



**HAL**  
open science

# Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique

Sandrine Nenez

► **To cite this version:**

Sandrine Nenez. Céramiques diélectriques commandables pour applications micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde non ferroélectrique. Matériaux. Université de Bourgogne, 2001. Français. NNT: . tel-00357879

**HAL Id: tel-00357879**

**<https://theses.hal.science/tel-00357879>**

Submitted on 13 Feb 2009

**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.

**Université de Bourgogne**  
UFR Sciences et Techniques  
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides  
UMR 5613 - CNRS

**Ecole Doctorale CARNOT**

N° attribué par la bibliothèque

.....

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne  
Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique

**Céramiques diélectriques commandables pour applications  
micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-  
strontium et d'un oxyde non ferroélectrique.**

Présentée par Sandrine NENEZ

Soutenue le 27 septembre 2001 devant la commission d'examen :

<b>A. Fourier-Lamer,</b>	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, <b>rapporteur</b>
<b>P. Abélard,</b>	Professeur à l'ENSCI, Limoges, <b>rapporteur</b>
<b>M. Labeyrie,</b>	Ingénieur THALES Systèmes Aéroportés, Elancourt
<b>J.P. Clerc,</b>	Professeur à l'IUSTI, Université de Provence
<b>M. Maglione,</b>	Directeur de recherches au CNRS, ICMCB, Bordeaux
<b>D. Stuerga,</b>	Professeur à l'Université de Bourgogne
<b>J.P. Ganne,</b>	Ingénieur THALES - TRT, Orsay, <b>directeur de thèse</b>
<b>J.C. Niepce,</b>	Professeur à l'Université de Bourgogne, <b>directeur de thèse</b>

**Université de Bourgogne**  
UFR Sciences et Techniques  
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides  
UMR 5613 - CNRS

**Ecole Doctorale CARNOT**

N° attribué par la bibliothèque

.....

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne  
Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique

**Céramiques diélectriques commandables pour applications  
micro-ondes : composites à base de titanate de baryum-  
strontium et d'un oxyde non ferroélectrique.**

Présentée par Sandrine NENEZ

Soutenue le 27 septembre 2001 devant la commission d'examen :

<b>A. Fourier-Lamer,</b>	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, <b>rapporteur</b>
<b>P. Abélard,</b>	Professeur à l'ENSCI, Limoges, <b>rapporteur</b>
<b>M. Labeyrie,</b>	Ingénieur THALES Systèmes Aéroportés, Elancourt
<b>J.P. Clerc,</b>	Professeur à l'IUSTI, Université de Provence
<b>M. Maglione,</b>	Directeur de recherches au CNRS, ICMCB, Bordeaux
<b>D. Stuerga,</b>	Professeur à l'Université de Bourgogne
<b>J.P. Ganne,</b>	Ingénieur THALES - TRT, Orsay, <b>directeur de thèse</b>
<b>J.C. Niepce,</b>	Professeur à l'Université de Bourgogne, <b>directeur de thèse</b>





À Matthieu  
À mes Parents, à Régis

Da ma Zud, da Régis  
Trugarez erit ar fiziañs ho peus roet ennon



## REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit d'une collaboration de longue date entre :

- le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de Dijon, et en particulier l'équipe Matériaux à Grains Fins, de L'Université de Bourgogne,
- THALES Research and Technology (au début de ma thèse, THOMSON-CSF, Laboratoire Central de Recherche) à Orsay, et plus particulièrement le Laboratoire Dispositifs et Matériaux Céramiques pour l'Electronique.

Il a été soutenu financièrement par THALES et le Conseil Régional de Bourgogne et je les remercie sincèrement de m'avoir accordé leur confiance pour mener ce projet.

Je remercie Messieurs Patrick DEVAUREIX, directeur de THALES Research and Technology, Thierry LEMOINE, responsable du groupe Hyperfréquences, Radio et Connectiques, et Gille BERTRAND, directeur du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, de m'avoir accueillie au sein de leur groupe de recherches.

Cette thèse a été encadrée par Monsieur Jean-Claude NIEPCE, mon directeur de thèse universitaire. Je lui suis extrêmement reconnaissante de m'avoir accueillie dans son équipe. Il m'a enseigné bien entendu l'art des céramiques, des matériaux à grains fins mais aussi toute la puissance de la diffraction des rayons X. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années, riches de discussions tant scientifiques que humaines. Je garderai un agréable souvenir de mon passage à Dijon, j'y ai découvert et apprécié les qualités de la vie bourguignonne.

Monsieur Jean-Pierre GANNE a été mon directeur de thèse industriel. Je lui suis extrêmement reconnaissante d'avoir dirigé mes travaux. Je souhaite le remercier pour le temps qu'il a consacré à m'expliquer les propriétés des diélectriques, et notamment dans le domaine des microondes. Je tire un grand enseignement de ses compétences en physique du solide qu'il m'a fait partager.

Que Monsieur Didier STUERGA veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail de thèse et de présider le jury.

J'adresse mes remerciements à Madame Arlette FOURRIER-LAMER, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie à Paris VI, et à Monsieur Pierre ABELARD, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Initiatrice des travaux sur les céramiques de BSTO commandables au début des années 90, c'était un honneur que Madame Michelle LABEYRIE, ingénieur chez THALES Systèmes Aéroportés à Elancourt, accepte de juger ce travail de thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Pierre CLERC d'avoir accepté de participer au jury. Je suis sensible à l'attention qu'il a portée à l'aspect modélisation de ma thèse, même si dans un premier temps nous avons choisi d'orienter plus nos efforts sur l'expérimentation. Cela m'a

permis de m'initier à la modélisation et d'entrevoir toute la complexité d'une approche théorique des propriétés diélectriques des céramiques, composites de surcroît

Je remercie, Monsieur Mario MAGLIONE, chargé de recherches à l'Université de Bourgogne au début de ma thèse puis directeur de recherches à l'Institut de la Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, pour m'avoir tant appris sur les mesures des propriétés diélectriques basses fréquences des céramiques. Je tiens surtout à le remercier pour les trois années passées à travailler ensemble dans la bonne humeur, pour le fait qu'il soit toujours disponible pour expliquer les choses au tableau noir ou par mail, pour sa persévérance pour nous faire comprendre quels étaient les paramètres pertinents à prendre en considération. Et pour m'avoir fait confiance dans le maniement du fer à souder ! Sont associés à ces remerciements les personnes du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne, et notamment Olivier BIDAULT et Alain GUELDRY pour sa précieuse aide technique.

Plusieurs ingénieurs ont travaillé en parallèle sur ce sujet. Antoinette MORELL travaillait sur l'aspect physico-chimique des céramiques. De nos nombreuses et fructueuses discussions, j'ai appris non seulement l'importance des mesures d'ATD/ATG ou de dilatométrie (pour ne citer que ces techniques) mais aussi la rigueur nécessaire à la conduite d'un projet de recherches. Michel PATE m'a enseigné toutes les subtilités des mesures en hyperfréquences. Pour cela, je le remercie du temps passé devant l'analyseur de réseau. Mais je n'oublie pas non plus ses conseils précieux concernant la « petite reine ». Avec Guy GARRY, nous avons eu de nombreuses et constructives discussions. J'espère que la voie des couches minces permettra à ce projet d'aboutir.

Merci aussi à tous ceux avec qui j'ai partagé les paillasses des laboratoires et pour leurs précieuses aides techniques. Je pense à Gérard JOUVIN, au Laboratoire Céramiques et Poudres à Dijon, qui m'a appris le maniement des barbotines et des céramiques de titanate de baryum strontium. Mais aussi à Christophe HERBIN, à Orsay. Merci aussi à Chantal LEFUR, avec qui je partage le goût d'un travail efficace mais aussi celui de la Bretagne. Je n'oublie pas non plus Annie MARX et Albert LORDEREAU. J'en profite pour remercier à Dijon, Claudie JOSSE pour sa précieuse aide au MEB et la disponibilité de l'appareil autant de fois que nécessaire, et Marie MESNIER aux rayons X.

Ayant travaillé dans deux laboratoires, je me dois aussi de remercier les nombreuses personnes qui ont participé aux discussions concernant les résultats de cette thèse : Nadine GUIGUE-MILLOT, Frédéric BERNARD, Daniel AYMES de l'équipe Matériaux à Grains Fins ; à THALES, Daniel DUBREUIL, Mai PHAM-TI, sans oublier Richard LEBOURGEOIS pour tous ses conseils, me poussant toujours à avoir un regard critique sur mes résultats et mon analyse. Je voudrais aussi le rassurer : après trois ans, je sais programmer les appareils et possède une certaine dextérité au maniement du mulot.

Je n'oublie pas non plus ceux qui ont partagé les affres et les joies de la thèse, ceux qui sont docteurs maintenant : Johan, Christophe, Frédérique, Frédéric, Vincent, Cyrille... ; ceux qui le seront bientôt : Nadia, Thierry, Thomas, Henri, Alexandra... bon courage ! En tout cas, merci de m'avoir supportée pendant ces trois années. Sans vous les années n'auraient pas été aussi agréables.

Les derniers mots de ces pages iront à Régis, à mes parents, pour m'avoir toujours fait confiance et laissée libre de mes choix, à Matthieu, qui m'a soutenue techniquement et moralement, à Sophie, à Stéphanie... bref, à toute ma famille et mes amis.

Enfin, une dernière pensée à mes anciens professeurs et instituteurs pour le savoir qu'ils m'ont transmis. Merci à Monsieur Jean-Jacques DEJENNE de m'avoir fait l'honneur de venir à ma soutenance et pour ses cours de physique si passionnants, qui ont réveillé en moi une vocation.



## TABLE DES MATIERES.

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	15
<b><u>CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART SUR LES CERAMIQUES COMPOSITES FERROELECTRIQUES POUR APPLICATIONS MICRO-ONDES.</u></b>	
1.1 INTRODUCTION.....	21
1.2 RAPPELS SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES. ....	21
1.2.1. Polarisation spontanée. Susceptibilité .....	21
1.2.2. Caractérisations structurales et diélectriques de BaTiO <sub>3</sub> .....	22
1.2.2.1. La structure cristalline dans les principaux états cristallins de BaTiO <sub>3</sub> . ....	22
1.2.2.2. Les propriétés diélectriques. ....	23
1.2.3. Etude des transitions de phase. ....	24
1.2.3.1. La catastrophe de polarisation. ....	24
1.2.3.2. Théorie phénoménologique de Landau .....	25
1.2.3.3. Approche microscopique de la ferroélectricité.....	27
1.2.4. Résonances et relaxations.....	28
1.2.4.1. Origine des contributions à la polarisation .....	28
1.2.4.2. Comportement en fréquence de la constante diélectrique: équations de Kramers-Kroning .....	30
1.2.5. Origines des pertes diélectriques .....	31
1.3 LA PHASE COMMANDABLE CHOISIE : Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> .....	32
1.3.1. Pourquoi la solution solide (Ba-Sr)TiO <sub>3</sub> ?.....	32
1.4 LES CERAMIQUES DE BaTiO <sub>3</sub> ET DE Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> A GRAINS FINS. ....	33
1.4.1. Obtention de céramiques à grains fins.....	33
1.4.1.1. Obtention de grains nanométriques. ....	33
1.4.1.2. Obtention de céramiques à grains fins.....	35
1.4.2. Taille des grains et structures cristallines. ....	37
1.4.3. Taille des grains et propriétés diélectriques. ....	39
1.4.3.1. Propriétés hyperfréquences de BaTiO <sub>3</sub> . Effet de la taille des grains.....	39
1.4.3.2. Taille des grains et transitions de phase. ....	40
1.4.3.3. Taille des grains et comportements en fréquence.....	42
1.5 BILAN DES ETUDES MENEES SUR Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> : COMPORTEMENT EN HYPERFREQUENCE ET INFLUENCE DU DOPAGE DES POUDRES. ....	43
1.5.1. Bilan des travaux effectués sur les propriétés hyperfréquences de Ba <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> TiO <sub>3</sub> (x = 35, 40 et 55% molaires). ....	43
1.5.2. Etude du dopage des céramiques de Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> sur leurs propriétés diélectriques.....	45
1.5.2.1. Les donneurs et les accepteurs. ....	45
1.5.2.2. Cas du dopage de BaTiO <sub>3</sub> par le cérium. ....	46
1.5.2.3. Cas du dopage de Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> par l'alumine.....	47
1.5.3. Conclusion. ....	47
1.6 REALISATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES COMPOSITES. ....	47

