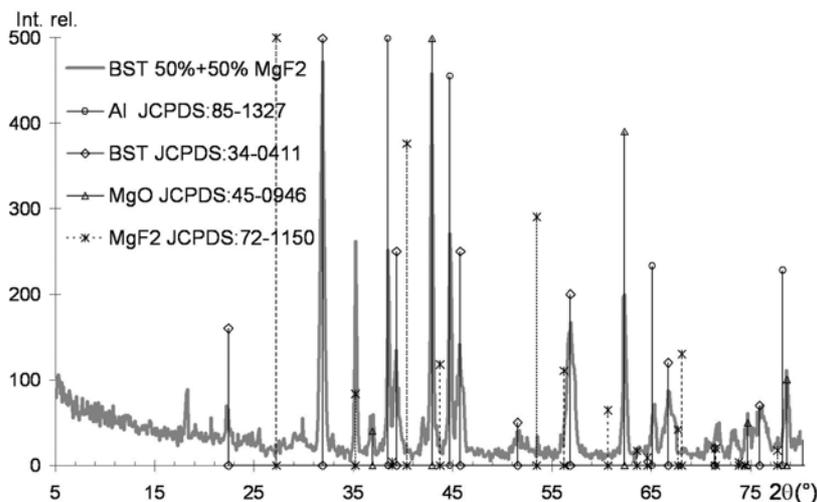


Figure III-16 : Spectrogramme RX de BST 50%+50% MgF₂: malgré les différentes phases présentes, il prouve que MgF₂ a disparu.

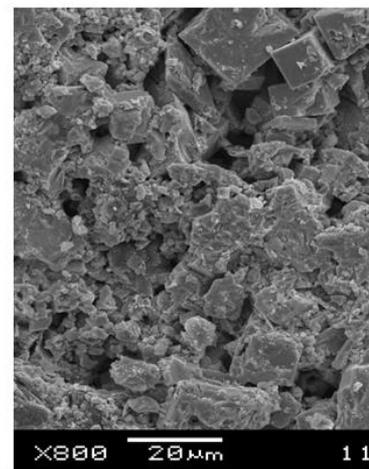


Figure III-17 : Image MEB de la microstructure de BST 80%+20% MgF₂

L'analyse aux rayons X (cf. Figure III-16) prouve qu'effectivement MgF₂ s'est totalement transformé au cours du frittage, mais pas nécessairement en MgO, nombre d'autres phases intermédiaires sont apparues (par exemple des oxyfluorures). De plus le dégagement de fluor et d'oxygène crée une très forte porosité dans la pastille (cf. Figure III-17): sa compacité atteint à peine 58%.

Les mesures diélectriques (cf. Annexe C) prouvent également cette interdiffusion en montrant à nouveau un fort déplacement de T_C ($T_C < 100\text{K}$). Comme évoqué au Chapitre I.B.4.b.iii, une

substitution, même très partielle, en site O^{2-} par des F^- dans le réseau de BST est aussi responsable de cette diminution de T_C .

De plus la présence de pores autorise également diverses espèces chimiques à s'adsorber sur le matériau (du CO_2 , mais aussi de l'eau, etc...) qui s'ajoutent aux nombreuses lacunes d'oxygène résiduelles et font augmenter les pertes diélectriques (près de 2.0%).

Ce matériau ne convient donc pas du tout pour le cahier des charges choisi.

III.B.2.f. Récapitulatif des composés BST/MgO

La légère diminution du facteur de pertes, l'élargissement et le contrôle de l'amplitude du pic de permittivité en température tout en conservant l'accordabilité font des composés BST/MgO des matériaux de choix pour les applications microélectroniques.

Les récentes publications prouvent que la tendance est au transfert des céramiques BST/MgO vers les couches épaisses et minces [Sengupta1996c], [Sengupta1999], [Sengupta2000pb], [Joshi2000] [Jain2002], [Sengupta2002], [Fountzoulas2002]. Le recours à des procédés de type dépôt sol-gel (décomposition de précurseurs organiques par chimie douce) [Synowczynski2002] permet également de diminuer les températures de synthèse et donc de limiter les interdiffusions. L'équipe de Sengupta [Ngo2001] annonce avoir obtenu une accordabilité de 17.3% à 1MHz sous un champ de 20kV/cm pour des films épais de BST/MgO obtenus par déposition électrophorétique.

Cependant, la diminution de T_C reste un problème qui altère de façon significative les qualités de ce matériau.

III.B.3. Les composites BST/MgTiO₃:

Une autre solution pour limiter la chute de T_C consiste à stabiliser le magnésium pour qu'il n'aille pas se substituer au Ti en employant le titanate de magnésium $MgTiO_3$ plutôt que la magnésie MgO . Différentes compositions BST/ $MgTiO_3$ ont déjà été étudiées et font l'objet de brevets [Sengupta1994], [Sengupta1998p].

Des composites BST/ $MgTiO_3$ avec des proportions massiques de 20% et 50% de titanate de magnésium ont été synthétisés en ajoutant la poudre de $MgTiO_3$ au BST chamotté. Le procédé et les paramètres de frittage sont les mêmes que ceux d'élaboration des composés BST/ MgO . Les compacités des pastilles obtenues ne sont que de 80% à 85%, une étude dilatométrique plus spécifique permettrait d'améliorer le frittage. Ce gain de compacité améliorerait peut être légèrement les pertes diélectriques et augmenterait un peu la permittivité mais serait sans effet sur un déplacement éventuel de T_C .

III.B.3.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:

Tout comme pour les composés BST/ MgO , les mesures d'impédance montrent que la permittivité de BST/ $MgTiO_3$ est indépendante de la fréquence. Mais les mesures diélectriques en fonction de la température révèlent que la diminution de T_C n'a pas pu être évitée (cf. *Figure III-18* et *Tableau III-4*). Tout comme pour BST/ MgO , T_C et corrélativement la permittivité à l'ambiante diminuent à mesure que la proportion en phase non-ferroélectrique $MgTiO_3$ augmente (cf. *Figure III-19*).

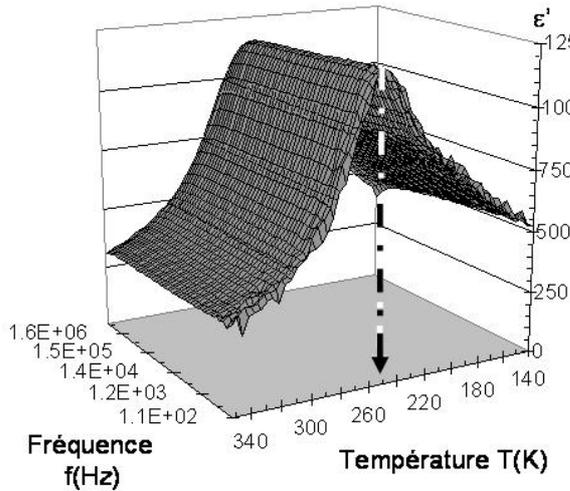


Figure III-18: Evolution de la permittivité ϵ' en fonction de la température T et de la fréquence f pour un composé BST 80%/20% MgTiO_3 .

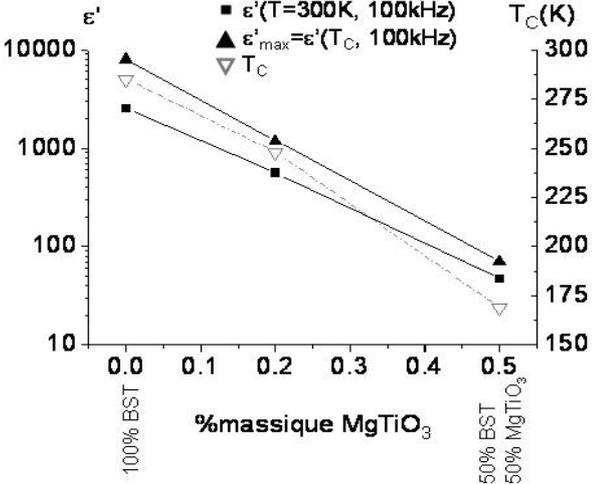


Figure III-19 : Evolution de la température de Curie T_C et de la permittivité ϵ' à l'ambiante et à T_C et 100kHz pour les compositions BST/ MgTiO_3 réalisées.

Jusqu'à des proportions avoisinant 20% en masse de phase non-ferroélectrique, la température de Curie est moins déplacée dans les composés BST/ MgTiO_3 ($T_C=248\text{K}$ pour BST/ MgTiO_3 80/20) que pour BST/ MgO ($T_C=228\text{K}$ pour BST/ MgO 80/20). Puis au-delà la diminution devient comparable. Le pic de permittivité est également plus élargi pour BST/ MgTiO_3 qu'avec la magnésie (cf. *Annexe C*).

En fait, MgTiO_3 peut aussi réagir avec BST pour former MgTi_2O_5 par exemple, ou avec Ba^{2+} donnant des phases complexes telles que $\text{Ba}_4\text{MgTi}_{11}\text{O}_{27}$, $\text{BaTi}_7\text{MgO}_{16}$; l'excès de Mg résultant se recombinaison en MgO ou Mg_2TiO_4 par exemple.

Une analyse rapide aux rayons X des composés ne permet pas d'identifier la formation de phases parasites (en proportion inférieure à 1%) à partir de MgTiO_3 et BST. Cependant S. Nénez a mis en évidence dans ses travaux la formation de la phase $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ dans les composés BST/ MgTiO_3 [Nénez2002].

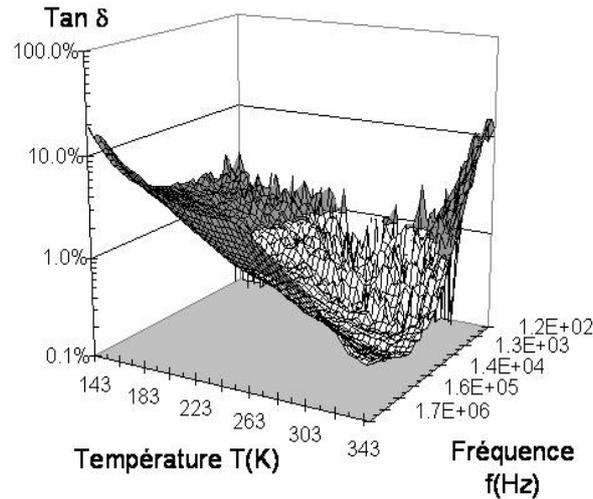


Figure III-20 : Evolution du coefficient de pertes $\tan \delta$ en fonction de la température T et de la fréquence f pour un composé BST 80+20% MgTiO_3 .

Par ailleurs, les pertes diélectriques obtenues avec BST/ MgTiO_3 sont légèrement plus faibles que celles de BST/ MgO au voisinage de l'ambiante et ce pour un large domaine de fréquence (cf. Figure III-20).

III.B.3.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, E)$:

Suite au déplacement de T_C vers les températures plus basses, l'accordabilité est conservée dans ces matériaux mais reste très faible à température ambiante.

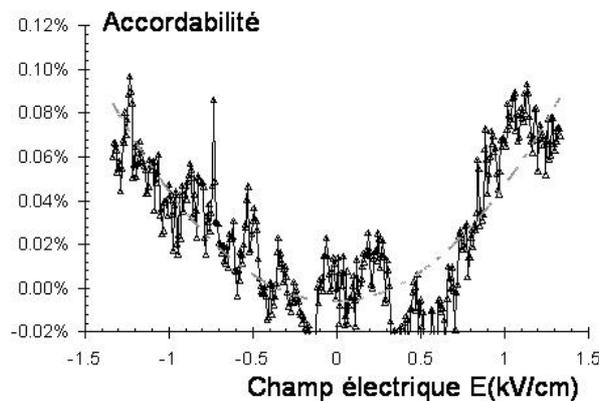


Figure III-21 : Evolution de l'accordabilité de BST 80%+20% MgTiO_3 à 100kHz, en fonction du champ électrique appliqué E à 299K.

Cependant les très faibles pertes relevées pour BST/ MgTiO_3 permettent d'appliquer des champs beaucoup plus forts. Les récents résultats de E. Alberta *et al.* [Alberta2002] rapportent une accordabilité de 36% à 20kV/cm et 1kHz et jusqu'à 70% sous 80kV/cm.

III.B.3.c. Récapitulatif des composés BST/ MgTiO_3

Les composés BST/ MgTiO_3 présentent aussi une interdiffusion, responsable d'une diminution de T_C . Mais leurs pertes diélectriques sont améliorées par rapport à BST et BST/ MgO et la sensibilité thermique est largement diminuée du fait de l'inhomogénéité chimique qui élargit le pic de transition para/ferroélectrique (cf. Tableau III-4 et Annexe C).

	T_C (K)	$\epsilon'_{\max}=\epsilon'$ à $T=T_C$, $f=100\text{kHz}$	ϵ' à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	$\tan \delta$ à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	Accord. à $T=300\text{K}$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	$\Delta T(\text{K})=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ à $f=100\text{kHz}$	Compacité (%)
BST	285	8000	2500	0.6 %	1.55 %	283-276=7	94.2
BST 80% +20% MgTiO ₃	248	1185	560	0.3 %	0.05 %	261-234=27	84.1
BST 50% +50% MgTiO ₃	169	70	47	0.2 %		202-115=87	81.4

Tableau III-4 : Grandeurs caractéristiques relevées pour les différentes compositions BST/MgTiO₃ synthétisées.

Les résultats obtenus tant sur BST/MgO que BST/MgTiO₃ sont comparables à ceux publiés notamment par Nénez [Nénez2001t] et Sengupta *et al.* [Sengupta1999].

Finally, grâce à des pertes diélectriques plus faibles que BST, les composés BST/MgO et BST/MgTiO₃ admettent des champs électriques plus élevés autorisant des accordabilités suffisantes pour des applications de déphaseurs pour radars. Dans ces applications essentiellement militaires, les critères sont les mêmes que ceux spécifiés dans notre cahier des charges, sans la contrainte de sensibilité thermique qui peut être palliée par une régulation thermique adéquate.

Les travaux de Sengupta *et al.* témoignent de l'intérêt porté à BST/MgTiO₃ en proposant des transferts vers des mises en formes plus proches des applications telles que les couches minces [Sengupta1998p] ou même sous forme de micro-ruban entre des métallisations dans une configuration d'émetteur/récepteur radiofréquence [Tidrow2000].

III.C. Composites BST/SnO₂ et BST/BaSnO₃

L'étain au nombre d'oxydation IV sous forme d'oxyde SnO₂ est un bon diélectrique jusqu'à des fréquences très élevées [Tandon1996], [Matsumoto1991]. Ainsi l'utilisation de SnO₂ ($\epsilon'_{11}=\epsilon'_{22}=14\pm 2$ et $\epsilon'_{33}=9\pm 0.5$ pour un cristal [Lide2001]; soit $\epsilon'\approx 12$ pour une céramique) comme phase diélectrique faibles pertes pour réaliser des composites avec BST peut s'avérer intéressante du point de vue des propriétés diélectriques et en plus donner des composés inédits.

Au vu des résultats obtenus sur des composés BST/SnO₂, nous avons ensuite synthétisé des composés BST/BaSnO₃ aux propriétés prometteuses.

III.C.1. BST/SnO₂

Des composés BST/SnO₂ de proportions massiques 5% et 10% en oxyde d'étain sont préparés à partir de poudre de SnO préalablement oxydée à 700°C pendant 12h sous O₂ et de poudre de BST broyée après chamottage. Ils sont élaborés par la voie solide classique, dans les mêmes conditions de broyage (1h au broyeur planétaire) et de frittage (2h à 1400°C sous O₂) que les autres composés.

Après frittage, la compacité des céramiques est de 93% pour BST 95%+5% SnO₂ et de 87% pour BST 90%+10% SnO₂.

III.C.1.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$:

Les mesures diélectriques montrent un comportement indépendant de la fréquence et un décalage du maximum de permittivité vers les basses températures (cf. Tableau III-5). Comme espéré, les pertes diélectriques sont très faibles pour ces composés BST/SnO₂ (cf. Figure III-22 B).

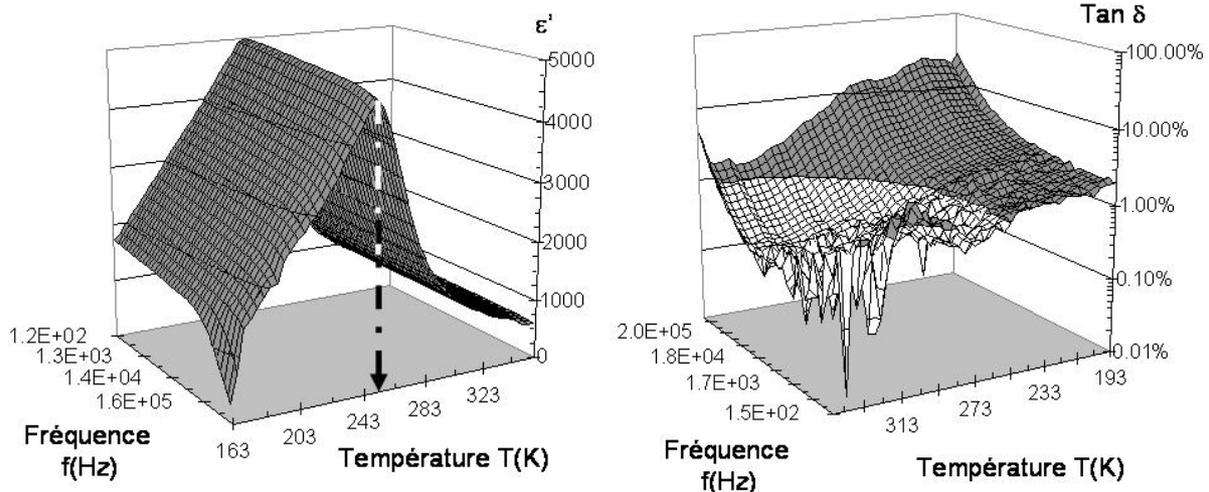


Figure III-22 A et B: Evolution de la permittivité ϵ' (A: à gauche) et du coefficient de pertes $\tan \delta$ (B: à droite) en fonction de la température T et de la fréquence f pour un composé BST 95%+5% SnO_2 .

Bien que les spectrogrammes de rayons X présentent les pics caractéristiques de BST non déplacés, le décalage de T_C vers les basses températures implique à nouveau une interdiffusion entre les phases SnO_2 et BST (cf. *Figure III-22 A*).

La formation de nombreuses phases parasites peut être envisagée: SnO , Sn_5O_6 , BaSnO_3 , Ba_2SnO_4 , $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, Ba_3SnO , Sr_2SnO_4 , Sr_3SnO_8 , SrSnO_3 , ... L'analyse aux rayons X n'a pas permis d'identifier une de ces phases, peut-être à cause de leur trop faible présence.

En fait il est beaucoup plus vraisemblable que Sn^{4+} entre dans le réseau de BST et se substitue au Ti^{4+} . L'existence d'une solution solide totale entre BaSnO_3 et BaTiO_3 (cf. *Chapitre I.B.4.b.iv*) rend cette hypothèse tout à fait crédible. Des études cristallographiques plus poussées permettraient de mettre en évidence la déformation de la maille de BST suite à l'insertion de Sn^{4+} dans le réseau de BST.

III.C.1.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, E)$:

Les mesures diélectriques sous champ montrent que les propriétés non-linéaires sont conservées dans les composés BST/ SnO_2 : BST 95%+5% SnO_2 présente une accordabilité de plus de 6% à T_C sous à peine 1kV/cm (cf. *Figure III-23 A*). Cependant à cause de la chute de T_C , l'accordabilité se révèle très faible à température ambiante et ne peut pas être exploitée.

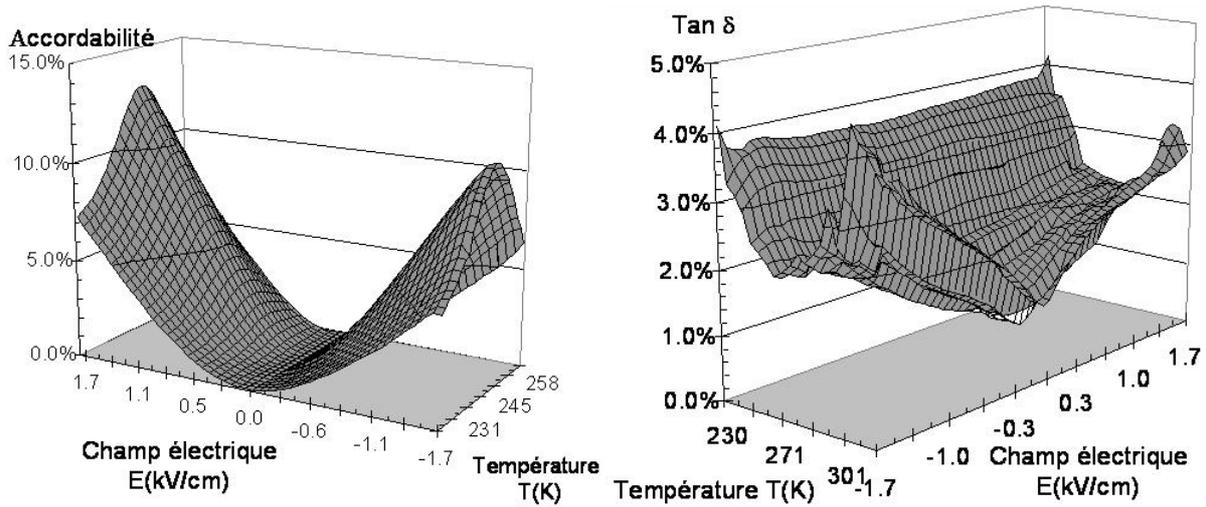


Figure III-23A et B : Evolutions de l'accordabilité (A: à gauche) et des pertes diélectriques (B: à droite) sous champ électrique E et en fonction de la température T pour une céramique BST 95%+5% SnO₂. En accord avec le modèle de Landau, l'accordabilité est maximale à la température de Curie T_C .

Dans ces composés, les pertes diélectriques augmentent sous l'effet du champ électrique, ce qui laisse supposer que des espèces chargées peuvent se déplacer dans le matériau. L'origine de ces espèces libres est peut être à chercher dans les différentes phases parasites formées.

III.C.1.c. Récapitulatif des composés BST/SnO₂

Nous avons montré qu'en utilisant SnO₂ comme phase non-ferroélectrique, il était possible d'élaborer un composé nouveau à faibles pertes en conservant les propriétés non-linéaires (la permittivité étant légèrement diminuée). Cependant, à l'instar des autres matériaux réalisés, une interdiffusion entre les phases ferro et non-ferro a lieu. Les principales caractéristiques diélectriques des composés BST/SnO₂ synthétisés sont récapitulées dans le *Tableau III-5* et en *Annexe C*.

	T_C (K)	$\epsilon'_{max}=\epsilon'$ à $T=T_C$, $f=100kHz$	ϵ' à $T=300K$, $f=100kHz$	$\tan \delta$ à $T=300K$, $f=100kHz$	Accord à $T=T_C$, $E=1kV/cm$, $f=100kHz$	Accord à $T=300K$, $E=1kV/cm$, $f=100kHz$	$\Delta T(K)=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ $A f=100kHz$	Compacité (%)
BST	285	8000	2500	0.6 %	22.59 %	1.55 %	283-276=7	94.2 %
BST 95% +5% SnO ₂	251	4836	1370	0.5 %	6.68 %	0.33 %	259-239=20	88.4 %
BST 80% +20% SnO ₂	207	700	307	0.7 %			226-188=38	85.1 %

Tableau III-5 : Comparaison des grandeurs caractéristiques relevées pour BST et BST/SnO₂.

BaSnO₃ qui est un diélectrique faibles pertes (avec $\epsilon'=18$ [Lide2001]) peut également s'avérer intéressant pour la synthèse de composés avec BST. En effet, l'apport de Ba en quantité stoechiométrique par rapport à l'ajout de Sn permettrait de limiter le "pompage" par Sn du Ba de la structure BST tout en conservant un rapport stoechiométrique Ba/Sr proche de 6/4 et donc une température de Curie proche de l'ambiante.

III.C.2. BST/BaSnO₃

BaSnO₃ est préparé par la voie solide classique en mélangeant une nuit au tourne jarre BaCO₃ et SnO₂ en quantités stoechiométriques. Après broyage et pastillage, l'échantillon est chamotté à 1250°C pendant 4h. L'analyse aux rayons X et la perte de masse de 13% confirment la

formation de la phase BaSnO₃. La pastille chamottée est broyée pour obtenir une poudre ajoutée en quantité déterminée à celle de BST.

Après mise en forme par pastillage, l'échantillon est densifié par frittage à 1400°C pendant 2h. Les compacités des pastilles obtenues sont de 94% pour BST 95%+5% BaSnO₃ et de 87% pour BST 90%+10% BaSnO₃.

III.C.2.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, f)$:

Les mesures d'impédance en fonction de la température révèlent des permittivités très élevées (près de 20000 pour BST 95%+5% BaSnO₃ et 14000 pour BST 90%+10% BaSnO₃) aux maxima.

De telles valeurs de permittivité ont été observées dans des pérovskites Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ [Yasuda1996]; la brutale augmentation de permittivité a été attribuée au changement d'ordre de la transition ferroélectrique (du 1^{er} ordre au 2nd ordre). Ainsi une superposition des propriétés des deux phases ferroélectriques Ba[Sn-Ti]O₃ et [Ba-Sr]TiO₃ ou même la formation d'une phase quaternaire [Ba-Sr][Sn-Ti]O₃ pourraient rendre compte de ces valeurs extrêmes de permittivité.

De plus, T_C est déplacé vers les basses températures pour des proportions croissantes de BaSnO₃ mais ne chute qu'à 265K contre 251K pour SnO₂ (cf. *Tableau III-6* et *Annexe C*).

Toutefois, pour les deux compositions de BST/BaSnO₃ élaborées, la permittivité est indépendante de la fréquence entre 100Hz et 100MHz (cf. *Figure III-24*) (aux erreurs inhérentes au montage près).

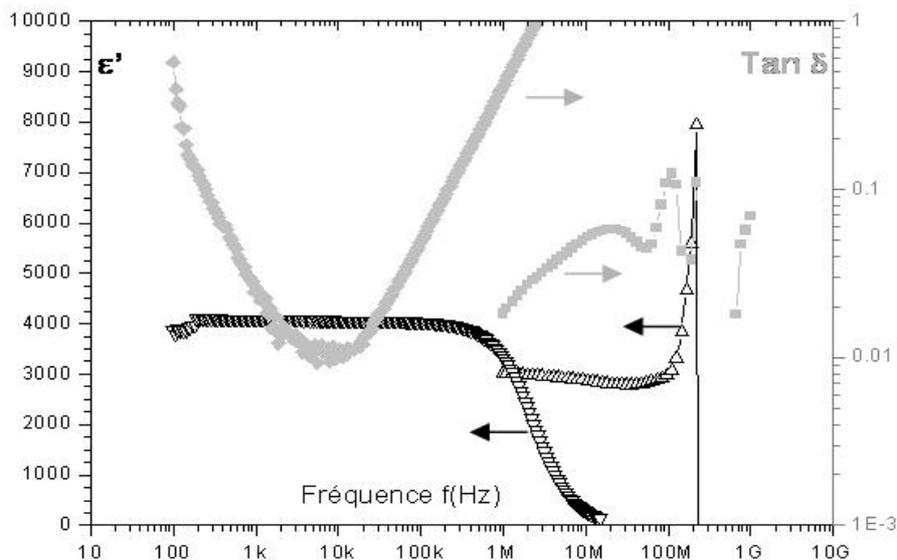


Figure III-24 : Variations de la permittivité ϵ' et des pertes diélectriques $\tan \delta$ du composé BST 95%+5% BaSnO₃ en fonction de la fréquence pour des mesures d'impédances basses et moyennes fréquences.

Les pertes diélectriques sont supérieures à celles observées pour le BST. Elles restent acceptables pour BST 95%+5% BaSnO₃ (2.0%) mais semblent augmenter avec la teneur en BaSnO₃.

III.C.2.b. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, E)$:

Comme pour la permittivité, l'accordabilité maximale mesurée sur BST 95%+5% BaSnO₃ dépasse aussi celle de BST à champ électrique égal (cf. *Figure III-25*).

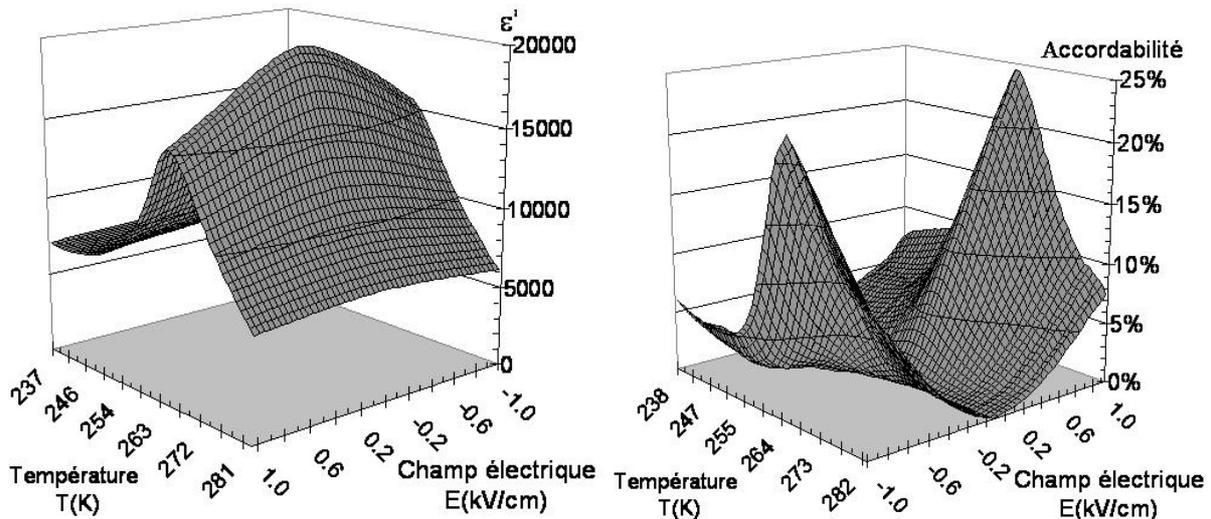


Figure III-25 : Variation de la permittivité ϵ' et de l'accordabilité qui en découle pour une céramique BST 95%+5% BaSnO₃ à 100kHz, sous champ électrique E et en température T .

Néanmoins le pic de permittivité en température ne devient pas plus diffus que celui de BST: la permittivité ne varie pas de plus de 10% par rapport à la valeur extrême à T_C sur une plage de température d'à peine 5K. Les propriétés de ce composé sont donc très peu stables thermiquement.

III.C.2.c. Récapitulatif des composés BST/BaSnO₃

Ce nouveau composite montre une accordabilité supérieure à celle de BST, notamment à température ambiante. Cependant les pertes sont trop élevées pour répondre au cahier des charges imposé.

	T_C (K)	$\epsilon'_{\max}=\epsilon'$ à $T=T_C$, $f=100\text{kHz}$	ϵ' à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	$\tan \delta$ à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	Accord. à $T=T_C$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	Accord. à $T=300\text{K}$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	$\Delta T(K)=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ à $f=100\text{kHz}$	Compacité (%)
BST	285	8000	2500	0.6 %	22.59 %	1.55 %	283-276=7	94.2
BST 95% +5% BaSnO ₃	265	19970	4035	2.0%	26.40 %	7.42 %	268-263=5	94.0
BST 90% + 10% BaSnO ₃	248	14120	2170	31 %	10.90 %	0.53 %	254-242=12	87.0

Tableau III-6 : Grandeurs caractéristiques relevées pour les composés BST/BaSnO₃ synthétisés.

De plus, le déplacement de T_C reste un problème. L'idée serait donc de partir d'une autre composition de la solution solide [Ba-Sr]TiO₃ à température de transition plus élevée de sorte que, en tenant compte des interdiffusions atomiques inhérentes au frittage, T_C soit abaissée jusqu'au voisinage de l'ambiante.

III.C.3. Synthèse de composites avec Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (B7ST)

T_C étant diminué de près de 30K dans les différents composés synthétisés avec des teneurs de l'ordre de 10% en phase non-ferroélectrique, notre choix s'est porté sur la composition Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ (abrégée en B7ST) qui transite à $T_C \approx 320\text{K}$ (cf. Chapitre I.B.4.c.ii).

B7ST a été préparé selon le même protocole de synthèse par voie solide que BST. Après chamottage à 1250°C pendant 2h, la phase recherchée est formée: l'analyse aux rayons X démontre une disparition totale des phases BaCO₃, SrCO₃ et TiO₂ et la perte de masse de 11%

est compatible avec le départ d'une mole de CO₂ par mole de B7ST (aux quantités d'eau et de CO₂ atmosphériques adsorbées près).
 L'échantillon fritté 4h à 1400°C est dense (perte de masse de 1%, retraits de 11.9% et 11.3% respectivement sur le diamètre et l'épaisseur et compacité de 91.5%).

III.C.3.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta=f(T,f)$ et de l'accordabilité:

La pastille obtenue présente des propriétés diélectriques conformes à celles attendues: invariance en fonction de la fréquence, maximum de permittivité à T_C=318K et pertes diélectriques inférieures à 10% quelles que soient la fréquence et la température ($\tan \delta=2\%$ à 300K et 100kHz).

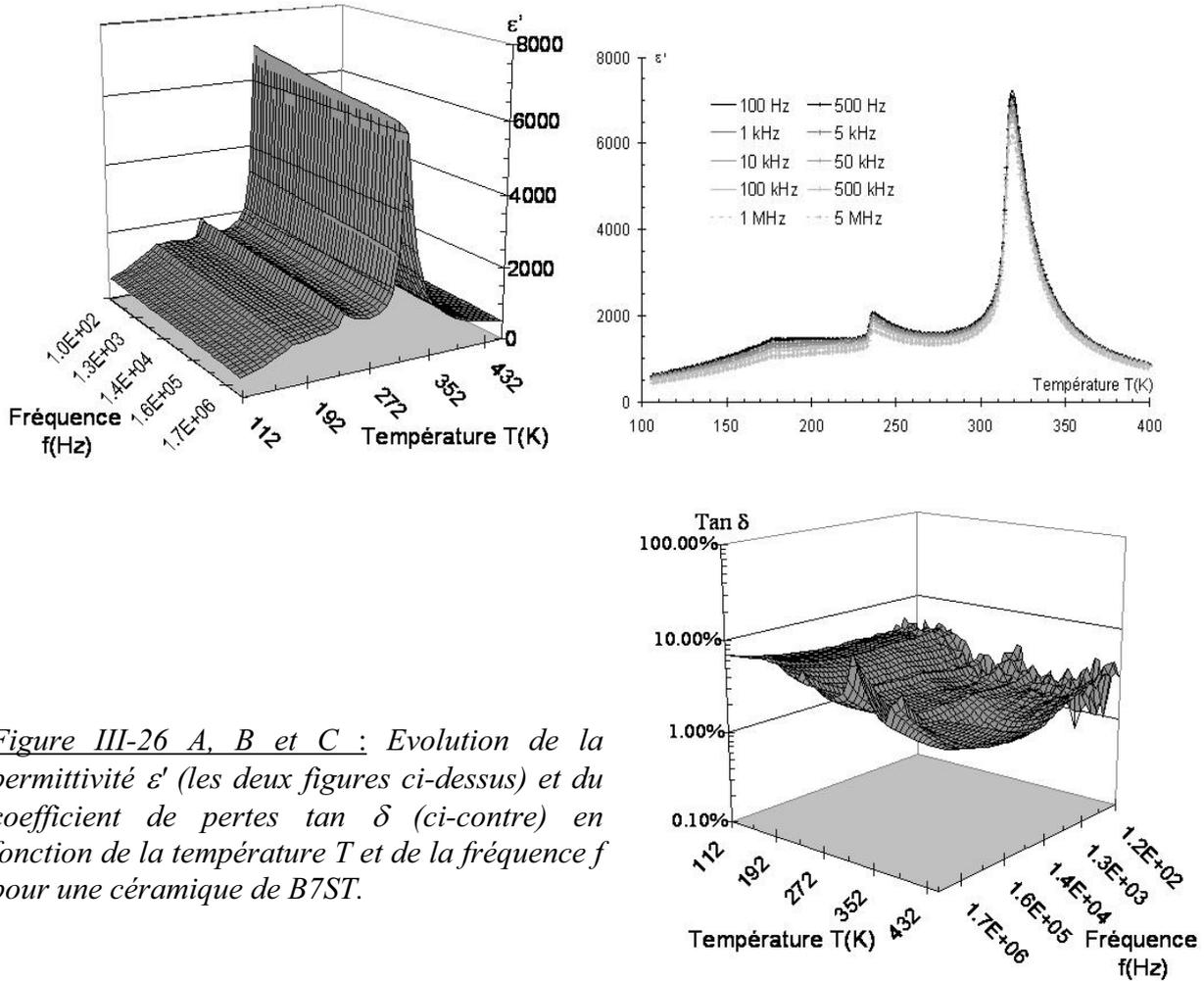


Figure III-26 A, B et C : Evolution de la permittivité ϵ' (les deux figures ci-dessus) et du coefficient de pertes $\tan \delta$ (ci-contre) en fonction de la température T et de la fréquence f pour une céramique de B7ST.