1.6.1 Bilan des travaux réalisés par Sengupta et al., du laboratoire de recherche de l'US Army.....	47
1.6.1.1. Quel oxyde non ferroélectrique choisir ? .....	48
1.6.1.2. Quel taux de baryum choisir dans $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ? .....	49
1.6.1.3. Propriétés des composites à base MgO en hyperfréquences. ....	49
1.6.1.4. Effet de la taille des grains sur les propriétés en hyperfréquences.....	50
1.6.2. Réalisation de composites à partir de matrices polymères.....	51
1.6.3. Notre choix de composites. ....	52
1.7 PRESENTATION DES TROIS PHASES RETENUES POUR L'ETUDE.....	53
1.7.1. Le titanate de baryum-strontium. ....	53
1.7.2. Le titanate de magnésium.....	53
1.7.3. La magnésie.....	54
1.8 CONCLUSION.....	55
1.9 BIBLIOGRAPHIE .....	56

## **CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.**

2.1. INTRODUCTION.....	61
2.2. LE PROCEDE CERAMIQUE.....	61
2.2.1. La synthèse par voie solide. ....	61
2.2.1.1. Le mélange des précurseurs. ....	61
2.2.1.2.. Le sèchage de la barbotine. ....	61
2.2.1.3. Le chamottage. ....	62
2.2.2. Le broyage par attrition.....	62
2.2.3. Pressage.....	62
2.2.4. Frittage sous charge.....	63
2.3. LES ANALYSES MICROSTRUCTURALES.....	63
2.3.1. Mesure de surface spécifique, B.E.T.....	63
2.3.2. Diffraction des rayons X. ....	64
2.3.2.1. Les techniques utilisées.....	64
2.3.2.2. Exploitation des diffractogrammes. ....	65
2.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB), et microsonde X (EDS).....	67
2.3.3.1. L'imagerie. ....	67
2.3.3.2. Microanalyse à sonde électronique. ....	68
2.4. LES ANALYSES THERMIQUES.....	68
2.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermodifférentielle (ATD). .	68
2.4.2. Dilatométrie.....	68
2.5. CARACTERISATIONS ELECTRIQUES.....	69
2.5.1. Mesures diélectriques basse fréquence : $\epsilon = f(F)$ , $\epsilon = f(T)$ et commandabilité. 69	
2.5.1.1. Mesures en fréquence.....	69
2.5.1.2. Mesures en température. ....	70
2.5.1.3.. Mesure de commandabilité. ....	70
2.5.2. Mesures diélectriques dans le domaine des hyperfréquences. ....	71
2.5.2.1. Mesure en ligne coaxiale.....	72



2.5.2.2. Mesure par la méthode de Hakki et Coleman. Mesure du facteur de qualité, Q .....	74
2.5.2.3. Mesure de commandabilité. ....	75
2.6. BIBLIOGRAPHIE.....	75

**CHAPITRE 3 : ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CERAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM STRONTIUM.**

3.1 INTRODUCTION.....	77
3.2 LES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	77
3.2.1. Les oxydes précurseurs. ....	77
3.2.2. Le titanate de baryum-strontium. ....	78
3.3 BROYAGE DES POWDRES.....	79
3.3.1. Etude préliminaire. ....	79
3.3.1.1. Choix du temps de broyage. ....	79
3.3.1.2. Influence de la viscosité de la barbotine. ....	81
3.3.2. Nature des billes de broyage et efficacité.....	83
3.3.2.1. Différentes natures de billes. ....	83
3.3.2.2. Contrôle de l'efficacité par la mesure des surfaces spécifiques. ....	84
3.3.2.3. Mise en évidence de la pollution par les billes de broyage. ....	85
3.3.3. Influence du milieu de broyage. ....	86
3.3.3.1. Mise en évidence par dilatométrie de la pollution par les carbonates des poudres broyées dans l'eau. ....	86
3.3.3.2. Le broyage en milieu alcoolique. ....	87
3.3.4. Caractérisations des poudres broyées.....	89
3.3.4.1. Morphologie des poudres. ....	89
3.3.4.2. Granularité des poudres. ....	91
3.3.4.3. Homogénéisation de la phase par le broyage. ....	91
3.3.4.4. Influence du milieu de broyage. ....	92
3.3.5. Conclusions. ....	92
3.4 FRITTAGE.....	93
3.4.1. Mise en forme des pièces crues.....	93
3.4.2. Détermination des températures de frittage par dilatométrie. ....	93
3.4.3. Frittage conventionnel.....	95
3.4.4. Frittage par pressage uniaxial à chaud. ....	95
3.5 CARACTERISATIONS DES CERAMIQUES.....	96
3.5.1. Caractérisations des céramiques par microscopie électronique à balayage. ....	96
3.5.1.1. Céramiques obtenues par frittage classique. ....	96
3.5.1.2. Céramiques obtenues par pressage à chaud. ....	98
3.5.1.3 Mise en évidence par DRX de la présence de contraintes résiduelles dans les céramiques pressées à chaud.....	100
3.6 CONCLUSIONS.....	104
3.7 BIBLIOGRAPHIE. ....	105

**CHAPITRE 4 : PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM-STRONTIUM. CORRELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE.**

4.1 INTRODUCTION.....	107
4.2 MESURES DIELECTRIQUES BASSE FREQUENCE. ....	107
4.2.1. Mesures diélectriques basse fréquence à la température ambiante. ....	107
4.2.1.1. Influence de la température de frittage.....	108
4.2.1.2. Influence de la nature des billes de broyage.....	111
4.2.1.3. Influence du dopage des poudres par le manganèse.....	112
4.2.1.4. Optimisation de la température de frittage naturel.....	113
4.2.1.5. Conclusions sur ces observations.....	114
4.2.2. Etude en température.....	114
4.2.2.1. Influence de la température de frittage.....	114
4.2.2.2. Influence du dopage des poudres par le manganèse.....	115
4.2.2.3. Influence de la nature des billes de broyage.....	116
4.2.2.4. Température de Curie et pertes diélectriques.....	118
4.2.3. Discussion. ....	120
4.2.3.1. Température de Curie et permittivités.....	120
4.2.3.2. Température de Curie et commandabilités.....	121
4.2.3.3. Températures de Curie et pertes diélectriques. ....	121
4.3 COMMANDABILITE ET THEORIE DE LANDAU.....	122
4.3.1. Résultats expérimentaux. ....	122
4.3.2. Analyses des résultats et discussion.....	123
4.3.2.1. Le matériau suit-il la théorie de Landau ?.....	124
4.3.2.2. Dépendance en champ et en température de la commandabilité.....	125
4.3.2.3. Conclusions. ....	127
4.4 MESURES DIELECTRIQUES EN HYPERFREQUENCES.....	127
4.4.1. Mesures en ligne coaxiale. ....	127
4.4.1.1. Nécessité du recuit des céramiques.....	128
4.4.1.2. Influence de la taille des grains. ....	130
4.4.1.3. Influence du dopage. ....	134
4.4.1.4. Commandabilités hyperfréquences. ....	138
4.4.1.5. Bilan des mesures effectuées.....	138
4.4.2. Mesures en résonateur. ....	140
4.4.2.1. Mesure des permittivités par la technique de Hakki et Coleman.....	141
4.4.2.2. Mesure des facteurs de qualité, Q. ....	141
4.4.2.3. Origine des pertes diélectriques en hyperfréquences.....	142
4.5 MESURES DIELECTRIQUES SUR LA GAMME DE FREQUENCE 10KHZ - 10GHZ.....	142
4.5.1. Résultats. ....	143
4.5.2. Généralisation aux autres échantillons.....	144
4.5.3. Discussion. ....	145
4.6 CONCLUSION.....	145
4.7 BIBLIOGRAPHIE. ....	147

**CHAPITRE 5 : ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES CERAMIQUES.**

5.1. INTRODUCTION.....	149
5.2. PRESENTATION DES POUDRES UTILISEES.....	149
5.3. 1IERE SERIE : RECHERCHE DES CONDITIONS DE SYNTHESE DES COMPOSITES.....	151
5.3.1. Mélanges des poudres dans l'eau.....	152
5.3.1.1. Broyage ou cobroyage?.....	152
5.3.1.2. Dopage au manganèse : avant ou après chamottage ? .....	152
5.3.1.3. Bilan des synthèses.....	153
5.3.2. Caractérisation des poudres broyées. ....	154
5.3.2.1. Par diffraction des rayons X.....	154
5.3.2.2. Par microscopie électronique à balayage, MEB.....	155
5.3.2.3. Bilan des caractérisations microstructurales des poudres. ....	155
5.3.3. Frittage par pressage à chaud et frittage traditionnel. ....	156
5.3.4. Analyses des microstructures des céramiques par MEB et microsonde. ....	156
5.3.4.1. Microstructures des céramiques composites. ....	156
5.3.4.2. Analyses chimiques des composites. ....	158
5.4. 2IEME SERIE : OPTIMISATION DU PROTOCOLE. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'OXYDE. ....	162
5.4.1. Mélanges des poudres dans l'alcool. ....	162
5.4.1.1. Composites avec MgTiO <sub>3</sub> .....	162
5.4.1.2. Composites avec MgO. ....	163
5.4.2. Frittage. ....	164
5.4.2.1. Détermination de la température de frittage naturel par ATD/ATG et dilatométrie.....	164
5.4.2.2. Cycles de frittage.....	166
5.4.3. Microstructures et analyses chimiques des céramiques obtenues.....	166
5.4.3.1. Clichés MEB. ....	166
5.4.3.2. Cartographies et analyses chimiques.....	168
5.4.3.3. Analyses par DRX.....	169
5.5. ESSAI DE SYNTHESE DE LA PHASE BAMG <sub>6</sub> TI <sub>6</sub> O <sub>19</sub> MISE EN EVIDENCE DANS LES COMPOSITES A BASE DE MTO.....	171
5.6. CONCLUSION. ....	173
5.7. BIBLIOGRAPHIE. ....	174

**CHAPITRE 6 : ÉTUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES CERAMIQUES.**

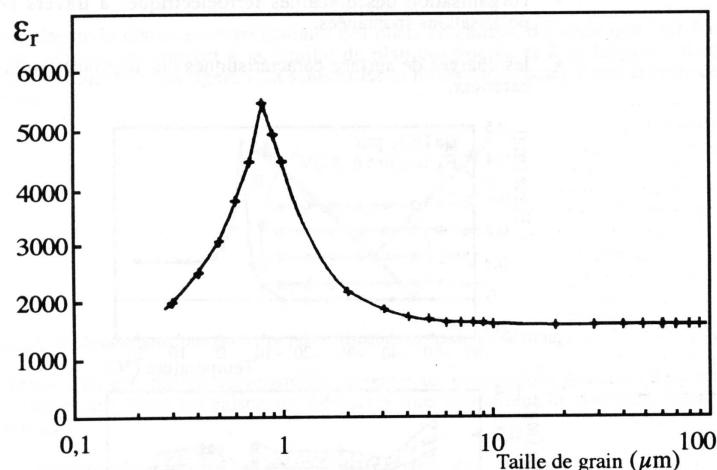
6.1. INTRODUCTION.....	175
6.2. LES MESURES BASSES FREQUENCES.....	175
6.2.1. Caractéristiques diélectriques à basses fréquences et à température ambiante.....	175

6.2.1.1. Influence du mode de frittage.....	175
6.2.1.2. Influence du dopage et du mode de dopage. ....	177
6.2.1.3. Influence de la composition du composite.....	177
6.2.1.4. Influence du cycle de frittage naturel.....	178
6.2.2. Etude des caractéristiques diélectriques basses fréquences en température....	178
6.2.2.1. Influence de la température de frittage.....	178
6.2.2.2. Influence du dopage par le manganèse et du mode de dopage. ....	179
6.2.2.3. Influence de la nature de l'oxyde non ferroélectrique.....	179
6.2.2.4. Conclusions.....	181
6.3. LES MESURES EN HYPERFREQUENCES.....	181
6.3.1. Nécessité du recuit des céramiques.....	181
6.3.2. Résultats de la première série d'expériences.....	182
6.3.2.1. Permittivités et pertes en hyperfréquences.....	182
6.3.2.2. Influence du mode de préparation des composites.....	183
6.3.2.3. Comparaison des propriétés du lot 8 et de ses composites. ....	184
6.3.3. Résultats de la deuxième série d'expériences. ....	185
6.3.3.1. Céramiques composites à base de MTO. ....	186
6.3.3.2. Céramiques composites à base de MgO.....	187
6.3.4. Caractérisations de la phase BaMg <sub>6</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>19</sub> .....	187
6.4. LES MESURES DANS LA GAMME DE FREQUENCE 10 MHZ-1GHZ. ....	189
6.5. MODELISATION DU COMPORTEMENT DIELECTRIQUE EN HYPERFREQUENCES DES COMPOSITES.....	190
6.5.1. Les modèles utilisés pour décrire un composite diphasé. ....	191
6.5.1.1. Les modèles.....	191
6.5.1.2. Qui est l'hôte, qui est l'inclusion ?.....	192
6.5.2. Comparaison de la théorie et de l'expérience. ....	193
6.5.2.1. Calculs dans le cadre de la théorie du milieu effectif symétrique.....	193
6.5.2.2. Calculs dans le cadre de la théorie de Looyenga. ....	196
6.5.3. Conclusion.....	198
6.6. UNE PERSPECTIVE : LES COMPOSITES MULTI-COUCHES.....	198
6.7. CONCLUSION.....	201
6.8. BIBLIOGRAPHIE.....	202
<b>CONCLUSION GENERALE.</b>	<b>203</b>
<b>Annexe 1</b>	<b>207</b>
Conditions de préparation des céramiques pour ce travail	
<b>Annexe 2</b>	<b>209</b>
Approche théorique de la détermination de la permittivité complexe	
<b>Annexe 3</b>	<b>225</b>
Vers la compréhension de l'origines des pertes diélectriques	

### ***Le besoin pour une nouvelle génération de dispositifs hyperfréquences [1].***

Les progrès dans les technologies de production des semi-conducteurs ont conduit à une importante miniaturisation des composants électroniques. C'est en particulier le cas des composants passifs tels que les condensateurs, les inductances, les résistances, pour donner naissance à une nouvelle génération de composants, les CMS (composants montables en surface). Pour permettre l'intégration de ces composants, il est impératif de réduire leur taille et leur coût.

La réduction de la taille des composants passifs, et de ce fait de leurs coûts, est bien connue dans le cas des condensateurs céramiques. Les oxydes ferroélectriques à base de titanate de baryum  $\text{BaTiO}_3$  sont couramment utilisés comme diélectriques des condensateurs multi-couches en raison de leur permittivité très élevée. Il est connu que les propriétés diélectriques de  $\text{BaTiO}_3$  sont granulo-dépendantes [2] [3] [4] [5] [6] [7] [8]. [9]. Dans le cas des condensateurs, l'élaboration de céramiques à grains plus petits permettant, d'une part, d'aller vers des épaisseurs de couches de plus en plus fines et d'autre part, d'obtenir des constantes diélectriques beaucoup plus élevées (voir Figure 1), a permis l'évolution vécue au cours de ces vingt dernières années : réduction des surfaces de report (miniaturisation des circuits), réduction des volumes et diminution spectaculaire des prix, divisées par dix en un peu plus de dix ans. En ce qui concerne la permittivité, on remarque qu'elle présente un maximum pour une taille de grains voisine de 0,7-0,8  $\mu\text{m}$ .



**Figure 1: Evolution de la constante diélectrique à 25°C en fonction du diamètre moyen des grains dans des céramiques de  $\text{BaTiO}_3$  [10].**

En revanche, les oxydes ferroélectriques de type  $\text{BaTiO}_3$  ne sont pas encore utilisés en micro-ondes. Depuis les années 40, dates auxquelles les propriétés des matériaux ferroélectriques ont été découvertes, les chercheurs n'ont eu de cesse de les explorer. En 1960, Georg Rupprecht [11] posait déjà la question de savoir pourquoi les matériaux ferroélectriques n'avaient pas jusqu'alors trouvé leur application dans les dispositifs micro-ondes. La réponse est simple. La plupart d'entre eux possèdent des pertes diélectriques trop élevées. Il se posait de ce fait la question suivante : *quelle est la raison des pertes micro-ondes observées dans les matériaux ferroélectriques et comment sont-elles reliées à leurs propriétés diélectriques?*

Actuellement, les matériaux diélectriques du diagramme de phases  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ , autant sous forme de matériaux massifs que de couches minces, pour applications aux hyperfréquences suscitent de nombreuses recherches, notamment aux USA [12] [13] [14] [15]

[16] [17] [18] [19]. Ils possèdent des propriétés originales qui pourraient permettre leur utilisation dans les déphaseurs mais aussi dans les filtres accordables, les capacités variables, les oscillateurs accordables. Les applications potentielles sont autant militaires telles les radars que civiles avec en particulier la forte croissance des télécommunications.

### ***Les fonctionnalités requises.***

Dans les applications potentielles de ces céramiques, nous avons cité des dispositifs accordables. En effet, il est possible de modifier les valeurs de permittivité de ces matériaux par application d'un champ électrique. Cette propriété est appelée accordabilité ou commandabilité. Ainsi, une variation du champ appliqué entraînerait une modification de la permittivité et des propriétés qui en découlent. Ces premières études ont montré que l'on pouvait avoir des pertes diélectriques modérées qui autoriseraient l'intégration de ces matériaux diélectriques dans les dispositifs hyperfréquences.

Les performances requises pour ces dispositifs sont les suivantes :

- Posséder de la commandabilité. La variation de la constante diélectrique lorsqu'un champ électrique est appliqué devra être au moins de 10% (voir précisions au chapitre 2, § 2.5.1.3),
- La valeur de la constante diélectrique devra être faible voire moyenne, soit des valeurs comprises entre 30 et 1000.
- Il est nécessaire d'avoir des pertes diélectriques les plus faibles possibles pour autoriser l'intégration du composant dans le circuit. La tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) devra être inférieure à 0,01. Plus la tangente de pertes sera faible, plus les pertes d'insertion du dispositif seront faibles. Pour de nombreux matériaux ferroélectriques, une faible valeur de la constante diélectrique entraîne une valeur plus faible des pertes diélectriques.
- Le matériau devra présenter des valeurs constantes de permittivité et de tangente de pertes en fréquence et en température. Ce comportement en température requiert la maîtrise des transitions de phase qui pourraient avoir lieu dans le matériau aux températures d'utilisation.
- Le coût et l'encombrement seront réduits.

### ***La nécessité d'aller jusqu'aux composites.***

Les matériaux ferroélectriques commandables présentent des permittivités élevées. Ces matériaux seront d'autant plus commandables que l'on se situe proche de leur point de Curie, où une faible variation de température engendre une variation notable de la permittivité. Cependant, être proche de la température de Curie signifie que l'on a des permittivités très élevées (quelques milliers), de plus cela confère au matériau une moins bonne stabilité en température. De façon à concilier toutes les caractéristiques requises, ajoutée à une volonté de réduction des pertes diélectriques, les chercheurs américains ont proposé de réaliser des céramiques composites. Ces matériaux sont formés de deux phases : une phase  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ferroélectrique dont la température de Curie est inférieure à l'ambiante et qui confère au composite sa commandabilité, et une phase diélectrique telle que  $MgTiO_3$ ,  $MgO$  ou  $MgAl_2O_4$  qui permet d'abaisser la constante diélectrique et les pertes du matériau, au prix d'une certaine perte de commandabilité. Notons, dès à présent, que le matériau qui confère au composite ses propriétés originales,  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ , doit être utilisé dans son état paraélectrique car, dans la phase ferroélectrique, ces matériaux présentent des pertes trop importantes [20].

Les premiers essais de céramiques composites alliant à la phase paraélectrique  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  une phase diélectrique n'ont pas permis de réduire suffisamment

les pertes. Ces travaux consistaient en une recherche des phases du composite qui donneraient les meilleures performances.

### ***Notre objectif***

Nous avons ainsi à disposition une sélection de phases donnant des performances intéressantes. Notre démarche a été inspirée par les travaux sur l'étude de la granulo-dépendance des propriétés de BaTiO<sub>3</sub> pour application aux condensateurs. En effet, jusqu'à ce jour, il n'y a pas eu d'étude sur la microstructure de ces composites et son influence sur les propriétés diélectriques. Avec le travail présenté dans ce mémoire, nous nous proposons d'apporter des éléments de réponses aux questions suivantes :

- ***Dans le cas des céramiques de type (Ba-Sr)TiO<sub>3</sub>, composites ou non, existe-t-il un effet de la taille des grains sur leurs propriétés diélectriques, en particulier en hyperfréquences ?***
- ***Quelle est la raison des pertes micro-ondes observées dans ces matériaux?***

Nos travaux ont donc eu pour but de comprendre comment la microstructure des céramiques, composites ou non, gouverne leurs propriétés diélectriques, leurs pertes et leur commandabilité. Dans le cas des composites, nous avons proposé une organisation originale du matériau consistant en la réalisation de céramiques multi-couches.

Ces travaux ont été soutenus par le conseil régional de Bourgogne. Les compétences de deux laboratoires ont été associées :

- L'équipe Matériaux à Grains Fins du Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides (LRRS) de Dijon, dont un des thèmes majeurs de recherches est la compréhension et la maîtrise des propriétés granulo-dépendantes, notamment sur le titanate de baryum et ses dérivés.
- Le laboratoire Matériaux et Dispositifs Céramiques du groupe Hyperfréquences, RF et Connectique du Laboratoire Central de Recherches de Thalès dont un des axes de recherches est le comportement en hyperfréquences des céramiques ferroélectriques.

Notre démarche a consisté en un travail d'équipe. La demande de réalisation de matériaux commandables et à faibles pertes pour application micro-onde émanait du LCR, où une équipe travaillait déjà sur ces aspects. Mon travail de thèse a été axé plus particulièrement sur une volonté de compréhension des phénomènes qui gouvernent les propriétés de ces matériaux. Au cours de ces trois ans, nous avons travaillé en collaboration, en définissant le travail de chacun de façon à explorer tous les aspects de l'étude, et en collaboration avec l'équipe Matériaux à Grains Fins qui maîtrise plus spécialement l'aspect microstructural des céramiques à base de titanate de baryum.

### ***Le mémoire.***

Le mémoire est articulé en six chapitres.

Dans le premier chapitre, on s'attache à présenter les propriétés diélectriques des céramiques composites ferroélectriques. Un bilan bibliographique permet de mettre en avant les propriétés qui régissent le comportement diélectrique des céramiques ferroélectriques et des céramiques composites.

Dans le deuxième chapitre, les techniques expérimentales utilisées sont présentées, à savoir les techniques d'analyses microstructurales et les techniques de mesures diélectriques. Nous insisterons plus particulièrement sur les mesures hyperfréquences.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la phase ferroélectrique du composite. Nous présentons les modes de synthèse des céramiques retenus. Nous montrons alors que les techniques d'élaboration des céramiques, notamment le broyage des poudres, ont une influence sur leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le chapitre quatre, les propriétés diélectriques sont corrélées à la microstructure des céramiques. La compréhension du comportement des composites passe par celle de la phase qui lui confère leurs propriétés originales. C'est pourquoi, un paragraphe est consacré à la réalisation et à la caractérisation d'un résonateur coaxial. Nous exposons alors quelles sont les origines des pertes diélectriques mesurées aux hyperfréquences.

La réalisation de matériaux composites fait l'objet du cinquième chapitre. Nous présentons le protocole utilisé et les microstructures obtenues ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

L'aspect modélisation des propriétés diélectriques des composites est abordé dans le chapitre six. Cependant, nous verrons que les mesures demeurent nécessaires pour comprendre la microstructure des composites et tenter de la corréler aux propriétés diélectriques.

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

### ***Bibliographie.***

- [1] W. Wersing, "Microwave ceramics for resonators and filters," *Current Opinion in Solid State and Material Science*, vol. 1, pp. 715-731, 1996.
- [2] N. Bernaben, A. Leriche, B. Thierry, and J. C. Niepce, "Pure barium titanate ceramics : crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size," *Electroc ceramics*, vol. 5, pp. 203-210, 1995.
- [3] M. H. Frey, Z. Xu, P. Han, and D. A. Payne, "The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics," *Ferroelectrics*, vol. 206-207, pp. 337-353, 1998.
- [4] D. Hennings, "Barium titanate based ceramic materials for dielectric use," *Int. J. Technology Ceramics*, vol. 3, pp. 91-111, 1987.
- [5] K. Ishikawa and K. Nagareda, "Size effect on the phase transition in ferroelectric fine-particles," *Journal of Korean Physical Society*, vol. 32, pp. S56-S58, 1998.
- [6] H. T. Martirena and J. C. Burfoot, "Grain-size effects on properties of some ferroelectric ceramics," *Journal of Physics C: Solid State Phys*, vol. 7, pp. 3182-3192, 1974.
- [7] M. P. McNeal, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "The effect of grain size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>)," *Journal of applied Physics*, vol. 83, pp. 3288-3297, 1998.
- [8] C. Valot, "Diffraction des rayons X et microstructure en domaines ferroélectriques : cas de BaTiO<sub>3</sub>," Ph-D, *Sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1996.