Ces résultats sont compatibles avec ceux de la littérature [Liou1997]. T_C étant supérieure à l'ambiante, B7ST est dans la configuration quadratique ferroélectrique à 300K. Cela se traduit par des phénomènes d'hystérèse en réponse à un champ électrique appliqué: les valeurs de permittivité obtenues pour un champ (ou une tension) appliqué de manière croissante diffèrent de celles obtenues pour un champ décroissant (cf. Figure III-27).

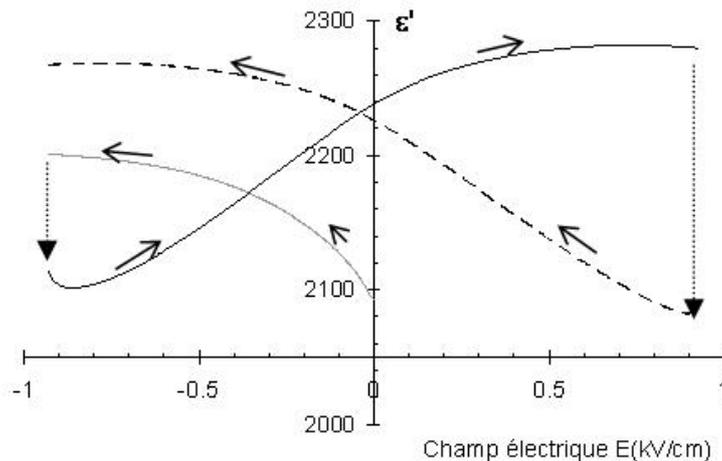


Figure III-27 : Variations de la permittivité ϵ' pour une céramique de B7ST à 300K et 100kHz sous des champs électriques décroissants et croissants (la tension appliquée varie de 0 à -40V, puis de -40 à +40V et finalement de +40 à -40V).

La variation de permittivité sous champ atteint tout de même près de 8% à 300K et 100kHz.

III.C.4. Composites B7ST/BaSnO₃ et B7ST/SnO₂

L'objectif est d'obtenir des propriétés diélectriques intéressantes à température ambiante grâce à des composites formés de B7ST et de SnO₂ ou BaSnO₃.

Deux protocoles de synthèse différents sont employés pour chacun des composés afin d'étudier l'influence de la croissance des grains sur la permittivité.

- Les composés dénommés "C" ci-dessous sont élaborés à partir de la poudre obtenue par broyage d'une céramique de B7ST chamottée. Dans cette poudre, la phase ferroélectrique est totalement formée mais les grains n'ont pas eu le temps de grossir pendant le traitement thermique.
- Les composés "F" sont obtenus par ajout de poudre ferroélectrique résultant du broyage d'une pastille frittée de B7ST (donc précédemment chamottée, broyée, repastillée et finalement frittée) avec les proportions adéquates de SnO₂ et BaSnO₃. Les grains de la poudre obtenue après frittage ne doivent plus croître significativement lors du co-frittage avec la poudre non-ferroélectrique, contrairement aux composés type "C".

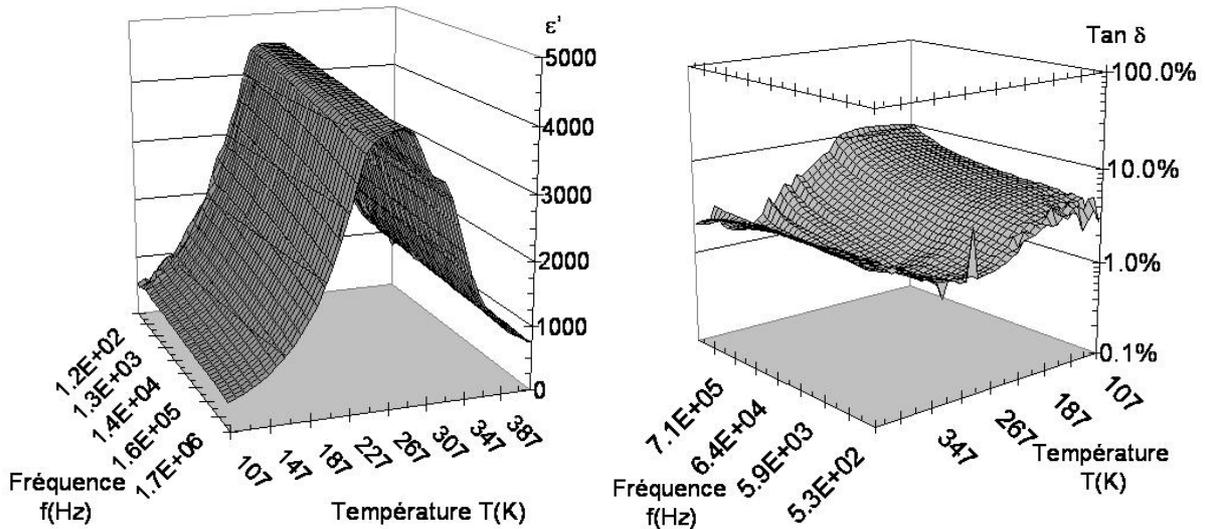
En effet, après frittage, le retrait est de l'ordre de 16% pour les composites de type "C" contre seulement 10% pour ceux utilisant du B7ST précédemment fritté. Le retrait étant dû essentiellement à la densification de la phase non-ferroélectrique dans ce cas.

Les pertes de masses sont très faibles (de l'ordre de 1%), ce qui correspond aux dégazages d'impuretés adsorbées, les phases non-ferroélectriques SnO₂ et BaSnO₃ ne subissant pas de décomposition thermique.

III.C.4.a. Détermination de ϵ' , $\tan \delta = f(T, f)$:

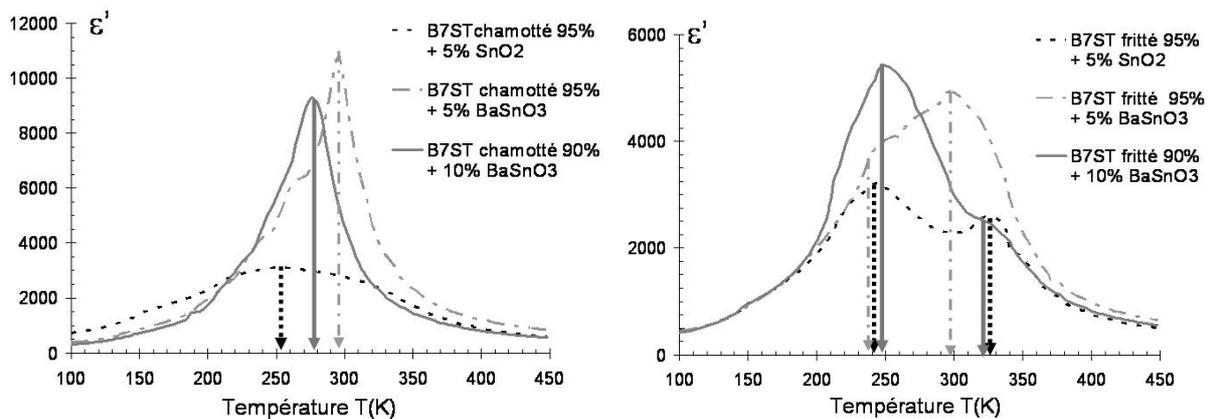
Les mesures de caractérisations diélectriques prouvent une invariance des propriétés en fonction de la fréquence pour tous les composés B7ST/SnO₂ et B7ST/BaSnO₃ "C" et "F" élaborés. Les pertes diélectriques bien que quasi constantes sur un large domaine de fréquence et température sont légèrement supérieures à 1% au voisinage de l'ambiante (cf. exemple sur

la *Figure III-28 A*). Une petite amélioration de la compacité grâce à l'ajustement des paramètres de frittage pourrait permettre de faire passer les pertes en dessous de la valeur critique de 1%.



Figures III-28 A et B: Evolution de la permittivité ϵ' (A: à gauche) et du coefficient de pertes $\tan \delta$ (B: à droite) en fonction de la température T et de la fréquence f pour une céramique de B7ST 90%+10% BaSnO₃ "F".

La détermination de la permittivité en fonction de la température révèle pour les composés obtenus à partir de B7ST chamotté des propriétés totalement différentes de celles obtenues à partir de B7ST fritté (cf. *Figures III-29 A et B*). Pour les composés "C", le T_C est déplacé vers des températures plus basses mais de près de 30K supérieures à celles obtenues pour les composés B6ST/BaSnO₃. L'utilisation de B7ST permet donc effectivement de ramener les pics de transition au voisinage de l'ambiante.



Figures III-29 A et B: Evolution de la permittivité à 100kHz en fonction de la température pour les matériaux obtenus à partir de B7ST chamotté (A: à gauche) et fritté (B: à droite).

Pour les composés obtenus à partir de poudre de B7ST frittée, on observe plusieurs anomalies diélectriques en fonction de la température. Cela conduit à considérer que ces matériaux contiennent deux phases distinctes (au moins) qui transitent à des températures nettement différentes.

Pour la transition à haute température ($T > 270K$) on peut supposer avoir une phase de type B7ST à T_C proche de 320K pour les composés B7ST 95%+5% SnO₂ "F" et B7ST 90%+10%

BaSnO₃ "F". Cette phase serait nettement altérée par des substitutions dans le cas de B7ST 95%+5% BaSnO₃ "F" (T_C= 298 K).

L'anomalie à basse température correspondrait à une phase probablement formée de la solution solide [Ba-Sr][Ti-Sn]O₃ à T_C voisin de 250K. Des analyses de microstructures permettraient de détailler ces phases.

Cette différence entre les composés "C" et "F" pourrait s'expliquer par la granulométrie différente des poudres de B7ST chamottées et frittées. En effet, les interdiffusions atomiques responsables des déplacements de T_C peuvent modifier la composition chimique des grains ferroélectriques très profondément. Pour des petits grains (moins de 1µm) de B7ST (poudre chamottée), la diffusion de Sn⁴⁺ peut se faire jusqu'au centre des grains de B7ST. On obtient donc une céramique à grains de composition [Ba-Sr][Ti-Sn]O₃ à T_C réduite.

Tandis que pour la poudre frittée de B7ST, la diffusion de Sn⁴⁺ ne peut atteindre le centre des gros grains (plusieurs µm). On conserverait donc un cœur de B7ST et l'écorce, formée de [Ba-Sr][Ti-Sn]O₃ est responsable de la deuxième anomalie diélectrique à basse température.

III.C.4.b. Détermination de ε', tan δ=f(T,E):

A l'instar de B7ST qui est ferroélectrique en dessous de environ 320K, à température ambiante les composés B7ST/SnO₂ "F" et BaSnO₃ "F" présentent une accordabilité non symétrique en fonction du champ appliqué. Le minimum de variation de permittivité n'est pas atteint à champ nul, mais pour un champ négatif lors d'une diminution de potentiel et positif (de env. 0.25kV/cm) lors d'une incrémentation du champ (cf. *Figure III-30*). Ce comportement d'hystérèse sous champ électrique s'explique par les températures de transition des composés à base de B7ST type "F" supérieures à la température ambiante.

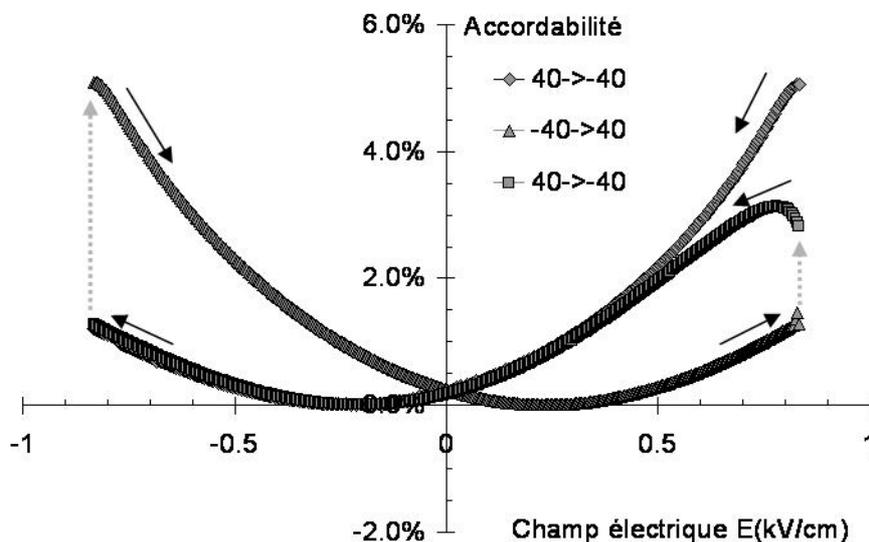


Figure III-30 : Variations de l'accordabilité d'une céramique B7ST 90%+10% BaSnO₃ "F" à 300K et 100kHz pour des champs électriques croissants et décroissants.

L'accordabilité à 300K de la céramique B7ST 95%+5% BaSnO₃ "F" atteint 13.0% sous un champ de 1kV/cm à 100kHz (cf. *Tableau III-7*), soit une valeur plus élevée que celle enregistrée avec BST ou B7ST. Par ailleurs les pertes de ce composé sont juste à la limite de tolérance (soit 1%), ce qui en fait un matériau inédit aux propriétés très intéressantes.

III.C.4.c. Récapitulatif des composés B7ST/SnO₂ et BaSnO₃ "C" et "F":

Les nouveaux matériaux à base d'oxyde d'étain et de B7ST présentent des propriétés d'accordabilité et de stabilité thermique améliorées par rapport aux composés BST/SnO₂ et BST/BaSnO₃. Leurs pertes diélectriques sont à limite de tolérance du cahier des charges et leurs compacités très élevées laissent supposer qu'on ne pourra pas les améliorer grandement en optimisant le frittage.

	T _C (K)	$\epsilon'_{\max}=\epsilon'$ à T=T _C , f=100kHz	ϵ' à T=300K, f=100kHz	tan δ à T=300K, f=100kHz	Accord. à T=300K, E=1kV/cm, f=100kHz	$\Delta T(K)=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ à f=100kHz	Compacité (%)
B7ST	318	6650	1805	2.0 %	8.0 %	321-317=4	91.5
B7ST Chamotté 95% +5% SnO ₂	253	3100	2750	-	-	298-217=81	97.0
B7ST Fritté 95% +5% SnO ₂	242 325	3210 2590	2290	0.24 %	0.2 %	261-225=44 337-311=26	95.9
B7ST Chamotté 95% +5% BaSnO ₃	296	10830	9600	2.0 %	10.3 %	299-291=8	95.0
B7ST Fritté 95% +5% BaSnO ₃	258 298	4100 4930	4900	1.0 %	13.0 %	(258-239)*2=38 317-271=46	95.8
B7ST Chamotté 90% +10% BaSnO ₃	276	9290	4600	-	-	284-268=16	99.0 ⁽¹⁾
B7ST Fritté 90% +10% BaSnO ₃	249 320	5410 2530	2990	1.3 %	6.8 %	270-237=33 (335-320)*2=30	98.0

Tableau III-7 : Grandeurs caractéristiques relevées pour les composés B7ST/SnO₂ et B7ST/BaSnO₃ "C" et "F".

(1) Remarque : Une compacité aussi proche de 100% est peu vraisemblable. La densité théorique servant au calcul de la compacité est erronée; rigoureusement, il aurait fallu calculer la densité théorique du matériau à partir des paramètres de mailles effectifs de l'échantillon.

En fait, dans l'hypothèse de la formation de phases quaternaires [Ba-Sr][Ti-Sn]O₃, il faudrait recalculer la compacité effective en prenant pour densité théorique celle d'un composé [Ba-Sr][Ti-Sn]O₃ et non une densité moyenne entre BaSnO₃ (ou SnO₂) et B7ST. Une étude complète, comprenant notamment l'effet de la granulométrie mais aussi la recherche de phénomènes de ségrégations permettrait de valider cette hypothèse.

Néanmoins ce résultat est intéressant puisqu'il contribue à diminuer la sensibilité thermique des céramiques. L'idée d'une superposition d'anomalies diélectriques pour élargir le pic de transition a déjà été employée par Partho Sarkar *et al.* [Partho1998] par exemple qui ont synthétisé des empilements de couches de stoechiométries variées.

Ces formulations inédites aux propriétés prometteuses à base d'oxyde d'étain font actuellement l'objet d'une tentative de mise en forme en couches minces au sein de l'équipe ferroélectrique de l'ICMCB. Les récents travaux de Halder *et al.* [Halder2002] sur les couches minces de Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O₃ et ceux de Wang *et al.* [Wang2002] sur la synthèse et la caractérisation structurale de films de Ba_{1-x}Sr_xTi_{0.9}Sn_{0.1}O₃ soulignent l'intérêt de ces composés.

III.D. Conclusions sur les composites élaborés par voie solide

Les matériaux élaborés par voie solide en mélangeant un oxyde non-ferroélectrique et du $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ont permis d'améliorer certaines caractéristiques du BST seul. Néanmoins, ils ne satisfont pas aux critères imposés par le cahier des charges relatif aux applications. Les céramiques à base de MgO et MgTiO_3 présentent des pertes plus faibles, une nette diminution de la permittivité mais une accordabilité moindre à température ambiante en raison de l'abaissement de la température de transition. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Névez2001] [Sengupta1999].

L'élaboration de nouvelles compositions à base d'oxyde d'étain a permis de mettre en évidence des composés à faibles pertes avec une permittivité très élevée et des propriétés non-linéaires très intéressantes, en particulier pour les composés BST/ BaSnO_3 .

Quel que soit l'oxyde non-ferroélectrique envisagé, la voie solide utilisée rend inévitable une diminution de la température de transition para/ferroélectrique T_C et donc une réduction drastique de l'accordabilité à température ambiante. Compte tenu de l'interdiffusion, les matériaux obtenus ne sont pas de simples mélanges des phases de départ. Une amélioration de la densité des céramiques synthétisées permettrait probablement de diminuer les pertes (en limitant les courants de fuite) mais ne serait d'aucun effet sur la température de transition.

Des études concernant les relations entre microstructure et propriétés ayant été réalisées antérieurement (en particulier l'étude complète de Névez [Névez2001]), notre stratégie pour l'amélioration des matériaux s'est portée sur la méthode de synthèse et l'architecture des composites. L'un des challenges de cette thèse est d'optimiser les performances des matériaux par un meilleur contrôle de la microstructure des composites.

La première idée développée en ce sens a été d'améliorer la céramique BST/MgO en entourant spécifiquement les grains micrométriques de BST par des grains de MgO en jouant sur des attractions / répulsions électrostatiques en solution par contrôle du pH.

III.E. Décoration de grains ferroélectriques par attraction sélective contrôlée par pH

Dans une suspension en phase liquide, des charges de surfaces dues aux couches de solvation apparaissent autour des grains de poudres. Elles sont à l'origine d'attractions / répulsions électrostatiques entre les grains et dépendent directement de l'environnement dans la solution, donc du pH.

La mesure du potentiel zéta permet de caractériser l'acidité de surface et de délimiter des domaines de pH dans lesquels les grains de poudres sont chargés positivement ou négativement. Une poudre micrométrique de BST présente un point de charge nulle (PCN) à $\text{pH} \approx 6$ (cf. *Figure III-31 A*). Pour des valeurs de pH supérieures, BST est chargé négativement et on peut donc "décorer" des grains de BST en les entourant d'espèces chargées positivement. Pour un pH compris entre 6 et 11, des grains micrométriques de BST et de MgO ($\text{PCN} \approx 11$, cf. *Figure III-31 B*) devraient s'attirer mutuellement.

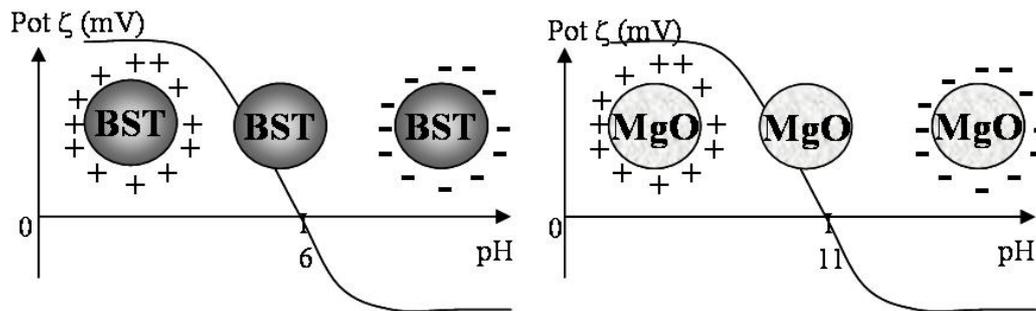


Figure III-31 A et B : Evolution du potentiel zéta ζ en fonction du pH pour des particules micrométriques de BST (A : à gauche) et de MgO (B : à droite).

On peut donc entourer sélectivement des grains de BST par des grains de diélectrique faibles pertes en mélangeant des poudres micrométriques de BST et MgO à pH=9 (cf. Figure III-32).

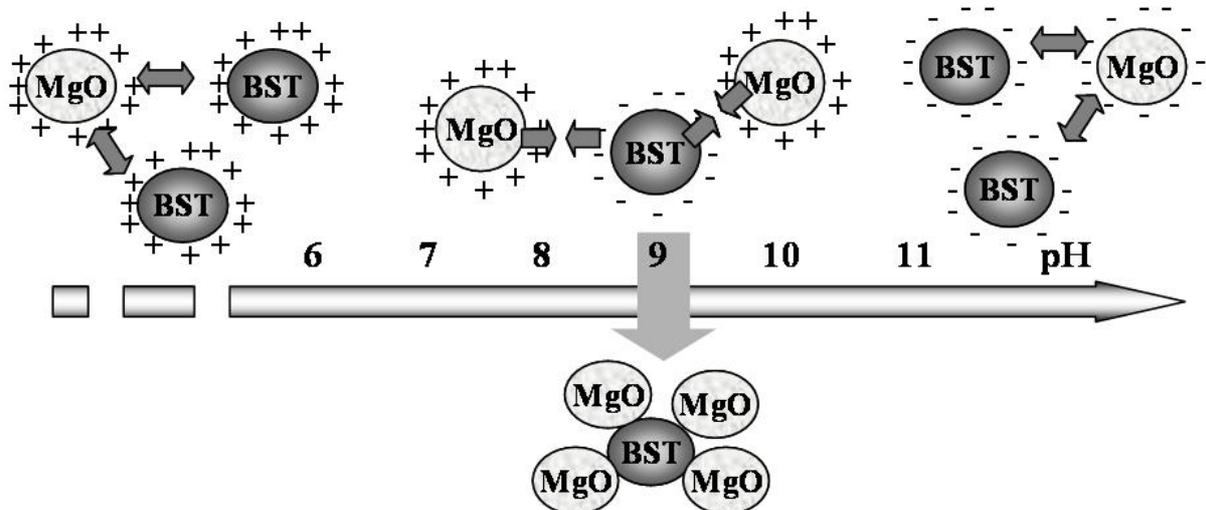


Figure III-32 : Principe d'attractions électrostatiques sélectives pour décorer des grains de BST par des grains de MgO en contrôlant le pH.

Ces composites à agencement contrôlé de phases sont dénommés BST/MgO pH ci-dessous.

III.E.1. Protocole expérimental:

Les poudres micrométriques de BST (200 mg) et MgO (50 mg) sont mises séparément en suspension dans 25 mL d'eau distillée. Les pH des deux solutions sont respectivement de 6 et 9.5. Après avoir ajusté leur pH à 9 environ avec des ajouts de soude et d'acide chlorhydrique, les deux solutions sont soumises pendant 1h aux ultra-sons pour dissocier les agrégats.

20 mL de chaque suspension sont ajoutés progressivement à un débit contrôlé de 1 mL/min à l'aide de deux seringues montées sur des pousse-seringues automatisés. Le mélange se fait dans un ballon tricol contenant 80 mL d'une solution aqueuse de pH=9 (avec ajout de soude) agitée en permanence par un barreau aimanté. Un pH-mètre permet de mesurer en permanence le pH qui est maintenu à 9.0 par ajout de soude ou d'acide chlorhydrique le cas échéant (cf. Figure III-34).

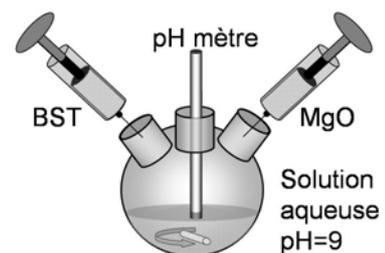


Figure III-33 : Schéma du montage d'addition de BST et MgO par contrôle du pH.

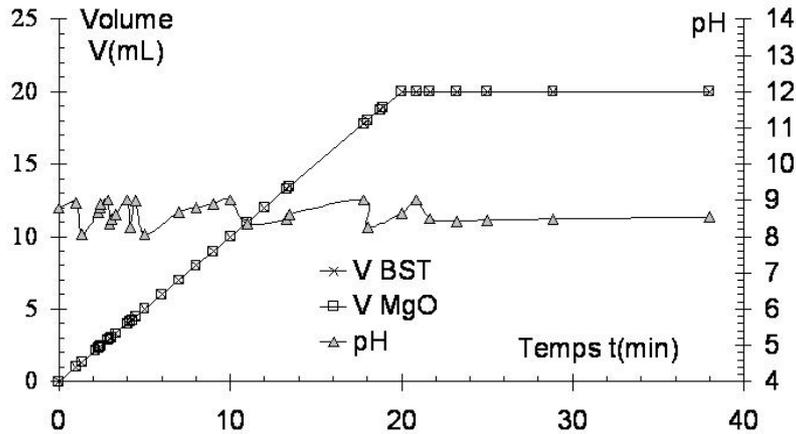
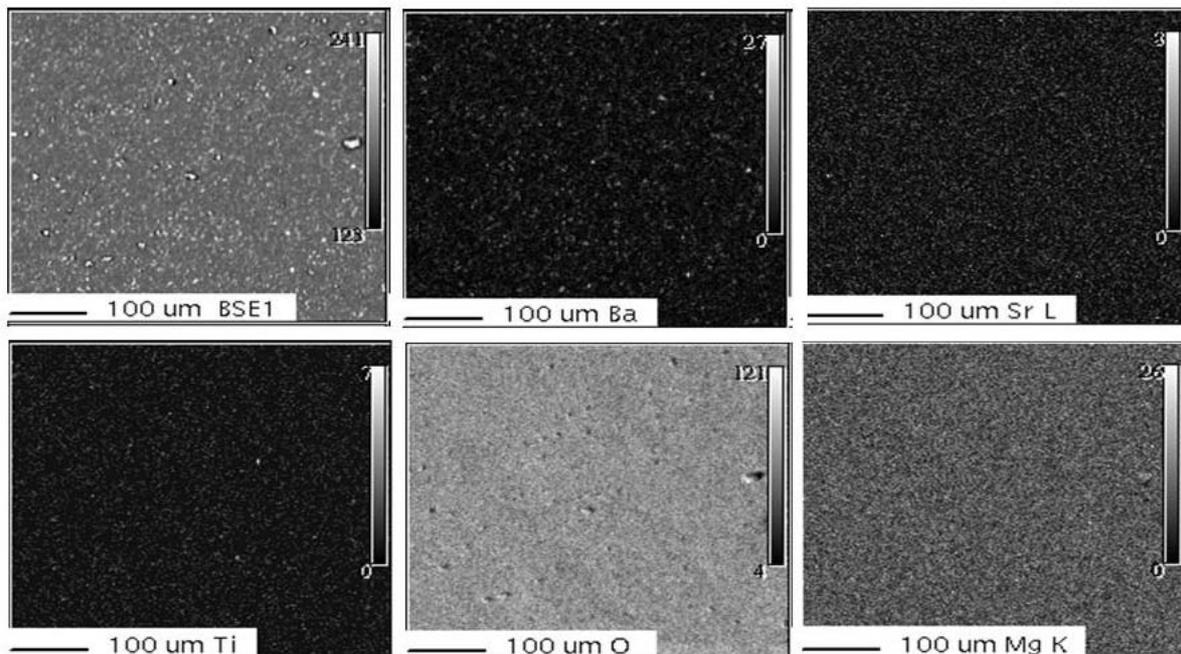


Figure III-34 : Suivi du pH et des volumes d'ajouts contrôlés des solutions de BST et MgO au cours d'une synthèse de BST/MgO pH.

Le mélange de grains est ensuite récupéré par centrifugation (à 5000 t/min pendant 2 min). Après dispersion dans 25 mL d'eau pour laver la poudre, elle est à nouveau séparée par centrifugation. Bien que le pH diminue progressivement jusqu'à 7 au cours des 4 cycles lavage/centrifugation, les arrangements BST/MgO doivent être conservés tandis qu'on élimine les contre-ions Na^+ et Cl^- introduits. La poudre est ensuite séchée à l'étuve à 200°C puis pastillée pour être frittée.

III.E.2. Caractérisation des composites BST/MgO pH

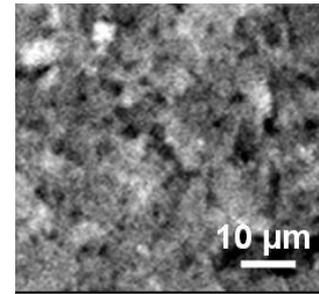
L'image MEB en électrons rétrodiffusés (cf. Figures III-35 BSE1) réalisée sur la pastille obtenue (avant frittage) montre une répartition très homogène des particules, confirmée par les cartographies obtenues à la microsonde sur les éléments Ba, Sr, Ti, O et Mg (cf. Figures III-35).



Figures III-35 : Images MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) et cartographies de Ba, Sr, Ti, O et Mg à la surface d'une pastille non frittée de BST/MgO pH.

Une image MEB en électrons rétrodiffusés agrandie confirme également la répartition homogène à l'échelle de quelques microns des grains de BST et MgO.

Figure III-36 : Contraste chimique d'une poudre BST/MgO pH obtenue; en clair des grains de BST micrométriques et en sombre des grains de MgO.



Après frittage pendant 2h à 1400°C sous flux d'oxygène, les grains de MgO ont fortement grossi et les grains de BST micrométriques se retrouvent aux joints de grains (ce sont les taches blanches observables sur l'image BSE1, cf. *Figure III-37*).

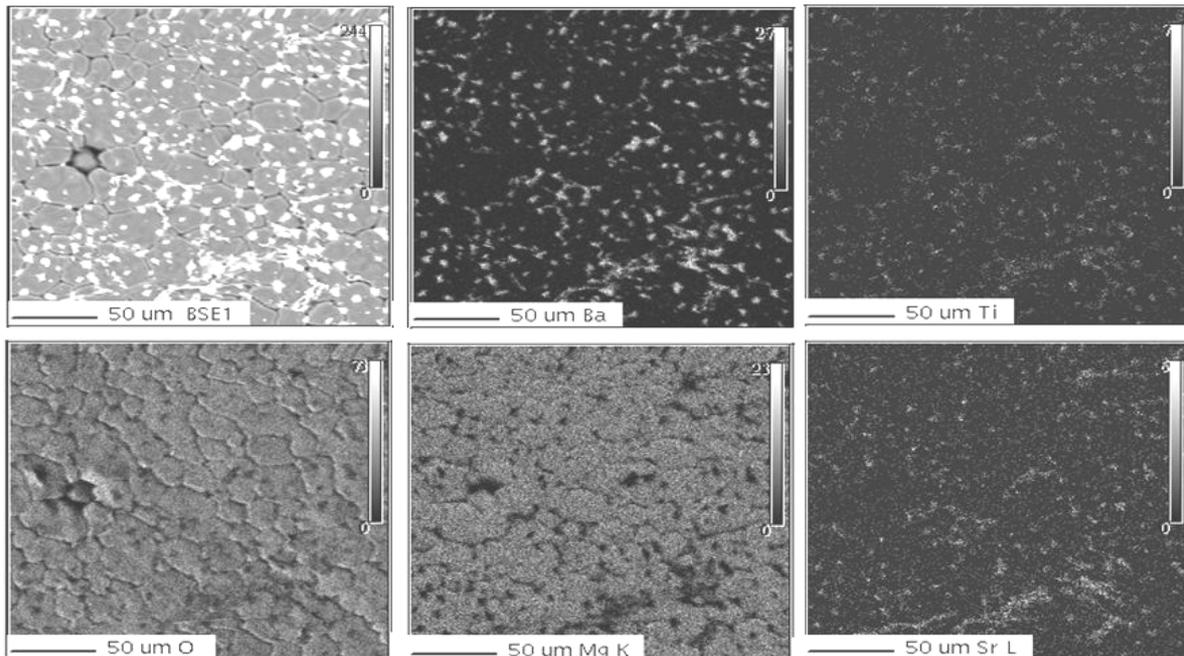


Figure III-37 : Images MEB et cartographies d'une pastille de BST/MgO pH frittée à 1400°C

Certains grains de BST sont mêmes piégés au milieu de grains de MgO de plusieurs dizaines de nanomètres, assurant une isolation parfaite des grains de BST (cf. *Figures III-38 A et B*).

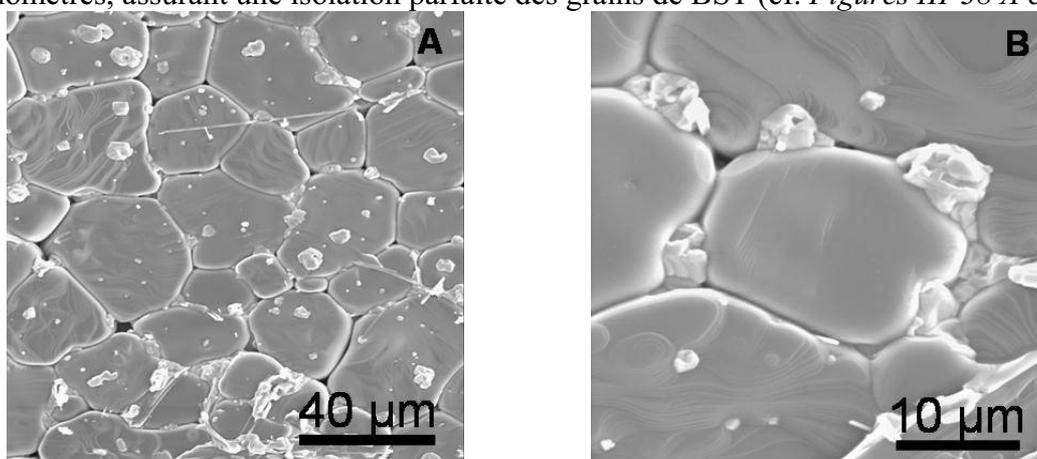


Figure III-38 A et B : Clichés MEB d'une pastille de BST/MgO pH frittée à 1400°C

La percolation des particules de BST est effectivement évitée mais la proportion de MgO par rapport à BST, de l'ordre de 50/50, est telle que la permittivité diélectrique va chuter de manière importante dans ces composites.

III.E.3. Mesures diélectriques:

Les mesures diélectriques de la pastille de BST/MgO pH frittée à 1400°C révèlent une permittivité très faible ($\epsilon' < 20$) et une forte diminution de T_C ($T_C \approx 125$ K). L'essai avec une température de frittage de 1100°C seulement n'est pas beaucoup plus concluant, ($T_C = 144$ K, cf. *Figure III-39 A*). Il semble que, en décorant les grains de BST, l'interface BST/MgO a été maximisée et de ce fait les interdiffusions ont été favorisées.

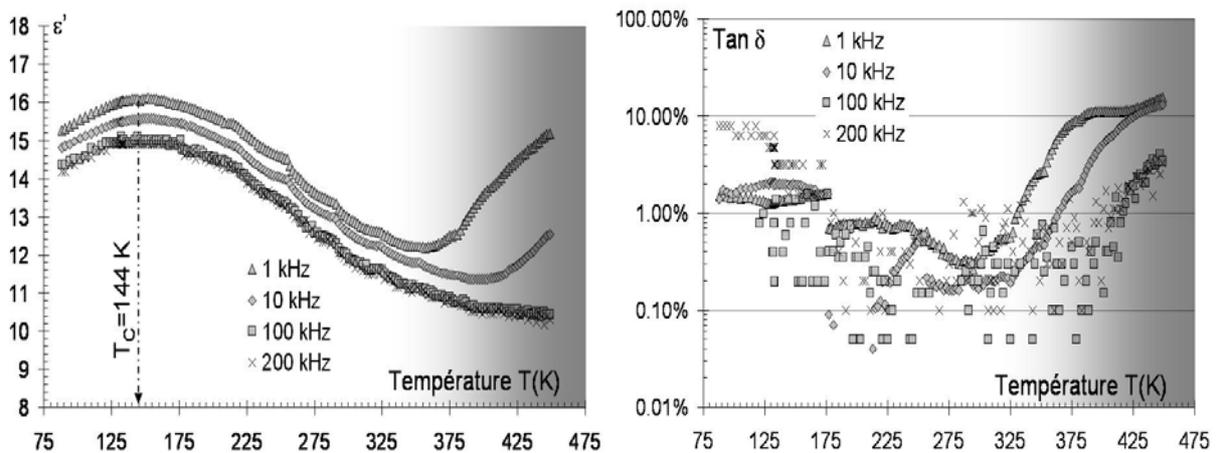


Figure III-39 A et B : Evolution de la permittivité (A: à gauche) et des pertes diélectriques (B: à droite) en fonction de la température et à différentes fréquences pour une pastille de BST/MgO pH fritté à 1100°C.