- [9] K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 371, 1976.
- [10] G. Arlt, D. Hennings, and G. d. With, "Dielectric properties of fine-grained titanate ceramics," *Journal of applied physics*, vol. 58, pp. 1619-1625, 1985.
- [11] G. Rupprecht, "Investigation of microwave properties of ferroelectrics," United States Air Force, Bedford, Massachusetts 1960.
- [12] R. W. Babbitt, T. E. Koscica, and W. C. Drach, "Planar Microwave Electro-optic Phase Shiftters," *Microwave Journal*, 1992.
- [13] J. B. L. Rao, D. P. Patel, and G. V. Trunk, "Two low cost Phased Arrays," *IEEE*, pp. 119-124, 1996.
- [14] V. K. Varandan, V. V. Varandan, K. A. Jose, and J. F. Kelly, "Electronically steerable leaky wave antenna using a tunable ferroelectric material," *Smart Mater. Struct.*, vol. 3, pp. 470-475, 1994.
- [15] J. Mathew, R. A. Meger, J. A. Gregor, and D. P. Murphy, "Electronically steerable plasma mirror for surveillance radar applications," presented at IEEE, 1996.
- [16] J. B. L. Rao, P. K. Hugues, G. V. Trunk, and J. C. Sureau, "Affordable phased array for ship self-defense engagement radar," *IEEE, National Radar Conference*, pp. 32-37, 1996.
- [17] V. K. Varandan, V. V. Varandan, and K. A. Jose, "Design and development of electronically tunable microstrip antennas," *Smart Mater. Struct.*, vol. 8, pp. 238-242, 1999.
- [18] S. F. Barnes, J. Price, A. Hermann, and Z. Zhang, "Some microwave applications of BaSrTiO<sub>3</sub> and high temperature superconductors," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 8, pp. 171-184, 1995.
- [19] C. M. Weil, R. G. Geyer, and L. Sengupta, "Microwave dielectric characterisation of bulk ferroelectrics," *J. Phys. IV*, vol. 8, pp. 113-116, 1998.
- [20] M. Labeyrie, F. Guerin, T. M. Robinson, and J. P. Ganne, "Microwave characterisation of ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics," *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, vol. 2, pp. 710-713, 1994.

**CHAPITRE 1 :**  
**ETAT DE L'ART SUR LES CERAMIQUES COMPOSITES FERROELECTRIQUES**  
**POUR APPLICATIONS MICRO-ONDES.**

**1.1 Introduction.**

Bien que dans la majorité des cas les céramiques présentent des propriétés assez similaires à celles de monocristaux, éléments de base les constituant, *leurs comportements sont modifiés par leur microstructure*. Nous avons souligné qu'il était nécessaire d'aller jusqu'au composite pour réduire au mieux les valeurs des pertes diélectriques. Néanmoins, pour conserver les propriétés de non-linéarité et abaisser les pertes, *la maîtrise de la microstructure du composite est primordiale*.

Les études de l'effet de la taille des grains sur les propriétés diélectriques des céramiques de titanate de baryum nous ont conduit à nous poser la question suivante : *Existe-t-il un effet de la microstructure des céramiques composites, ou non, sur la permittivité, la commandabilité et les pertes diélectriques en hyperfréquences?*

Nous commençons ce chapitre par les rappels de ferroélectricité nécessaires à la compréhension des phénomènes qui contrôlent les propriétés des matériaux ferroélectriques. Nous justifions ensuite le choix de la phase ferroélectrique  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ . L'effet de la taille des grains sur les propriétés hyperfréquences de  $BaTiO_3$  et  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  est ensuite abordé. Enfin, un bilan des essais de réalisations de composites pour hyperfréquences est présenté. Suite à cette analyse bibliographique, nous serons à même de décrire les phases retenues pour cette étude.

**1.2 Rappels sur les propriétés diélectriques.**

1.2.1 Polarisation spontanée. Susceptibilité [1].

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

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$$

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

La *permittivité*  $\epsilon$  d'un milieu linéaire et isotrope est définie en fonction du champ macroscopique  $\vec{E}$  par :

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

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

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

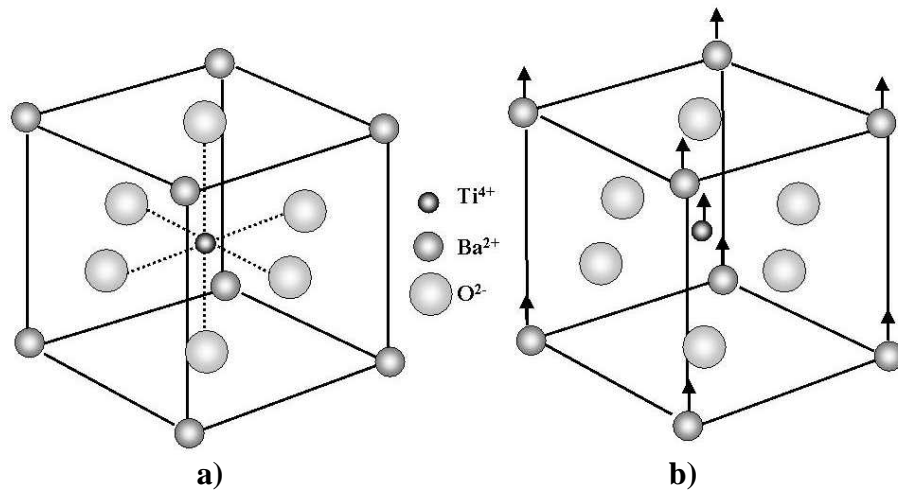
$$\chi^* = \chi' - i\chi'' \quad \text{et} \quad \varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$$

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

## 1.2.2 Caractérisations structurales et diélectriques de BaTiO<sub>3</sub>.

### 1.2.2.1 La structure cristalline dans les principaux états cristallins de BaTiO<sub>3</sub>.

La structure cristalline du titanate de baryum au-dessus de sa température de Curie  $T_c$ , située entre 120 et 130 °C, est la structure pérovskite (du nom du titanate naturel CaTiO<sub>3</sub>), et est illustrée Figure 1.1 [2]. Les sommets sont occupés par des ions baryum, le centre par un ion titane et le centre des faces par des ions oxygène. Les ions titane se trouvent ainsi dans un environnement octaédrique formé par les ions oxygène. La structure pérovskite idéale est cubique.



**Figure 1.1: Représentation de la structure du titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>. a) Cas de la structure pérovskite cubique. b) Déformation tétragonale de la structure en dessous de la température de Curie [2].**

En dessous de la température de transition  $T_c$ , voisine de 120°C, les ions se déplacent les uns par rapport aux autres. Cela se traduit par une déformation et un abaissement de symétrie de la maille comme le montre la Figure 1.1. Le barycentre des charges négatives ne coïncide alors plus avec celui des charges positives. Le groupe ponctuel n'est alors plus centrosymétrique, un axe polaire apparaît.

Il est courant de représenter cette déformation comme le déplacement des ions oxygène en sens opposé de l'ion titane présent dans la cavité octaédrique selon trois directions quaternaires [100], [010] ou [001] et deux sens possibles, soit selon six directions possibles. Pour une température proche de 0°C, la structure devient orthorhombique, l'axe polaire est l'un des axes binaires de la structure pérovskite idéale. En dessous de -100°C, la structure devient rhomboédrique, l'axe polaire étant un des axes ternaires de la structure cubique.

1.2.2.2 Les propriétés diélectriques.

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

En dessous de la température de Curie, la maille devient tétragonale. Le matériau est alors dans un état ferroélectrique, c'est à dire qu'il possède un moment dipolaire électrique même en l'absence de champ électrique extérieur. Le matériau peut présenter des propriétés de piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité et ferroélasticité [1]. Tous les matériaux à l'état ferroélectrique sont aussi piézoélectriques : une contrainte appliquée au matériau change la polarisation électrique. De même, un champ électrique  $E$  appliqué au matériau provoque sa déformation. Seuls les matériaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie peuvent être piézoélectriques. Parmi ces matériaux, certains peuvent ne pas changer de moment dipolaire lorsque l'on applique un champ électrique intense. Dans ces matériaux, nous pouvons souvent observer un changement du moment dipolaire lorsqu'ils sont chauffés. C'est le phénomène de pyroélectricité. Parmi les corps pyroélectriques, le sous-groupe des corps ferroélectriques présente la particularité qu'un champ électrique appliqué peut modifier et renverser le sens de la polarisation. Enfin, un matériau est dit ferroélastique s'il possède plusieurs états stables, énergétiquement équivalents, et dont le passage de l'un à l'autre se fait par application temporaire d'une contrainte mécanique externe.

Le titanate de baryum,  $BaTiO_3$ , illustre bien ces définitions. La Figure 1.2 montre l'évolution de la permittivité d'un monocristal mesurée selon les axes  $[100]$ ,  $\epsilon_a$ , et  $[001]$ ,  $\epsilon_c$ . Les valeurs de permittivités apparaissent comme fortement dépendantes de la température. Les anomalies de permittivités qui se manifestent par des valeurs extrêmement élevées de permittivité, observées aux températures de  $120^\circ C$ ,  $0^\circ C$  et  $-90^\circ C$ , sont à associer aux transitions de phase dans le cristal. En conclusion, ces évolutions montrent un lien étroit entre les propriétés diélectriques de  $BaTiO_3$  et sa structure cristalline, mettant particulièrement en évidence l'importance des transitions de phase.

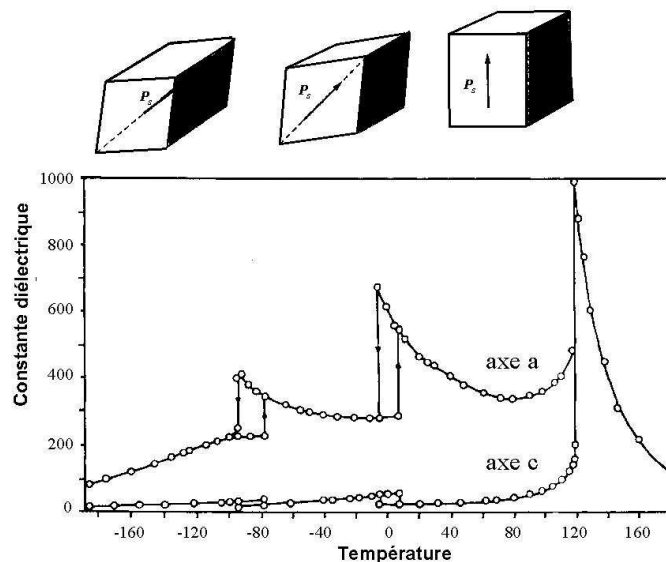


Figure 1.2: Evolution de la permittivité d'un monocristal de  $BaTiO_3$  selon les axes a et c en fonction de la température. Les déformations de la maille cristalline sont schématisées pour chaque structure, d'après [3].

### 1.2.3 Etude des transitions de phase.

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

#### 1.2.3.1 La catastrophe de polarisation.

Pour comprendre la catastrophe de polarisation, il est nécessaire de rappeler le concept du *champ local de Lorentz*.

On écrit que le champ agissant sur une entité polarisable est  $\vec{E} + \gamma \vec{P}$  où  $\vec{E}$  est le champ moyen agissant sur le milieu.  $\vec{E}$  est une moyenne sur tous les points de l'espace du champ électrique microscopique et permet de définir de façon macroscopique la permittivité  $\epsilon$  d'un matériau. Or une entité polarisable donnée possède une certaine extension spatiale, et sa position et son orientation dans l'espace ne sont pas arbitraires mais dépendent de celles des proches voisins. Le champ moyen  $\vec{E}_i$  « vu » par les entités polarisables n'est donc pas  $\vec{E}$ . Dans chaque entité soumise à un champ local  $\vec{E}_i$ , il apparaît un moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_i$$

Chaque entité peut être supposée au centre d'une cavité sphérique, à condition que les distances entre les entités soient grandes devant les distances des noyaux des atomes. Le champ local dans chaque cavité, qui ne perturbe pas le champ du fait de sa petite taille (hypothèse de Lorentz), peut alors être exprimé par

$$\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$$

puisque  $\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E}$

$$\boxed{\vec{E}_i = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}}$$

C'est l'expression du *champ local, ou effectif, de Lorentz*.

Pour un volume de diélectrique, constitué d'une somme d'entités polarisables  $i$ , on peut écrire

$$\vec{P} = \sum_i n_i \vec{p}_i = \sum_i n_i \alpha_i \vec{E}_i$$

puisque  $\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E}$ , on obtient par identification des expressions de  $\vec{P}$ ,

$$\frac{\sum_i n_i \alpha_i}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon}$$

si on définit la constante diélectrique réduite par  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , on obtient

$$\boxed{\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \sum_i \frac{n_i \alpha_i}{3}}$$

C'est la *relation de Clausius-Mossotti*.

On peut aussi l'écrire

$$\epsilon_r = \frac{1 + \frac{2}{3} \sum_i n_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3} \sum_i n_i \alpha_i}$$

Il apparaît alors que la constante diélectrique devient infinie, par une polarisation finie sous un champ appliqué nul, quand

$$\sum_i n_i \alpha_i = 3$$

Ceci constitue la condition de *catastrophe de polarisation*.

### 1.2.3.2 Théorie phénoménologique de Landau

Landau a établi une théorie thermodynamique cohérente du comportement d'un cristal ferroélectrique en considérant un développement en série de Taylor de l'énergie libre en fonction de la polarisation (voir annexe 2) :

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

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

La théorie de Landau prévoit un développement linéaire de la permittivité en fonction de la température et du champ appliqués:

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

Dans cette équation, on définit  $\epsilon_L$  comme la partie linéaire de la dépendance en champ de la permittivité,  $\epsilon_{NL}$  et  $\epsilon_{NL*}$  respectivement comme les premier et deuxième termes de la partie non linéaire de la dépendance en champ de la permittivité.

En intégrant l'équation ci-dessus, on obtient une expression de la polarisation :

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

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

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

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

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

ce qui conduit à

$$\epsilon_L = \frac{\text{const}}{(T - T_c)^\gamma} \quad T > T_c$$

et

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

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

Une variante : la théorie de Devonshire

Devonshire [4] [5] a montré que l'on pouvait développer l'énergie libre du système en fonction de la polarisation électrique  $P$  et des contraintes dans la céramique  $\zeta$ . Lorsque  $\zeta=0$ ,  $F(T,P)$  suit la relation,

$$F(P,T) = F(0,T) + A(T - T_c)P^2 + BP^4 + CP^6$$

cette équation est l'analogue de l'équation  $F(T,P)$  de Landau. Il est alors possible de relier les grandeurs caractéristiques des deux approches.

Dans l'état paraélectrique, l'énergie libre du système augmente avec la polarisation, il n'existe qu'un minimum à  $P=0$ . Si un champ faible est appliqué, le terme en  $P^6$  peut être négligé. De plus, dans l'état paraélectrique, où la polarisation est plus faible que dans l'état ferroélectrique, il est approprié de négliger le terme en  $P^6$ . La constante diélectrique peut être calculée à l'aide de la dérivée seconde de l'énergie libre [6] :

$$\frac{4\pi}{\epsilon'} = 2A(T - T_c) + 12BP^2$$

Dans le cas d'un champ faible appliqué, on peut écrire que  $\epsilon'E \approx 4\pi P$ . Ainsi, on peut substituer cette expression dans la relation ci-dessus :

$$\frac{4\pi}{\epsilon'} = 2A(T - T_c) + \frac{3B\epsilon'^2 E^2}{4\pi^2}$$

On voit ainsi que la constante diélectrique varie avec le champ appliqué  $E$ . Cette équation se réduit à l'expression de la loi de Curie si l'on néglige le terme anharmonique. Les interactions anharmoniques des ions titane dans le réseau sont responsables de la dépendance en champ de la constante diélectrique dans les titanates de baryum-strontium. En suivant le modèle de Johnson [7], il est possible d'obtenir l'équation phénoménologique suivante, valable dans l'état paraélectrique :

$$\frac{\epsilon'(E)}{\epsilon'(0)} = \frac{1}{(1 + a\epsilon'(0)^3 E^2)^{1/3}}$$

où  $a = 12B/(4\pi)^3$  est le coefficient phénoménologique ou anharmonique. Il est considéré comme un paramètre d'ordre des interactions anharmoniques.

Johnson trouva que la partie imaginaire de la permittivité de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  suivait l'équation phénoménologique suivante :

$$\frac{\varepsilon''(E)}{\varepsilon''(0)} = \frac{1}{(1 + a\varepsilon'(0)^3 E^2)^{2/3}}$$

1.2.3.3 Approche microscopique de la ferroélectricité [8] [2].

La ferroélectricité peut être étudiée à l'échelle microscopique. Kazaoui et al. ont bien décrit cet aspect dont nous rappelons ici les principes [9] [10].

Dans les cristaux de BaTiO<sub>3</sub>, les transitions de phase sont de nature ordre-désordre. Elles sont liées d'une part aux sauts de l'atome Ti dans l'octaèdre des atomes d'oxygène d'un puits de potentiel à un autre et d'autre part au phénomène coopératif des chaînes. Les chaînes peuvent être distordues sur quelques mailles cristallines (voir Figure 1.3).

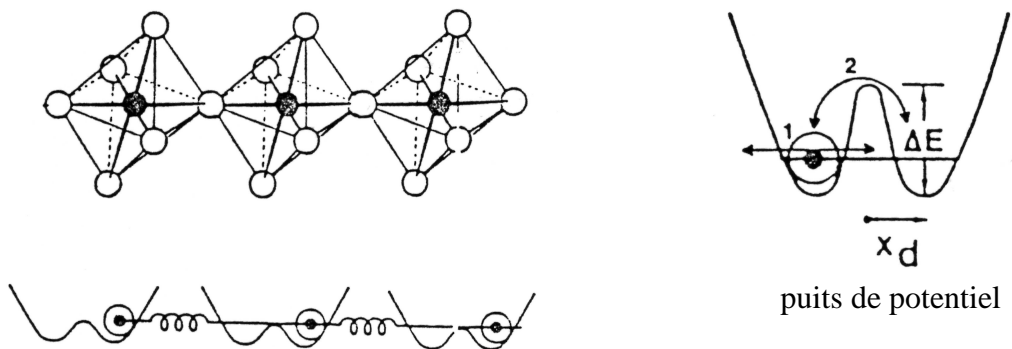


Figure 1.3 : Aspect vibrationnel des transitions de phase. Vibrations des chaînes atomiques [10].

La réponse dynamique associée à ce mouvement des chaînes consiste en deux pics. Celui de plus haute fréquence correspond aux oscillations d'amplitude la plus faible dans un seul minimum du puits de potentiel (il est appelé mode mou ferroélectrique). Celui de plus basse fréquence correspond à un saut de plus forte amplitude, à lier à des oscillations thermiques, permettant de passer d'un minimum à un autre (appelé mouvement de relaxation).

Les interactions entre les oscillations du mode mou et les oscillations thermiques (interactions phonons – quantum d'énergie) dans le matériau, qui sont responsables du phénomène de dissipation, déterminent à chaque instant la nature ferroélectrique du matériau. Lorsque l'on s'approche de la température de Curie, la fréquence des phonons optiques transversaux devient presque nulle. D'après la relation de *Lyddane-Sachs-Teller* [2]

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

- avec  $\omega_T$  = fréquence des phonons optiques transversaux  
 $\omega_L$  = fréquence des phonons optiques longitudinaux  
 $\varepsilon(\infty)$  = constante diélectrique à haute fréquence  
 $\varepsilon(0)$  = constante diélectrique statique,

cela impose à la constante diélectrique statique de devenir infinie quand la fréquence des phonons optiques transversaux tend vers zéro. *Cela constitue l'approche microscopique de la catastrophe de polarisation.*



### 1.2.4 Résonances et relaxations.

#### 1.2.4.1 Origine des contributions à la polarisation [11].

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

$$P = P_e + P_i + P_d + P_s$$

- $P_e$  est la polarisabilité électronique : elle provient du déplacement des couches électroniques par rapport au noyau. Les électrons ayant une masse très faible, il est compréhensible que les effets d'inertie ne se manifestent qu'à très haute fréquence ; il faut des champs électriques oscillant à des fréquences «optiques», soit  $10^{14}$  à  $10^{16}$ Hz, pour les observer. Néanmoins, cette contribution peut être observée à basse fréquence, comme nous l'avons souligné avec la catastrophe de polarisation.
- $P_i$  est la polarisabilité ionique : elle provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. Toutefois, leur inertie est plus grande ramenant la limite de cette contribution vers des fréquences plus basses, de l'ordre de  $10^{11}$ - $10^{12}$ Hz.
- $P_d$  est la polarisabilité dipolaire ou orientationnelle : elle provient des molécules ayant un moment dipolaire électrique permanent qui peut changer d'orientation avec un champ électrique appliqué. Cette polarisation est peu commune dans les céramiques et n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à  $10^8$ Hz. On peut assimiler à ce mécanisme la contribution de certains complexes de défauts chargés, par exemple la formation d'une paire de Scottcky par association d'une lacune d'oxygène et d'une lacune cationique.
- $P_s$  est la polarisabilité de charges d'espace : ces charges d'espace, de mobilités réduites, peuvent être des porteurs qui ne se sont pas recombines aux électrodes ou encore des impuretés piégées dans la céramique, par exemple aux joints de grains. Ces charges ne sont sensibles qu'à des fréquences inférieures à  $10^3$  Hz.

Dans le cas des céramiques, une cinquième contribution peut être rencontrée .

- $P_{int}$  polarisation interfaciale ou effet Maxwell-Wagner-Sillars : Certaines céramiques possèdent des grains semiconducteurs séparés par des joints de grains qui se comportent comme s'ils étaient composés d'une mince couche isolante. La céramique peut alors être décrite par le modèle de Maxwell-Wagner-Sillars où le grain est associé à une résistance série faible  $R_g$  et le joint de grain à une forte résistance  $R_j$  en parallèle avec une capacité  $C_j$  ( Figure 1. 4).

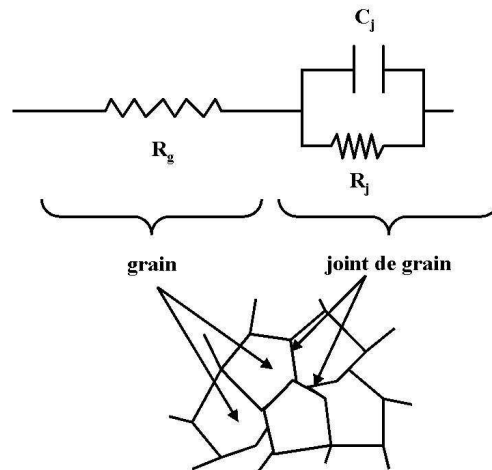


Figure 1. 4 : Modèle de Maxwell-Wagner-Sillars.

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

La Figure 1.5 illustre ces différents mécanismes de polarisation. Une représentation schématique de ces différentes contributions à la polarisabilité, et par conséquent à la permittivité, est donnée Figure 1.6. Dans le domaine des hyperfréquences, on remarque que la constante diélectrique provient presque uniquement de la polarisabilité électronique et ionique.

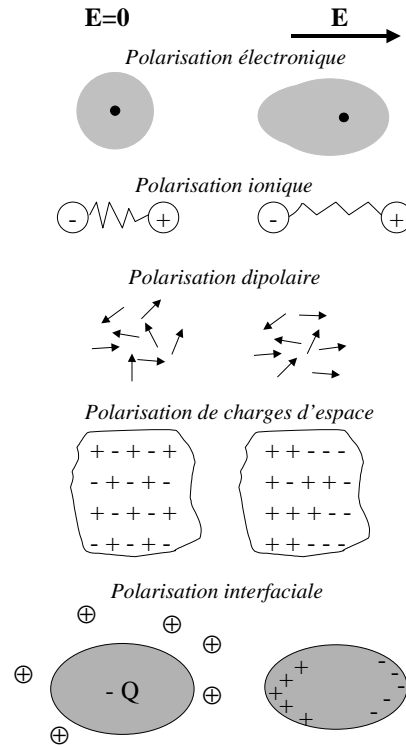


Figure 1.5: Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation d'après [12].

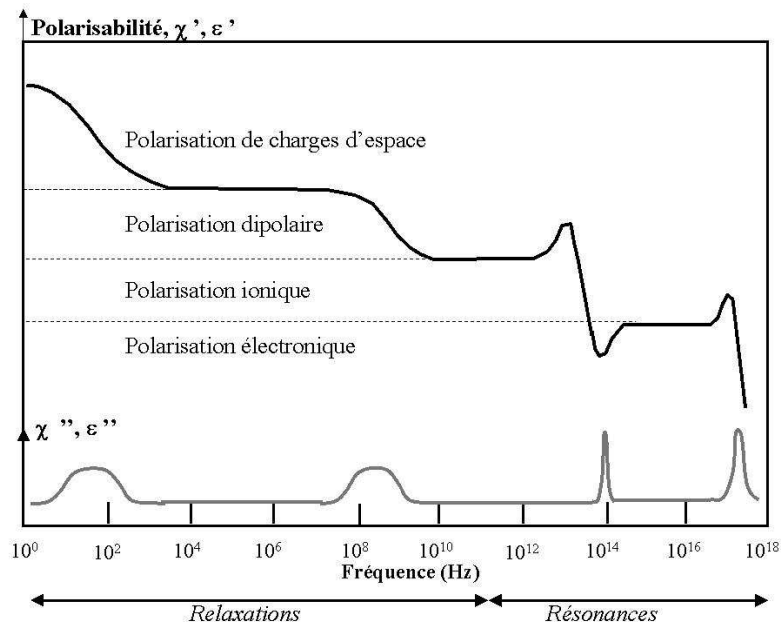


Figure 1.6: Dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisation. Conséquences sur le comportement en fréquence de la susceptibilité et de la permittivité complexes, d'après [12] [9].