La décoration par des particules de diélectrique faibles pertes joue bien son rôle de barrière de pertes puisque le coefficient de pertes diélectriques est nettement inférieur à 1% dans un large intervalle de température (de 175 K à 320 K) et de fréquence, atteignant même moins de 0.5% à 100 kHz. Sur cette plage les pertes sont plus faibles que celles relevées pour BST (cf. *Figure III-39 B* et *Figure III-5*).

Cependant $\tan \delta$ augmente rapidement avec la température au-delà de 325 K (zone grisée sur les figures ci-dessus). Il en va de même de la permittivité pour les plus basses fréquences. Ce comportement peut être attribué à la présence de porteurs de charges qui sont thermiquement activés (par exemple des ions Na^+ ou Cl^- résiduels), générant une conductivité non négligeable quand la température augmente.

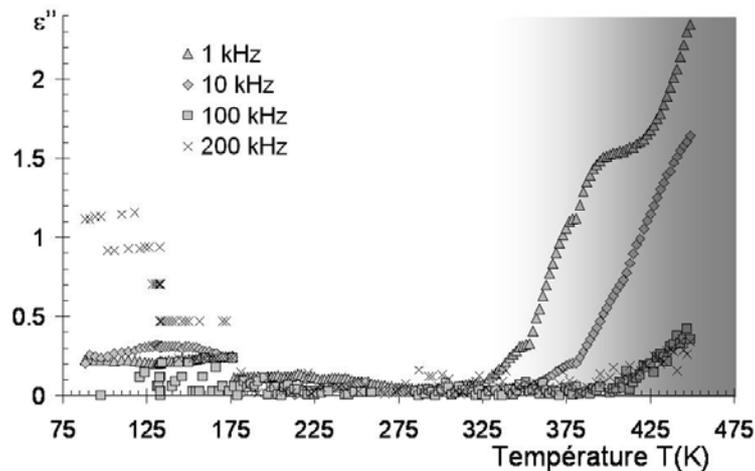


Figure III-40 : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité ϵ'' en fonction de la température à différentes fréquences pour un composite BST/MgO pH fritté à 1100°C.

Remarque : Pour des fréquences de plus de 100kHz, les porteurs n'arrivent plus à suivre les oscillations du champ et la permittivité est peu modifiée, tendant vers la valeur de MgO lorsque la température augmente. A un degré moindre, les pertes sont moins affectées par cette conductivité à moyenne fréquence, laissant présager une augmentation encore plus faible de $\tan \delta$ pour des fréquences plus élevées.

III.E.4. Conclusion sur la faisabilité de BST/MgO pH:

L'essai préliminaire de synthèse de nouveaux composites BST/MgO pH à agencement contrôlé de phases est concluant dans la mesure où la percolation des grains de BST peut être évitée en les entourant de grains d'une phase diélectrique faibles pertes. Les pertes sont diminuées sur un large domaine de fréquence et de température autour de 300K.

Cependant, des impuretés résiduelles telles que Na^+ , Cl^- , semblent limiter les propriétés à plus haute température. Les étapes de lavage ne pouvant être répétées plusieurs fois au risque de détruire les arrangements BST/MgO et ainsi que des quantités croissantes de poudre, la solution serait d'utiliser d'autres contre-ions (par exemple : NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc...) qui s'éliminent plus facilement par lavage ou lors de l'étape de traitement thermique

En conclusion, l'idée de décorer les grains de BST est intéressante, mais il faut considérer des grains de MgO beaucoup plus petits que ceux de BST, pour avoir des composites à teneur beaucoup plus élevée en phase ferroélectrique et conserver ainsi une permittivité (et donc une accordabilité) intéressante.

Cependant, le problème de l'interdiffusion n'est pas résolu dans ce type de composés comme en témoigne l'abaissement de la température du maximum de la susceptibilité diélectrique.

III.F. Références Bibliographiques du Chapitre III

- [**Alberta2002**] : E.F. Alberta, A.S. Bhalla, L. Pardo and R. Jimenez, “Novel BST:MgTiO₃ composites for frequency agile applications. Proceedings of the Tenth International Meeting on Ferroelectricity (IMF-10). Part II of VII, September 3-7, 2001, Madrid, Spain”, *Proc. IMF-10 in Ferroelectrics*, vol. **268**, p. 169-174, **2002**
- [**Chang2002**] : W. Chang and L. Sengupta, “MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications. ”, *Journal of Applied Physics* , **92(7)**, p. 3941-3946, **2002**
- [**Coughanour1953**] : L.W. Coughanour and V.A. DeProse, “Phase equilibria in the system MgO-TiO₂”, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. **51**, p. 85-88, **1953**
- [**Fountzoulas2002**] : C. G. Fountzoulas, “Microstructural development and properties of (1-x) wt% Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_{3-x} wt% MgO bulk ferroelectrics. ”, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **699**, p. 21-26, **2002**
- [**Geyer1996**] : R.G. Geyer, J. Krupka, L. Sengupta and S. Sengupta, “Microwave properties of composite ceramic phase shifter materials.”, *Proc. IEEE 10th International Symposium on Applications of Ferroelectrics 96*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York., vol. **2**, p. 851-854, **1996**
- [**Halder2002**] : S. Halder, P. Victor, S. Bhattacharya and S.B. Krupanidhi, “Pulsed laser ablation growth and characterization of Ba(Sn_{0.1}Ti_{0.9})O₃ thin films”, *Solid State Communications*, vol. **121**, p. 329-332, **2002**
- [**Jain2002**] : M. Jain, S.B. Majumder, R.S. Katiyar and D.C. Agrawal, “Dielectric properties of sol-gel-derived MgO:Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin-film composites”, *Applied-physics-letters.*, vol. **81(17)**, p. 3212-3214, **2002**
- [**Joshi2000**] : P.C. Joshi and M.W. Cole, “Mg-doped Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thin films for tunable microwave applications”, *Applied-physics-letters.* , vol. **77(2)**, p. 289-291, **2000**
- [**Kimmel1998**] : G. Kimmel and J. Zabicky, “XRPD analysis of stable and metastable magnesium titanate phases”, *Materials Science Forum*, vol. **278-281**, p. 624-629, **1998**
- [**Lee2002**] : Y.C. Lee, W.S. Lee and F.S. Shieu, “Development of composite dielectrics with high specific capacitance and stable temperature characteristics.”, *Journal of Materials Science* , vol. **37(13)**, p. 2699-2705, **2002**
- [**Lide2001**] : D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition CRC Press, **2001**
- [**Liou1997**] : J.-W. Liou and B.-S. Chiou, “Effect of direct-current biasing on the dielectric properties of barium strontium titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **80 [12]**, p. 3093-99, **1997**
- [**Nenez2001t**] : S. Nenez, “Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique”, *Thèse*, Université de Bourgogne, **2001**
- [**Nenez2002**] : S. Nenez, A. Morell, M. Pate, M. Maglione, J.C. Niepce and J.P. Ganne “Dielectric properties of barium strontium titanate/non ferroelectric oxide ceramic composites. ”, *Key Engineering Materials*, p. 206-213, **2002**
- [**Ngo1995**] : E. Ngo, S. Stowell, L.C. Sengupta and M.E. O'Day, “Fabrication and characterization of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. **360**, p. 45-50, **1995**
- [**Ngo2001**] : E. Ngo, P.C. Joshi, M.W. Cole and C.W. Hubbard, “Electrophoretic deposition of pure and MgO-modified Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ thick films for tunable microwave devices”, *Applied-physics-letters.* , vol. **79(2)**, p. 248-250, **2001**
- [**Partho1998**] : Sarkar Partho, Sakaguchi Sumie, Kimihiro Yamashita and Umegaki Takao, “Functionally-graded barium/strontium titanate by electrophoretic forming.”, *Ceramic Transactions (Advances in Dielectric Ceramic Materials)*, vol. **88**, p. 183-188, **1998**
- [**Potrepka2002**] : D.M. Potrepka, S.C. Tidrow and A. Tauber, “Improved temperature stability of microwave properties in tunable devices using substituted Ba_{1-x}Sr_xTiO₃”, *Integrated Ferroelectrics*, vol. **42**, p. 97-121, **2002**
- [**Rao1998**] : B.L.J. Rao, D.P. Patel and L.C. Sengupta, “Phased array antennas based on bulk phase shifting with ferroelectrics”, *Integrated ferroelectrics*, vol. **22**, p. 307-316, **1998**
- [**Sengupta1994**] : L.C. Sengupta, E. Ngo, M.E. O'Day and S. Stowell, “Fabrication and characterization of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites for use in phased array antennas and other electronic devices.”, *Proc. IEEE 9th International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, vol. **5**, p. 622-625, **1994**

- [Sengupta1995] : L.C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo and M.E. O'Day, "Barium Strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phase array antennas", *Integrated ferroelectrics*, vol. **8**, p. 77-88, **1995**
- [Sengupta1995p] : L.C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell and M.E. O'Day, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-MgO", *Brevet U.S. 5 427 988*, **1995**
- [Sengupta1996a] : L.C. Sengupta, E. Ngo, S. Sengupta and S. Stowell, "Multi-process synthesis of novel ferroelectric oxide ceramic composites for use in phased array antennas", *Proc. 20th Army Science Conference*, vol. **1:15**, p. 126-134, **1996**
- [Sengupta1996b] : L.C. Sengupta, E. Ngo, J. Synowczynski and S. Sengupta, "Optical and electrical studies of novel ferroelectric composites for use in phased array antennas.", *Proc. IEEE 10th International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, vol. **2**, p. 845-849, **1996**
- [Sengupta1996c] : S. Sengupta, L.C. Sengupta, D.P. Vijay and S.B. Desu, "Thin films of novel ferroelectric composites.", *Integrated Ferroelectrics*, vol. **13(4)**, p. 239-245, **1996**
- [Sengupta1997a] : L.C. Sengupta, E. Ngo and J. Synowczynski, "Fabrication and characterization of ferroelectric composite ceramics", *Integrated ferroelectrics*, vol. **15**, p. 181-190, **1997**
- [Sengupta1997b] : L.C. Sengupta, J. Synowczynski and L.H. Chiu, "Investigation of the effect of particle size on the optical and electronic properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ composite ceramics", *Integrated ferroelectrics*, vol. **17**, p. 287-296, **1997**
- [Sengupta1997c] : L.C. Sengupta and S. Sengupta, "Novel ferroelectric materials for phased array antennas", *IEEE transactions on ultrasonics ferroelectrics and frequency control.*, vol. **44(4)**, p. 792-797, **1997**
- [Sengupta1997p] : L. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-magnesium based compound", *Brevet U.S. 5 635 434*, **1997**
- [Sengupta1998p] : S. Sengupta and L. Sengupta, "Composite films with Ba-Sr titanate deposited with a pulsed laser for electronic and tunable ferroelectric applications. ", *Brevet U.S. 5 846 893*, **1998**
- [Sengupta1999] : L.C. Sengupta and S. Sengupta, "Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials.", *Materials Research Innovations*, vol. **2(5)**, p. 278-282, **1999**
- [Sengupta2000pa] : L.C. Sengupta and S. Sengupta, "Ceramic ferrite/ferroelectric composite having low dissipation factor, voltage tunability, and proper impedance matching for the incident medium. ", *Brevet U.S. 6 063 719*, **2000**
- [Sengupta2000pb] : S. Sengupta, S. Stowell, L. Sengupta and P.C. Joshi, "Ferroelectric thin film composites made by metalorganic decomposition.", *Brevet U.S. 6 071 555*, **2000**
- [Sengupta2002p] : L.C. Sengupta, S. Sengupta and E. Ngo, "Method for depositing multilayered conformal coatings of tunable, low electronic loss ceramic composites. ", *Brevet U.S. 6 358 386*, **2002**
- [Sharma Pramod2000] : K. Sharma Pramod, K.A. Jose, V.V. Varadan and V.K. Varadan, "Ferroelectric composite of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ with Al₂O₃ and MgO synthesized by sol-gel method.", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **606**, p. 175-180, **2000**
- [Synowczynski1998] : J. Synowczynski, L.C. Sengupta and L.H. Chiu, "Investigation of the effect of particle size on the 10GHz microwave properties of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃/MgO composite ceramics", *Integrated ferroelectrics*, vol. **22**, p. 341-352, **1998**
- [Synowczynski2002] : J. Synowczynski, S. Hirsch and B. Gersten, "Rapid gel cast prototyping of complex paraelectric (Ba,Sr)TiO₃/MgO composites. ", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. **720**, p. 203-208, **2002**
- [Tidrow2000] : S.C. Tidrow, E. Adler, T. Anthony and W. Wiebach, "Evaluating voltage-tunable materials for RF phase shifter technology. ", *Integrated Ferroelectrics (2000)*, **28(1-4)**, 151-160. CODEN: IFEREU ISSN: 1058-4587. Journal written in English. CAN 133:357035 AN 2000:650579 CAPLUS (Copyright 2003 ACS), vol. **28(1-4)**, p. 151-160, **2000**
- [Upadhyaya2000] : G.S. Upadhyaya, *Sintered Metallic and Ceramic Materials*, Ed. J. Wiley & Sons, **2000**
- [Wang2002] : Moo-Chin Wang, Cheng-Chi Tsai, Kun-Ming Hung and Nan-chung Wu, "Preparation and characterization of (Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.9}Sn_{0.1})O₃ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by RF magnetron sputtering", *Journal of Crystal Growth*, vol. **241**, p. 439-447, **2002**
- [Weil1998] : C.M. Weil, R.G. Geyer and L. Sengupta, "Microwave dielectric characterization of bulk ferroelectrics.", *Proc. 2nd European Meeting on Integrated Ferroelectrics, 1997 in Journal de Physique IV*, vol. **9**, p. 113-116, **1998**
- [Yasuda1996] : N. Yasuda, H. Ohwa and S. Asano, "Dielectric Properties and Phase Transitions of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ Solid Solution", *Japanese J. Appl. Phys.*, vol. **35**, p. 5099-5103, **1996**

IV. NOUVELLES ARCHITECTURES DE COMPOSITES A BASE DE BST : SYNTHESSES PAR CHIMIE DOUCE

Au chapitre précédent, nous avons constaté que toutes les méthodes de synthèse et de mise en forme par les voies de chimie du solide standard conduisaient à une diffusion de l'oxyde non-ferroélectrique dans le BST et inversement. En conséquence, les propriétés diélectriques de ces matériaux sont fortement altérées :

- abaissement de la température de transition,
- décroissance de la permittivité et de l'accordabilité,
- difficulté pour minimiser les pertes diélectriques.

Il est ainsi essentiel de trouver et de développer de nouvelles architectures pour palier ces inconvénients et minimiser l'interdiffusion entre les différentes phases par un contrôle de l'architecture du composite.

IV.A. Introduction

Afin d'améliorer l'agencement des phases esquissé dans le chapitre précédent avec les composés BST/MgO pH, nous allons étudier dans ce chapitre différents concepts d'architecture composite grâce à l'emploi d'objets cœur@écorce et de gels de silice. Ces composés sont déjà utilisés en chimie douce pour isoler des matériaux de l'environnement extérieur et contrôler leur architecture [Mornet2002].

Des poudres commerciales de BST de granulométrie moyenne de 50nm ont été enrobées d'une coquille d'oxyde non ferroélectrique à faibles pertes. L'élaboration de ces particules cœur@écorce nous a ensuite permis de mieux maîtriser la mise en forme des composites en particulier durant l'étape du frittage. En conséquence, nous avons pu faire varier systématiquement la taille des cœurs de BST et de la coque (ou écorce) non ferroélectrique afin de définir l'architecture composite correspondant au mieux au cahier des charges défini précédemment.

Nos deux résultats principaux sont la stabilisation de la température du maximum de permittivité diélectrique et l'obtention d'un maximum d'accordabilité aux environs de la température ambiante.

IV.A.1. Essais préliminaires de nouvelles architectures de composites

Avant de mettre en œuvre ces nouveaux concepts, quelques essais préliminaires ont été réalisés afin d'examiner les difficultés de synthèses de composites massifs d'architecture définie.

Les interdiffusions provoquant la variation de T_C pourraient être évitées en frittant les pastilles à une température plus basse ou plus rapidement (frittage type « fast-firing »). Cependant les céramiques obtenues présentent une forte porosité, ce qui est néfaste pour le coefficient de pertes diélectriques. L'ajout de fondant permettrait de conserver une compacité correcte tout en frittant plus bas, mais cet ajout peut également avoir des répercussions sur les pertes diélectriques.

Une autre approche pour minimiser les interdiffusions est de limiter l'interface entre les phases ferroélectriques (BST) et les diélectriques faibles pertes (par exemple $MgTiO_3$). Un composite sandwich : un empilement de couches ferroélectriques et diélectriques faibles pertes irait dans ce sens. Un premier essai a été tenté en introduisant dans la pastilleuse la poudre de BST puis, après un premier pressage, la poudre de $MgTiO_3$. Après frittage à $1400^\circ C$ on obtient une céramique formée d'une rondelle de $MgTiO_3$ superposée à une rondelle de BST (cf. *Figure IV-1 A*). La grande différence de coefficients de dilatations entre les deux phases entraîne des contraintes gigantesques à l'interface et la rondelle de $MgTiO_3$ qui a flué se dissocie de celle de BST.

Ce phénomène de dilatation peut être minimisé en considérant des couches intermédiaires de coefficient de dilatation intermédiaire (par exemple des mélanges BST/ $MgTiO_3$ à teneur graduelle en $MgTiO_3$ cf. *Figure IV-1 B*). Des synthèses sous forme de couches épaisses et minces par des techniques de dépôt plasma ou de type coulage (dérivé du sol-gel) permettent également de s'affranchir des contraintes aux interfaces. Comme suggéré à la fin du mémoire de thèse de S. Nénez [*Nénez2001t*], le concept d'empilement multicouches a été mis en œuvre sous différentes formes (par dépôts plasma, sol-gels, coulage en bande...). La barrière isolante formée par la phase diélectrique faibles pertes d'épaisseur contrôlable donne des résultats intéressants.

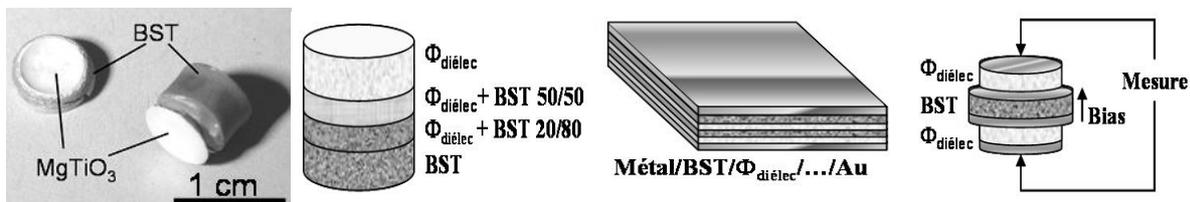


Figure IV-1 A, B, C et D : Illustration de composites multicouches massifs : pastille de BST recouverte de $MgTiO_3$ (A : $MgTiO_3$ a flué se dissociant de BST) et avec des couches intermédiaires (B); concept de multicouches avec ses métallisations (C) et sandwich avec métallisations intermédiaires (D).

Cependant les très fortes différences de permittivité entre BST (env. 3000) et les phases diélectriques faibles pertes (quelques dizaines au maximum) imposent, pour ne pas trop diminuer la permittivité et l'accordabilité, d'avoir une couche de BST environ cent fois plus épaisse que celle de l'isolant.

Un autre essai a été réalisé en déposant sur une pastille de BST frittée des électrodes puis une couche de silice de quelques centaines de nanomètres par sputtering, elle-même pourvue d'électrodes (cf. *Figure IV-1 D*). Ce type d'architecture devrait permettre de soumettre le BST à un champ électrique et de faire la mesure de l'ensemble, ajoutant ainsi une barrière isolante de silice de part et d'autre du BST. Malheureusement à cause des problèmes de planéité de la

céramique de BST, les couches déposées ne sont pas continues et des court-circuits apparaissent.

Nous avons donc envisagé une maîtrise plus innovants de l'agencement des phases ferroélectrique et non-ferroélectrique à l'échelle nanométrique par le biais de synthèses de composites par voie de chimie douce.

IV.A.2. Agencement contrôlé des phases par procédés de chimie douce

Pour limiter les pertes diélectriques il est possible d'isoler les grains de BST les uns des autres à une distance constante et modulable afin d'éviter la percolation de grains de BST. Celle-ci entraîne dans le composite l'établissement de courants de fuite à basse fréquence (cf. *Figure IV-2 A et B*). A plus haute fréquence ce phénomène peut réduire les pertes résultant de processus de relaxation diélectrique au sein des grains de BST.

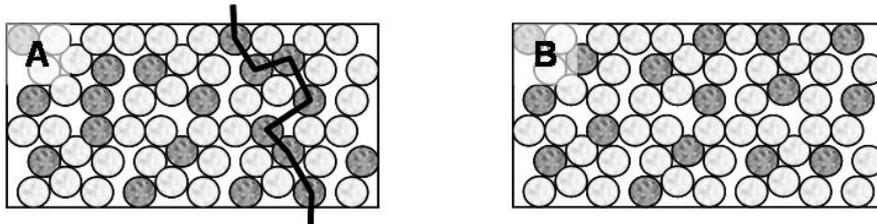


Figure IV-2 A et B: Schémas d'agencement de phases ferroélectriques (en grisé) et diélectriques faibles pertes (en blanc) : (A) agencement aléatoire réalisé par voie solide classique, autorisant des percolations de grains ferroélectriques et (B) agencement contrôlé en entourant les grains ferroélectriques par des grains isolant.

Les essais présentés au chapitre III avec les composites BST/MgO pH constituent en fait un premier pas vers un agencement contrôlé des phases. Les attractions sélectives visent effectivement à isoler les grains de BST les uns des autres.

Nous nous proposons d'aller plus loin dans cette démarche en élaborant des composites de BST enrobés d'une écorce isolante et notés cœur@écorce.

IV.A.2.a. Le concept des composites cœur@écorce

L'approche présentée consiste à enrober des grains d'un matériau donné (la phase ferroélectrique BST) dans une coque formée par une phase isolante SiO_2 . L'agencement des deux phases n'est donc plus aléatoire; l'objectif est de parvenir à la formation de grains enrobés isolés les uns des autres par une coque d'épaisseur variable. Au sein d'une telle architecture, de nombreux paramètres peuvent être ajustés: la nature des phases, la granulométrie des particules de cœur et l'épaisseur de la coque.

Dès 1977, Kompanek *et al.* déposaient un brevet sur des enrobages par des phases piézoélectriques et ferroélectriques [Kompanek1977p]. En fait il s'agissait de recouvrir un objet diélectrique par un composé ferroélectrique. De nombreux matériaux ferroélectriques cœur@écorce décrits dans la littérature présentent la phase ferroélectrique en surface. Dans la plupart des cas, les phases ferroélectriques sont obtenues par traitement thermique de deux oxydes pour donner l'oxyde mixte ferroélectrique. Les phénomènes mis en jeu étant principalement des diffusions atomiques d'une phase vers une autre, nombre de travaux présentent la formation de grains ferroélectriques comme des composés de type cœur@écorce. Ainsi, Gablenz *et al.* [Gablenz2001] proposaient d'obtenir des grains de BaTiO_3 en recouvrant des grains de TiO_2 par une phase de BaCO_3 . Après traitement thermique, ils obtenaient une écorce de BaTiO_3 autour de grains de TiO_2 . Les mêmes expériences furent tentées avec du PZT en surface de grains de PbO [Muralidharan1995] ou

du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en surface de Nb_2O_5 pour obtenir du PMN [Gu2003]. C'est selon ce principe que Lubomirsky *et al.* réalisèrent des composites $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ à gradient de concentration dans chaque grain [Lubomirsky2002] : la composition variait de BaTiO_3 au cœur des grains pour atteindre SrTiO_3 en surface en passant par toutes les compositions intermédiaires.

Cependant, ces matériaux ne peuvent pas être appelés composites à cause des diffusions atomiques entre leur phases. Ils ne présentent pas de frontière nette entre le cœur et la coque à l'instar des composites développés en chimie douce, par exemple $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ [Caruso2001] ou ferrite-zinc $@\text{SiO}_2$ [Grasset2002]. Dans le domaine des applications ferroélectriques, peu de composites cœur@écorce mettant en jeu des ferroélectriques existent. Seuls quatre composites à base de BaTiO_3 ont été répertoriés :

Le premier consiste à recouvrir des grains de BaTiO_3 par une couche d'oxyde de tantale qui inhibe la croissance des grains lors du frittage [Harkulich1966]. Un ajout de fondant est d'ailleurs nécessaire pour fritter ce matériau. L'enrobage de BaTiO_3 par une coque de LiF a permis d'étudier les relations entre structure et propriétés [Randall1993]. De même l'enrobage par une couche de cuivre ou d'oxyde de cuivre modifie les paramètres de maille de nanograins de BaTiO_3 [Liu1997]. Et très récemment, Hayashi *et al.* ont enrobé des grains de BaTiO_3 avec une couche de NbO pour élargir et diminuer le pic de permittivité en fonction de la température [Hayashi1999].

Ainsi l'enrobage d'un ferroélectrique et en particulier de BST par une phase paraélectrique est une approche originale pour diminuer les pertes.

Nous nous appuyerons sur les travaux de Iler [Iler1959p] et les compétences du groupe des *matériaux hybrides* de l'ICMCB pour enrober des grains de BST avec de la silice. Cet oxyde est facilement synthétisable en solution aqueuse selon des procédés de type sol-gel et présente de faibles pertes diélectriques. Une bonne dispersion des poudres en solution requiert des tailles de grain très faibles. Nous avons ainsi été amené à utiliser des poudres de BST nanométriques pour les synthèses par chimie douce et la réalisation des composites ferroélectriques cœur@écorce.

IV.A.3. Poudres nanométriques de BST

Différentes voies de synthèse sont proposées pour obtenir des grains ferroélectriques nanométriques : soit en partant de grains micrométriques broyés à haute énergie [Kong1999], par exemple avec un attriteur [Névez2001t], soit par nucléation et croissance à partir d'une solution (procédé type sol-gel) [Chaput1990] [Zhang1999b] [Veautier2002] [Bhattacharyya2002]. Les procédés sol-gels présentent l'avantage de générer des poudres monodisperses de granulométrie plus petite et plus contrôlable que les techniques de broyage. Des poudres de BST de 50 nm obtenues par sol-gel sont disponibles dans le commerce auprès de l'entreprise anglaise Pi-Kem. Par ce biais, nous nous sommes affranchis des problèmes de reproductibilité liés à la qualité de la poudre.

IV.A.3.a. Caractérisation des poudres BST 50nm

Les poudres de 50 nm fournies par Pi-Kem ont été utilisées pour les essais de faisabilité compte tenu de leur monodispersité et de leur taille compatible avec les épaisseurs de coques visées (quelques nanomètres) pour les applications ferroélectriques.

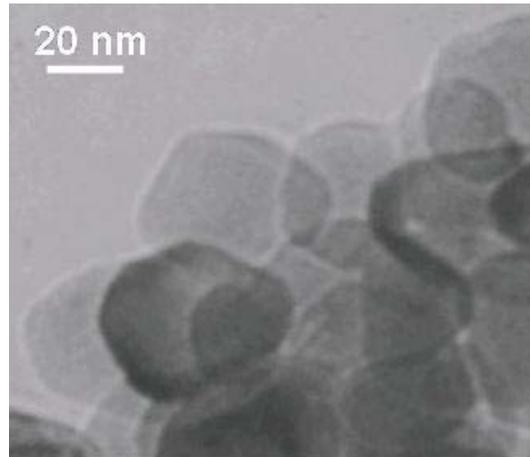


Figure IV-3 : Micrographie MET de la poudre commerciale de BST 50nm.

Comme toute poudre obtenue par sol-gel ces grains de BST peuvent contenir des résidus organiques dûs à la décomposition chimique des précurseurs du gel. Une analyse thermogravimétrique montre que les grains ont adsorbé de l'eau (pic de dégazage à env. 100°C) et que des composés organiques sont dégazés à environ 400°C.

Pour s'affranchir du pic de permittivité dû à l'eau adsorbée dans les grains nanométriques de BST (pic à environ 273K), les mesures diélectriques ont été réalisées sous vide dynamique après un dégazage de l'échantillon à 450K. De plus, un piège à azote liquide a été ajouté entre la cellule de mesure et la pompe à vide pour éviter tout reflux vers l'échantillon.

Remarque: Un erratum (cf. [erratum Huber2003]) concernant l'article [Huber2002] sera publié. En effet, cette précaution n'ayant pas été prise, le pic de permittivité observé sur les courbes de permittivité en fonction de la température pour les composites BST@SiO₂ présentés a été attribué à tort à BST alors qu'il est dû à de l'eau adsorbée.

Ainsi, toutes les mesures de permittivité et de pertes diélectriques présentées ci-dessous sont réalisées sous vide dynamique avec piège à azote liquide.

L'objectif étant d'obtenir la température de transition d'une poudre de taille de grains de l'ordre de 50nm, les mesures ont été réalisées sur une poudre simplement pressée. Un frittage conduirait inévitablement à un grossissement des grains.

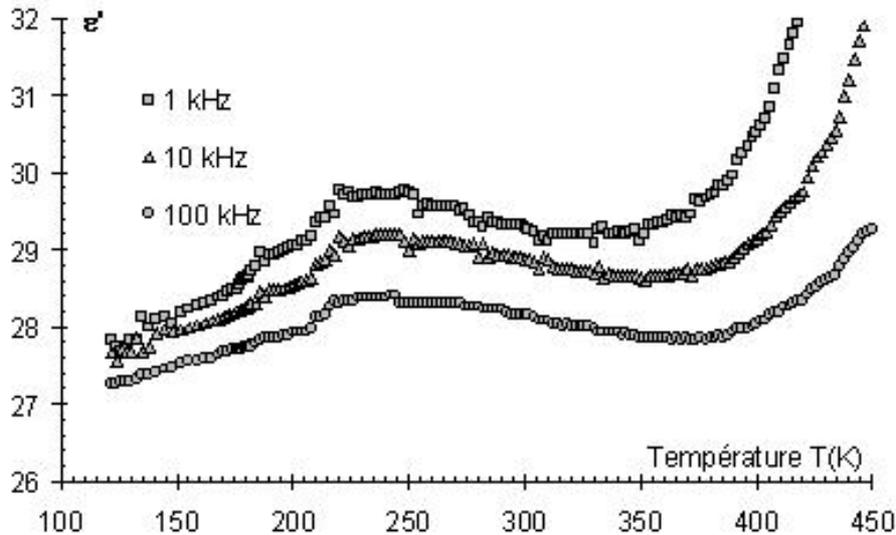


Figure IV-4 : Variations de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence pour une poudre de BST de 50 nm pressée.

La permittivité, bien que logiquement très faible à cause de la porosité de la poudre compactée, atteint un maximum au voisinage de 235K. Cette température très inférieure à celle des céramiques frittées de BST ($T_C=290K$ pour ces céramiques à grains micrométriques; cf. *Chapitre III.B*) est liée à la taille nanométrique des grains. Elle sera comparée à celle du composite fritté cœur@écorce synthétisé à partir de la poudre de BST de 50nm de diamètre.

IV.B. Nouveaux nanocomposites cœur@écorce

Les techniques d'enrobage dérivant de procédés sol-gels, développées par le groupe des *matériaux hybrides* de l'ICMCB, offrent la possibilité d'enrober des grains de quelques dizaines de nanomètres par une couche continue très fine (quelques nanomètres à peine) de silice. Celle ci dernier est un bon isolant mais présente une permittivité très faible ($\epsilon'=4.4$). Il est donc d'ores et déjà prévisible que la permittivité du composite final sera largement diminuée par rapport à celle de BST.

Un essai d'application de ce concept à des grains de BST est présenté ici. Les cœurs de BST nanométriques ont été enrobés par une coque de silice (cf. *Figure IV-5*) puis frittés. Selon ce concept, la distance entre les grains de BST après frittage d_g dépend directement de l'épaisseur de la coque formée d_c . On peut ainsi envisager de modifier les propriétés diélectriques du composite en jouant sur l'épaisseur de la couche de silice (par action sur les paramètres cinétiques de la réaction) et/ou sur la taille du cœur ferroélectrique.

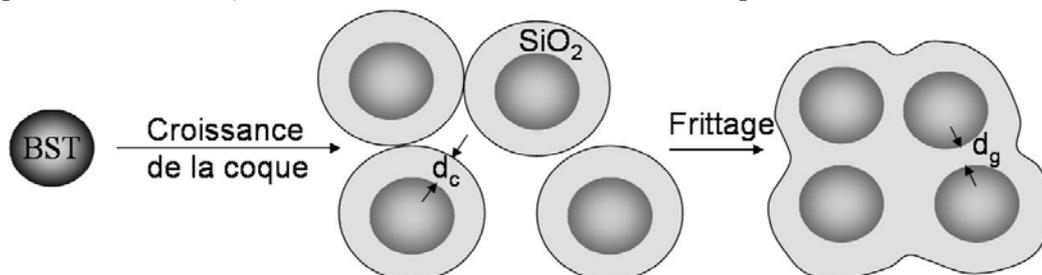


Figure IV-5 : Schéma explicatif du concept cœur@écorce.

Les composites seront désignés ci-dessous par BST-50nm@SiO₂ ou en omettant la taille du grain au cœur : BST@SiO₂ quand celle-ci est sans importance.

IV.B.1. Protocole expérimental

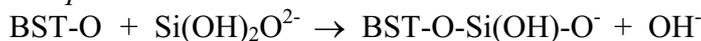
Le protocole expérimental, basé sur le brevet de Iler [Iler1959p], met en œuvre une solution de silicate de sodium pour enrober les grains. Cette solution aqueuse de silicate de sodium à 0.27% en masse (obtenue par dilution de NaOH, SiO₂ à 27% massique fournie par Aldrich) est ajoutée progressivement avec une seringue à 50 mg de poudre de BST 50nm préalablement dispersée à l'aide d'ultra-sons dans 250 mL d'une solution aqueuse de pH=10 (par ajout de soude) chauffée à 90°C. Un doigt à ultrasons permet de dissocier les agrégats de nanoparticules susceptibles de se former.



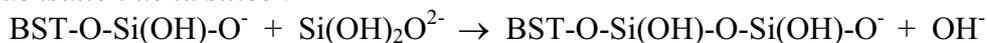
Figure IV-6 : Photo du montage expérimental de synthèse de composites cœur@écorce BST@SiO₂. (Un deuxième pousse-seringue et une seringue d'acide sulfurique sont ajoutés pour maintenir le pH constant dans le tricol).

Deux phénomènes compétitifs se produisent lors de l'addition du silicate de sodium dans la solution aqueuse contenant les grains de BST : la polymérisation en surface des grains de BST et la formation puis précipitation d'agrégats de silice pure. Le maintien du pH entre 8 et 10 pendant l'ajout de la silice active permet de contrôler la compétition entre les deux processus. En effet, à ces valeurs de pH, la silice active (sous la forme Si(OH)₂O²⁻) s'adsorbe à la surface de BST vraisemblablement en se liant à des ions O²⁻ présents à la surface de grains de BST. Le mécanisme envisagé est le suivant :

1) Chimisorption de la silice sur le BST :



2) Condensation de la silice :



Lors d'une seconde étape, la silice se condense progressivement autour des cœurs en créant des chaînes Si-O-Si avec les groupements SiO₃²⁻ en solution (et/ou leurs formes hydrolysées Si(OH)₂O²⁻, Si(OH)₄, ... libres). En fin de réaction des particules cœur@écorce sont formées.

Pour maintenir le pH autour de 9 lors de l'addition de la solution de silicate de sodium au milieu réactionnel, une solution acide d'H₂SO₄ (à 1.24 % massique, Aldrich) est ajoutée simultanément dans le ballon tricol. Le pH, mais aussi la température du bain chauffant (90°C) et l'ajout progressif de la solution de silice active (à 30 mL/h) permettent à la silice de se condenser rapidement et uniformément à la surface des grains de BST au détriment de la formation de nucléi de silice, responsables de la précipitation de gros agrégats de silice [Ung1998]. A la fin de l'ajout, le mélange est laissé pendant 1h à 90°C dans le tricol sous agitation pour achever les réactions de polymérisation.

Le mélange est ensuite refroidi. La poudre subit 4 cycles de lavage / centrifugation : après une première centrifugation (10 min à 5000 t/min) la poudre restante est lavée avec de l'eau déionisée puis centrifugée pour séparer la solution aqueuse de la poudre. Après lavage, une goutte de poudre en suspension est déposée sur une grille de cuivre à membrane de carbone pour être observée au MET afin de mettre en évidence la présence de silice autour des grains de BST. La poudre de BST-50nm@SiO₂ récupérée est ensuite séchée à l'étuve à 200°C.