1.2.4.2 Comportement en fréquence de la constante diélectrique [13][14] : équations de Kramers-Kroning .

Nous avons vu qu'il existe une relation linéaire entre la permittivité et le champ électrique que l'on écrit classiquement  $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ . La forme la plus générale, en fonction du temps, de la relation linéaire entre D(t) et les valeurs de la fonction E(t) peut être décrite par :

$$D(t) = \epsilon_0 E(t) + \epsilon_0 \int_0^{\infty} f(\tau) E(t-\tau) d\tau$$

on assimile la réponse D(t) à une superposition de réponses qui se sont produites à des instants antérieurs  $\tau$  au temps de l'observation t. La fonction f( $\tau$ ) est finie pour toutes les valeurs de son argument, y compris pour  $\tau=0$ . Ceci exprime le fait que les valeurs de E(t) aux instants assez antérieurs ne peuvent influencer sur les valeurs de D(t), ce qui traduit le principe de causalité. Le mécanisme physique se trouvant à la base de cette relation est l'établissement de la polarisation électrique. De ce fait, l'intervalle des valeurs dans lequel la fonction f( $\tau$ ) est différente de zéro est de l'ordre de grandeur du temps de relaxation qui caractérise la vitesse du processus de polarisation.

La permittivité complexe dans l'espace des fréquences est déduite par la relation précédente par transformée de Fourier, d'où

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} e^{i\omega\tau} f(\tau) d\tau$$

En utilisant la théorie des fonctions variables complexes et l'intégration de  $\epsilon(\omega)$  dans le plan complexe, en prenant en considération certaines propriétés fondamentales de la permittivité complexe [13], il est possible d'établir les relations qui existent entre la partie réelle et la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi'(\omega) = 2/\pi \int_0^{\infty} \omega' \chi''(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) d\omega'$$

$$\chi''(\omega) = 2/\pi \int_0^{\infty} \chi'(\omega') / (\omega'^2 - \omega^2) d\omega'$$

Ces relations sont connues sous le nom d'équations de Kramers-Kroning. Elles traduisent le fait qu'il soit impossible d'avoir une variation de permittivité en fonction de la fréquence sans pertes associées. En d'autres termes, une variation des caractéristiques diélectriques avec la fréquence – connue sous le nom de dispersion- est une propriété essentielle des matériaux diélectriques.

La réponse diélectrique est caractérisée par le fait que les pertes diélectriques deviennent importantes uniquement dans certaines gammes de fréquences (voir Figure 1.6). Compte tenu de ces relations et des équations qui régissent le mouvement des charges dans le matériau, le comportement de la susceptibilité en fonction de la fréquence se ramène à trois modèles :

- $\omega = 0$ . A fréquence nulle, il peut exister de la conductivité dans le matériau. Le terme  $\chi''(0)$  s'ajoute alors aux mécanismes de polarisation.
- *Relaxation de type Debye* :  $\chi^* = \chi' - i\chi'' = \Delta\chi / (1 + i\omega\tau)$ . Il y a relaxation diélectrique lorsqu'on supprime brusquement le champ électrique qui polarisait un matériau. Un temps, dit temps de relaxation  $\tau$ , est nécessaire pour que le matériau retourne dans son état de désordre de départ. Elle correspond aux phénomènes de polarisation  $P_d$  et  $P_s$ .

- *Résonance à la fréquence  $\omega_0$*  :  $\chi'' = \chi' - i\chi'' = \Delta\chi / ((\omega_0 + i\omega\tau)^2 - \omega^2)$ . Dans les deux processus de polarisation  $P_e$  et  $P_i$ , les charges soumises à des forces de rappel proportionnelles à leurs déplacements sont considérées comme des oscillateurs harmoniques amortis. Les dispersions associées à ces déplacements localisées de charges présentent un caractère de résonance.

### 1.2.5 Origines des pertes diélectriques [15][16][17].

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

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

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

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

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

Cette description des pertes diélectriques est correcte dans le cas des oxydes diélectriques normaux. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, ou paraélectriques mais proches de la température de la transition, *les pertes intrinsèques* contribuent fortement aux pertes totales dans le matériau. Tangantsev [18] s'est attaché à décrire les mécanismes de pertes micro-ondes. La théorie de transport des phonons a permis une évaluation de la relation qui lie les pertes diélectriques et la permittivité d'un cristal. Cette étude théorique a été conduite dans le cas des interactions entre les phonons et le champ électromagnétique dans le cristal. Le modèle a été établi dans le cas où la réponse diélectrique du cristal est contrôlée uniquement par un mode optique transversal. C'est une bonne approximation pour les matériaux présentant un mode mou ferroélectrique. Pour les cristaux centrosymétriques, il a été démontré que

$$\varepsilon'' \propto \varepsilon' \quad (x = 2.5-5)$$

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

### 1.3 La phase commandable choisie : $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ .

#### 1.3.1 Pourquoi la solution solide $(Ba-Sr)TiO_3$ ?

Les solutions solides de  $(Pb-Ca)TiO_3$ ,  $Ba(Ti-Sn)O_3$ ,  $(Ba-Sr)TiO_3$  ou  $(Pb-Sr)TiO_3$ , pour lesquelles les températures de Curie sont proches de la température ambiante, pourraient être des matériaux potentiels pour l'application aux déphaseurs ferroélectriques. Les diagrammes des transitions de phases [19] pour chacune d'entre elles sont donnés respectivement sur les Figure 1.7 à 1.10. Rappelons que, pour l'application visée, les matériaux doivent présenter les propriétés suivantes :

- 1) Avoir une variation significative de la constante diélectrique avec le champ appliqué or il a été démontré que plus on est proche de la température de Curie, plus le matériau est commandable [6]. Cependant, Liou et al. [6] suggèrent de travailler dans la gamme de température comprise entre  $5^\circ C$  et  $15^\circ C$  au-dessus de la température de Curie de façon à s'affranchir de l'instabilité du comportement diélectrique critique de la céramique à la température de Curie,
- 2) Avoir des pertes diélectriques faibles pour toute la gamme de tension appliquée,
- 3) Avoir une constance des propriétés diélectriques avec les conditions environnementales, par exemple on recherche la plus grande stabilité possible des propriétés en température sachant que ces matériaux présentent des transition de phase,
- 4) Avoir une bonne reproductibilité des propriétés diélectriques.

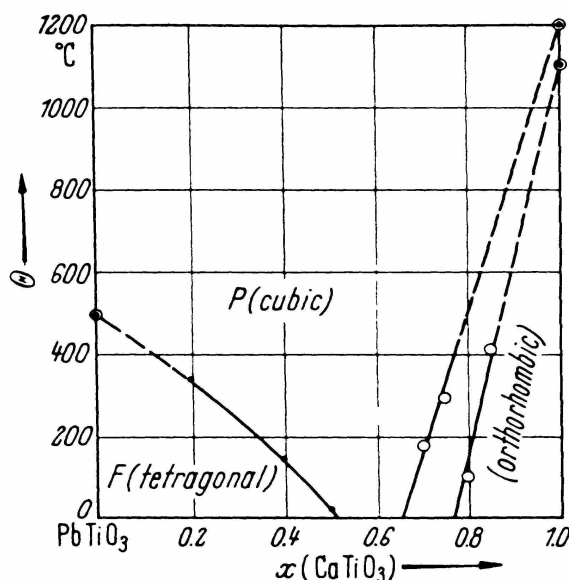


Figure 1.7: Variation de la température de Curie en fonction de la fraction molaire de Ca dans  $(Pb-Ca)TiO_3$ . [19]

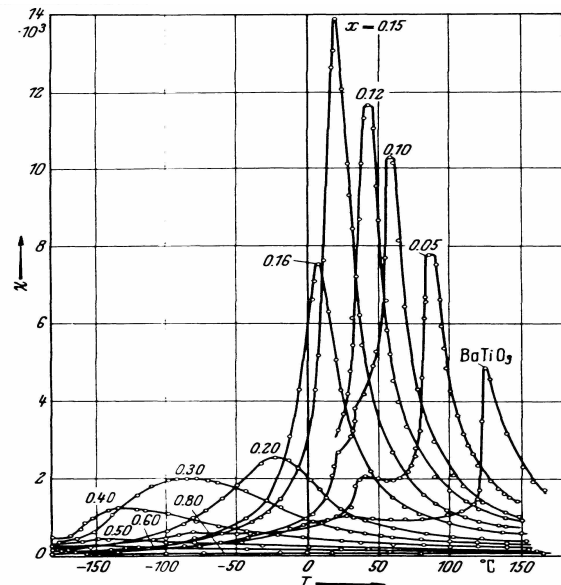


Figure 1.8: Variation de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Sn dans  $Ba(Ti-Sn)O_3$ . [19]

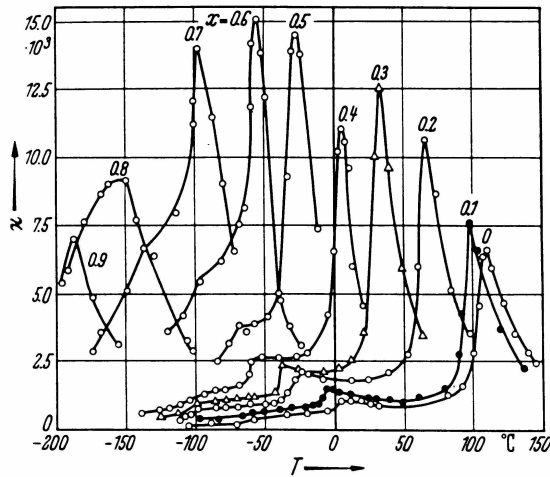


Figure 1.9: Variation de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Sr dans  $(\text{Ba-Sr})\text{TiO}_3$ . [19]

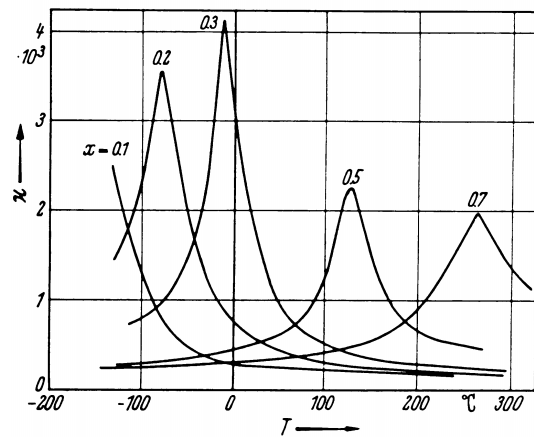


Figure 1.10: Variation de la permittivité en fonction de la température pour différentes fractions molaires de Pb dans  $(\text{Pb-Sr})\text{TiO}_3$ . [19]

Les solutions solides  $(\text{Pb-Sr})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Ti-Sn})\text{O}_3$  et  $(\text{Pb-Ca})\text{TiO}_3$  présentent une gamme de températures trop étendues de transitions de phases allant d'environ  $-130^\circ\text{C}$  à  $270^\circ\text{C}$  pour  $(\text{Pb-Sr})\text{TiO}_3$  et de  $-150^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  (valeur extrapolée de la Figure 1.9) pour  $(\text{Pb-Ca})\text{TiO}_3$ . Une faible variation de la stœchiométrie de la solution solide entraînerait une variation trop importante de la température de Curie et, par conséquent, des propriétés diélectriques, avec au final le risque d'une mauvaise reproductibilité. De plus, les valeurs des permittivités de  $\text{Ba}(\text{Ti-Sn})\text{O}_3$  et  $(\text{Pb-Ca})\text{TiO}_3$  à la température ambiante sont de quelques centaines, les commandabilités résultantes ne seraient pas suffisantes.

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

Le paragraphe 1.4 sera consacré aux études qui ont démontré la faisabilité d'obtenir des céramiques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  commandables et avec des pertes réduites. Avant tout, il est important de rappeler les étapes de synthèse d'une céramique, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

## 1.4 Les céramiques de $\text{BaTiO}_3$ et de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ à grains fins.

### 1.4.1 Obtention de céramiques à grains fins.

#### 1.4.1.1 Obtention de grains nanométriques.

Obtenir des céramiques à grains fins nécessite de synthétiser au préalable des poudres fines, soit de taille de grains nanométriques. Dans ce paragraphe, nous ne citerons que les principales méthodes chimiques utilisées pour l'élaboration de poudres de type pérovskite. Les procédés de synthèse se regroupent en deux catégories : la voie solide et la chimie douce.

1) La voie solide, suivie d'un broyage [20] :

La voie solide est la méthode la plus communément utilisée dans l'industrie pour synthétiser de nombreuses compositions d'oxydes, tel que  $\text{BaTiO}_3$  pour les condensateurs. C'est un procédé simple et de faible coût mais qui présente entre autre les inconvénients suivants :

- un manque d'homogénéité des compositions, du fait d'un mélangeage imparfait des poudres précurseurs et d'une mauvaise diffusion des éléments qui peut entraîner la formation des phases parasites et une dérive des propriétés diélectriques de la phase formée,
- une introduction d'éléments « dopants » dans la poudre pendant l'étape de mélangeage du fait d'une pollution inévitable due à l'utilisation de billes de broyage,
- un grossissement des grains au court de l'étape dite de chamottage, où l'on fait réagir à haute température (de l'ordre de  $800^\circ\text{C}$  à  $1300^\circ\text{C}$ ) le mélange intime des précurseurs pour obtenir la phase souhaitée.

En général, les poudres synthétisées sont microniques. Pour obtenir des poudres nanométriques, F. Perrot-Sipple [21] a proposé d'associer à cette méthode un broyage par attrition. Le suivi du broyage en fonction du temps se fait par l'étude de l'évolution de la surface spécifique qui est, dans le cas idéal de poudres parfaitement sphériques et de surface lisse, inversement proportionnelle à la taille des grains. Deux paramètres ont été contrôlés : la taille des billes de broyage et la fraction volumique de la barbotine, suspension aqueuse ou alcoolique contenant la poudre à broyer. Trois cas majeurs ont été envisagés, à savoir :

- le broyage avec des billes de diamètre 2 mm et une diminution de la fraction volumique au cours du broyage (Figure 1.11). La surface spécifique atteinte est de  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (soit un diamètre moyen apparent de 50 nm) au bout de 20h de broyage,
- le broyage dit en cascade, où la barbotine subit un premier broyage avec des billes de 2mm de diamètre, puis un second avec des billes de 0.5 mm et enfin un troisième avec des billes de 0.3 mm. Pour chaque broyage, la fraction volumique est conservée. La surface spécifique atteinte est de  $11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (diamètre moyen apparent de 90 nm) au bout de 20h de broyage (Figure 1.12),
- le broyage en cascade avec diminution de la fraction volumique entre chaque étape. La surface spécifique atteinte est de  $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (diamètre moyen apparent de 40 nm) au bout de 20h de broyage (Figure 1.13). Ce procédé s'est avéré le plus efficace des trois cas envisagés.

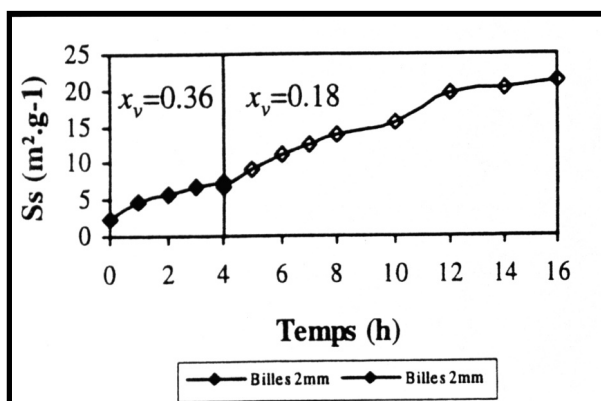


Figure 1.11: Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage avec des billes de 2mm. Réduction de la fraction volumique  $\chi_v$  au cours du broyage [21].

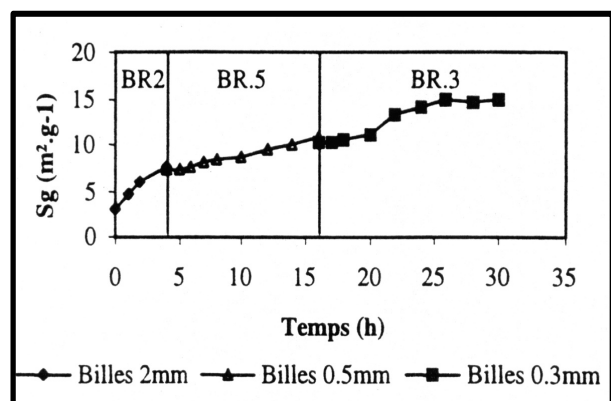


Figure 1.12: Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage. Conservation de la fraction volumique  $\chi_v$  au cours du broyage en cascade [21].

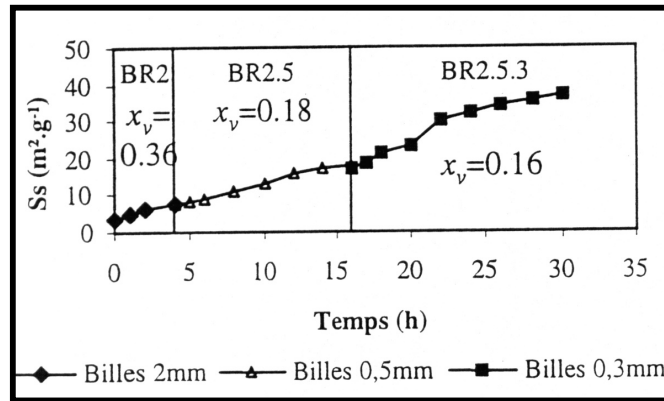


Figure 1.13: Evolution de la surface spécifique en fonction du temps de broyage. Diminution de la fraction volumique  $x_v$  au cours du broyage en cascade [21].

Cette méthode qui propose de combiner les techniques de la voie solide et du broyage par attrition semble être un bon compromis économique. L'usage des broyeurs en industrie est aisé. De plus, il est envisageable de préparer directement la barbotine dans le milieu de mise en œuvre du broyage.

## 2) La chimie douce [21]:

Ces méthodes de synthèse peuvent être classées en deux catégories :

- les voies humides sous pression atmosphérique normale [22]. Elles consistent à former des précipités ou gels à partir d'une solution, aqueuse ou organique, contenant les cations désirés dans les proportions souhaitées.
- les voies hydrothermales, procédés sous pression [23]. L'expression « hydrothermale » est associée à toute méthode mettant en œuvre une solution aqueuse, à des températures comprises entre 90°C et 500°C, dans un réacteur sous pression. La nature chimique des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu sont identiques à celle des voies humides sous pression atmosphérique. Cependant l'action de la température et de la pression permet de favoriser la cristallisation des particules solides formées par nucléation et croissance. Ainsi, les étapes de calcination et de broyage peuvent être évitées.

Les méthodes par chimie douce présentent l'intérêt de séparer et de pouvoir bien contrôler les processus de germination et de croissance d'élaborer des poudres de qualité supérieure à celles obtenues par voie solide : une réactivité plus grande, une meilleure homogénéité et une diminution des températures de frittage. Les poudres ainsi obtenues ont en outre l'avantage d'être de taille nanométrique. Ces techniques permettent de maîtriser les distributions granulométriques des poudres synthétisées. Néanmoins, ces techniques sont nettement plus coûteuses que les techniques classiques par voie solide et les poudres obtenues sont difficiles à mettre en œuvre, en raison de leur état de surface.

### 1.4.1.2 Obtention de céramiques à grains fins.

#### 1) Définition du frittage.

On définit le frittage comme étant l'ensemble des transformations qui permettent l'obtention d'un matériau massif, la céramique, à partir d'un matériau pulvérulent sans passer par un état de fusion totale des grains initiaux. La cohésion de la céramique est assurée par le développement des liaisons entre les grains de la poudre grâce à la diffusion des espèces



chimiques sous l'action de la température, la poudre ayant été au préalable compactée pour obtenir la géométrie de la pièce à réaliser.

Les céramiques techniques utilisées en électronique doivent présenter une forte densité, supérieure 95% de la densité théorique, et une granularité contrôlée. La Figure 1.14 présente les évolutions microstructurales d'une céramique au cours du frittage [24] [25]. Deux phénomènes sont en compétition : la densification et la croissance des grains. Il s'agit dans le processus de frittage, pour obtenir des céramiques à microstructure fine, de favoriser la densification de la céramique au détriment de la croissance des grains. Notons que l'étape de compactage de la poudre avant frittage est primordiale ; elle conditionne la densification au cours du frittage.

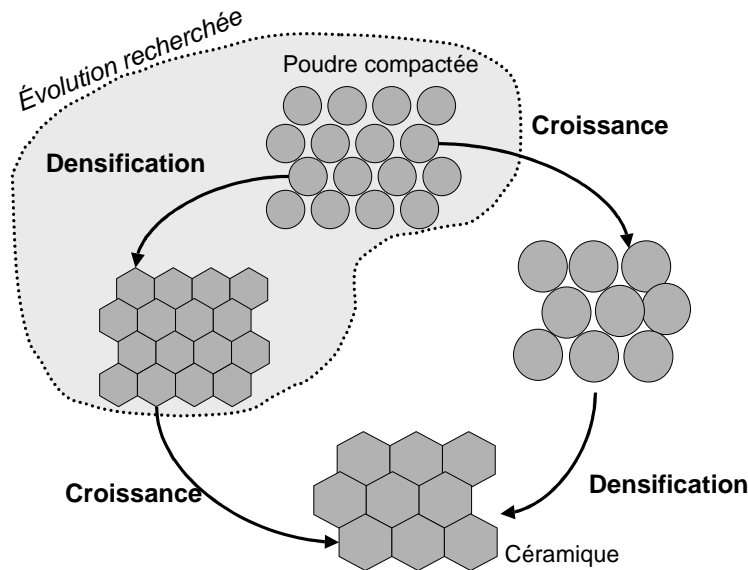


Figure 1.14: Evolutions morphologiques possibles au cours du frittage.

## 2) Frittage des poudres fines.

Les poudres fines d'un matériau sont plus réactives que les poudres à « gros grains » du même matériau. Des études par dilatométrie ont montré que la réduction de la taille des grains peut s'accompagner d'une diminution de la température de frittage [26]. Toutefois, ces poudres présentent le désavantage de s'agglomérer facilement. T.J. Carbone et al. [27] ont montré que la présence d'agglomérats dans les poudres submicroniques a une influence néfaste sur la microstructure à cru et donc sur la densité finale du matériau fritté. De plus, la présence d'agglomérats induit une distribution granulométrique plus large dans la poudre qui limite au frittage la densification par une croissance exagérée des grains [24]. La Figure 1.15 propose un bilan bibliographique des trajectoires de frittage mesurées pour différents oxydes de taille de grains nanométrique [28]. On distingue deux domaines. Le premier, jusqu'à des densités proches de 80 à 85%, montre que la densification s'avère le mécanisme prépondérant au cours du premier stade du frittage. Au-delà, la densification continue mais s'accompagne d'une croissance importante des grains. Lors du stade ultime du frittage, il est courant d'observer simultanément une croissance des grains et une croissance des pores. Dans tous ces exemples, il s'agit de frittage classique où la pièce à fritter, placée dans un four, subit un traitement thermique adéquat.

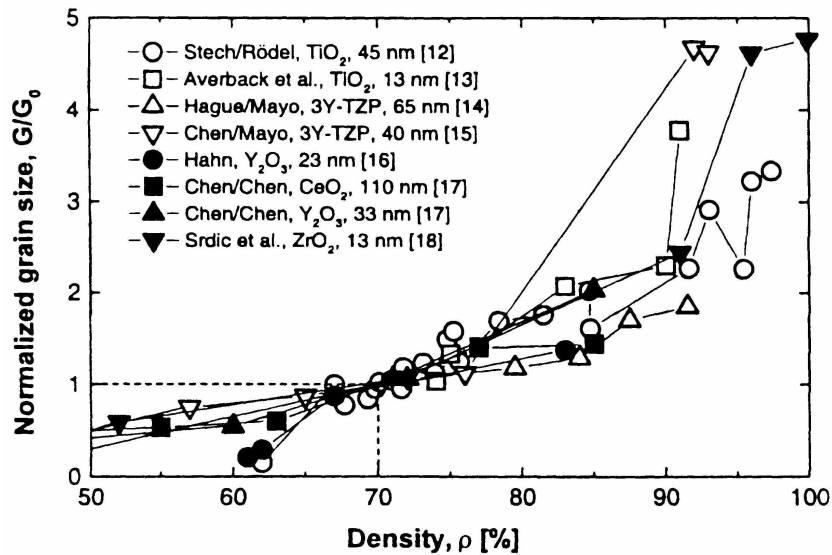


Figure 1.15: Trajectoires de frittage mesurées pour différents oxydes de tailles de grains nanométriques. Bilan bibliographique. G représente la taille des grains dans la céramique en fin de frittage et  $G_0$  la taille des grains à une densité de 70% [28].

### 3) Le frittage sous charge [12].

Afin d'obtenir des céramiques denses à grains fins, le frittage sous charge est généralement utilisé. A la température est ajoutée une seconde contrainte : la pression. Il existe essentiellement deux façons de réaliser un frittage sous charge.

Le *pressage uniaxial à chaud*, peut être à simple ou double effet, l'échantillon est enfermé dans une matrice contenant un piston (ou deux dans le cas du pressage double effet) qui permet d'appliquer une pression uniaxiale sur l'échantillon. Une variante de cette technique existe : le frittage-forgeage, qui consiste en un pressage uniaxial à chaud sans matrice.