IV.B.2. Mise en évidence de la coque de silice

Les images de microscopie électronique en transmission MET (cf. *Chapitre II.B.2.e*) donnent un exemple de résultats obtenus pour des échantillons préparés avec ce protocole expérimental (cf. *Figure IV-7 A et B*); elles montrent clairement la formation d'une couche continue de silice autour des grains de BST.

L'épaisseur de la coque de silice est de quelques nanomètres. Elle est présente de façon uniforme autour des grains de BST. Dans les conditions optimales de préparation, très peu (<10%) de grains libres de silice ont été observés dans les préparations.

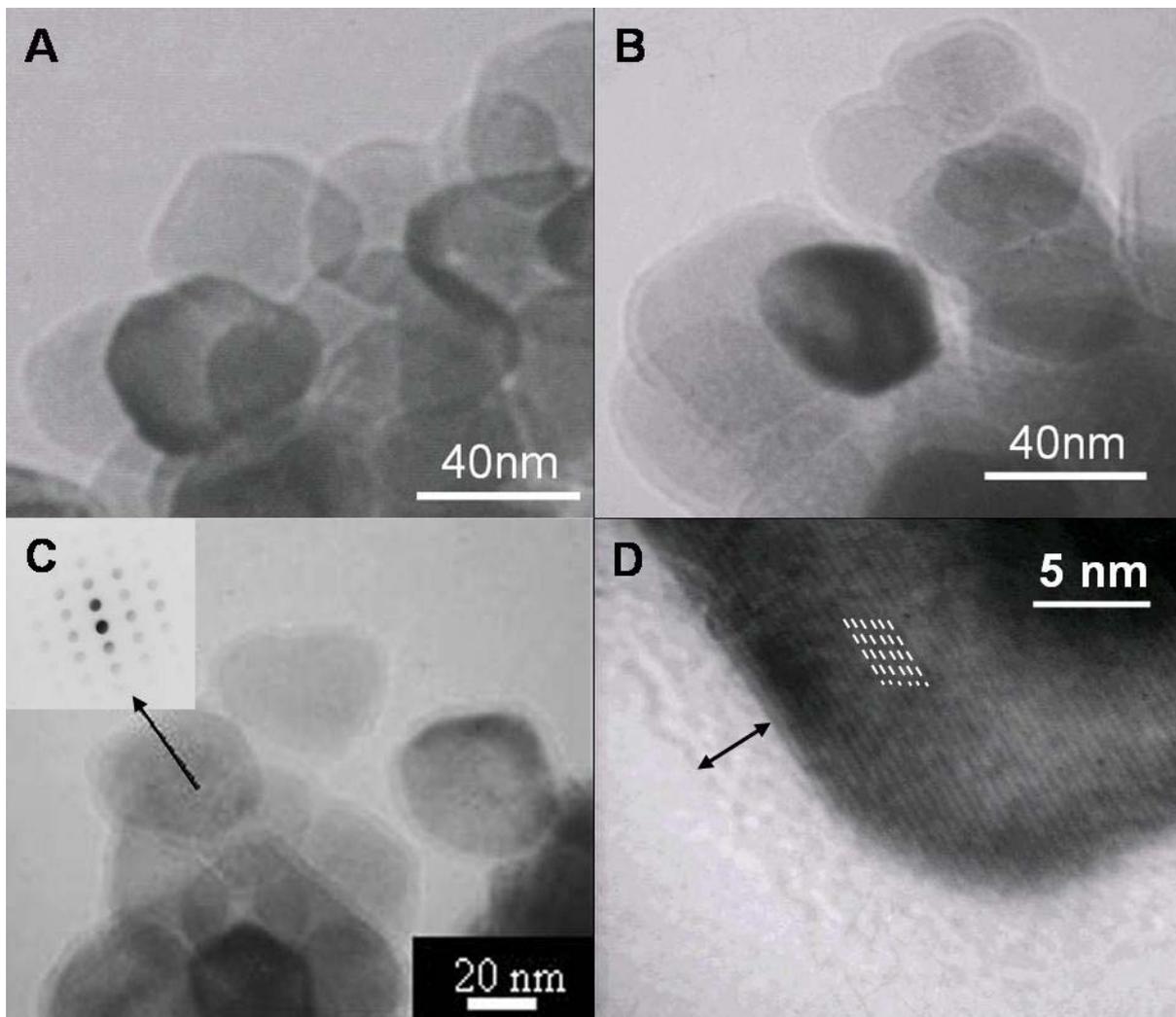


Figure IV-7 A, B, C et D : Clichés MET de la poudre de BST avant enrobage (A) et de composites BST-50nm@SiO₂ (B, C et D). La coque de silice apparaît en gris clair et suit le contour des grains de BST plus sombres [Huber2003], [Huber2002].

En focalisant le faisceau d'électrons du microscope électronique (5nm de diamètre, accéléré à 200kV), la diffraction des particules de BST a été mise en évidence (cf. *Figure IV-7 C*). Les paramètres de maille déterminés (de l'ordre de 3.96 Å) confirment la présence de BST.

La micrographie D de la *Figure IV-7* obtenue à grossissement plus important met en évidence la présence de silice amorphe autour d'un grain de BST cristallisé (les lignes sombres correspondent aux plans atomiques de BST). Elle permet en outre de vérifier la continuité et l'épaisseur de la couche amorphe de silice : environ 5 nm.

Des liaisons covalentes ou des ponts OH sont très vraisemblablement situés à l'interface entre le cœur et la coque. Il est cependant très difficile de le vérifier car le signal de l'interface est nécessairement très faible par rapport au reste du matériau (cœur). De plus des atomes d'oxygène sont présents à la fois dans BST et dans SiO₂. Des études de micro-raman ont été tentées mais le résultat est peu convaincant car dans la silice amorphe, de nombreuses vibrations sont présentes sur les spectres et il est particulièrement difficile de distinguer les liaisons associées à l'interface. Des mesures d'absorption IR, optique et/ou Raman, seront envisagées pour préciser la nature des liaisons entre BST et SiO₂. De même, des caractérisations par résonance magnétique nucléaire des isotopes ¹H, ¹⁷O, ⁴⁷Ti et ⁴⁹Ti, et ²⁹Si, à l'instar de celles réalisées par Sanchez *et al.* sur des gels de BST [*Blanchard1998*], [*Scolan1998*], [*Veautier2002*] ou des nanoparticules de TiO₂ [*De Monredon2002*], permettraient de caractériser les liaisons éventuelles Ti-O-Si.

Par ailleurs, des mesures de la mobilité électrophorétique (déterminée par zétamétrie; cf. *Chapitre II.B.2.h*) ont été réalisées. Elles confirment l'enrobage des grains de BST (cf. *Figure IV-8*) [*Ung1998*].

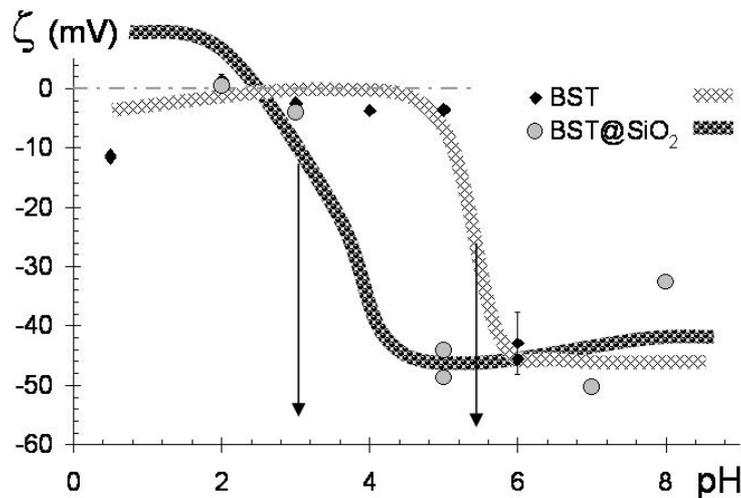


Figure IV-8 : Variation du potentiel zéta ζ avec le pH pour des solutions contenant des nanograins de BST et des nanocomposites BST-50nm@SiO₂.

Les grains de 50 nm de BST présentent une nette diminution du potentiel ζ à un pH proche de 6 (cf. *Chapitre III.F* et *Figure III-31 A*). Après enrobage par la silice, le potentiel ζ du composite BST-50nm@SiO₂ est nettement déplacé vers une valeur de pH plus faible, proche de celle de la silice pure (PCN=2). Le fait qu'il n'y ait pas de variation du potentiel ζ pour des poudres BST-50nm@SiO₂ dans des solutions à pH voisin de 6 semble indiquer également que la grande majorité des grains de BST est enrobée. Ceci confirme les conclusions tirées de l'analyse au MET.

Finally the routine characterization by X-ray diffraction performed on a few mg of BST@SiO₂ powder dried confirmed the amorphous nature of the silica coating the BST nanometric grains. The coating, of uniform thickness, is of the order of 5 nm.

IV.B.3. Frittage de BST-50nm@SiO₂

Different studies [Rahaman1987] [Dutton1992] have shown that the sintering of composite core@shell is governed by the presence of the shell [Jagota1991] [Jagota1993] [Jagota1994].

IV.B.3.a. Les contraintes du frittage

The BST@SiO₂ grains were then sintered. The objective of this step is to densify the material while preserving a silica layer between the BST grains. One would therefore ideally obtain a more or less ordered network of BST grains regularly spaced by a SiO₂ matrix.

This sintering step is delicate as evidenced by the first tests. A washing step of the BST@SiO₂ powder is indispensable before sintering; the residual counter-ions (Na⁺) present in high concentration in the silica solution can play the role of flux. Thus with only one rinse with deionized water instead of four, the BST@SiO₂ pellet can melt, giving a glass as a result of a thermal treatment at 1000°C (cf. Figure IV-9). The realization of a glass very heavily loaded in ferroelectric phase can be interesting for different applications, but the passage through a molten phase does not allow guaranteeing that the BST grains are always uniformly coated. Moreover, dielectric losses are of the order of 10% at room temperature and 100kHz in this type of glass.

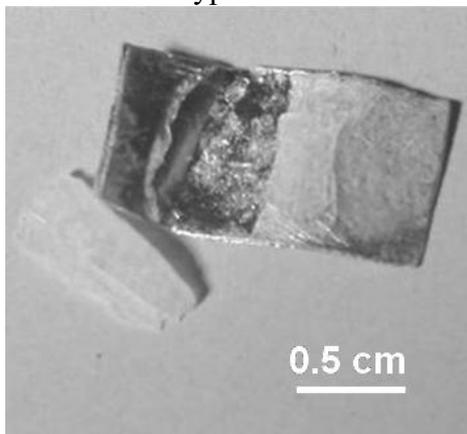


Figure IV-9 : Pastille de BST-50nm@SiO₂ ayant fondu lors d'un traitement thermique à 1000°C sur son support de Pt.

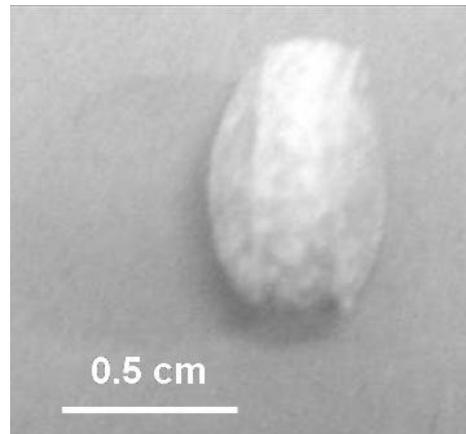


Figure IV-10 : Pastille de BST-50nm@SiO₂ "boursouflée" par dégazage lors d'un traitement thermique à 1000°C.

Similarly, adsorbed species evaporate during thermal treatment. The example of the inflated pellet (cf. Figure IV-10) illustrates the effect of these degassing on the samples.

IV.B.3.b. Définition des paramètres de frittage

Une étude dilatométrique et l'analyse in situ par spectroscopie de masse des éléments chimiques dégazant nous ont permis de définir les paramètres de frittage appropriés.

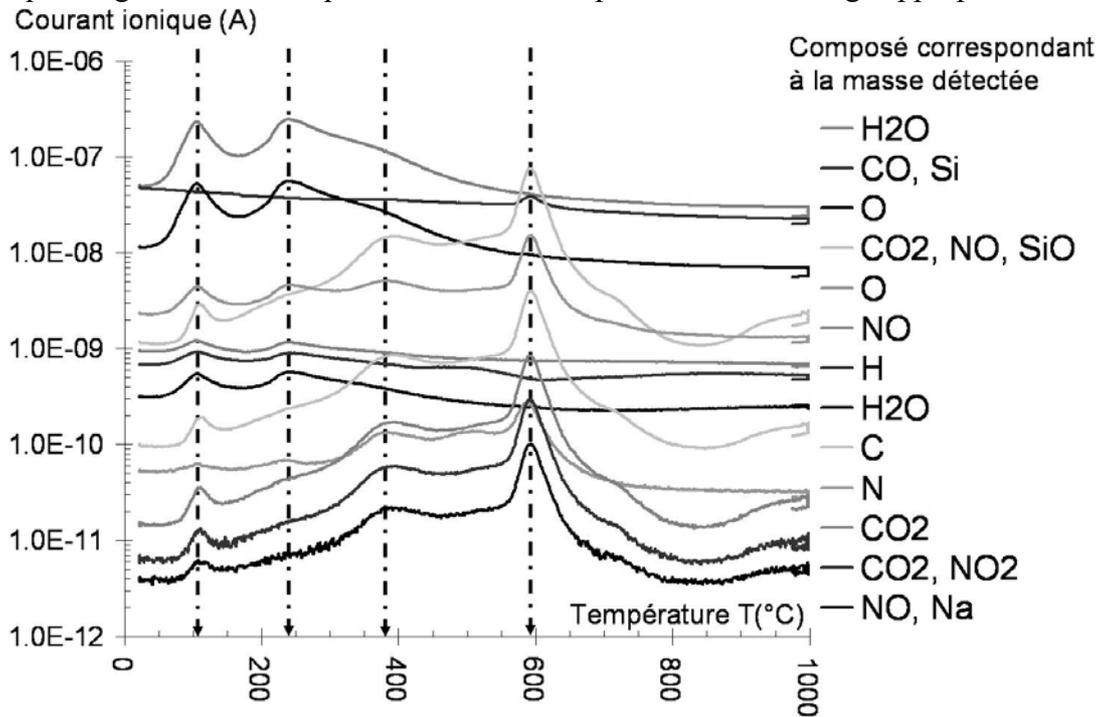


Figure IV-11 : Analyse thermogravimétrique (ATG) lors du frittage d'une pastille de BST-50nm@SiO₂.

L'ATG montre différents dégagements gazeux en fonction de la température (cf. Figure IV-11); principalement de l'eau (libre à 100°C et liée à 240°C environ) et des oxydes d'azote et/ou de carbone (à 380°C et 600°C). Des paliers à ces températures seront donc nécessaires au cours du frittage pour permettre un dégazage complet et l'obtention d'un composite dense.

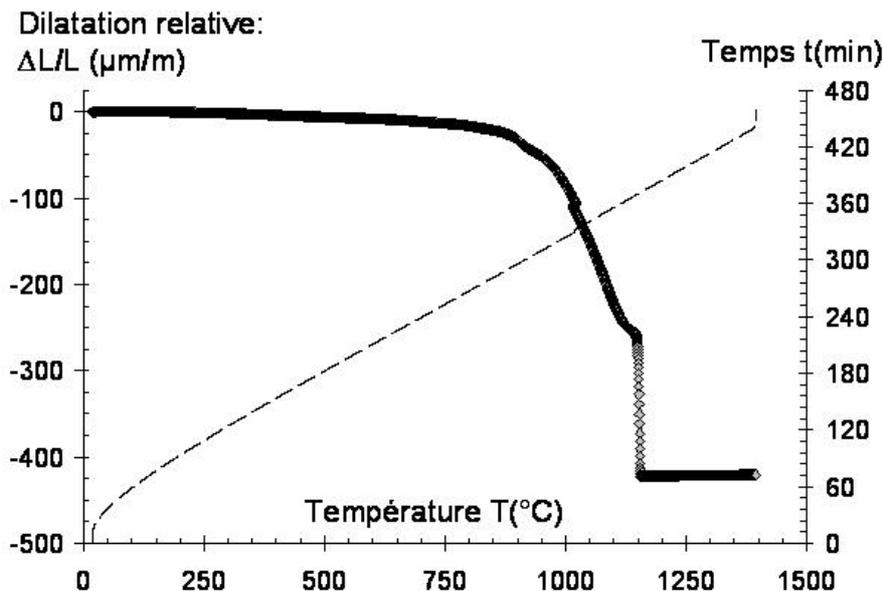


Figure IV-12 : Courbe dilatométrique d'une pastille de BST-50nm@SiO₂ en fonction de la température. L'échantillon a fondu à 1150°C environ.

L'analyse dilatométrique révèle que le composite se comporte comme un verre : il commence à se rétracter vers 850°C puis fond à 1100°C. Les différentes tentatives de frittage ont montré que la température de fusion dépend largement de la qualité du lavage.

Nous proposons donc le traitement thermique suivant afin d'optimiser la densité des composites BST-50nm@SiO₂ frittés.

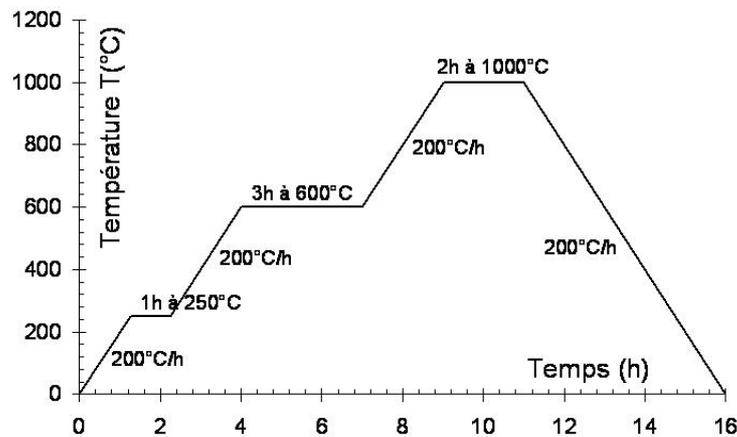


Figure IV-13 : Traitement thermique pour le frittage de composites BST-50nm@SiO₂.

Les pastilles frittées selon ce programme thermique présentent un retrait radial de 5.9% environ, pour un retrait longitudinal de 2.4% et une perte de masse de l'ordre de 5.1%. On peut donc obtenir grâce à ces composites cœur@écorce des matériaux riches en phase ferroélectrique et frittant à plus basse température que BST.

Une valeur exacte de la compacité est toutefois délicate à donner. Bien que les images de MET renseignent sur l'épaisseur de la coque de silice autour des grains de BST, elles n'ont pas une valeur statistique suffisante. De par le dépôt d'une goutte de liquide sur la grille de MET, on peut avoir écarté des gros agrégats de silice présents dans la poudre. La détermination de la quantité totale de silice à partir des épaisseurs de coque observées peut être erronée. De plus, le caractère amorphe et poreux de la silice avant frittage ne facilite pas la détermination de la densité théorique de ces composites.

Pour optimiser la compacité des échantillons, une étude détaillée des différents paramètres de traitement thermique et de l'étape de lavage serait nécessaire (par exemple en analysant systématiquement les dégagements gazeux lors de différents essais de paramètres de frittage). Un couplage de la mesure in situ de la dilatation de l'échantillon au cours du frittage avec la régulation thermique pourrait également permettre une régulation fine de la durée des paliers de retraits.

L'objectif principal étant ici de tester la faisabilité des composites et de vérifier le maintien des propriétés diélectriques, nous avons choisi dans le cadre de cette thèse de ne pas approfondir davantage l'optimisation du frittage.

IV.B.4. Mesures diélectriques sur BST-50nm@SiO₂ avec une coque de 5 nm

Les mesures diélectriques réalisées sur les objets BST@SiO₂ montrent une conservation des propriétés diélectriques et une amélioration des pertes par rapport au BST.

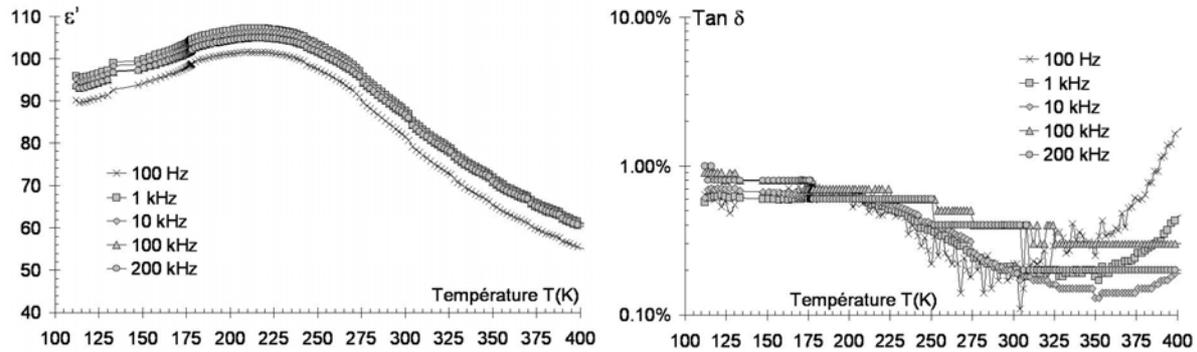


Figure IV-14 A et B : Variations de la permittivité ϵ' et du coefficient de pertes $\tan \delta$ en fonction de la température et à différentes fréquences pour un composite fritté BST-50nm@SiO₂ de 50 nm de cœur et 5nm de coque.

La permittivité du composite fritté BST-50nm@SiO₂ avec des grains de 50nm de BST et une coque de 5 nm est indépendante de la fréquence et présente un maximum à 240K environ (cf. Figure IV-14 A); soit à 5K près la température de transition relevée pour les grains de BST de 50nm seuls (cf. Figure IV-4). La permittivité est plus élevée que pour la poudre de BST 50nm juste pressée car l'échantillon BST-50nm@SiO₂ est moins poreux.

Les pertes diélectriques sont nettement améliorées par rapport à BST et sont inférieures à 1% sur le très large domaine de température 100K - 375K et de fréquence 100Hz - 200kHz, atteignant 0.3% à peine autour de l'ambiante (cf. Figure IV-14 B).

IV.B.5. Conclusion sur l'essai de faisabilité d'un composite BST-50nm@SiO₂

L'ensemble de ces résultats a permis de mettre en évidence la possibilité de synthétiser des objets cœur@écorce en conservant les caractéristiques ferroélectriques du grain initial, tout en empêchant sa croissance. Le coefficient de pertes a également diminué par rapport au BST seul. Les interdiffusions entre les phases ferroélectriques et diélectriques faibles pertes sont évitées dans ces composites cœur@écorce, peut être en partie grâce à la diminution de la température de frittage due à la présence de la silice. Les pertes diélectriques de ce composite sont nettement diminuées par rapport à celles de BST. Cependant, compte tenu de la faible valeur de T_C , l'accordabilité de ce composite sera très faible à température ambiante.

Cette différence de valeur de T_C entre le composite BST@SiO₂ à grains nanométriques ($T_C=235K$) et la céramique de BST à grains micrométriques ($T_C=285K$, cf. Chapitre III.B.2) soulève la question d'une variation de la température de transition ferro/paraélectrique de BST avec la granulométrie.

Au vu de ces résultats et compte tenu des divergences observées dans la littérature sur les effets de taille de grains dans les ferroélectriques, nous avons étudié ce point particulier de façon plus approfondie. Déterminer l'influence de la taille du cœur ferroélectrique sur les propriétés diélectriques des composites cœur@écorce est une étape fondamentale pour l'utilisation ultérieure de poudres nanométriques dans ce type de composites. Ceci permettra une modulation contrôlée des propriétés en fonction de l'application visée.

IV.C. Effet de la taille des grains sur la température de transition de BST

Dans un premier temps, nous avons tenté d'établir un lien entre les propriétés diélectriques de grains nanométriques (50nm) et celles de grains micrométriques de BST sur des poudres. Il s'agira ensuite de confirmer ces effets dans des matériaux denses.

IV.C.1. Températures de transition de poudres nanométriques calcinées

La poudre nanométrique (50nm) de BST a été pastillée et recuite 2h à différentes températures (entre 700°C et 1400°C) sous un flux d'oxygène pour faire croître les grains et obtenir des céramiques de granulométries intermédiaires allant jusqu'au micron.

La granulométrie de ces poudres recuites a été évaluée par dénombrement à partir d'images MEB et MET (pour la poudre initiale Pi-Kem de 50nm) : après étalonnage des images, les grains sont marqués et leur diamètre est reporté dans un tableur à l'aide du logiciel Analysis [Roubin2003]. Les mesures réalisées sur plus de 100 grains permettent de définir des intervalles de taille de grains (avec des pas allant de 20 nm jusqu'à 500 nm pour les poudres les plus grosses) et de compter le nombre de grains appartenant à chaque classe. Les granulométries déduites sont présentées sur la *Figure IV-15*.

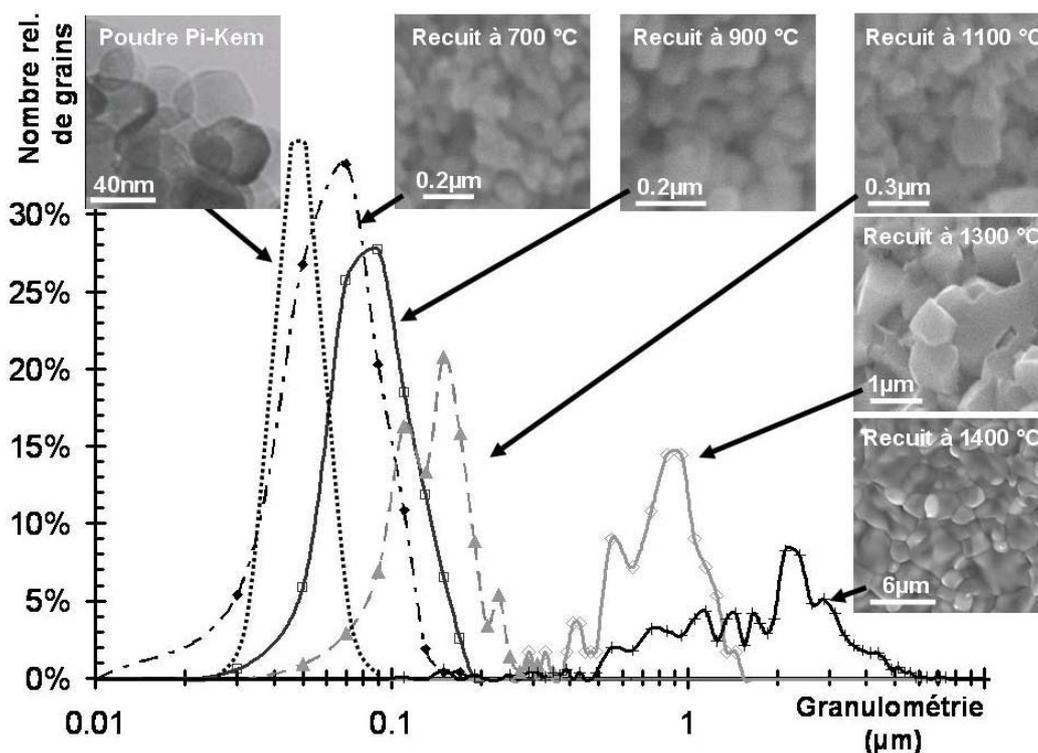


Figure IV-15 : Granulométries par dénombrement sur des images MEB et MET (poudre initiale Pi-Kem à gauche) de poudres nanométriques de BST recuites 2h à différentes températures.

Lors du recuit, la granulométrie croît, la dispersion augmente également et les grains initiaux de forme émoussée deviennent très anguleux (bien visible pour un recuit à 1300°C).

Les céramiques obtenues par recuit de pastilles de BST 50 nm ont des densités variant de 50% pour une température de recuit de 700°C à plus de 99% pour un recuit à 1400°C (équivalent à un frittage). Les pastilles obtenues après recuit n'étant pas très denses, elles ont pu être

caractérisées électriquement avec une cellule de type "3" (cf. *Chapitre II.D.3*). La poudre de BST non recuite a été introduite dans une cellule de type "4" et pressée entre deux plots en laiton pour être mesurée en température.

Les porosités trop élevées de certaines pastilles empêchent une comparaison de leur permittivité et seule leur température de transition peut être déduite.

Pour la poudre de BST Pi-Kem de 50 nm compactée, la permittivité, bien que très faible, atteint un maximum en fonction de la température à 235 K.

Les résultats obtenus montrent que la température de transition varie avec la température de recuit des pastilles ou plus précisément avec la granulométrie des céramiques de BST (cf. *Figure IV-16* et *Figure IV-17*).

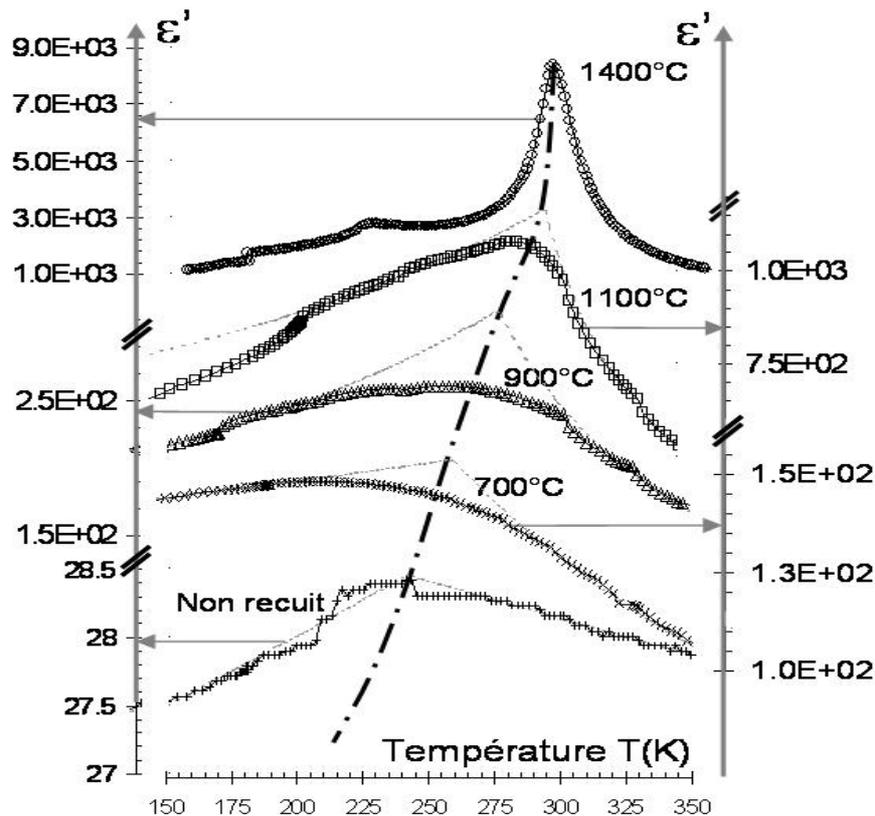


Figure IV-16 : Evolution de la permittivité à 100 kHz en fonction de la température pour des céramiques poreuses formées de grains nanométriques recuits.

Remarque : Pour un pic de permittivité diffus la loi de Curie Weiss perd sa validité. Les hyperboles en pointillés correspondant à cette régression linéaire donnent donc une indication de la température T_C pour les échantillons recuits aux plus faibles températures. On considère donc également la température associée au maximum de permittivité, T_m , pour approximer la température de transition des échantillons. La différence entre T_C et T_m donne une idée de l'incertitude sur cette température de transition effective.

En considérant la taille de grains associée au maximum de population (cf. *Figure IV-15*), on peut tracer pour chaque recuit l'évolution de la température de transition en fonction de la taille des grains de BST (cf. *Figure IV-17*). La barre d'erreur associée à la taille des grains correspond à la dispersion granulométrique observée précédemment (cf. *Figure IV-15*).

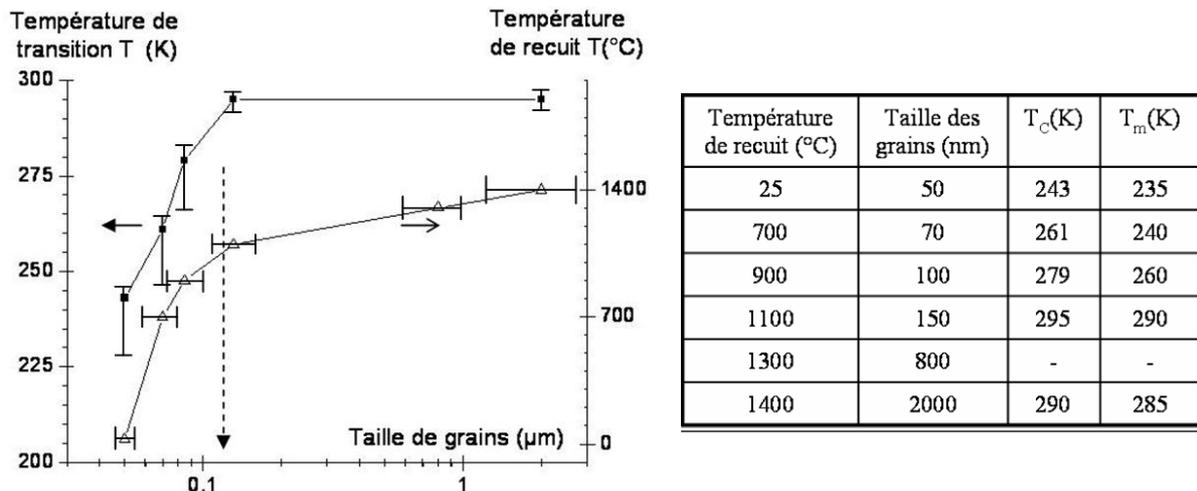


Figure IV-17 : Relations entre la température de recuit, la taille des grains et la température de transition pour des céramiques de BST.

A l'instar des observations faites sur les céramiques de BaTiO_3 par Frey *et al.* [Frey1998] (cf. Chapitre I.A.3.c), la température de Curie ne varie pas en fonction de la taille des grains d'une céramique jusqu'à une taille limite d'environ 150 nm. En dessous de cette taille, la température de transition de BST diminue fortement quand la taille des grains décroît.

Remarque : bien que les valeurs absolues de permittivité ne soient pas comparables entre elles à cause de porosités trop disparates entre les échantillons, on retrouve la tendance à la diminution de la permittivité avec la taille des grains rapportée dans la littérature.

Les différentes pastilles obtenues après recuit sont broyées pour avoir des poudres de granulométrie différente variant de 50 nm à quelques μm . Des images de MET ont confirmé que la granulométrie observée après recuit sur les pastilles n'est pas modifiée par l'étape de broyage. On dispose ainsi de poudres nanométriques de différentes granulométries dont la température de transition est connue.

Les composites coeur@écorce, en empêchant la croissance des grains ferroélectriques enrobés pendant le frittage, peuvent fournir des échantillons très intéressants pour l'étude de l'influence de la taille des grains dans des céramiques denses.

IV.C.2. Températures de transition des composites BST@SiO₂ frittés

L'essai de faisabilité étant concluant pour l'enrobage de grains de 50 nm, nous avons tenté de transposer cette technique de synthèse à des grains de BST de l'ordre de 150 nm environ (T_c de 295 K). Ainsi il devrait être possible de vérifier par comparaison avec le composite 50nm l'évolution de la température de transition avec la taille des grains sur des matériaux denses.

IV.C.2.a. Composites BST-150nm@SiO₂

Les grains de BST de 150 nm sont obtenus par broyage d'une pastille de BST 50 nm recuite à 1100°C pendant 2h; la conservation de la granulométrie suite au broyage a été vérifiée. Un composite à coque fine est élaboré avec les paramètres de synthèse suivants : $T = 60^\circ\text{C}$, $C = 2.7\%$ ($\text{NaOH}, \text{SiO}_2$) et 500mg BST, $r = 15\text{mL/h}$, $V = 14\text{mL}$ et $t = 2\text{h}$. Les clichés MET confirment que le concept d'enrobage par la silice active est transposable à des grains de BST de 150 nm. Les micrographies suivantes montrent la formation d'une couche continue de silice autour des grains de BST (cf. Figure IV-18 A et B).

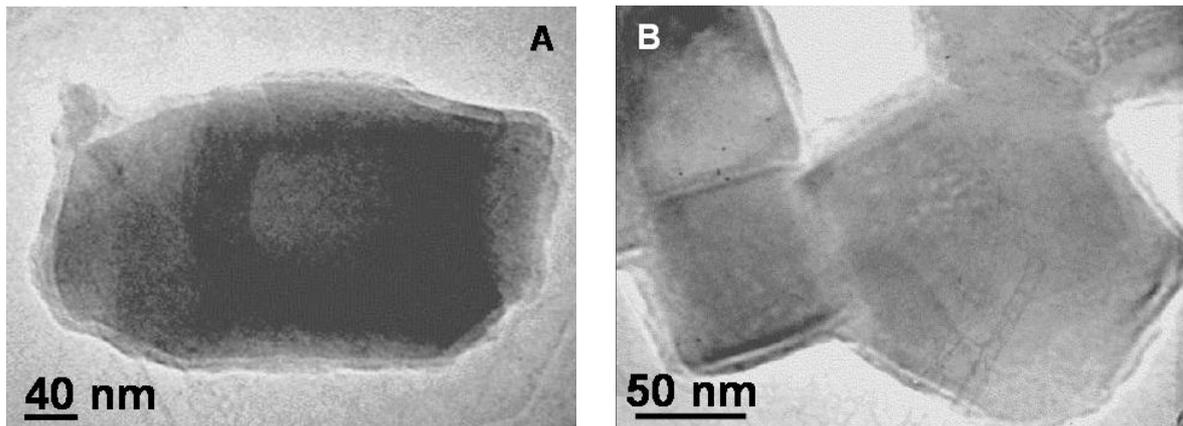
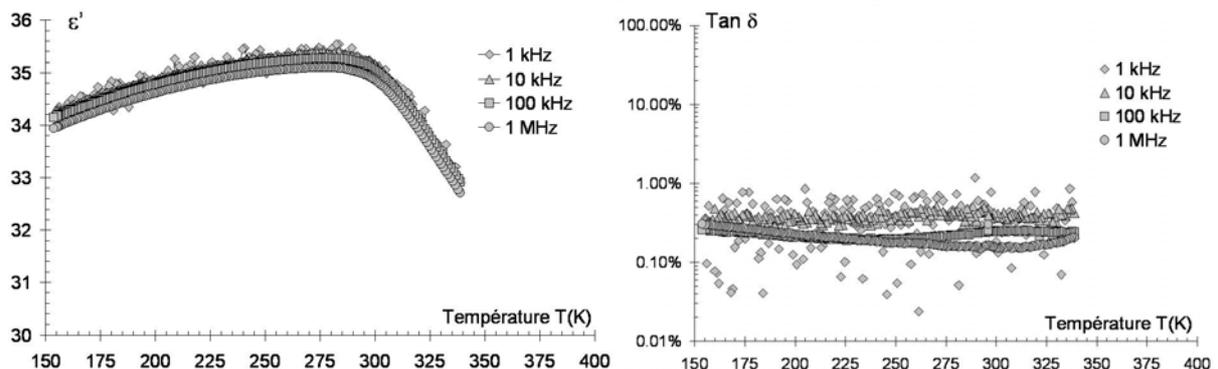


Figure IV-18 A et B : Clichés MET d'une poudre nanocomposite BST-150nm@SiO₂ avec une coque de silice de 10 nm environ.

Un grossissement plus important permet d'évaluer l'épaisseur de la coque de silice à environ 10 nm. Une étude plus approfondie, avec plus d'images MET permettrait de donner une valeur statistique à ce résultat.

Après frittage à 1000°C (selon le même traitement thermique que pour le composite BST-50nm@SiO₂), la pastille est électrodée. La permittivité et le coefficient de pertes diélectriques de l'échantillon sont mesurés sous vide dynamique après un dégazage à 450K.



Figures IV-19 : Variations thermiques de la permittivité ϵ' et du coefficient de pertes $\tan \delta$ en fonction de la température à différentes fréquences pour un composite fritté BST-150nm@SiO₂ avec une coque de 10 nm.

Le maximum de permittivité, au voisinage de 290K, n'est pas déplacé (cf. Figures IV-19) par rapport à la température de transition des grains de BST de 150 nm non enrobés (cf. Figure IV-16). Cette température est supérieure à la température de transition du composite BST-50nm@SiO₂. Il y a donc bien, comme sur les poudres, une augmentation de la température de transition lorsque la taille des grains ferroélectriques augmente.

On note également une diminution des pertes diélectriques par rapport à BST, avec pour BST@SiO₂ un coefficient de pertes inférieur à 0.5% sur une très large gamme de température et de fréquence.

IV.C.2.b. Récapitulatif et comparaison avec la littérature de l'influence de la granulométrie sur la température de transition de BST

	Taille des grains (nm) de la poudre de départ	Traitement avant mesure diélectrique	Température de transition T(K)	Taille des grains (nm) après frittage
BST	800	Pressé	250	800
BST	800	Fritté 1400°C	285	>1000
BST	50	Pressé	235	50
BST	50	Calciné 700°C	240	70
BST	50	Calciné 900°C	260	100
BST	50	Calciné 1100°C	290	150
BST @SiO ₂	50	Fritté 1000°C	240	50 ⁽¹⁾
BST @SiO ₂	150	Fritté 1000°C	290	150 ⁽¹⁾

Tableau IV-1 : Récapitulatif des températures de transition des composites et poudres nanométriques

(1) Remarque : Les tailles de grains associées aux composites BST@SiO₂ frittés sont déduites du fait que leur température de transition n'a pas changé suite au frittage et donc que les grains n'ont pas grossi.

Plusieurs remarques ressortent de l'analyse du *Tableau IV-1* :

- Premièrement, la coque de silice empêche la croissance des grains du cœur au cours du frittage puisque la température de transition des grains enrobés n'est pas modifiée par le frittage par rapport à celle de la poudre non enrobée.
 - La diminution de la température de transition lorsque la taille des grains décroît est observée dans le cas de poudres pressées et se confirme dans les composites frittés.
 - Cette diminution de la température de transition apparaît en dessous d'une taille critique de 150nm environ.
 - Seule la poudre de 800nm synthétisée au laboratoire par broyage de grains micrométriques ne suit pas la tendance observée. Sa température de transition est de 250K au lieu de 290K attendue. Ceci peut s'expliquer soit par une pollution éventuelle de la poudre lors du broyage, soit par le caractère polydisperse de cette poudre conduisant à un pic diffus avec une température de transition moyenne.
- Les vérifications réalisées quant à la pureté de la poudre par diverses analyses chimiques (Microsonde X, Microsonde Auger, Rayons X...) et en re-synthétisant la poudre avec un broyage manuel au mortier au lieu d'un broyage mécanique

automatique sont en faveur de l'hypothèse de la polydispersité. Des mesures de capacité calorifique sont en cours pour confirmer ceci.

Comme nous l'avons déjà signalé au *Chapitre I (I.A.3.c et I.B.4.C.ii)*, la diminution de la température de transition avec la taille des grains a déjà été mise en évidence dans des ferroélectriques, notamment dans $[\text{Pb-La}]\text{TiO}_3$ [Zhou2001] et PbTiO_3 avec des tailles critiques de, respectivement, 20nm et 9nm [Zhong1993] [Chattopadhyay1995] mais aussi dans BaTiO_3 en dessous de 120 nm [Uchino1989]. Ce dernier résultat est cependant contredit par les travaux de Frey *et al.* [Frey1998] qui ne notent aucun déplacement du pic de transition en fonction de la taille des grains.

Les travaux de Zhang *et al.* sur la solution solide $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, montrent également une diminution de T_C avec la taille des grains, mais avec des tailles critiques très différentes d'une composition chimique à l'autre (cf. *Figure IV-20*). Les tailles critiques qu'ils ont déduites sont de 317nm, 246nm et 176 nm respectivement pour les compositions $x=0.3$, $x=0.5$ et $x=0.7$.

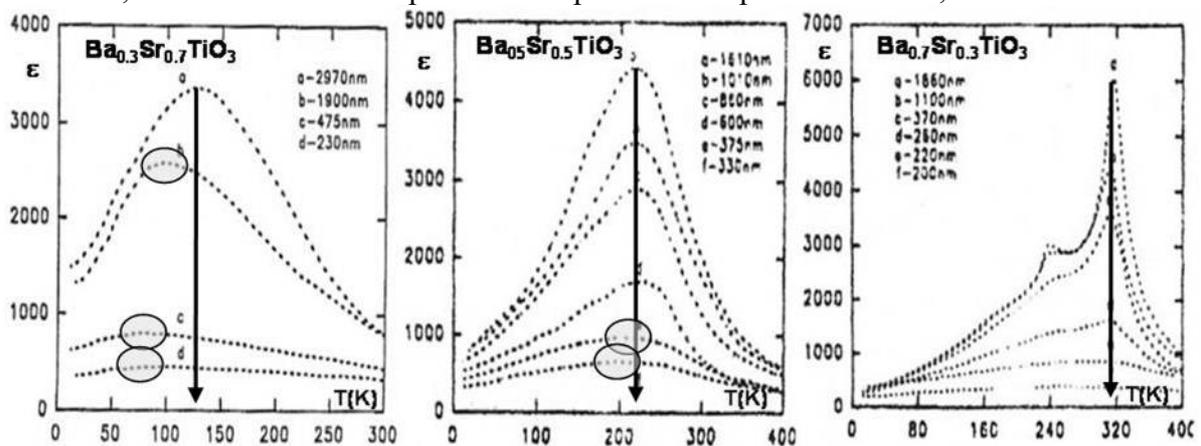


Figure IV-20 : Evolution de la permittivité en fonction de la température pour différentes tailles de grains d'après Zhang *et al.* [Zhang1999a] [Zhang1999b]. Les cercles grisés représentent les maxima qui s'éloignent de T_C déterminée pour des grains micrométriques.

Dans le cas du BST (composition $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$), notre valeur critique de 150 nm semble cohérente avec leurs valeurs pour les compositions $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ et $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$. Cependant Zhang *et al.*, mais aussi Uchino *et al.* et Frey *et al.* ne donnant pas d'informations sur la polydispersité de leurs échantillons la comparaison avec leurs travaux est hasardeuse.

En conclusion, comme dans les couches minces pour lesquelles des résultats expérimentaux et théoriques ont pu montrer qu'il existe une taille limite en dessous de laquelle la ferroélectricité ne peut être observée (de l'ordre de 4nm d'après les expériences de Tybell [Tybell1999] et de 2.4 nm d'après les calculs de Junquera [Junquera2003]), le débat reste entier pour des composés à 3 dimensions. Différents modèles physiques basés sur des considérations structurales ont été développés pour expliquer la diminution de T_C avec la taille des grains; nous n'en évoquons que deux. Celui proposé par Buessem *et al.* [Buessem1966] porte sur l'influence des contraintes internes sur la suppression de la déformation spontanée qui force le grain à rester dans l'état cubique entraînant ainsi une diminution de T_C . Tandis que Huang *et al.* [Huang2000], [Huang2001] expliquent ce phénomène par une contraction des liaisons de surface.

IV.C.3. Conclusion de l'effet de taille des cœurs sur les composites BST@SiO₂

Deux nouveaux nanocomposites cœur@écorce ont été synthétisés : BST-50nm@SiO₂ et BST-150nm@SiO₂. Dans les deux cas les propriétés ferroélectriques des grains de BST sont conservées (températures de transition inchangées) tout en les isolant les uns des autres (amélioration des pertes diélectriques par rapport à BST non enrobé).

Les températures de transition para/ferroélectrique ont pu être déterminées avec précision dans ces composites denses et de granulométrie contrôlée. L'évolution de la température de transition T_C avec la taille des grains de BST a été mise en évidence.

Nous avons donc montré qu'il est possible de moduler la valeur de T_C dans ce type de composite nanostructuré cœur@écorce en jouant sur la taille des grains du cœur ferroélectrique et ceci de façon complètement contrôlée.

La deuxième étape pour l'optimisation et/ou la modulation des propriétés de ces matériaux est d'élaborer des composites avec différentes épaisseurs de coques.

IV.D. Modulation des propriétés : influence de l'épaisseur de la coque

La maîtrise des paramètres responsables de la croissance de la coque de silice est essentielle pour pouvoir élaborer des composites cœur@écorce d'architecture bien définie et étudier dans un second temps l'influence de l'épaisseur de la coque de silice sur les propriétés diélectriques et en particulier les pertes de ces matériaux.

IV.D.1. Etude de l'influence des paramètres de synthèse

Dans le but de contrôler l'épaisseur de la couche de silice, nous avons réalisé un plan d'expérience selon la méthode d'analyse de variance développée par Taguchi ([Krottmaier1994] traduction du japonais en allemand), à l'aide d'une table orthogonale. Ce plan d'expérience permet à partir d'un nombre minimal de synthèses et de caractérisations de chiffrer l'influence de chacun des paramètres de synthèse sur une caractéristique des échantillons, en l'occurrence l'épaisseur de la coque. Les calculs de variance sont réalisés à l'aide du logiciel Optimum© (Version 1.2.3 Exact Copyright© 1993-1996) et ne sont pas détaillés ici (on se référera à [Krottmaier1994] pour plus de détails).

IV.D.2. Définition du plan d'expérience

Cinq paramètres d'élaboration sont identifiés comme pouvant influencer sur l'épaisseur de la coque de silice autour de grains de BST de 50 nm (cf. *Tableau IV-2*). Conformément à l'essai de faisabilité présenté ci-dessus (cf. *IV.B*), le pH a été considéré comme non modifiable et maintenu à 9. Pour chaque paramètre, deux valeurs ont été définies arbitrairement (niveau "1" et "2"), encadrant les valeurs utilisées lors de la synthèse de BST-50nm@SiO₂ exposé ci-dessus.

Paramètre	Symbole	Niveau 1	Niveau 2
Température	T	60 °C	90 °C
Concentration	C	0.81 % de (SiO ₂ , NaOH) pour 150 mg BST	2.7 % de (SiO ₂ , NaOH) pour 500 mg BST
Volume d'ajout de (SiO ₂ , NaOH)	V	14 mL	20 mL
Vitesse d'ajout	r	15 mL/h	45 mL/h
Durée de palier en température avant trempe thermique	t	0 h	2 h

Tableau IV-2 : Récapitulatif des cinq paramètres étudiés, de leurs symboles et des deux valeurs (de niveau "1" et "2") qui peuvent leur être affectées.

Remarque : Pour ne pas fausser le résultat en ajoutant une interaction artificielle entre la concentration C et le volume V, les niveaux de concentration retenus correspondent à un rapport constant des concentrations en silice et BST.

De plus toutes les interactions entre les paramètres pris deux à deux sont à prendre en compte, a priori. En effet, il est probable qu'une température de synthèse plus élevée puisse compenser l'effet d'une durée de polymérisation plus courte par exemple ou qu'une vitesse d'addition rapide compense une concentration faible.

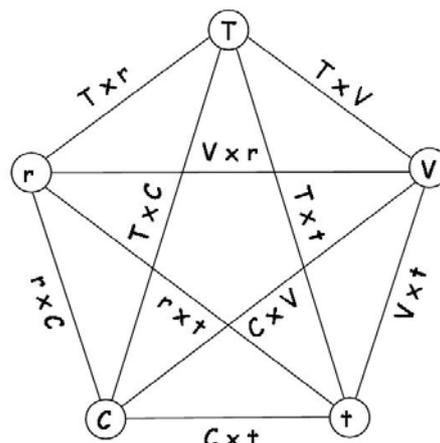


Figure IV-21 : Schéma récapitulatif des 5 paramètres retenus et des interactions les liant les uns aux autres.

Ainsi, en fixant deux valeurs possibles pour chaque paramètre et en dénombrant le nombre de paramètres (cercles sur la Figure IV-21) et d'interactions (segments) on trouve 15 combinaisons possibles pour ce système. Moyennant un degré de liberté supplémentaire, Taguchi a montré que la table orthogonale à utiliser est une table d'expérience dite "L16" à 16 expériences (cf. Tableau IV-3). Les expériences sont notées E#X1 à E#X16. Les protocoles de synthèse à appliquer pour chacun de ces 16 essais correspondent aux niveaux "1" ou "2" donnés pour les paramètres température T, concentration C, volume V, vitesse d'ajout r et temps de séjour t. Les interactions valent "1" si les 2 paramètres interagissant sont de même niveau et "2" sinon. La détermination de niveau "1" ou "2" pour les interactions ne sert que dans les calculs d'analyse de variance.

	T	C	V	r	t	T x C	T x V	T x r	T x t	C x V	C x r	C x t	V x r	V x t	r x t
E#X1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E#X2	1	1	1	2	2	1	1	2	2	1	2	2	2	2	1
E#X3	1	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2	2	1	2
E#X4	1	1	2	2	1	1	2	2	1	2	2	1	1	2	2
E#X5	1	2	1	1	2	2	1	1	2	2	2	1	1	2	2
E#X6	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	2	1	2
E#X7	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1	2	2	2	2	1
E#X8	1	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1
E#X9	2	1	1	1	2	2	2	2	1	1	1	2	1	2	2
E#X10	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2
E#X11	2	1	2	1	1	2	1	2	2	2	1	1	2	2	1
E#X12	2	1	2	2	2	2	1	1	1	2	2	2	1	1	1
E#X13	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1	1
E#X14	2	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	1	2	2	1
E#X15	2	2	2	1	2	1	1	2	1	1	2	1	2	1	2
E#X16	2	2	2	2	1	1	1	1	2	1	1	2	1	2	2

Tableau IV-3 : Table d'expérience orthogonale de type "L16". Les "1" et "2" correspondent aux niveaux définis pour chacun des paramètres T, C, V, r et t. (cf. Annexe E)

Dans une table orthogonale, aucune ligne n'est identique et il existe des relations entre les colonnes (ce qui explique pourquoi il n'y a pas de ligne ne contenant que des 2). Une étude "classique" en faisant varier les paramètres l'un après l'autre aurait exigé $2^5=32$ expériences pour explorer toutes les combinaisons possibles entre les deux niveaux des cinq paramètres, sans pour autant rendre compte des interactions éventuelles. Le nombre réduit d'expérience illustre également l'un des avantages de la méthode Taguchi pour les plans d'expériences.

IV.D.2.a. Synthèse selon les 16 protocoles expérimentaux et résultats

Chacune des 16 synthèses est réalisée de manière reproductible en suivant l'évolution du pH, de la température et de l'ajout de silice active (cf. Figure IV-22). A la fin de l'ajout, le mélange peut être laissé en température durant 2h ou subir tout de suite une trempe à 25 °C (selon la valeur du paramètre t). Les mélanges sont ensuite centrifugés et lavés 4 fois pour récupérer une poudre composite BST@SiO₂ propre qui sera séchée à 70°C à l'étuve pendant une nuit.

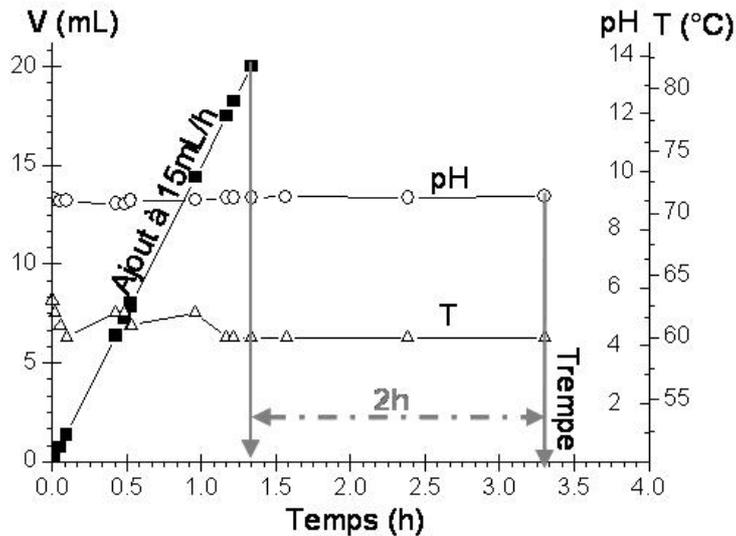


Figure IV-22 : Exemple de suivi de synthèse: contrôle de la température, du pH et de l'ajout de silice active en fonction du temps pour l'expérience E#X13.

Les poudres obtenues sont ensuite observées au MET pour évaluer l'épaisseur de la coque de silice formée.

En fonction des paramètres de synthèse, l'épaisseur de la coque de silice formée varie de 1nm à près de 40nm et certaines conditions empêchent même sa formation. Un tableau récapitulatif des conditions de synthèse et de l'épaisseur moyenne de la coque mesurée en différents points sur plusieurs images MET de chaque échantillon est présenté en *Annexe E*. Un exemple de cliché MET est également fourni pour chacune des 16 expériences.

A partir de la table orthogonale (la position des "1" et "2") et des épaisseurs de coques mesurées, le programme Optimum© permet de calculer le taux de contribution de chacun des 5 paramètres et de leurs interactions sur l'épaisseur de la coque.

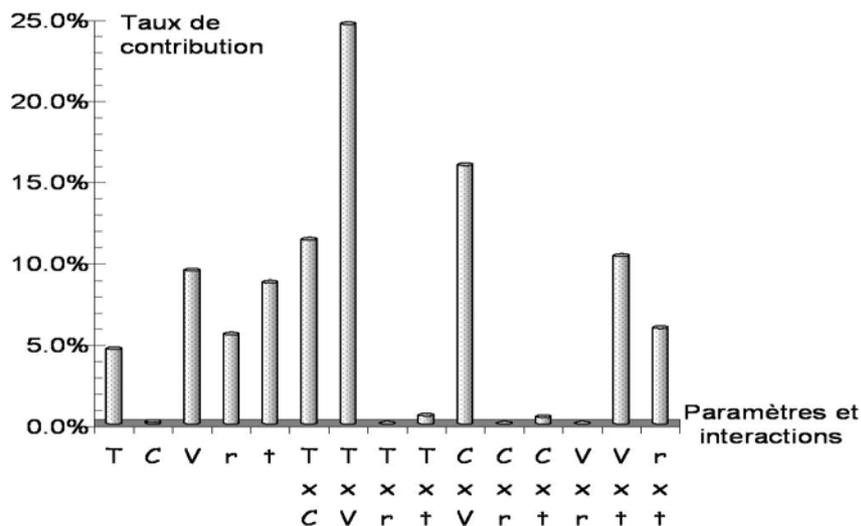


Figure IV-23 : Résultats chiffrés de l'influence de chaque paramètre et de leurs interactions sur l'épaisseur de la coque de composites BST-50nm@SiO₂.

L'analyse de variance montre que le paramètre le plus influent sur l'épaisseur de coque est l'interaction température x volume (T x V). Pour optimiser les épaisseurs de coque il convient donc de modifier en premier lieu la température de synthèse et le volume de silice active

ajouté de manière coordonnée. Après les interactions (TxV, CxV et TxC), c'est très logiquement le volume de silice active ajouté V qui influence le plus l'épaisseur de la coque, puis le temps de séjour t (donc celui de la condensation de la silice), la vitesse d'addition r et la température de synthèse T. On remarque que les concentrations C de silice active et de BST n'ont pas d'influence directe sur l'épaisseur de la coque.

De plus l'analyse de variance permet de prédire les niveaux des paramètres pour l'obtention d'une coque d'épaisseur maximale :

- T Température : 90 °C
- C Concentration : 2.7 % NaOH, SiO₂ - 500 mg BST dans 250 mL
- V Volume silice active : 14 mL
- r Vitesse d'ajout : 15 mL/h
- t Palier avant la trempe : 2 h

Ces résultats statistiques sont validés par une expérience de contrôle a posteriori. La maîtrise des paramètres responsables de la croissance de la coque de silice est essentielle pour pouvoir élaborer des composites cœur@écorce d'architecture bien définie et étudier l'influence de l'épaisseur de la coque de silice sur les propriétés diélectriques et en particulier les pertes.

IV.D.2.b. Influence de l'épaisseur de la coque sur les propriétés diélectriques

A titre d'exemple nous proposons de comparer deux composites de type BST-150nm@SiO₂ avec des épaisseurs de coque différentes. Le premier composite qui possède une coque de 10nm a été caractérisé électriquement précédemment (cf. IV.C.2.a et Figure IV-19). Pour obtenir le second composite à coque plus épaisse, les paramètres du protocole E#X12 ont été mis en oeuvre, à savoir : T=90°C, C=2.7 % (NaOH, SiO₂) et 500 mg BST, r=15mL/h, V=20 mL et t=2h.

En fait, seul le volume d'ajout et la température sont modifiés pour obtenir autour de grains de BST de 150 nm environ une coque plus épaisse.

Ce protocole nous a effectivement permis d'élaborer une coque de silice plus épaisse autour des grains de BST 150nm. Les images MET révèlent une épaisseur de coque de l'ordre de 20 nm (cf. Figure IV-24).

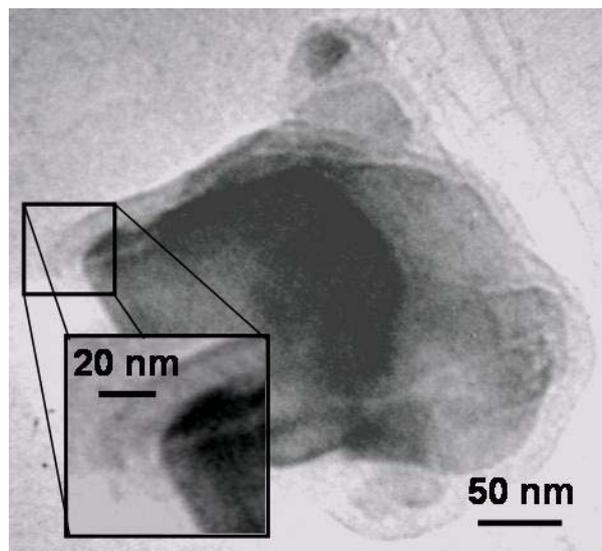


Figure IV-24 : Cliché MET montrant une coque épaisse de silice de 20 nm env. autour des grains de BST de 150 nm.

A priori, il faudrait optimiser les paramètres de frittage pour chaque type de composite en fonction de l'épaisseur de la coque et de la taille du cœur compte tenu de la différence de surface spécifique. Dans un premier temps, les composites BST-150nm@SiO₂ ont été frittés selon les paramètres thermiques définis pour BST-50nm@SiO₂ (cf. *Figure IV-13*) afin de les caractériser par des mesures diélectriques.

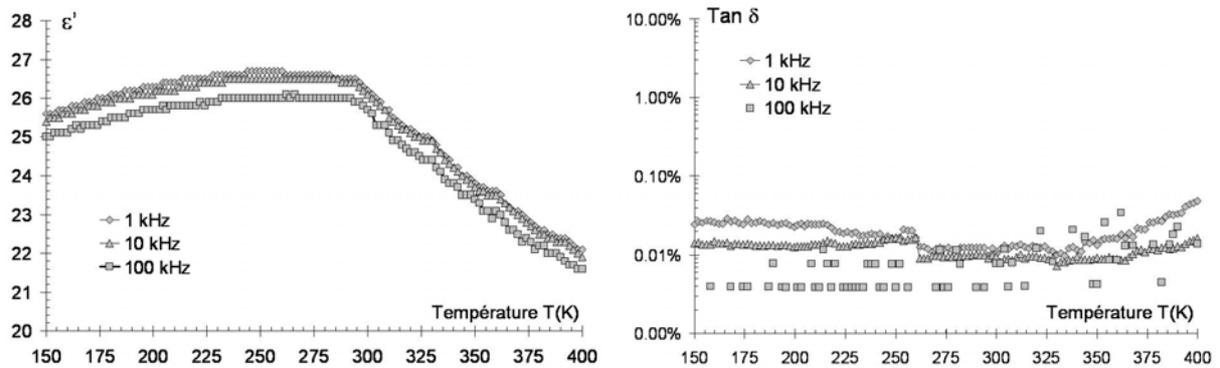


Figure IV-25 A et B : Evolution de la permittivité ϵ' et du coefficient de pertes $\text{Tan } \delta$ en fonction de la température à différentes fréquences pour un composite fritté BST-150nm@SiO₂ avec une coque de 20 nm.

La coque de silice diminue très nettement les pertes diélectriques par rapport à BST seul. Celles-ci sont de l'ordre de 0.2% sur un très large domaine de température et de fréquence (cf. *Figure IV-19 B*) avec une coque de 10 nm et chutent d'un facteur 10 pour une coque de 20 nm.

Ce résultat très intéressant confirme les hypothèses sur l'influence de l'épaisseur de la coque sur le coefficient de pertes : $\text{tan } \delta$ est d'autant plus faible que la couche isolante de silice est épaisse.

IV.E. Conclusion sur les composites nanostructurés BST@SiO₂

Les caractéristiques diélectriques des différents composites cœur@écorce réalisés sont récapitulées ci-dessous (cf. Figure IV-26).

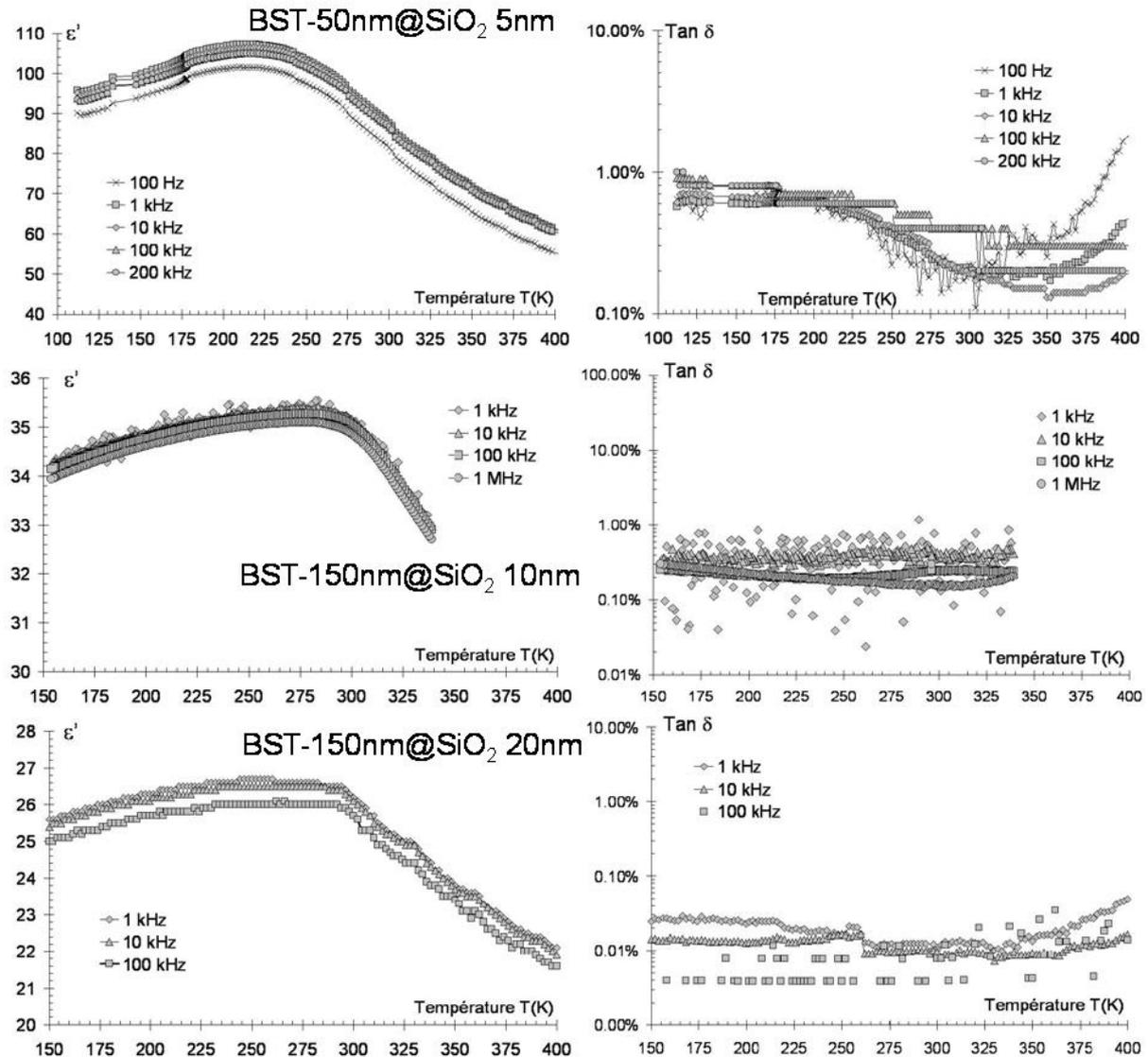


Figure IV-26 : Variations thermiques de la permittivité ϵ' (à gauche) et du coefficient de pertes $\tan \delta$ (à droite) à différentes fréquences pour les composites frittés BST-50nm@SiO₂ avec une coque de 5 nm; BST-150nm@SiO₂ avec une coque de 10 nm et BST-150nm@SiO₂ avec une coque de 20 nm (de haut en bas).

La synthèse de composites cœur@écorce avec des tailles de grains variables permet de moduler la valeur de T_C . Plus la taille du cœur est grande plus la température de transition est élevée. Elle se situe au voisinage de l'ambiante pour une taille de grains de l'ordre de 150nm.

La permittivité est très faible dans tous les composites en raison de la présence de la silice et d'une densification non optimisée. Ainsi il est difficile d'établir une comparaison entre les différents composites dans la mesure où les conditions de frittage n'ont pu être ajustées en fonction de l'épaisseur de la coque de silice et de la taille du cœur. Cependant pour des tailles de grains de BST équivalentes, la valeur de la permittivité diminue logiquement lorsque l'épaisseur de coque augmente. Une diminution trop importante de la permittivité risque de faire chuter de façon importante l'accordabilité du matériau.

En outre, l'efficacité de la coque en tant que barrière de pertes croît avec son épaisseur et ce quelle que soit la taille du cœur. Pour une coque de 20nm les pertes diélectriques sont inférieures à 0.01%. On peut espérer diminuer encore les pertes de ces nanocomposites en éliminant toute pollution résiduelle par l'utilisation de contre-ions tels NO_3^- , NH_4^+ , etc... qui s'éliminent plus facilement que Na^+ , Cl^- ou $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ notamment lors du traitement thermique. De même l'optimisation du frittage en fonction de l'épaisseur de la coque permettrait de diminuer la porosité, donc les pertes, et d'augmenter parallèlement la permittivité.

L'accordabilité de ces nouveaux composites est en cours de caractérisation. Cependant l'accordabilité étant liée à la variation de permittivité en fonction de la température (cf. *Chapitre I.A.5* et *Figure I-18*), les caractéristiques ci-dessus laissent penser que la plus forte accordabilité devrait être obtenue avec le composite BST-150nm@SiO₂ avec une coque de 10nm. Qui plus est les composites avec des grains de 150nm ayant une température de transition proche de l'ambiante, présenteront logiquement une accordabilité plus élevée à l'ambiante que BST-50nm@SiO₂.

En se référant aux différentes tendances dégagées ci-dessus, il reste à trouver le bon compromis entre la température de transition, la valeur et les variations de la permittivité, des pertes diélectriques et de l'accordabilité : le composite idéal pourrait ainsi être BST-150nm@SiO₂ avec une épaisseur de coque légèrement inférieure à 10nm pour augmenter la permittivité et donc l'accordabilité avec des pertes n'excédant pas 1%.

Des grains nanométriques de Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ peuvent également être de bons candidats. En effet, ces grains présenteraient une température de transition supérieure à celle de grains de Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ de taille équivalente. On peut donc espérer avoir un composite Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃-50nm@SiO₂ qui transiterait à une température proche de l'ambiante.

Ces premiers résultats ouvrent la voie à de nombreuses possibilités, allant de l'utilisation de grains ferroélectriques micrométriques recouverts d'une coque d'épaisseur nanométrique à l'emploi d'autres oxydes très faibles pertes pour la coque isolante. Des résultats préliminaires obtenus avec des alkoxydes de silice laissent supposer que le concept cœur@écorce est transférable à tout oxyde obtenu par un procédé d'hydrolyse d'alkoxydes (procédé de synthèse dérivant des procédés sol-gel classiques).

IV.F. Matrice de silice chargée en grains nanométriques de BST

IV.F.1. Etat de l'art

En collaboration avec le groupe *matériaux hybrides* de l'ICMCB, nous avons réalisé en parallèle des composites BST@SiO₂ et des essais de dispersion de grains nanométriques de BST dans un gel de silice. Ces matériaux permettraient de faire le lien avec les composites cœur@écorce présentant une couche isolante très épaisse.

L'idée de disperser des grains ferroélectriques et notamment des particules de BaTiO₃ dans une matrice a déjà été mise en œuvre sous diverses formes. De nombreux essais, visant notamment à abaisser les températures de traitement thermique nécessaires à la mise en forme ont été réalisés avec des polymères et des résines, allant du PVDF (polyvinylidène fluoride) [Muralidhar1987a], [Muralidhar1987b], [Hsiang1994], [Murphy1994], [Chan1999] au PMMA (polyméthacrylate de méthyle, polymère transparent thermoformable couramment utilisé) [Tang2001] en passant par les résines époxy [Tchmutin1998], [Martin1999] [Ogitani2000], [Kuo2001]. Des composites ferroélectrique/polymère font même l'objet de brevets [Hartman2000p].

Ce n'est que tout récemment que ces composites ont été mis à profit pour étudier l'influence de la taille des grains de BaTiO₃ sur les propriétés diélectriques, avec des grains nanométriques [Yamamoto1993], [Vulicevic1998], [Zhang1999c], [Bloss1999], [Hsiang2001], [Chiang2002], [Dang2002], mais aussi des fibres de BaTiO₃ [Tang2001]. Finalement, ce n'est qu'en 2002 que les premiers essais de dispersion dans un polymère ont été tentés avec le BST par Adikary *et al.* [Adikary2002a] [Adikary2002b].

Bien que l'idée d'une dispersion dans une phase vitreuse date de la fin des années 1960 (tout au moins avec un brevet déposé pour des grains magnétiques dans un verre [Luscher1966p]), la dispersion de ferroélectriques dans un verre est très récente [Von der Mühl1986] [Goltzov1992] [Lekovic1995] [Kundu1996] [Murugan2001] [Lu2001]. Le choix de la silice comme phase vitreuse pour les ferroélectriques ne fut d'ailleurs valorisé qu'en 1998 avec le dépôt de brevet de Okudaira *et al.* [Okudaira1998p]. Cependant la dispersion de BST dans la silice est à notre connaissance inédite.

IV.F.2. Synthèse du composite BST dans un gel de silice

IV.F.2.a. Principe de la synthèse:

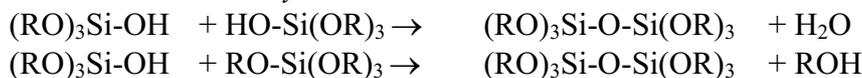
La première étape de la synthèse consiste à traiter les nanoparticules de BST par un acide (étape de peptisation). Les ions hydronium apportés par ce dernier s'adsorbent à la surface des particules. Elles se chargent positivement en surface et se repoussent donc mutuellement. Cette répulsion électrostatique assure une bonne dispersion des grains dans la solution. Les grains de BST de 50nm sont donc dispersés dans une solution d'acide nitrique à 1M puis lavés deux fois à l'eau déionisée. Cette solution, notée "1" est ainsi ramenée à pH≈2.

Le réseau inorganique amorphe de silice est préparé séparément, suivant le procédé sol-gel par hydrolyse/condensation de précurseurs inorganiques en solution. Ces précurseurs sont le plus souvent des alcoxydes de silicium Si(OR)₄ (R désignant un groupement alkyl, formé d'atomes de carbone et d'hydrogène) qui s'hydrolysent et se condensent (polymérisation avec la formation de produit annexe : ROH) en présence d'eau pour former un gel. Les deux réactions compétitives d'hydrolyse et de polycondensation ont pour équations bilans :

Hydrolyse d'un alcoxyde de silicium :



Polycondensation d'un alcoxyde de silicium :



Nous sommes partis d'une solution pré-hydrolysée en mélangeant le tétraéthylorthosilicate (ou TEOS, un alcoxyde de silicium avec R = C₂H₅) avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à pH=2. C'est la solution "2".

Comme la polycondensation est catalysée en milieu acide, on favorise la condensation en bout de chaîne en travaillant à pH=2. On forme ainsi des espèces polymériques peu denses, bien adaptées à l'élaboration de gels polymériques [Brinker1990].

La dernière étape consiste donc à mélanger les solutions "1" et "2". Le gel formé est séché à l'étuve à 100°C pendant une journée pour évaporer le solvant présent entre les mailles du réseau tridimensionnel Si-O-Si formé.

IV.F.2.b. Caractérisation des gels chargés obtenus :

Différentes fractions volumiques de BST nanométrique ont été testées (de 30% à 75%) pour "charger" le gel. Transparent pour des teneurs faibles en BST, il devient laiteux puis blanc opaque pour des concentrations croissantes en BST (cf. *Figure IV-27*).



Figure IV-27 : Photos de gels de silice chargés en BST pour des fractions volumiques croissantes (30%, 50% et 75% de gauche à droite) de BST 50 nm.

Les gels obtenus ont été caractérisés par MET. Les images montrent clairement l'incorporation de nanoparticules de BST dans la matrice amorphe de silice (cf. *Figure IV-28*).

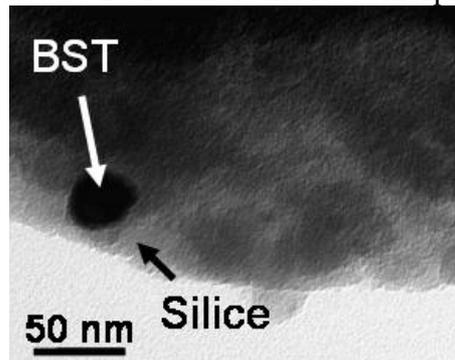


Figure IV-28 : Image MET d'un gel de silice chargé en BST nanométrique.

L'homogénéité de la dispersion des grains de BST dans le gel est vérifiée à l'échelle micrométrique par MEB et cartographie à la microsonde (cf. *Figure IV-29*).

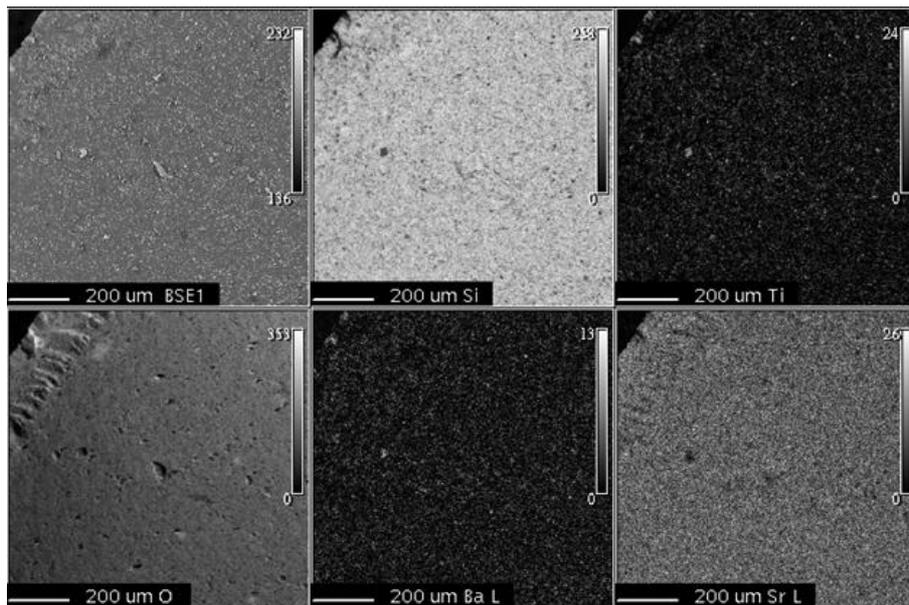


Figure IV-29 : Image en électrons rétrodiffusés et cartographie des éléments Si, Ti, O, Ba et Sr d'un gel séché de silice chargé en BST nanométrique.

Les gels séchés obtenus sont frittés 2h à 1000°C sous un flux d'oxygène puis caractérisés électriquement. Quelle que soit la charge en BST, aucune anomalie diélectrique n'est observée sur les courbes d'évolution de la permittivité en fonction de la température entre 150 K et 450 K (cf. Figure IV-30 A).

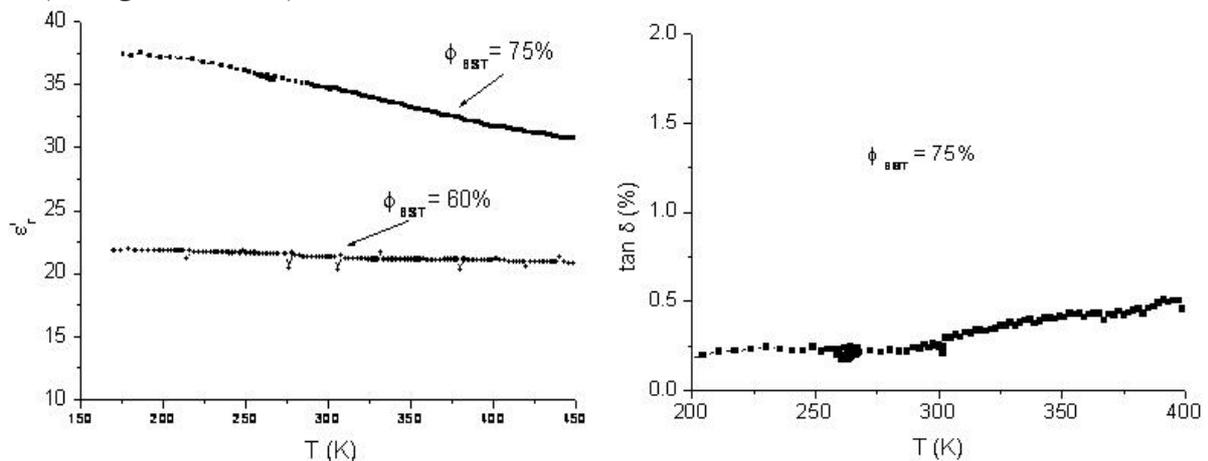


Figure IV-30 A et B : Variations de la permittivité ϵ' et du coefficient de pertes $\tan \delta$ en fonction de la température à 100kHz pour des gels séchés de silice chargés en BST (à 60% et 75% volumique)

La forte teneur en silice dans ces composites masque la réponse diélectrique du BST et le pic de transition caractéristique des nanograins enrobés. La permittivité des gels peut être augmentée en les chargeant plus en poudre de BST. Toutefois on risque d'atteindre rapidement une quantité limite de BST, au-delà de laquelle les grains nanométriques ne pourront plus être dispersés, formant des agrégats dans le gel.

Mais grâce à la matrice de silice qui isole les grains de BST les uns des autres, les pertes diélectriques sont nettement diminuées (cf. Figure IV-30 B) et approchent 0.2 % autour de l'ambiante à 100 kHz pour un gel chargé à 75% en BST.

Ces résultats sont en accord avec une précédente étude d'enrobage de grains nanométriques de BaTiO₃ réalisée dans le groupe de recherche dans le cadre du stage de T. Delahaye [Delahaye2002]. Des grains de 50 nm de BaTiO₃ préalablement rendus organophiles par un traitement de surface, ont été dispersés dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec des taux de charge de 0%, 20%, 40%, 50% et 68% et dans une résine époxy isolante avec des taux de charge de 20%, 40%, 50% et 70%. Les mesures diélectriques in situ ont permis le suivi de la réaction de polymérisation mais ont aussi mis en lumière des problèmes similaires de charge limite en poudre ferroélectrique: de l'ordre de 70 %. Cette teneur en phase ferroélectrique est insuffisante pour que les grains ferroélectriques "se voient" et que la permittivité dépasse 100.

Les travaux de Jones *et al.* confirment ces remarques : la permittivité de leurs gels de silice contenant 70% en volume de BaTiO₃ atteint à peine 16 [Jones1991].

Pour conserver une permittivité de plus de 100 et une accordabilité acceptable, les composites devraient contenir au moins 80% en volume de ferroélectrique (cf. modèle en *annexe D*).

IV.G. Conclusion générale sur les composites à architecture contrôlée obtenus par chimie douce

Au cours de ce travail, nous avons montré la faisabilité de composites inédits BST@SiO₂ qui permettent de contrôler et d'ajuster les propriétés diélectriques du matériau en jouant sur la granulométrie du cœur ferroélectrique (de quelques dizaines de nanomètres à plus de 150nm) et sur l'épaisseur de la coque de silice isolante (de env. 1nm à plus de 40nm au moins).

Les très faibles valeurs du coefficient de pertes relevées (moins de 0.01%) et la conservation des propriétés ferroélectriques (en particulier de la température de transition) rendent le concept cœur@écorce très attrayant pour l'élaboration de matériaux très faibles pertes pour la microélectronique. La température de frittage plus basse que pour des céramiques standard est également un avantage pour le transfert vers la production de masse.

Ces composites présentent en outre un intérêt pour l'étude plus fondamentale de la relation entre la température de transition et la taille des grains dans les ferroélectriques. Nous avons montré par ce biais de manière rigoureuse que la température de transition diminue avec la granulométrie pour des tailles inférieures à 150 nm dans Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃.

La technique de synthèse utilisée permet d'adapter les caractéristiques diélectriques en modulant la distribution granulométrique. Ce point est essentiel pour le développement de modèles (en particulier de type Brick Wall, cf. *Annexe D*) et une compréhension plus fine des phénomènes à l'origine de la diminution de la température de transition observée dans de nombreux ferroélectriques.

Le modèle présenté succinctement en *Annexe D* donne également une idée des perspectives offertes par les composites cœur@écorce. Non seulement les différentes tailles de coque et de cœur peuvent être modulées mais, moyennant un transfert des techniques de synthèse par voie sol-gel, on peut également avoir recours à de nombreuses autres phases pour l'enrobage, telles TiO₂ par exemple qui est un bon isolant diélectrique et possède une permittivité plus élevée que SiO₂.

Le concept cœur@écorce peut aussi être employé pour diminuer la sensibilité thermique des matériaux. Yue *et al.* ont synthétisé des céramiques biphasiques par enrobage de deux phases ferroélectriques de T_C différents [Yue1999], [Yue1997]. La même idée de juxtaposer deux

pics de permittivité pour diminuer la sensibilité thermique a été mise en œuvre par Tomar *et al.* [Tomar1996] et Zhenrong *et al.* [Zhenrong1998]. Elle serait tout à fait envisageable pour des composites à base de BST.

De même la synthèse innovante de gels de silice chargés en grains nanométriques de BST se révèle être très intéressante pour l'élaboration de matériaux à très faibles pertes diélectriques. La large marge de manœuvre sur les charges en BST (et donc sur la permittivité du matériau), mais aussi la faible température de traitement thermique et la facilité à mettre en forme des gels en font des composites très intéressants pour l'élaboration de condensateurs industriels.

En conclusion, dans le cadre du cahier des charges que nous nous sommes fixés, un bon compromis de composite serait vraisemblablement un matériau d'architecture cœur@écorce avec pour cœur des grains de BST de granulométrie contrôlée, proche de 150nm pour des propriétés intéressantes à température ambiante, ou même avec des granulométries plus fines mais moyennant d'autres compositions chimiques de la solution solide $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ plus riches en Ba. La sensibilité thermique pourrait être diminuée par l'utilisation de poudres de polydispersité contrôlée en tirant profit de la dépendance de la température de transition avec la taille des grains en-dessous de la taille limite. Et pour diminuer les pertes sans trop altérer la permittivité et l'accordabilité de BST, la coque pourrait être par exemple de l'oxyde de titane avec une épaisseur de quelques nanomètres.

IV.H. Références Bibliographiques du Chapitre IV

- [Adikary2002a] : Sudarman Upali Adikary, Lai-Wa Helen Chan, Chung-Loong Choy, Balakrishnan Sundarvel et I.H. Wilson “Dielectric behaviour and polarization response of proton irradiated Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃/P(VDF-TrFE) composites.”, *J. Appl. Phys. Part 1*, vol. **41(11B)**, p. 6938-6942, **2002**
- [Adikary2002b] : Sudarman Upali Adikary, H.L.W. Han, Chung-Loong Choy, Balakrishnan Sundarvel et I.H. Wilson “Characterisation of proton irradiated Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃/P(VDF-TrFE) ceramic- polymer composites”, *Composites science and technology*, vol. **62(16)**, p. 2161-2167, **2002**
- [Bhattacharyya2002] : S. Bhattacharyya, Soma Chattopadhyay et M. Alexe “Fabrication of isolated ferroelectric nanostructures. ”, *Proc. Materials Research Society Symposium* , vol. **740 (Nanomaterials for Structural applications)**, p. 333-338, **2002**
- [Blanchard1998] : J. Blanchard, C. Bonhomme, J. Maquet et C. Sanchez “Characterisation of sol-gel derived titanium oxopolymers : First evidence of Ti-OH groups through 1H-17O CP NMR experiments”, *Journal of materials chemistry*, vol. **8(4)**, p. 985-989, **1998**
- [Bloss1999] : P. Bloss, A.S. Deregi, H. J. Glasel, E. Hartmann, D. Hirsch et H. Schaefer “Polarization distribution in ceramic-polymer nanocomposites”, *J. Appl. Phys.*, vol. **86(5)**, p. 2712-2718, **1999**
- [Brinker1990] : C.J. Brinker et G.W. Scherer *Sol gel science. The physics and chemistry of sol gel processing.*, Academic Press, San Diego, **1990**
- [Caruso2001] : F. Caruso “Nanoengineering of particle surfaces”, *Adv. Mater.*, vol. **13**, p. 11, **2001**
- [Chan1999] : Lai-Wa Helen Chan, M.C. Cheung et Chung-Loong Choy “Study on BaTiO₃/P(VDF-TrFE) 0-3 composites.”, *Ferroelectrics*, vol. **224(1-4)**, p. 541-548, **1999**
- [Chaput1990] : F. Chaput et J.-P. Boilot “Alkoxide-Hydroxide route to synthetisz BaTiO₃-based powders”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **73(4)**, p. 942-948, **1990**
- [Chattopadhyay1995] : S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V.R. Palkar et M. Multani *Phys. Rev. B*, vol. **52**, p. 18, 13177, **1995**
- [Chiang2002] : C.K. Chiang et R. Popielarz “Polymer composites with high dielectric constant”, *Ferroelectrics*, vol. **275**, p. 1-9, **2002**
- [Dang2002] : Z.-M. Dang, Y. Shen et C.W. Nan “Dielectric behavior of three-phase percolative Ni/BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites.”, *Appl. Phys. Letters*, vol. **81(25)**, p. 4814-4816, **2002**
- [Delahaye2002] : T. Delahaye “Rapport de stage ingénieur réalisé à l'ICMCB (05/2002 - 07/2002)”, **2002**
- [De Monredon2002] : S. De Monredon, A. Cellot, F. Ribot, C. Sanchez, L. Armelao, L. Gueneau et L. Delattre “Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles”, *J. Mater. Chem.*, vol. **12(8)**, p. 2396-2400, **2002**
- [Dutton1992] : R.E. Dutton et M.N. Rahaman “Sintering, creep and electrical conductivity of model class matrix composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **75(8)**, p. 2146-2154, **1992**
- [Frey1998] : M.H. Frey, Z. Xu, P. Han et D.A. Payne “The role of interfaces in an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics”, *Ferroelectrics*, vol. **206-207**, p. 337-353, **1998**
- [Gablentz2001] : S. Gablentz, C. Damm, F.W. Muller, G. Israel, M. Rossel, A. Roder et H.-P. Abicht “Preparation and characterization of core-shell structured TiO₂-BaCO₃ particles. ”, *Solid State Sciences*, vol. **3(3)**, p. 291-299, **2001**
- [Goltzov1992] : I.Yu Goltzov et V.E. Yurkevich “The preparation and properties of ferroelectric-composites possessing glass-like matrix.”, *Ferroelectrics*, vol. **129(1-4)**, p. 67-92, **1992**
- [Grasset2002] : F. Grasset, N. Labhsetwar, D. Li, D.C. Park, N. Saito H. Hadena, O. Cador, T. Roisnel, S. Mornet, E. Duguet, J. Portier et J. Etourneau “Synthesis and magnetic characterization of zinc ferrite nanoparticles with different environments : powder, colloidal solution, and zinc ferrite-silica core-shell nanoparticles”, *Langmuir*, vol. **18 (21)**, p. 8209-8216, **2002**
- [Gu2003] : Huiming Gu, Wan Y. Shih et Wei-Hang Shih “Single-calcination synthesis of pyrochlore-free 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.1PbTiO₃ and Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics using a coating method. ”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **86(2)**, p. 217-221, **2003**
- [Harkulich1966] : T.M. Harkulich, J. Magder, M.S. Vukasovich et R.J. Lockhart “Ferroelectrics of ultrafine particle size. II. Grain growth inhibition studies.”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **49(6)**, p. 295-299, **1966**
- [Hartman2000p] : W.F. Hartman, K.M. Slenes et K.J. Law “Dielectric material including particulate filler for printed wiring boards.”, *Brevet U.S. 99-305253*, **2000**
- [Hayashi1999] : T. Hayashi, K. Iida, H. Shinozaki, K. Sasaki et S. Sakka “Preparation and properties of Nb-coated barium titanate composite particles by surface modification with Nb alkoxide in hydrophobic solvent. Special issue: Sol-gel processing of ferroelectric materials”, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, vol. **16(1-2)**, p. 159-164, **1999**

- [Hsiang2001] : Hsing-I Hsiang, Kwo-Yin Lin, Fu-Su Yen et Chi-Yuen Hwang “Effects of particle size of BaTiO₃ powder on the dielectric properties of BaTiO₃/polyvinylidene fluoride composites.”, *J. Mater. Sci.*, vol. **36(15)**, p. 3809-3815, **2001**
- [Hsiang1994] : Hsing-I Hsiang et Fu-Su Yen “Effects of uniaxial compaction pressure on the dielectric properties of BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) composites.”, *Japan/ J. Appl. Phys. Part 1*, vol. **33(7A)**, p. 3991-3995, **1994**
- [Huang2000] : H. Huang, C.Q. Sun et P. Hing *J. Phys. Condens. Matter*, vol. **12**, p. L127, **2000**
- [Huang2001] : H. Huang, C.Q. Sun, Z. Tianshu et P. Hing *Phys. Rev. B*, vol. **63**, p. 184112, **2001**
- [Huber2003] : C. Huber, M. Treguer-Delapierre, C. Elissalde et M. Maglione “New application of the core-shell concept to ferroelectric nano-powders.”, *J. Mater. Chem.*, vol. **13(4)**, p. 650-653, **2003**
- [Huber2002] : C. Huber, M. Treguer-Delapierre, C. Elissalde et M. Maglione “Design of New Tunable Ferroelectric Composites”, *Proc. 6th European Conference on Applications of Polar Dielectrics, à paraître in Ferroelectrics*, p. 76, **2002**
- [Erratum Huber2003] C. Huber, M. Treguer-Delapierre, C. Elissalde et M. Maglione “Erratum à paraître concernant les mesures diélectriques sur les core shell de la référence [Huber2003]”, **2003**
- [Iler1959p] : R.K. Iler Du pont de Nemours Company “Product comprising a skin of dense, hydrated amorphous silica bound upon a core of another solid material and process of making same”, *Brevet U.S.* 2 885 366, **1959**
- [Jagota1991] : A. Jagota, E. D. Boyes et R. K. Bordia “Sintering of glass powder packings with metal inclusions”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. **249**, p. 475-480, **1991**
- [Jagota1993] : A. Jagota et G. W. Scherrer “Viscosities and sintering rates of a two dimensional granular composite”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **76 (12)**, p. 3123-3135, **1993**
- [Jagota1994] : A. Jagota “Simulation of the viscous sintering of coated particles”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **77 (8)**, p. 2237-2239, **1994**
- [Jones1991] : F.G. Jones et Shrout T.R. *Cent. Dielectr. Stud.*, **1991**
- [Junquera2003] : J. Junquera et P. Ghosez “Critical thickness for ferroelectricity in ultrathin films”, *Letters to Nature*, vol. **422**, p. 506-508, **2003**
- [Kompanek1977p] : H.W. Kompanek “Phosphate-containing, ferro- or piezoelectric ceramic powder-coated metal substrates. ”, *Brevet Allemand 1 9770 217*, **1977**
- [Kong1999] : L.B. Kong, W. Zhu et O.K. Tan “Direct formation of nano-sized PbTiO₃ powders by high energy ball milling”, *Ferroelectrics*, vol. **230**, p. 281, **1999**
- [Krottmaier1994] : J Krottmaier “Versuchsplanung - Ein integraler Bestandteil des TQM-Strategie”, Verl. TÜV Rheinland, Köln, **1994**
- [Kundu1996] : T.K. Kundu et D. Chakravorty “Dielectric behavior of metal-glass-ceramic nanocomposites containing a ferroelectric phase.”, *J. Phys. Soc. Japan*, vol. **65(10)**, p. 3357-3361, **1996**
- [Kuo2001] : Dong-Hau Kuo, Chien-Chih Chang, Te-Yeu Su, Wun-Ku Wang et Bin-Yuan Lin “Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃/epoxy composites”, *J. European Ceram. Soc.*, vol. **21(9)**, p. 1171-1177, **2001**
- [Lekovic1995] : N.B. Lekovic, B.D. Stojanovic, T. Sreckovic, G.O. Brankovic, V. Pejovic et Z. Preradovic “Effect of oxide glass on the sintering behavior and dielectric properties of barium titanate. ”, *Proc. of the International Symposium on the Science and Technology of Sintering, 6th, Haikou, Peop. Rep. China, Oct. 23-25*, p. 240-245, **1995**
- [Liu1997] : X Liu, W.Y. Shin et W.H. Shih “Effects of copper coating on the crystalline structure of fine barium titanate particles”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **80(11)**, p. 2781-2788, **1997**
- [Lu2001] : S.G. Lu, C.L. Mak, K.H. Wong et K.W. Cheah “Photoluminescence of transparent strontium-barium-niobate-doped silica nanocomposites”, *Appl. Phys. Letters*, vol. **79(26)**, p. 4310-4312, **2001**
- [Lubomirsky2002] : I. Lubomirsky, Tzu Yu Wang, F. Deflaviis, O.M. Stafsudd, “Dielectric relaxation in ceramics with an intragrain concentration gradient”, *J. European Ceram. Soc.*, vol. **22(8)**, p. 1263-1267, **2002**
- [Lusher1966p] : K.G. Lusher “Magnetic solder glass coatings.”, *Brevet U.S.* 3 249 466, **1966**
- [Martin1999] : J.E. Martin, C.P. Tigges, R.A. Anderson et J. Odinek “Enhanced dielectric standoff and mechanical failure in field-structured composites”, *Phys. Rev. B Condensed Matter*, vol. **60(10)**, p. 7127-7139, **1999**
- [Mornet2002] : S. Mornet, F. Grasset, J. Portier et E. Duguet “Maghemite@silica nanoparticles for biological applications”, *Eur. Cell. Mater.*, vol. **3, suppl. 2**, p. 110-113, **2002**
- [Muralidhar1987a] : C. Muralidhar et P.K. Pillai “Dielectric behavior of barium titanate (BaTiO₃)/polyvinylidene fluoride (PVDF) composite.”, *J. Mater. Sci. Letters*, vol. **6(3)**, p. 346-348, **1987**

- [**Muralidhar1987b**] : C. Muralidhar et P.K. Pillai “Pyroelectric, dielectric, resistivity and hysteresis behavior of barium titanate (BaTiO₃)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites and correlation by SEM.”, *J. Mater. Sci. Letters*, vol. **6(11)**, p. 1243-1245, **1987**
- [**Muralidharan1995**] : B.G. Muralidharan, A. Sengupta, G.S. Rao et D.C. Agrawal “Powders of Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ by sol-gel coating of PbO.”, *J. Mater. Sci.*, vol. **30(12)**, p. 3231-3237, **1995**
- [**Murphy1994**] : C.E. Murphy et P. J. Dobson “Pyroelectric properties of fine barium titanate / 70:30mol% poly(vinylidene fluoride : trifluoroethylene) thin-film composites.”, *Ferroelectrics*, vol. **152(4-1)**, p. 475-480, **1994**
- [**Murugan2001**] : G.S. Murugan, K.B.R. Varma, Y. Takahashi et T. Komatsu “Nonlinear-optic and ferroelectric behavior of lithium borate-strontium bismuth tantalate glass-ceramic composite”, *Appl. Phys. Letters*, vol. **78(25)**, p. 4019-4021, **2001**
- [**Nénez2001t**] : S. Nénez “Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique”, *Thèse*, Université de Bourgogne, N° d'ordre: **xxx**, **2001**
- [**Ogitani2000**] : Satoshi Ogitani, V.G. Silverstrov, P.A. Kohl et S.A. Bidstruo Allen “Development of a ceramic/epoxy composite for integral capacitors: a study of particle packing, electroless Cu plating, and permittivity temperature dependence.”, *International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, vol. **23(4)**, p. 367-377, **2000**
- [**Okudaira1998p**] : T. Okudaira “VLSI semiconductor devices having dielectric or ferroelectric capacitors and fabrication thereof.”, *Brevet Japonais 10 335 581*, **1998**
- [**Rahaman1987**] : M.N. Rahaman et L.C. DeJonghe “Effect of rigid inclusions on the sintering of glass powder compacts”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **70(12)**, p. C-348 - C-351, **1987**
- [**Randall1993**] : C.A. Randall, S.F. Wang, D. Laubscher, J.-P. Dougherty et W. Huebner “Structure property relationships in core-shell BaTiO₃-LiF ceramics”, *J. Mater. Res.*, vol. **8(4)**, p. 871-879, **1993**
- [**Roubin2003**] : C. Roubin “Modélisation de la permittivité de céramiques composites ferroélectriques à granulométrie contrôlée”, *Rapport de stage de Maîtrise réalisé à l'ICMCB*, **2003**
- [**Scolan1998**] : E. Scolan et C. Sanchez “Nanoparticules d'oxyde de titane et clusters oxo-alcoxydes de titane IV : des objets modèles pour l'étude de l'interface minérale-organique”, *Thèse*, Université de Paris 06, **1998**
- [**Tang2001**] : DongYan Tang, Hong Liu et Weimin Cai “Synthesis and application studies of castor oil PU/PMMA IPNs with BaTiO₃ fiber nanocomposites”, *Ferroelectrics*, vol. **265**, p. 259-264, **2001**
- [**Tchmutin1998**] : I.A. Tchmutin, A.T. Ponomarenko, V.G. Shevchenko, N.G. Ryvkina, C. Klason et D. Mcqueen “Electrical transport in 0-3 epoxy resin-barium titanate-carbon black polymer composites”, *J. Polymer Sci. Part B Polymer physics*, vol. **36(11)**, p. 1847-1856, **1998**
- [**Tomar1996**] : M.S. Tomar et K.A. Kuenhold “Mixed metal oxide films for ferroelectric memory devices and batteries.”, *Materials Science Forum*, p. 223-224 229-236, **1996**
- [**Tybell1999**] : T. Tybell, C.H. Ahn et J.M. Triscone *Appl. Phys. Lett.*, vol. **75**, p. 856, **1999**
- [**Uchino1989**] : K. Uchino, E. Sadanaga et T. Hirose *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **72**, p. 1555-1558, **1989**
- [**Ung1998**] : T.L. Ung, M. Liz-Marzan et P. Mulvaney “Controlled method for silica coating of silver colloids : Influence of coating”, *Langmuir*, vol. **14**, p. 3740, **1998**
- [**Veautier2002**] : D. Veautier, P. Belleville et C. Sanchez “Préparation de poudres et de films minces diélectriques de Ba_xSr_{1-x}TiO₃ par voie sol-gel”, *Présentation orale : JNRDM, Grenoble*, http://www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux_2002/Site/file/pdf/AF01029.PDF, **2002**
- [**Von der Mühl1986**] : R. Von der Mühl et C. Kaps, *Compte rendu de l'académie des Sciences*, **302**, 6, p. 307-312, **1986**
- [**Vulicevic1998**] : Ljubomir Vulicevic, Dimitrije Stefanovic, Lazar Lukic, Zagorka Preradovic et Dragan Mantic “Synthesis and dielectric properties of BaTiO₃-novolac composite”, *Advanced Science and Technology of Sintering, Proc. 9th World Round Table Conference on Sintering*, p. 419-423, **1998**
- [**Yamamoto1993**] : Takashi Yamamoto, Urabe Kazuyori et Banno Hisao “Barium titanate particle-size dependence of ferroelectricity in BaTiO₃/polymer composites.”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **32(9B)**, p. 4272-4276, **1993**
- [**Yue1999**] : Zhen-Xing Yue, Xiao-Li Wang, Laing-Ying Zhang et Xi Yao “Preparation of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based diphasic ceramics with X7R characteristics by particle-coating method.”, *Wuji Cailiao Xuebao*, vol. **14(1)**, p. 66-70, **1999**
- [**Yue1997**] : Zhen-Xing Yue, Xiao-Li Wang, Laing-Ying Zhang et Xi Yao “Temperature stable Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-based composite ceramics prepared by particle-coating method”, *J. Mater. Sci. Letters*, vol. **16(16)**, p. 1354-1356, **1997**
- [**Zhang1999c**] : Xingyuan Zhang, Peng Zhi, H.L.W. Chan, C.L. Choy et A.A. Konsta “Thermally stimulated depolarization current of BaTiO₃/P[VDF(70)-TrFE(30)] 0-3 ferroelectric composites.”, *Proc. 10th international symposium on electrets*, p. 407-410, **1999**

- [Zhang1999a]** : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et C.L. Wang “Finite-size effect in ferroelectric solid solution $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **32**, p. 546-551, **1999**
- [Zhang1999b]** : L. Zhang, W.L. Zhong, Y.G. Wang et Y.P. Peng “Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics”, *Eur. Phys. J. B.*, vol. **11**, p. 565-573, **1999**
- [Zhenrong1998]** : Li Zhenrong, Zhang Liangying et Yao Xi “Preparation and dielectric properties for temperature-stable $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ -based composite ceramics. ”, *J. Mater. Sci. Letters*, vol. **17(22)**, p. 1921-1923, **1998**
- [Zhong1993]** : W.L. Zhong, B. Jiang, P.L. Zhang, J.M. Ma, H.M. Cheng Z.H. Yang et L.X. Li *J. Phys. : Condensed Matter*, vol. **5**, p. 2619, **1993**
- [Zhou2001]** : Q.F. Zhou, H.L.W. Chan, Q.Q. Zhang et C.L. Choy *J. Appl. Physics*, vol. **89**, p. 12, 8121, **2001**

V. CONFIDENTIEL

Une voie alternative pour l'élaboration de composites cœur@écorce a été mise au point. Ses nombreux avantages du point de vue du procédé, le caractère inédit des matériaux composites obtenus et leurs propriétés diélectriques intéressantes au vu du cahier des charges nous ont conduit à valoriser ces travaux par un dépôt de brevet. Ce chapitre est donc confidentiel jusqu'à la publication du brevet et fera ultérieurement l'objet de publications.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était l'élaboration de nouveaux matériaux performants susceptibles d'applications dans le domaine de la microélectronique et plus particulièrement comme condensateurs accordables hyperfréquences. Ces condensateurs utilisables dans les stations de téléphonie mais aussi sous des formes miniaturisées dans différents circuits électroniques, par exemple pour les télécommunications, doivent présenter des propriétés répondant à un cahier des charges bien défini : une permittivité de l'ordre de 500, une accordabilité supérieure à 10%, une bonne stabilité thermique et des pertes diélectriques impérativement inférieures à 1% jusqu'à des fréquences élevées (GHz).

Suite à une étude bibliographique, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux céramiques de composition $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). Ces céramiques élaborées par voie solide classique présentent des caractéristiques intéressantes pour les applications visées.

Dans le cadre de travaux préliminaires d'automatisation et de validation des mesures diélectriques en fonction de la température, de la fréquence et du champ électrique, une étude systématique de la solution solide BTZ, autre matériau candidat potentiel à des applications de composant microélectronique, a été réalisée. De même, une mesure d'accordabilité sur BST a pu être réalisée à 50 MHz en fonction de la température et du champ électrique. Ce résultat constitue un point inédit dans l'étude du BST.

Dans le but de diminuer les pertes diélectriques qui sont trop importantes, la synthèse de composites à base de BST a été envisagée. Il s'agit d'isoler les grains ferroélectriques les uns des autres par une phase non ferroélectrique à très faibles pertes et stable, du point de vue des propriétés, en température, fréquence et champ électrique. Les diélectriques MgO et MgTiO₃ ont tout d'abord été testés compte tenu des nombreuses publications consacrées aux composites correspondants. Les matériaux obtenus présentent des pertes plus faibles, une nette diminution de la permittivité mais une accordabilité moindre à température ambiante. Ce dernier point résulte de l'abaissement de la température de transition, dû à l'interdiffusion des phases BST et non ferroélectrique. Ces résultats sont en accord avec la bibliographie.

Nous nous sommes ensuite attachés à synthétiser de nouveaux composites à base d'oxyde d'étain. Ce choix se justifie par le fait que l'oxyde d'étain est connu pour être un bon

diélectrique jusqu'à des fréquences très élevées. Des composés inédits à faibles pertes et avec des propriétés non linéaires intéressantes ont été obtenus (avec notamment une accordabilité de 13% à 300 K pour $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3/BaSnO_3$).

Néanmoins, quel que soit l'oxyde non ferroélectrique envisagé, la voie solide rend inévitable une diminution de la température de transition T_C . Ainsi, les composites obtenus présentent une chute de T_C qui est le signe d'une interdiffusion des deux phases. De plus, ceci conduit à un abaissement important de l'accordabilité à température ambiante.

Au vu des résultats obtenus par voie solide classique, notre stratégie pour l'amélioration des matériaux et de leurs propriétés s'est portée sur la méthode d'élaboration. Nous avons tenté d'optimiser les performances des matériaux par un meilleur contrôle de l'architecture des composites, c'est-à-dire de l'agencement des phases ferroélectrique et diélectrique à faibles pertes (non ferroélectriques). La première idée développée en ce sens a été d'améliorer la céramique BST/MgO en entourant spécifiquement les grains micrométriques de BST par des grains de MgO, en jouant sur des attractions / répulsions électrostatiques en solution par contrôle du pH. La synthèse de nouveaux composites BST/MgO pH à agencement contrôlé de phases a donné des résultats concluants dans la mesure où la percolation des grains de BST a pu être limitée en entourant de grains d'une phase diélectrique à faibles pertes. Les pertes sont effectivement diminuées sur un large domaine de fréquence et de température autour de l'ambiante. Par contre le problème de l'interdiffusion entraînant une diminution de la température de transition persiste malgré tous les moyens mis en oeuvre.

L'idée originale que nous avons ensuite développée est un nouveau concept de contrôle des pertes, basé sur le principe cœur@écorce. Cette étude a fait l'objet de la deuxième partie de cette thèse. Des synthèses réalisées par voie chimie douce ont permis d'encapsuler pour la première fois des nanoparticules ferroélectriques de BST dans une coque de silice amorphe.

Des nanoparticules monodisperses de BST (50 nm) ont été utilisées pour la réalisation de ces composites afin de limiter les problèmes de stabilité des poudres inhérents aux synthèses en phase liquide. L'enrobage des cœurs ferroélectriques par une couche nanométrique de silice a été mis en évidence par imagerie en microscopie à transmission et par des mesures de mobilité électrophorétique (zétamétrie). Après avoir démontré la faisabilité de composites BST-50nm@SiO₂, nous avons optimisé le frittage de ce nouveau matériau grâce à une étude thermique (ATG, dilatométrie) puis la caractérisation diélectrique a permis de préciser les avantages de ces matériaux : la coque de silice gouverne seule le frittage et empêche la croissance des grains nanométriques de BST. Elle diminue fortement les pertes diélectriques (moins de 1%) tout en conservant la propriété ferroélectrique des grains de BST du cœur. En particulier, la température de transition n'est pas déplacée lors du frittage, prouvant que cette voie de synthèse empêche les interdiffusions tout en donnant un matériau dense avec une température de frittage (de l'ordre de 1000°C) largement inférieure à celle de BST (1400°C).

L'étape suivante a consisté à faire varier la taille du grain enrobé. Il était alors primordial de s'intéresser tout d'abord à la dépendance de la transition ferroélectrique avec la taille des grains dans les poudres nanométriques de BST. Nous avons montré une diminution de la température de transition avec la taille des grains de BST en dessous d'une taille critique de 150nm environ. Ce résultat, obtenu sur des poudres nanométriques recuites à différentes températures est inédit pour le BST (composition 60/40 en Ba/Sr). Il apporte des éléments supplémentaires au débat sur la ferroélectricité dans les grains nanométriques.

Après avoir enrobé des grains de 150nm selon la même technique, l'architecture cœur@écorce a également été mise à profit pour confirmer ces résultats. Des poudres nanométriques de BST de granulométrie inférieure à 150nm enrobées d'une coque de silice montrent également une variation de la température de transition en fonction de la granulométrie. Les composites

cœur@écorce permettent donc de définir la température de transition de céramiques denses possédant des particules ferroélectriques nanométriques. Ceci n'avait été réalisé, jusqu'à présent, que sur des céramiques obtenues par voie sol-gel, de porosité importante ou densifiées par haute pression. Les composites BST@SiO₂, en conservant la granulométrie de la poudre de BST initiale pendant l'étape de frittage constituent donc un outil inédit, très intéressant pour l'étude de la ferroélectricité dans les grains nanométriques.

Nous avons donc également démontré qu'il est possible de moduler la valeur de T_C dans les composites BST@SiO₂ en jouant sur la taille des grains du cœur ferroélectrique et ceci de façon complètement contrôlée. Ceci présente un avantage certain pour l'accordabilité, puisque les propriétés non linéaires devraient ainsi être conservées à température ambiante.

Après avoir montré que la taille des cœurs peut être modifiée dans les composites BST@SiO₂, nous avons étudié l'influence des paramètres de synthèse sur l'épaisseur de la coque de silice formée (plan d'expérience selon la méthode Taguchi). Des matériaux composites avec différentes épaisseurs de coques présentent des pertes diélectriques d'autant plus faibles que la coque de silice est épaisse. La coque de silice joue le rôle de barrière de pertes : des coefficients de pertes ($\tan \delta$) inférieures à 0.1% ont été obtenus sur une large gamme de température et de fréquence. Elles ont même atteint moins de 0.01% pour une coque de 20nm de silice autour de grains de BST de 150nm.

La qualité de ces nouveaux composites peut encore être nettement améliorée par une optimisation du frittage (densification, élimination de tous les contre-ions). La grande souplesse d'ajustement de l'épaisseur de la coque, mais aussi un choix judicieux de la granulométrie du cœur ferroélectrique permettront de trouver aisément des compromis satisfaisant les critères diélectriques désirés : une température de transition proche de l'ambiante, une permittivité de plus de 500, des pertes diélectriques inférieures à 1% et une accordabilité maximale comme dans notre cahier des charges par exemple. En comparant les caractéristiques des différents matériaux synthétisés au cours de ce travail, le composite BST-150nm@SiO₂ avec une épaisseur de coque de 10nm semble intéressant même si la valeur de la permittivité reste faible.

En parallèle, afin d'isoler parfaitement les grains ferroélectriques, nous avons réalisé un enrobage par un gel de silice. Les nanoparticules ferroélectriques sont dispersées dans une solution par des répulsions électrostatiques. Après gélification de la solution, des matériaux plus ou moins chargés en BST ont été obtenus en fonction de la concentration initiale, entre 30% et 75% en volume de BST par rapport à la silice. Ce concept de dispersion dans une matrice a déjà été développé avec divers matériaux et notamment des polymères, cependant l'utilisation de la silice et du BST est inédite. Le gel de silice permet une mise en forme des matériaux aussi aisée qu'avec des polymères mais assure une stabilité thermique des propriétés mécaniques bien meilleure.

Les résultats des mesures diélectriques obtenus sur ces gels chargés ont été comparés à ceux des composites cœur@écorce. Malgré un taux de charge élevé en phase ferroélectrique (près de 70%), les valeurs de permittivité restent particulièrement faibles rendant l'exploitation des résultats délicate.

Néanmoins les deux techniques de synthèse développées permettent l'enrobage de grains nanométriques de BST pour l'élaboration de composites denses obtenus par frittage à une température bien plus basse que les céramiques classiques et autorisent des taux de charge permettant théoriquement de faire varier continûment la permittivité des composites entre 4.4 (gel de silice pure) et plus de 1000 (composite cœur@écorce d'épaisseur de coque <1nm).

Finalement, dans le but d'optimiser l'enrobage des particules de BST et de s'affranchir des contaminations inhérentes aux synthèses en solution aqueuse, nous avons proposé une voie

alternative de synthèse. Le procédé innovant développé nous a permis ainsi d'obtenir des matériaux dont les propriétés diélectriques sont intéressantes relativement au cahier des charges. Ceci nous a conduit à valoriser ces travaux par un dépôt de brevet. La description de l'élaboration de ces matériaux et de leurs propriétés sont donc confidentielles jusqu'à la parution du brevet mais feront l'objet de publications.

Une première étape indispensable avant d'arriver au prototype industriel de composant électronique est la mesure de ses propriétés en hyperfréquence. Il conviendra donc de résoudre préalablement les problèmes de mesures hautes fréquences soulevés ici. Un travail de compréhension et de modélisation de la propagation d'un champ électrique haute fréquence au sein de matériaux à très forte permittivité reste à réaliser. Idéalement les caractérisations diélectriques des échantillons devront être développées pour une configuration de l'échantillon la plus proche possible de l'application (sous forme de condensateur emporté, de revêtement mince ou de microruban...)

Les composites obtenus par voie solide classique sont déjà utilisés couramment dans l'industrie. Il n'en va pas de même de la synthèse par chimie douce à grande échelle. Celle-ci nécessite un investissement plus lourd, principalement à cause du retraitement des solutions aqueuses. Cependant les températures de traitement thermique plus faibles utilisées dans ce cas constituent un avantage non négligeable sur les céramiques classiques. De même la maîtrise complète des paramètres cinétiques d'élaboration évite les problèmes de dispersion, de formation d'agrégats, de ségrégation et d'interdiffusions inhérents aux procédés sur poudre et assure une reproductibilité parfaite de la synthèse. Finalement, la voie alternative proposée pour l'élaboration de composites d'architecture contrôlée s'avère encore mieux adaptée pour les procédés industriels. Elle économise toutes les étapes de retraitement des solutions aqueuses tout en autorisant un contrôle fin et parfaitement reproductible des conditions de synthèse. Les premiers essais réalisés sur des réacteurs pilotes démontrent qu'un transfert à la production de masse est possible.

Dans le cadre du cahier des charges que nous nous sommes fixés, les composites tels que BST@SiO₂ et les nouveaux matériaux brevetés s'avèrent très performants (bien que des mesures d'accordabilité restent à faire sur les BST@SiO₂): ils peuvent être produits à l'échelle industrielle comme matériau de base pour des condensateurs accordables pour la microélectronique. Les autres composites développés n'en sont pas moins intéressants. En effet, les nouveaux matériaux à base d'oxyde d'étain sont valorisables dans des composants de forte permittivité ($\epsilon' > 4000$) accordables (plus de 25% d'accordabilité à T_C, 1kV/cm et 100kHz) sans condition draconienne sur les pertes diélectriques (par exemple des déphaseurs ou des résonateurs). Par ailleurs, les gels de silice chargés en BST peuvent trouver des applications dans les condensateurs, certes de capacité fixe (non accordable) et moyenne ($\epsilon' \approx 50$) mais présentant de très faibles pertes ($\tan \delta \approx 0.01\%$).

Les matériaux inédits synthétisés au cours de cette thèse peuvent encore être optimisés, notamment en améliorant l'étape de frittage (que ce soit par ajout de fondants pour les composites voie solide, ou par une optimisation des paramètres thermiques pour les composites cœur@écorce et les gels de silice) ou en choisissant des contre-ions plus volatils pour les synthèses par chimie douce.

D'un point de vue plus théorique, des modèles rendant compte des interactions entre les grains ferroélectriques enrobés sont à développer. Ils pourront s'appuyer sur les travaux de Frey *et al.* (modèle du mur de briques, cf. *Annexe D*). En plus de leur caractère prédictif très utile pour le choix de l'épaisseur et de la nature de la coque, ils permettraient de remonter à la permittivité intrinsèque de nanograins ferroélectriques à partir d'une mesure globale sur un composite cœur@écorce fritté.

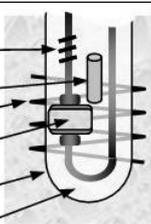
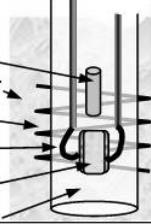
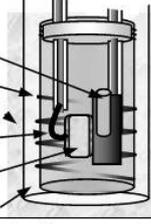
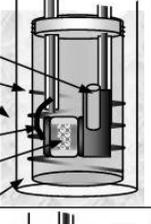
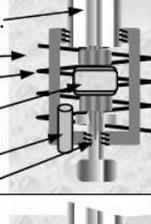
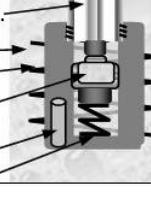
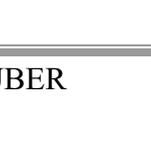
Le développement de composites à architecture contrôlée cœur@écorce ouvre de grandes perspectives dans le domaine des matériaux accordables. Une multitude de nouveaux matériaux peuvent être élaborés, en faisant varier la nature et l'épaisseur de la coque, mais aussi la nature, la granulométrie et le caractère polydisperse des grains ferroélectriques de cœur. On peut même envisager des composites à coques multiples ou des poudres à enrober de compositions chimiques multiples pour superposer des maxima de permittivité et élargir le pic de dépendance thermique de ϵ' .

De même, d'autres mises en formes telles que des verres chargés en nanoparticules ferroélectriques peuvent être mises en œuvre en traitant les composites cœur@écorce ou les gels de silice à plus haute température.

ANNEXES

<u>ANNEXE A : TABLEAU RECAPITULATIF DES MONTAGES DE MESURES DIELECTRIQUES ET DE LEUR POSSIBILITES</u>	ii
<u>ANNEXE B : LES PROGRAMMES D'AUTOMATISATIONS DE MESURES DIELECTRIQUES DEVELOPPES</u>	iii
<u>B.1. LE PROGRAMME ACQUISL.BAS</u>	v
<u>B.2. LE PROGRAMME ACQDAT94.BAS</u>	vii
<u>B.3 LE PROGRAMME ACQDAT91.BAS</u>	ix
<u>B.4 LE PROGRAMME ADAPTA.BAS</u>	ix
<u>ANNEXE C : TABLEAU RECAPITULATIF DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES COMPOSES OBTENUS PAR VOIE SOLIDE</u>	xiii
<u>ANNEXE D : MODELES DE COMPOSITES COEUR@ECORCE : PREDICTION DE LA PERMITTIVITE</u>	xv
<u>ANNEXE E : TABLEAU RECAPITULATIF DU PLAN D'EXPERIENCE BST-50 NM @SiO2</u>	xvii

Annexe A : Tableau récapitulatif des montages de mesures diélectriques et de leur possibilités

Cellule de mesure	Blindage jusqu'à l'échantillon	Atmosphère	Contact électrique	Contact thermique avec le four	Domaine de fréquence (Hz)	Domaine de température (K)	Analyseur de réseau	Programme d'acquisition
<p>Cellule 1</p>  <p>Ressort Capteur T° Four Pastille Tube quartz Vide ou He</p>	Non		Plots Ni et ressort	Gazeux et capteur dans le gaz	10^2 à $2 \cdot 10^5$	80 à 900	 WK6425 [WK6425]	WK.exe
<p>Cellule 2</p>  <p>Capteur T° N₂ liq. ou air Four Fil d'Ag Pastille Vide ou He</p>								
<p>Cellule 3</p>  <p>Capteur T° Four N₂ liq. ou air Fil d'Ag Pastille Vide ou He</p>	Sous vide ou He	Métallique et capteur au contact	10^2 à $1.5 \cdot 10^7$	80 à 420	 HP4191 [HP4191]	Acqdat94.bas Acquisi.bas Adapta.bas		
<p>Cellule 4</p>  <p>Capteur T° Four N₂ liq. ou air Soudure Sn Poudre Vide ou He</p>							Plots laiton et soudure Sn	Métallique et capteur dans le gaz
<p>Cellule 5</p>  <p>Capteur T° Four N₂ liq. ou air Ressort Pastille Vide ou He</p>	Plots laiton et ressort	Métallique et capteur au contact	10^2 à $3 \cdot 10^9$	80 à 500	 HP4191 [HP4191]	Acqdat91.bas Acquisi.bas Adapta.bas		
<p>Cellule 6</p>  <p>Câble coax. N₂ liq. ou air Four Pastille Capteur T° Vis</p>							Plots laiton et ressort	Métallique et capteur au contact
<p>Cellule 7</p>  <p>Câble coax. N₂ liq. ou air Four Pastille Capteur T° Ressort</p>	Plots laiton et ressort	Métallique et capteur au contact	10^2 à $3 \cdot 10^9$	80 à 500	 HP8753A et HP8753E	GB.exe et Acqdat53.bas		
<p>Cellule 7</p>  <p>Câble coax. N₂ liq. ou air Four Pastille Capteur T° Ressort</p>							Air ou N ₂ liq.	Métallique et capteur au contact

Annexe B : Les programmes d'automatisations de mesures diélectriques développés

Les nombreuses lignes de codes des programmes Acquisi.bas, Adapta.bas, Acqdat91.bas et Acqdat94.bas ne présentant que peu d'intérêt, seules celles de Acquisi.bas sont présentées ici à titre d'exemple. Elles sont toutes détaillées dans le document interne "*Programmes d'automatisation des mesures diélectriques*" C. HUBER, ICMCB, 2003. Ce document est disponible sur simple demande à l'adresse mail ChristopheHuber@hotmail.com ou auprès du groupe VII de l'ICMCB.

Le but de ces programmes est d'automatiser les mesures diélectriques en fonction de la température, de la fréquence, du champ électrique et du temps et d'assurer les communications via une carte HPIB et une interface RS 232 entre les différents périphériques que sont les analyseurs de réseau ou ponts d'impédance (HP4191, HP8753 et HP4194) et les lecteurs de température (multimètres Solartron et Keithley ainsi qu'Eurotherm©). Ils ont été développés en double pour deux éditeurs Quickbasic©, l'un fonctionnant en langage interprété, l'autre n'exécutant que des programmes compilés.

B.1. Le programme Acquisi.bas

L'abréviation "Acquisi" correspond à **acquisition** de données. Ce programme, le plus simple de ceux développés, effectue les opérations de base :

- configuration des communications entre les périphériques,
- récupération des données via les interfaces
- et de sauvegarde dans des fichiers.

Ces fonctions étant reprises sous des formes très similaires dans les autres programmes, seul le code de Acquisi.bas est donné ici à titre d'exemple et on se contentera des algorithmes et de la description des menus pour les autres programmes.

Acquisi.bas permet la récupération des points de mesures stockés dans la mémoire de l'analyseur HP4194 suite au dernier balayage effectué, en même temps que la température lue sur l'un des multimètres Keithley ou Solartron. Les valeurs mesurées sont ensuite sauvées dans un fichier *.csv avec les commentaires de l'utilisateur. Ce fichier est directement exploitable avec un tableur (Origin© ou Excel©).

Pour les commandes et fonctions de base, le lecteur se référera à un manuel de Basic ou à l'aide en ligne d'un éditeur Qbasic ©.

Description des principales commandes de communications entre les périphériques :

IBFIND et IBPAD	servent à trouver et à assigner une adresse à un périphérique connecté à la carte HPIB.
IBWRT(périph%, com\$)	permet d'envoyer un ordre au périphérique passé en argument.
IBRD(périph%, chaîne\$)	permet de lire une chaîne de caractères affichée sur le périphérique.
IBLOC(périph%)	suspend la communication avec le périphérique et réactive les touches du clavier de façade.

Le code présenté ci-dessous est commenté sommairement et un index explicatif des variables utilisées est donné à la fin de ce paragraphe.

Compilation sous QuickBasic 2.01 (© Microsoft 1982-1986) :
Lien avec la bibliothèque Qbib4 :
Syntaxe d'exécution après compilation et lien :

c:\dataq\qb acquisi.bas
c:\dataq\link acquisi + qbib4
c:\dataq\acquisi.exe

Les lignes de codes étapes par étapes:

Les tableaux et variables sont initialisés :

```
REM Sauve un fichier de donnees a partir de la derniere mesure du Pont
REM HP 4194A

DIM Layout$(2)
Answ$=Space$(60)
TxtX$=Space$(6500):TxtA$=Space$(6500):TxtB$=Space$(6500)
TitreX$=Space$(12):TitreA$=Space$(12):TitreB$=Space$(12)
Filename$=Space$(8):cpt%=65
Layout$(1)="Column":Layout$(2)="Line "
Disp%=1
Nop%=401
```

Puis on trouve les procédures d'établissement de communication entre la carte HPIB et le pont d'impédance HP4194A (à l'adresse 26) et le Keithley 195 pour la mesure de température (à l'adresse 16).

```
PRINT "Looking for HP4194A"
NA$="DEV2": CALL IBFIND(NA$,HP4194%): V%=26: CALL IBPAD(HP4194%,V%)
PRINT "Looking for Keithley"
NA$="DEV3": CALL IBFIND(NA$,KET195%): V%=16: CALL IBPAD(KET195%,V%)
```

Les messages affichés à l'écran "looking for HP4194A" et "looking for Keithley" serviront à identifier l'origine de l'erreur si l'un ou l'autre des appareils n'est pas connecté (ou connecté à la mauvaise adresse). Le menu général est affiché :

```
90 CLS
  indx%=0:n:inda%=0:indb%=0
  LOCATE 5,5:PRINT "1> Filename to store data currently on HP4194: ";Filename$+CHR$(cpt%)+".csv"
  LOCATE 6,5:PRINT "2> Comments about last measure: ";Answ$
  LOCATE 7,5:PRINT "3> X parameter: ";TitreX$
  LOCATE 8,5:PRINT "4> A parameter: ";TitreA$
  LOCATE 9,5:PRINT "5> B parameter: ";TitreB$
  LOCATE 10,5:PRINT "6> Data in ";Layout$(disp%)
  LOCATE 11,5:PRINT "7> Nb of points for scan ";Nop%
  LOCATE 12,5:PRINT "S> Save measurement in ";Filename$+CHR$(Cpt%)+".csv"
  LOCATE 14,5:PRINT "Q> Quit program"
95 LET choiMenu1$ = INKEY$
  IF choiMenu1$="1" THEN GOTO 100
  IF choiMenu1$="2" THEN GOTO 200
  IF choiMenu1$="3" THEN GOTO 300
  IF choiMenu1$="4" THEN GOTO 400
  IF choiMenu1$="5" THEN GOTO 500
  IF choiMenu1$="6" THEN GOTO 600
  IF choiMenu1$="7" THEN GOTO 650
  IF (choiMenu1$="S" or choiMenu1$="s") THEN GOTO 700
  IF (choiMenu1$="Q" or choiMenu1$="q") THEN GOTO 999
  IF Choimenu1$="" THEN
    GOSUB 150
    GOTO 95
  END IF
```

La série de tests IF renvoie vers les sous-menus en fonction de la valeur de Choimenu1\$, très logiquement en ligne 100 pour l'option 1, 200 pour la 2, etc... 700 pour la sauvegarde et 999 pour quitter le programme. Si aucune touche n'est frappée, l'exécution se poursuit à la ligne 150. Cette sous-routine se trouve en fin de programme.

Après affichage de l'heure et de la température, l'exécution reprend au GOTO 95, et une nouvelle frappe éventuelle au clavier est analysée. La boucle est répétée tant qu'aucune touche correspondant aux menus proposés n'est frappée.

En 100, l'utilisateur entre la racine du nom du fichier de sauvegarde. Une lettre sera automatiquement ajoutée à la fin ; elle correspond au caractère ASCII codé par le compteur cpt%. Cpt% est donc initialisé à 65, codant ainsi un "A" et est incrémenté après chaque sauvegarde en fin de programme. L'extension ".csv" est également ajoutée au nom de sauvegarde, le fichier pouvant être ouvert directement sous Excel (ou Origin) qui reconnaît le point-virgule comme séparateur de données (cela évite d'importer les fichiers dans Excel et de devoir spécifier le séparateur à chaque fois).

Chaque menu renvoie à la ligne 90 et le menu général affiché reprend les dernières modifications.

```
100 LOCATE 17,5:INPUT "New Filename to store data (*.csv added auto.): ";Filename$
  Cpt%=65:GOTO 90
200 LOCATE 17,5:INPUT "Comments about last measure: ";Answ$:GOTO 90
300 LOCATE 17,5:INPUT "X parameter: ";TitreX$:GOTO 90
400 LOCATE 17,5:INPUT "A parameter: ";TitreA$:GOTO 90
500 LOCATE 17,5:INPUT "B parameter: ";TitreB$:GOTO 90
```

En 600, le format précédent de sauvegarde des données est basculé. Si les données devaient être sauvées en colonnes (disp%=1), elles le seront en lignes (Disp% forcé à 2) et inversement.

```
600 IF Disp%=1 THEN
    Disp%=2
ELSE
    Disp%=1
END IF
GOTO 90
```

Cette option de sauvegarde en ligne ou en colonne trouve tout son intérêt lors du traitement des données dans un tableur. En effet l'analyseur permet de scanner jusqu'à 401 points par canal de mesure or Excel ne permet d'afficher que 256 colonnes mais peut fonctionner avec 65535 de lignes, tandis que Origin ne permet d'exploiter que des données sous formes de lignes.

Le nombre de points d'un balayage peut être modifié, cela est nécessaire pour des balayages en biais dont le pas minimum est de 0.05V. En effet si on veut limiter la tension maximale appliquée, il faut pouvoir limiter le nombre d'incrémentes de tension pendant le balayage, donc Nop%.

```
650 LOCATE 17,5:INPUT "Nb of points for scan: ",Nop%
CALL IBWRT(HP4194%,"NOP="+STR$(Nop%)):GOTO 90
```

En 700, le programme lance la sauvegarde des données. Elles sont copiées à partir des 3 canaux A, B et X de l'analyseur de réseau et stockées dans les 3 variables textes TxtX\$, TxtA\$ et TxtB\$.

```
700 CALL IBWRT(HP4194%,"X?"):CALL IBRD(HP4194%,TxtX$)
CALL IBWRT(HP4194%,"A?"):CALL IBRD(HP4194%,TxtA$)
CALL IBWRT(HP4194%,"B?"):CALL IBRD(HP4194%,TxtB$)
```

Après clôture de la communication avec le HP4194 (CALL IBLOC).Le fichier de sauvegarde est ouvert comme unité 3. La date, l'heure, la température et le descriptif de la mesure y sont écrits.

```
CALL IBLOC(HP4194%)
OPEN Filename$+CHR$(cpt%)+".csv" FOR OUTPUT AS #3
PRINT #3, DATE$,";",TIME$,";",Temp1,";",K"
PRINT #3, Answ$
```

Pour une sauvegarde en lignes (disp%=2) , les températures en K et en °C sont sauvées, puis sur les lignes suivantes le titre donné à chaque canal, suivi de la chaîne de texte contenant les mesures séparées par des ";" sont inscrites.

```
IF disp%=2 THEN
    PRINT #3,"Time:;",Time$,";T(K)=";T(K);";Temp1";T(°C)=";TempC
    PRINT #3, TitreX$,";";TxtX$
    PRINT #3, TitreA$,";";TxtA$
    PRINT #3, TitreB$,";";TxtB$
ELSE
```

Par contre dans le cas d'une sauvegarde en colonnes, les 3 titres sont écrits à la suite séparés par des ";" et les chaînes de caractères TxtX\$, TxtA\$ et TxtB\$ doivent être découpées selon les virgules....

```
PRINT #3, TitreX$,";";TitreA$,";";TitreB$
```

On compte tout d'abord les longueurs respectives de ces chaînes (indxmax%, indamax% et indbmax%) sans les blancs présents à la fin.

<pre>FOR i=1 TO LEN(TxtX\$) IF MID\$(TxtX\$,len(TxtX\$)-i,1)<>" " THEN indxmax%=LEN(TxtX\$)-i GOTO 22 END IF NEXT i</pre>	<pre>22 FOR j=1 TO LEN(TxtA\$) IF MID\$(TxtA\$,len(TxtA\$)-j,1)<>" " THEN indamax%=LEN(TxtA\$)-j GOTO 33 END IF NEXT j</pre>	<pre>33 FOR k=1 TO LEN(TxtB\$) IF MID\$(TxtB\$,len(TxtB\$)-k,1)<>" " THEN indbmax%=LEN(TxtB\$)-k GOTO 111 END IF NEXT k</pre>
---	--	---

Puis chaque chaîne TxtX\$ (de 111 à 119), TxtA\$ (de 222 à 229) et TxtB\$ (de 333 à 339) est découpée caractère par caractère (commande "MID\$"). Si le caractère obtenu est une "," c'est qu'on a atteint la séparation entre 2 nombres. Tous les caractères enregistrés dans Sdata\$ depuis la précédente virgule (ou le cas échéant depuis le début) sont autant de chiffres et forment donc un seul nombre. Il est sauvé respectivement dans A\$, B\$ ou X\$ en fonction de la chaîne découpée.

L'index correspondant à la position de la virgule dans la chaîne testée (indx% pour TxtX\$, inda% pour TxtA\$ et indb% pour TxtB\$) est sauvegardé pour ne pas avoir à rescanner la chaîne du début pour trouver le nombre suivant.

Les variables indxmax%, indamax% et indbmax% permettent de vérifier que l'on a atteint la fin respective de chaque chaîne.

<pre>111 Sdata\$="" FOR d=1 TO 20 IF indx%+d>indxmax% THEN x\$=Sdata\$ GOTO 222 END IF Letter\$=MID\$(TxtX\$,indx%+d,1)</pre>	<pre>222 Sdata\$="" FOR e=1 TO 20 IF inda%+e>indamax% THEN a\$=Sdata\$ GOTO 333 END IF letter\$=MID\$(TxtA\$,inda%+e,1)</pre>	<pre>333 Sdata\$="" FOR f=1 TO 20 IF (indb%+f)>indbmax% THEN b\$=Sdata\$ GOTO 555 END IF letter\$=MID\$(TxtB\$,indb%+f,1)</pre>
--	--	--

```

IF letter$ <>"," THEN
  Sdata$=Sdata$+letter$
ELSE
  x$=Sdata$
  indx%=d+indx%
  GOTO 222
END IF

```

119 NEXT d

```

IF letter$ <>"," THEN
  Sdata$=Sdata$+letter$
ELSE
  a$=Sdata$
  inda%=e+inda%
  GOTO 333
END IF

```

229 NEXT e

```

IF letter$ <>"," THEN
  Sdata$=Sdata$+letter$
ELSE
  b$=Sdata$
  indb%=f+indb%
  GOTO 444
END IF

```

339 NEXT f

Les 3 nombres extraits des chaînes des canaux A, B et X sont alors sauvés sur l'unité 3, en colonne et le processus reprend en 111 tout en s'arrêtant à l'avant dernier nombre. En effet le dernier nombre de chaque chaîne n'est pas suivi d'une virgule, il faut donc le traiter différemment.

```

444 PRINT #3, x$;" ";a$;" ";b$
      GOTO 111
END IF

```

A nouveau les bouts restant des chaînes TxtA\$, TxtB\$ et TxtX\$ sont découpés en caractères. Le critère de fin de nombre est cette fois ci l'apparition d'un blanc, codé 13 en ASCII.

```

555 xend$=left$(x$,3)
      g%=0

```

```

556 letter$=MID$(x$,4+g%,1)
      IF ASC(letter$)<>13 THEN
          GOTO 557

```

```

      ELSE
          GOTO 558
      END IF

```

```

557 xend$=xend$+letter$
      g%=g%+1
      GOTO 556

```

```

558 aend$=LEFT$(a$,3)
      g%=0

```

```

566 LETTER$=MID$(a$,4+g%,1)
      IF ASC(letter$)<>13 THEN
          GOTO 567

```

```

      ELSE
          GOTO 568
      END IF

```

```

567 aend$=aend$+letter$
      g%=g%+1
      GOTO 566

```

```

568 bend$=LEFT$(b$,3)
      g%=0

```

```

576 letter$=MID$(b$,4+g%,1)
      IF ASC(letter$)<>13 THEN
          GOTO 577

```

```

      ELSE
          GOTO 578
      END IF

```

```

577 bend$=bend$+letter$
      g%=g%+1
      GOTO 576

```

Les 3 derniers nombres obtenus sont recomposés dans les variables aend\$, bend\$ et xend\$ à partir de leur caractères respectifs (letter\$) et sauvés dans le fichier de résultat ouvert sur l'unité 3. Puis le fichier de sauvegarde est fermé (commande "close"), cela évite de perdre les données déjà acquises en cas de bug. Le compteur Cpt% est incrémenté de façon à générer un nouveau nom de fichier de sauvegarde (cela évite de réécrire sur le fichier existant par mégarde) et l'exécution retourne au menu principal.

```

578 PRINT #3, xend$+" ";+aend$+" ";+bend$
      CLOSE
      Cpt%=Cpt%+1
      GOTO 90

```

La sous-routine 150 lit et affiche à l'écran l'heure (en hh :mm :ss) et la température en °C et en K. Les nombreux accès à cette sous-routine permettent de vérifier que le programme n'est pas arrêté (tant que les secondes défilent à l'écran...).

```

150 REM print time and temperature
      LOCATE 1,50:PRINT TIME$
      B$=SPACES$(50):CALL IBRD(KET195%,B$):TEMPC=VAL(MID$(B$,5,11))
      Temp1=TempC+273.4
      LOCATE 2,50:PRINT "T(K) =";Temp1
      LOCATE 3,50:PRINT "T(°C)=";TempC
      RETURN

```

999 END

Les variables du programme Acquisi.bas

Variables	Description
Aend\$	Dernier nombre de la chaîne A\$
Answ\$	Contient les commentaires entrés sur la mesure
A\$	Contient la suite de chiffres formant un nombre extrait de TxtA\$
Bend\$	Dernier nombre de la chaîne B\$
B\$	Contient la suite de chiffres formant un nombre extrait de TxtB\$
Choimenu1\$	Contient un caractère compris entre 1 et 6 ou "s" ou "q" en fonction de la réponse donnée au menu principal
Cpt%	Compteur codant en ascii la lettre d'extension du nom de fichier
Date\$	Renvoie la date au format mm-jj-aaaa de l'ordinateur
Disp%	Vaut 1 pour une présentation en colonne des données et 2 pour des lignes
Filename\$	Contient la racine du nom de fichier pour la sauvegarde
Inda%	Index de positionnement dans la chaîne de caractères A\$
Indamax%	Nombre de caractères dans la chaîne A\$ sans les blancs de fin
Indb%	Index de positionnement dans la chaîne de caractères B\$
Indbmax%	Nombre de caractères dans la chaîne B\$ sans les blancs de fin
Indx%	Index de positionnement dans la chaîne de caractères X\$
Indxmax%	Nombre de caractères dans la chaîne X\$ sans les blancs de fin
Layout\$	Tableau contenant le mot colonne ou ligne pour affichage dans le menu
Letter\$	Un caractère extrait d'une des chaînes A\$, B\$ ou X\$
Nop%	Nombre de points acquis dans les canaux A,B et X lors d'un balayage
Sdata\$	Succession de chiffres extraits des chaînes TxtA\$, TxtB\$ et TxtX\$
Temp1	Température mesurée en Kelvins
Tempc	Température convertie en °C à partir de Temp1!
Time\$	Heure de l'horloge interne du pc en secondes (0<time\$<86400)
Titrea\$	Texte entré par l'utilisateur décrivant la grandeur mesurée sur le canal A
Titreb\$	Texte entré par l'utilisateur décrivant la grandeur mesurée sur le canal B
Titrex\$	Texte entré par l'utilisateur décrivant la grandeur mesurée sur le canal X
Txta\$	Chaîne de caractères contenant les mesures du canal A séparées par des ","
Txtb\$	Chaîne de caractères contenant les mesures du canal B séparées par des ","
Txtx\$	Chaîne de caractères contenant les mesures du canal X séparées par des ","
Xend\$	Dernier nombre de la chaîne X\$
X\$	Contient la suite de chiffres formant un nombre extrait de TxtX\$

B.2. Le programme Acqdat94.bas

L'acronyme Acqdat94 signifie **AC**QUsition of **DATA** with HP4194. Après définition du protocole de mesure, le programme calcule tous les points de mesure à effectuer. Ces points de mesure correspondent à des quintuplets : une température T, une tension V appliquée sur l'échantillon, une fréquence d'excitation F et les parties réelle Re et imaginaire Im de la réponse diélectrique de l'échantillon à cette sollicitation.

Chacun des paramètres T, V, F peut être fixé à une valeur constante (mode constant), décrire des valeurs discrètes (mode multipoint) ou parcourir une plage de valeurs discrètes avec un incrément constant (mode sweep). Finalement, le programme réalise les mesures pour chaque triplet T, V, F spécifié et sauve la réponse diélectrique Re, Im dans un fichier exploitable sur un tableur. Un choix judicieux des paramètres de mesures permet de tracer par exemple les caractéristiques :

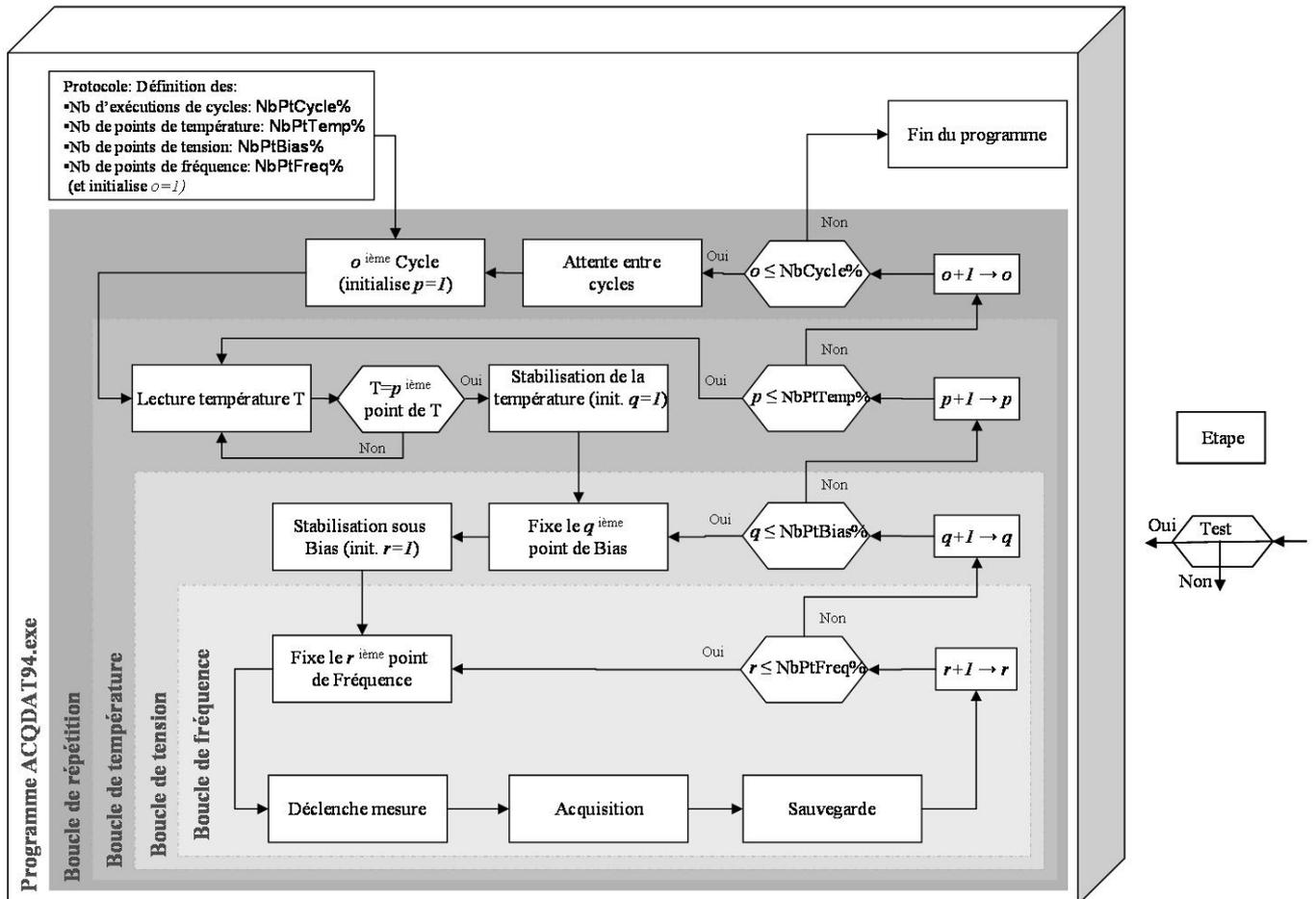
- Loi de Curie : permittivité en fonction de la température
- Caractère relaxeur : permittivité en fonction de la fréquence
- Courbe d'accordabilité: permittivité en fonction du champ électrique
- Hystérèse thermique et électrique : permittivité en fonction de la température et du champ électrique
- Vieillessement : permittivité en fonction des cycles en température et en champ électrique

Exemple de protocole de mesure :

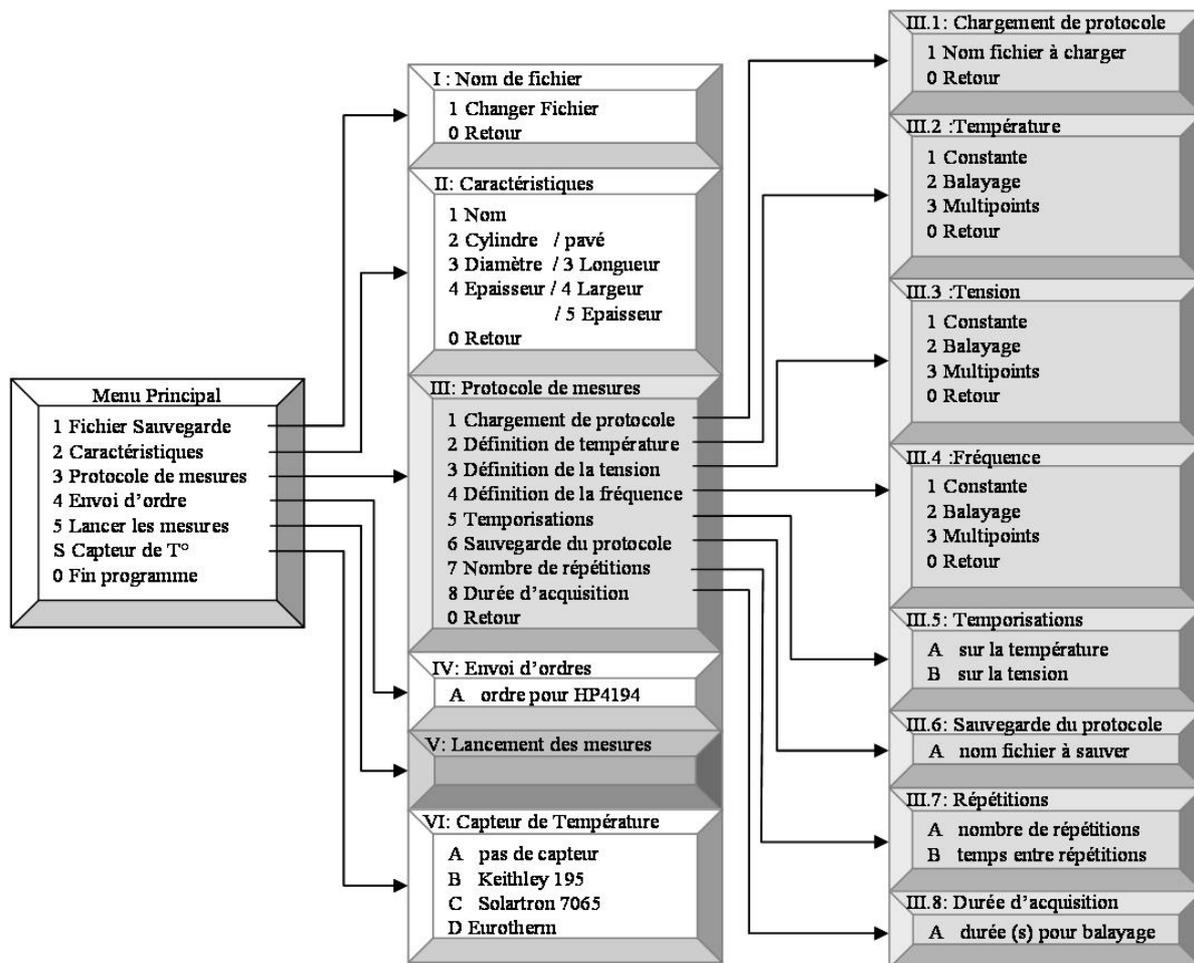
- balayage en température de 300K à 400K avec une mesure tous les 1K puis de 400K à 300K par pas de 2K
- avec une tension appliquée constante de 0V
- et aux 6 points de fréquence 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz, 1MHz et 10MHz
- le tout étant répété 2 fois à 5 minutes d'écart

L'algorithme du programme ainsi que l'arborescence du menu illustrant les possibilités du programme sont donnés ci-dessous.

Algorithme du programme Acqdat94.bas :



Arborescence des menus du programme Acqdat94.bas

B.3 Le programme Acqdat91.bas

Acqdat91.bas dérive directement de Acqdat94 et permet d'effectuer les mêmes acquisitions sur un analyseur Acqdat91.bas. Seules quelques lignes de codes diffèrent, notamment parce que la mémoire du HP4191 ne permet pas de récupérer un tableau de valeurs mesurées mais que des valeurs ponctuelles.

B.4 Le programme Adapta.bas

Ce programme permet d'obtenir la permittivité ε' et de déduire par régression polynomiale le coefficient non linéaire ε'_{NL} à partir de mesures de capacité C_p sous champ électrique E à différentes fréquences F (mesurées par l'analyseur HP4194) et différentes températures T (mesurées par le Keithley et régulées par l'Eurotherm©)

Différents protocoles de mesure peuvent être spécifiés :

- Une mesure ponctuelle, lancée par l'opérateur à la température désirée (option 8)
- Des mesures à intervalle de temps régulier (spécifié dans dt dans l'option 6)
- Des mesures effectuées aux températures spécifiées (option 6)

Ces protocoles étaient prévus pour être réalisables à différentes fréquences. En pratique chaque protocole n'est effectué qu'à une fréquence fixe donnée car la température est difficilement maintenue constante longtemps.

Pour obtenir la caractéristique $\varepsilon'_{NL}=f(T)$ un bon compromis consiste à refroidir la cellule de mesure, à paramétrer le régulateur thermique (Eurotherm©) pour un réchauffement avec une rampe thermique très faible (0.3K/min), à définir les paramètres du protocole pour que le programme fasse un balayage en tension toutes les 200 secondes. Un balayage durant approximativement 30s, on a ainsi une mesure de ε'_{NL} tous les 1K avec une variation de température négligeable (0.15K en absolu, soit $\pm 0.08K$) sur chaque détermination. Le test sur la température permet de stopper les acquisitions quand les 450K sont atteints. Ceci est effectué à 100kHz, mais peut être reproduit à d'autres fréquences au cours d'autres rampes thermiques.

Le programme renvoie dans le fichier de résultats les tensions appliquées, les champs électriques correspondants, les capacités et pertes diélectriques mesurées, les permittivités calculées et les coefficients α, β et γ déduits de la régression polynomiale. Les coefficients α, β et γ sont définis tels que : $\varepsilon' = \alpha \cdot E^2 + \beta \cdot E + \gamma$

Pour un matériau ferroélectrique non-linéaire, la dépendance de la permittivité ε' au champ électrique E s'écrit :

$$\varepsilon'(T, F, E) = \varepsilon'_L(T, F) - \varepsilon'_{NL}(T, F) \cdot E^2$$

Les mesures réalisées permettent d'obtenir, pour chaque point i (compris entre 1 et n), un couple permittivité ε'_i / champ appliqué E_i . La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la fonction Φ définie par :

$$\phi = \sum_{i=1}^n (\varepsilon'_i - (\alpha \cdot E_i^2 + \beta \cdot E_i + \gamma))^2$$

La minimisation des dérivées partielles par rapport à α, β et γ donne le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial \gamma} = 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial \beta} = 0 \\ \frac{\partial \phi}{\partial \alpha} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i = \alpha \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2 + \beta \cdot \sum_{i=1}^n E_i + \gamma \cdot n \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i \cdot E_i = \alpha \cdot \sum_{i=1}^n E_i^3 + \beta \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2 + \gamma \cdot \sum_{i=1}^n E_i \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i \cdot E_i^2 = \alpha \cdot \sum_{i=1}^n E_i^4 + \beta \cdot \sum_{i=1}^n E_i^3 + \gamma \cdot \sum_{i=1}^n E_i^2 \end{cases}$$

Soit en écriture matricielle :

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n & \sum_{i=1}^n E_i & \sum_{i=1}^n E_i^2 \\ \sum_{i=1}^n E_i & \sum_{i=1}^n E_i^2 & \sum_{i=1}^n E_i^3 \\ \sum_{i=1}^n E_i^2 & \sum_{i=1}^n E_i^3 & \sum_{i=1}^n E_i^4 \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i \cdot E_i \\ \sum_{i=1}^n \varepsilon'_i \cdot E_i^2 \end{bmatrix}$$

Le champ électrique E_i est déduit de la tension appliquée V_i et la permittivité ε'_i de la capacité Cp_i avec les relations suivantes :

$$E_i = \frac{1}{ep} \cdot V_i$$

$$\varepsilon'_i = \frac{Cp_i \cdot ep}{\varepsilon_0 \cdot \pi \cdot \left(\frac{di}{2}\right)^2} = \frac{ep}{\frac{1 \cdot 10^{-9}}{36} \cdot \left(\frac{di}{2}\right)^2} \cdot Cp_i = \xi \cdot Cp_i \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{ep}{\frac{1 \cdot 10^{-9}}{36} \cdot \left(\frac{di}{2}\right)^2}$$

Ce système se simplifie grandement pour un balayage symétrique : $-40 \rightarrow +40V$, en effet on a alors :

$$\sum_{i=1}^n V_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^n V_i^3 = 0$$

Le système s'écrit alors :

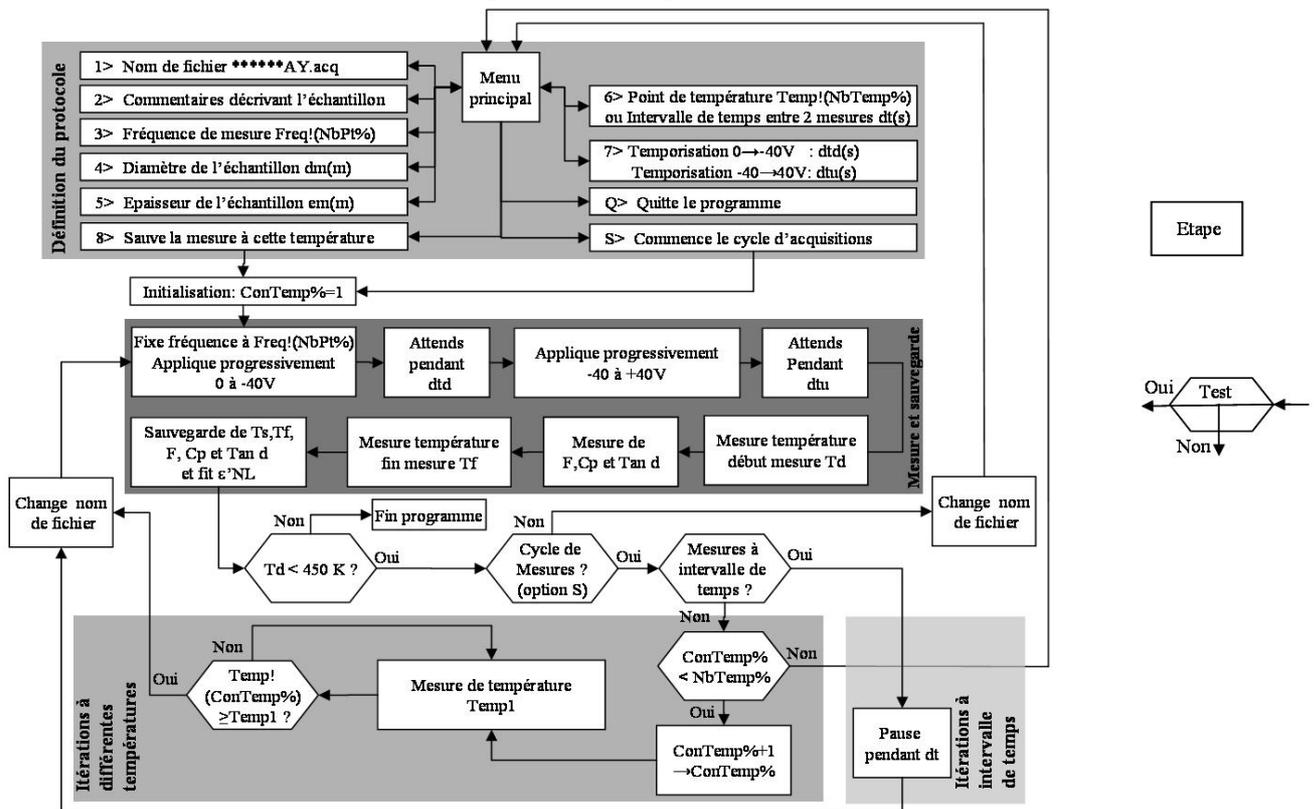
$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{bmatrix} = \xi \cdot \begin{bmatrix} n & 0 & \frac{1}{ep^2} \sum_{i=1}^n V_i^2 \\ 0 & \frac{1}{ep^2} \sum_{i=1}^n V_i^2 & 0 \\ \frac{1}{ep^2} \sum_{i=1}^n V_i^2 & 0 & \frac{1}{ep^4} \sum_{i=1}^n V_i^4 \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n V_i \\ \frac{1}{ep} \cdot \sum_{i=1}^n V_i \cdot Cp_i \\ \frac{1}{ep^2} \cdot \sum_{i=1}^n V_i^2 \cdot Cp_i \end{bmatrix}$$

Finalement, en inversant la matrice on obtient les grandeurs α, β et γ :

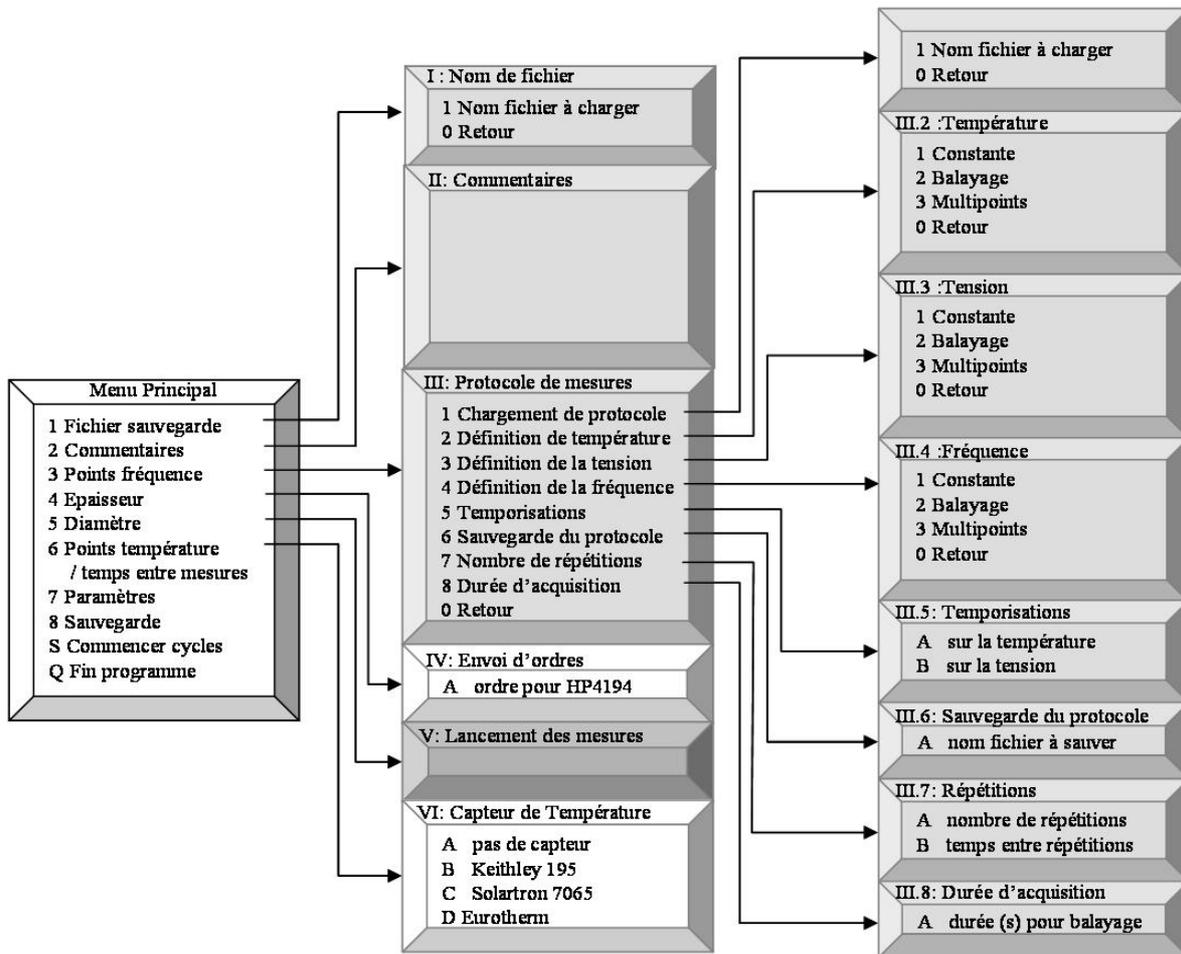
$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} \gamma \\ \beta \\ \alpha \end{bmatrix} = \xi \cdot \begin{bmatrix} \frac{\sum_{i=1}^n V_i^4}{n \cdot \sum_{i=1}^n V_i^4 - \left(\sum_{i=1}^n V_i^2\right)^2} & 0 & \frac{-\sum_{i=1}^n V_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n V_i^4 - \left(\sum_{i=1}^n V_i^2\right)^2} \\ 0 & \frac{ep^2}{\sum_{i=1}^n V_i^2} & 0 \\ \frac{-\sum_{i=1}^n V_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n V_i^4 - \left(\sum_{i=1}^n V_i^2\right)^2} & 0 & \frac{n}{n \cdot \sum_{i=1}^n V_i^4 - \left(\sum_{i=1}^n V_i^2\right)^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n V_i \\ \frac{1}{ep} \cdot \sum_{i=1}^n V_i \cdot Cp_i \\ \frac{1}{ep^2} \cdot \sum_{i=1}^n V_i^2 \cdot Cp_i \end{bmatrix}$$

ϵ'_{NL} est donné par α et la valeur de β permet de confronter la réalité du matériau au modèle ($\beta=0$ pour un comportement ferroélectrique non linéaire parfait). Pour des itérations à différentes températures et fréquences, la dépendance de ϵ'_{NL} avec la température et la fréquence : $\epsilon'_{NL}(T,F)$ peut être déduite.

Algorithme de Adapta.bas



Arborescence des menus du programme Adapta.bas

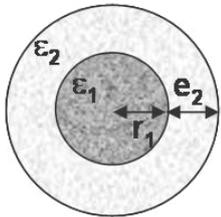


**Annexe C : Tableau récapitulatif des propriétés diélectriques
des composés obtenus par voie solide**

	T_C (K)	$\epsilon'_{\max}=\epsilon'$ à $T=T_C$, $f=100\text{kHz}$	ϵ' à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	$\tan \delta$ à $T=300\text{K}$, $f=100\text{kHz}$	Accord à $T=T_C$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	Accord à $T=300\text{K}$, $E=1\text{kV/cm}$, $f=100\text{kHz}$	$\Delta T(K)=T_2-T_1$ avec $\epsilon'(T_{1,2})=0.9*\epsilon'(T_C)$ à $f=100\text{kHz}$	Compacité (%)
BST	285	8000	2500	0.6 %	22.59 %	1.55 %	283-276=7	94.2 %
BST 90% +10% MgO			1400	0.4 %		0.37 %		90.0 %
BST 80% +20% MgO	228	3950	1050	0.4 %		0.32 %	241-213=28	89.3 %
BST 60% +40% MgO	245	1125	650	0.3 %		< 0.10 %	277-211=66	87.1 %
BST 50% +50% MgO	212	530	190	0.3 %			228-180=48	83.3 %
BST 80% +20% MgF ₂	<100	≈220 ?	90	0.3 %			>100	67.6%
BST 50% +50% MgF ₂	<100	≈70 ?	37	2.0 %			>100	58.0 %
BST 80% + 20% MgTiO ₃	248	1185	560	0.3 %		0.05 %	261-234=27	84.1 %
BST 50% + 50% MgTiO ₃	169	70	47	0.2 %			202-115=87	81.4 %
BST 95% + 5% SnO ₂	251	4836	1370	0.5 %	6.68 %	0.33 %	259-239=20	88.4 %
BST 80% + 20% SnO ₂	207	700	307	0.7 %			226-188=38	85.1 %
BST 95% + 5% BaSnO ₃	265	19970	4035	2.0%	26.40 %	7.42 %	268-263=5	94.0 %
BST 90% + 10% BaSnO ₃	248	14120	2170	31 %	10.90 %	0.53 %	254-242=12	87.0 %
B7ST	318	6650	1805	2.0 %		8.0 %	321-317=4	91.5 %
B7ST Chamotté 95% +5% SnO ₂	253	3100	2750	-		-	298-217=81	93.3 %
B7ST Fritté 95% + 5% SnO ₂	242 325	3210 2590	2290	0.24 %		0.2 %	261-225=44 337- 311=26	95.9 %
B7ST Chamotté 95% + 5% BaSnO ₃	296	10830	9600	2.0 %		10.3 %	299-291=8	95.0 %
B7ST Fritté 95% + 5% BaSnO ₃	258 298	4100 4930	4900	1.0 %		13.0 %	(258-239)*2=38 317-271=46	95.8 %
B7ST Chamotté 90% + 10% BaSnO ₃	276	9290	4600	-		-	284-268=16	99.0 %
B7ST Fritté 90% + 10% BaSnO ₃	249 320	5410 2530	2990	1.3 %		6.8 %	270-237=33 (335- 320)*2=30	98.0 %
BST / MgO pH fritté à 1100°C	144	15	13	0.5 %			250-70=180	83.0 %
BST / MgO pH fritté à 1400°C	125	17	12	0.4 %			(220-125)*2=190	87.0 %

Annexe D : Modèles de composites cœur@écorce: Prédiction de la permittivité

D'après le modèle de Bergman et Stroud [Bergman], la permittivité équivalente pour un composite cœur@coque ne dépend que des fractions volumiques, f_1 et f_2 et des permittivités respectives, ε_1 et ε_2 des phases "1" : cœur et "2" : coque :



$$\varepsilon_e = \varepsilon_2 + \frac{f_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_2 + \frac{f_2}{3} \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

avec $f_1 = \frac{4\pi/3 \cdot r_1^3}{4\pi/3 \cdot (r_1 + e_2)^3} = \frac{1}{\left(1 + \frac{e_2}{r_1}\right)^3}$

et $f_2 = \frac{4\pi/3 \cdot (r_1 + e_2)^3 - 4\pi/3 \cdot r_1^3}{4\pi/3 \cdot (r_1 + e_2)^3} = 1 - f_1$

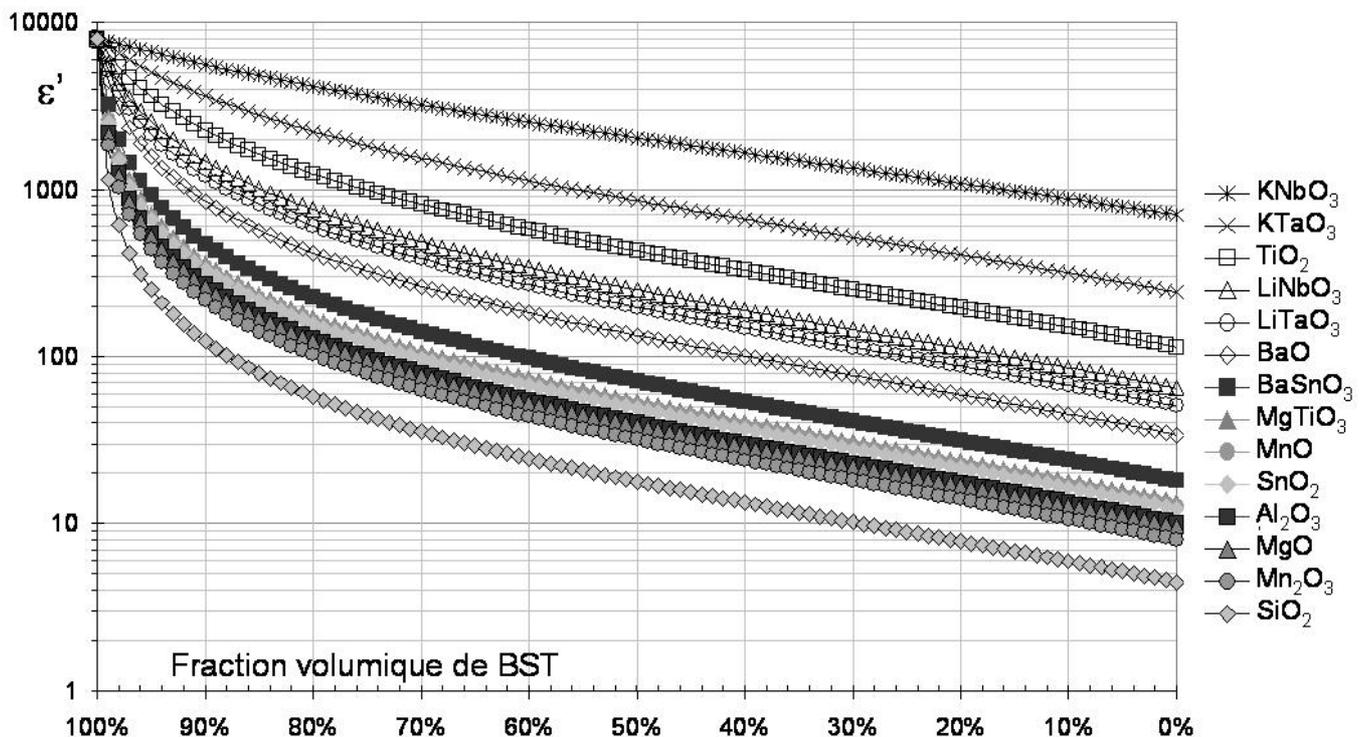


Figure D : Evolution de la permittivité équivalente ε' d'un composite cœur@coque avec un cœur de BST ($\varepsilon_1=8000$) de 50 nm de diamètre ($r_1=25$ nm) et différentes coques d'oxydes (de permittivité ε_2) et d'épaisseurs (e_2) variables.

Remarque : Ce modèle ne prend pas en compte les interactions entre grains ferroélectriques et n'est donc théoriquement valable que pour des fractions volumiques de BST faibles. De plus,

dans une céramique frittée, les grains enrobés n'ayant vraisemblablement pas gardé parfaitement leur environnement sphérique, il faudrait rajouter une matrice d'oxyde qui entoure les grains enrobés dont l'épaisseur de coque e_2 a donc un peu diminué.

Parmi les nombreux modèles de composites existants, le modèle du Brick Wall de Frey *et al.* [Frey1998] rendrait le mieux compte de cet agencement des grains en modélisant les grains par des "briques" espacées les unes des autres par un "ciment", la matrice d'oxyde. Cependant dans ce modèle la permittivité du "ciment" prend également en compte les phénomènes d'interface et doit donc être définie de manière empirique.

Bibliographie succincte de modèles pour les composites ferroélectriques

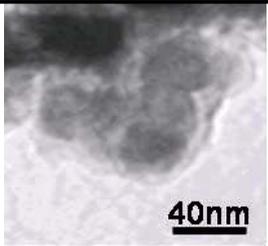
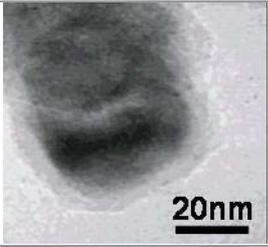
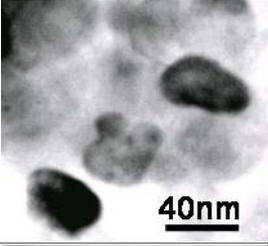
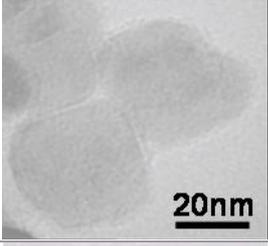
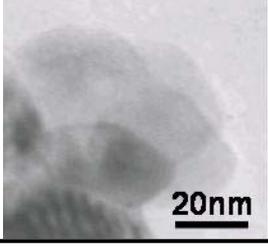
On se réfèrera notamment à la thèse de S. Nénez [Nénez2001t], Annexe 2 pour un aperçu exhaustif des modèles existants.

[Frey1998] : M.H. Frey, Z. Xu, P. Han et D.A. Payne "The role of interfaces in an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics", *Ferroelectrics*, vol. **206-207**, p. 337-353, **1998**

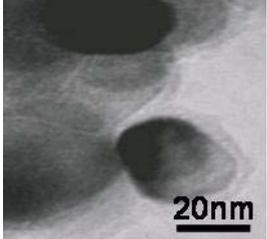
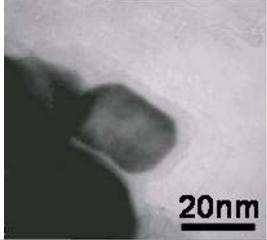
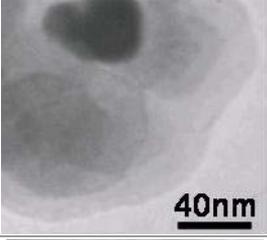
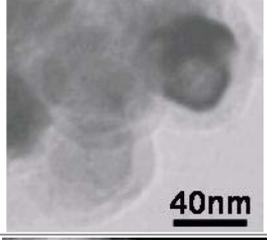
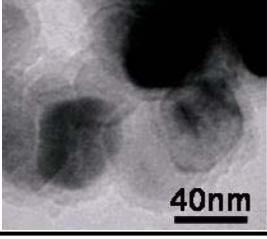
[Bergman] : D.J. Bergman et D. Stroud "Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media ", *Solid State Physics*, vol. **46**,

[Nénez2001t] : S. Nénez "Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes: composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique", *Thèse*, Université de Bourgogne, N° d'ordre: **xxx**, **2001**

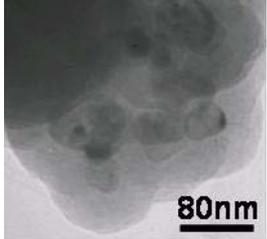
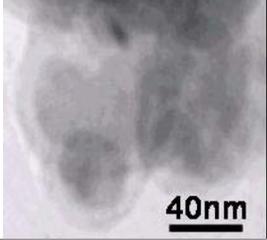
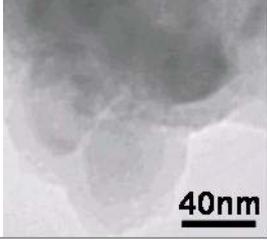
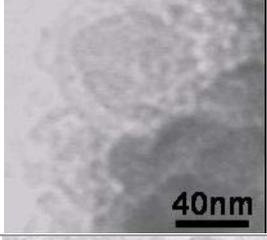
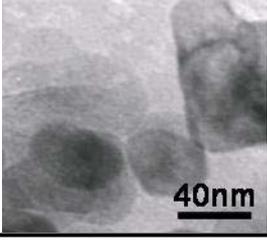
***Annexe E : Tableau récapitulatif du plan d'expérience
BST-50 nm @SiO₂***

N° d'expérience	Température T(°C)	Concentration C(mg/L)	Volume V(mL)	Vitesse d'ajout r(mL/h)	Durée du bain t(h)	Exemple d'image MET	Epaisseur moyenne de la coque (nm)	Ecart type sur l'épaisseur de la coque σ
E#X1	60	0.81	14	15	0		17.7	2.5
E#X2	90	0.81	20	15	0		6.3	1.5
E#X3	60	2.7	20	15	0		0.0	-
E#X4	90	2.7	14	15	0		2.3	0.4
E#X5	60	0.81	20	45	0		0.0	-

ANNEXE E : TABLEAU RECAPITULATIF DU PLAN D'EXPERIENCE BST-50NM@SiO2

N° d'expérience	Température T(°C)	Concentration C(mg/L)	Volume V(mL)	Vitesse d'ajout r(mL/h)	Durée du bain t(h)	Exemple d'image MET	Epaisseur moyenne de la coque (nm)	Ecart type sur l'épaisseur de la coque σ
E#X6	90	0.81	14	45	0		3.8	1.2
E#X7	60	2.7	14	45	0		3.4	0.3
E#X8	90	2.7	20	45	0		19.7	1.5
E#X9	60	0.81	20	15	2		14.1	1.5
E#X10	90	0.81	14	15	2		9.1	0.8
E#X11	60	2.7	14	15	2		6.2	0.4

ANNEXE E : TABLEAU RECAPITULATIF DU PLAN D'EXPERIENCE BST-50NM@SiO2

N° D'expérience	Température T(°C)	Concentration C(mg/L)	Volume V(mL)	Vitesse d'ajout r(mL/h)	Durée du bain t(h)	Exemple d'image MET	Epaisseur moyenne de la coque (nm)	Ecart type sur l'épaisseur de la coque σ
E#X12	90	2.7	20	15	2		39.2	5.1
E#X13	60	0.81	14	45	2		9.9	0.6
E#X14	90	0.81	20	45	2		12.8	1.4
E#X15	60	2.7	20	45	2		8.3	0.8
E#X16	90	2.7	14	45	2		0.0	-

RESUME

SYNTHESE ET CARACTERISATION DE NOUVEAUX MATERIAUX FERROELECTRIQUES ACCORDABLES POUR APPLICATIONS HYPERFREQUENCES

Les matériaux ferroélectriques non-linéaires à faibles pertes diélectriques présentent une permittivité ajustable sous champ électrique qui les destine à des applications de composants agiles hyperfréquences pour la microélectronique et les télécommunications (condensateurs et résonateurs accordables, déphaseurs, ...). Les performances requises - pertes diélectriques faibles, permittivité modérée, accordabilité maximale, stabilité thermique jusqu'aux hyperfréquences - imposent d'améliorer le matériau de base $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). Les céramiques élaborées à partir de BST et d'une phase à faibles pertes non-ferroélectrique telle MgO , $MgTiO_3$, mais aussi les compositions inédites avec SnO_2 et $BaSnO_3$, sont caractérisées par des analyses physico-chimiques et électriques. Afin de réduire de manière significative les pertes diélectriques, de nouveaux composites à architecture contrôlée (cœur/écorce notamment $BST@SiO_2$) sont développés par des procédés innovants de synthèse en chimie douce. Les essais de faisabilité et leurs propriétés électriques inédites ouvrent la voie à de nombreuses possibilités de maîtrise de l'agencement des phases dans les matériaux composites ferroélectriques.

Mots clés : Ferroélectrique Non linéaire Titanate de baryum strontium (BST)
Permittivité Zirconate et titanate de baryum (BTZ)
Accordable Composite d'architecture contrôlée
Mesure d'impédance Enrobage cœur écorce

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NEW TUNABLE FERROELECTRIC MATERIALS FOR HYPERFREQUENCY APPLICATIONS

Non-linear ferroelectric materials exhibiting low dielectric losses present an adjustable permittivity under electric field that can be turned to account in hyperfrequency agile components for microelectronic and telecom applications (tunable capacitors and resonators, phase shifters, ...). The required performances – low dielectric losses, moderate permittivity, maximum tunability, thermal stability up to hyperfrequencies – impose to improve the basic material $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ (BST). The ceramics prepared from BST and low loss non-ferroelectric phase, like MgO , $MgTiO_3$, but also new composites made of SnO_2 and $BaSnO_3$ are characterized by physico-chemical and electrical analysis. In order to decrease significantly the dielectric losses, new design - controlled composites (especially core/shell $BST@SiO_2$) are developed through innovative soft chemistry processes. The feasibility study and their original dielectric properties lead the way to numerous possibilities of controlled phase arrangement in ferroelectric composites materials.

Keywords : Non-linear ferroelectric Barium and strontium titanate (BST)
Permittivity Barium zirconate and titanate (BTZ)
Tunability Design controlled composite
Impedance measurement Core shell coating