Pour le *pressage isostatique* à chaud HIP (Hot Isostatic Press), le vecteur de pression est habituellement un gaz, tel l'argon, l'azote, l'hélium ou l'air. La pièce à fritter peut être encapsulée ou non. L'intérêt de la HIP est de pouvoir fritter uniformément un échantillon par l'application homogène du gaz sur toute sa surface. Un tel mode de frittage avait permis d'obtenir au LRRS des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> pures, bien densifiées, avec des diamètres moyens de grains de 500 nm [29].

#### 1.4.2 Taille des grains et structures cristallines.

La microstructure en domaines d'un matériau ferroélectrique est généralement décrite comme un maillage. En effet, il existe dans les matériaux des régions où la polarisation est homogène, appelées domaines. Deux domaines adjacents sont séparés par des murs de domaines. Il existe deux sortes de murs de domaines : les murs de domaines à 90°, où les vecteurs de polarisation de part et d'autre du mur de domaine sont perpendiculaires, et les murs à 180°, où les vecteurs sont antiparallèles. Les domaines à 90° sont associés aux comportements ferroélastique et ferroélectrique de la céramique tandis que les domaines à 180° sont uniquement associés au comportement ferroélectrique. La Figure 1.16 [30] illustre la microstructure en domaines d'un matériau ferroélectrique observée par microscopie optique.

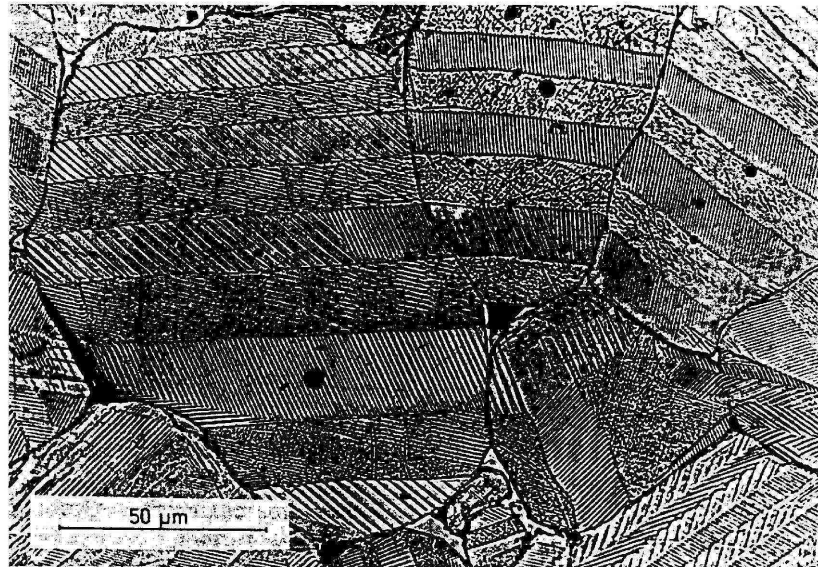


Figure 1.16: Microstructure d'une céramique de BaTiO<sub>3</sub>. Mise en évidence des murs de domaines à 90° et à 180°[30].

Dans le cas du titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>, de nombreux travaux ont été menés en particulier au LRRS. Il a été démontré une relation de granulo-dépendance de la quadraticité de la maille [31] [26] [32] et des propriétés diélectriques [29] basse fréquence. A partir des travaux de différents auteurs, C. Valot [32] a proposé un tableau synthétique, relatif à BaTiO<sub>3</sub>, mettant en évidence l'évolution de la microstructure avec la dimension des grains (Figure 1.17). Il apparaît ainsi que la largeur des domaines à 90° et la complexité de la microstructure diminuent avec la réduction de la taille des grains. De plus, pour des dimensions des grains inférieures à 0,7-0,8 μm, on ne distingue plus que des domaines à 180°. C'est ce changement de microstructure en domaines en fonction des dimensions des grains qui semble responsable de l'évolution de la constante diélectrique à basse fréquence en fonction des dimensions des grains (voir Figure 1 du chapitre introductif).

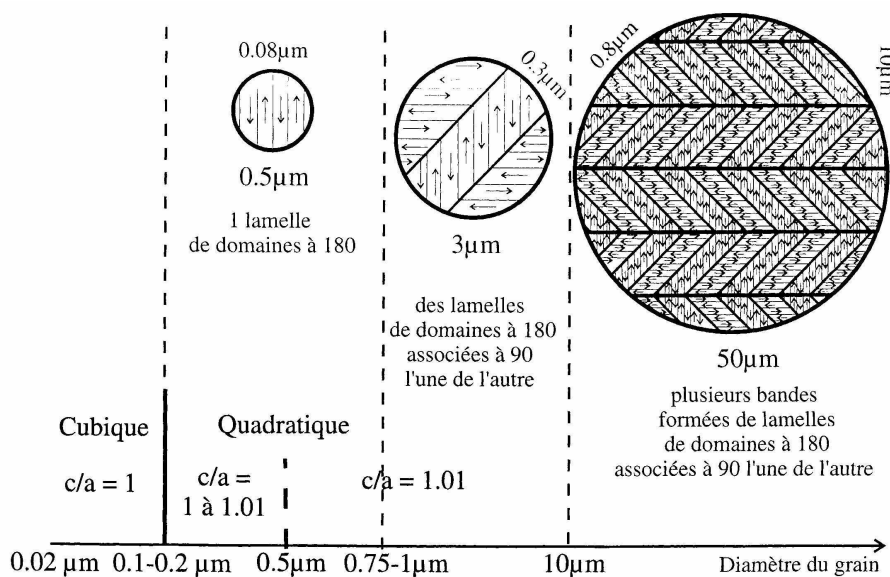


Figure 1.17: Evolution de la microstructure en domaines ferroélectriques avec la dimension des grains pour BaTiO<sub>3</sub>. [32]

1.4.3 Taille des grains et propriétés diélectriques.

1.4.3.1 Propriétés hyperfréquences de BaTiO<sub>3</sub>. Effet de la taille des grains.

Les propriétés hyperfréquences du titanate de baryum ont été étudiées par de nombreux chercheurs. Tous affirment que, dans le domaine des micro-ondes, les céramiques polycristallines de BaTiO<sub>3</sub> présentent une large relaxation diélectrique caractérisée par une diminution de la permittivité relative et un pic de pertes. Cependant, l'étude de l'effet de la taille des grains sur les propriétés hyperfréquences des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> n'a été envisagée que récemment par McNeal et al. [33] [34]. La taille des grains des céramiques et les résultats des mesures en fonction de la température à 1 MHz sont consignés dans le Tableau 1.1. Il est intéressant de noter la granulo-dépendance des transitions de phase dans BaTiO<sub>3</sub>. En effet, plus la taille des grains diminue dans les céramiques, plus la transition de phase cubique-tétraogonale est décalée vers les basses températures, tandis que les transitions de phase tétraogonale-orthorhombique et orthorhombique-rhomboédrique sont décalées vers de plus hautes températures.

La Figure 1.18 met en évidence le phénomène de relaxation diélectrique. La céramique CGBT présente typiquement une relaxation de type Debye, caractérisée par un pic étroit de pertes diélectriques centré vers 771 kHz. Du fait de la forte permittivité de la céramique SGBT, la technique de mesure n'est valable que jusqu'à 100 MHz. Toutefois, on observe un début de relaxation, plus diffuse que dans le cas précédent. Le pic de pertes, plus large, peut être attribué au fait que le diamètre des domaines est plus petit que la longueur d'onde dans le matériau. Le comportement de la céramique FGBT est singulier. En effet, elle présente plutôt un caractère résonant : la permittivité passe par un maximum puis décroît, avec un pic de pertes centré autour de 1,6 GHz. Les pertes diélectriques de cette céramique sont inférieures quelle que soit la fréquence. Ce comportement résonant est attribué à la résonance piézoélectrique des grains mono-domaines de différentes tailles et de différentes orientations.

Il est important de noter, pour la suite de ce travail, que la fréquence et l'amplitude de la relaxation dépendent fortement de la température, en particulier à l'approche de la température de Curie. Plus on est proche de la température de Curie, plus la fréquence de relaxation est basse et plus l'amplitude de la relaxation est importante.

<i>Echantillon</i>	<i>Taille grains</i> ( $\mu m$ )	<i>Température</i> <i>Cubique-tétraogonale</i> (°C)	<i>Température</i> <i>Tétraogonale-orthorhombique</i> (°C)	<i>Température</i> <i>Orthorhombique-rhomboédrique</i> (°C)
<i>CGBT : coarse grain</i> <i>barium titanate</i>	14,45	127	15	-90
<i>SGBT : small grain</i> <i>barium titanate</i>	2,14	124	20	-76
<i>FGBT : fine grain</i> <i>barium titanate</i>	0,26	119	30	...

**Tableau 1.1 : Bilan des mesures diélectriques réalisées sur des céramiques de tailles de grains différentes à 1 MHz [34].**

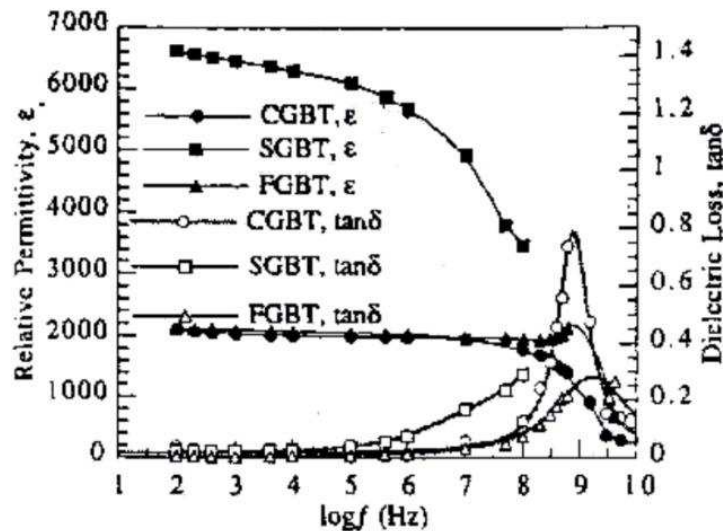


Figure 1.18 : Relaxation diélectrique pour différentes tailles de grains dans les céramiques de BaTiO<sub>3</sub> [34].

En fait, les origines de la relaxation diélectrique ont été expliquées par différents mécanismes dont on peut rappeler le bilan établi par Mc Neal. Kittel [35] suggéra que les mouvements des parois de domaines présentaient de l'inertie, à l'image des déplacements des moments dipolaires. Devonshire attribua la relaxation à des résonances piézoélectriques des domaines [5], les domaines se déformant sous l'action d'un champ alternatif. Arlt et al. [36] [37] attribuèrent ce phénomène à la relaxation de parois de domaines ferroélastiques, ou à 90°, dans BaTiO<sub>3</sub>. Kazaoui et al. [9] [10] ont montré, en 1991, que ce phénomène de relaxation diélectrique n'est pas affecté par le processus de résonance piézoélectrique ni par la taille des grains dans la céramique et qu'il se produit en outre non seulement dans le domaine ferroélectrique mais aussi dans le domaine paraélectrique. Il faut préciser que les céramiques analysées présentaient des tailles de grains de 4 μm or nous avons pu remarquer que l'effet de la microstructure était sensible pour des tailles de grains inférieures à 1 μm. Ils suggérèrent que la relaxation diélectrique observée est de type dipolaire (déplacement corrélé des ions B<sup>4+</sup> dans la pérovskite) et qu'elle pourrait être influencée par les impuretés, les lacunes ou les défauts piégés dans la céramique.

#### 1.4.3.2 Taille des grains et transitions de phase.

L'effet de la taille des grains sur les propriétés diélectriques à 100 kHz de la solution solide Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> a été étudié par Zhang et al. [38, 39] pour des taux de strontium de 30, 50 et 70%. La dépendance en température de la permittivité pour ces trois compositions est donnée Figure 1.19. De façon identique à BaTiO<sub>3</sub>, on remarque des anomalies de la permittivité relative aux transitions de phase tétragonale - cubique (autour de 320K pour x = 0,3, 200K pour x = 0,5 et 100K pour x = 0,7) et rhomboédrique - tétragonale (autour de 240K pour x = 0,3). Notons que lorsque le taux de strontium augmente dans le matériau, on observe uniquement la transition de phase tétragonale - cubique. La diminution de la taille des grains a quatre conséquences. D'une part, la transition de phase rhomboédrique - tétragonale observée pour x = 0,3 tend à disparaître. D'autre part, pour chaque composition, les pics de transition diminuent en intensité, deviennent plus diffus et tendent à disparaître pour les tailles de grains les plus petites. Ainsi quand la taille des grains diminue, les valeurs de permittivité diminuent. Enfin, comme le montre la Figure 1.20, la température de Curie diminue quand la taille des grains diminue. Pour les grains de plus petite taille, indépendamment de la composition, il ne semble plus y avoir de température de Curie.

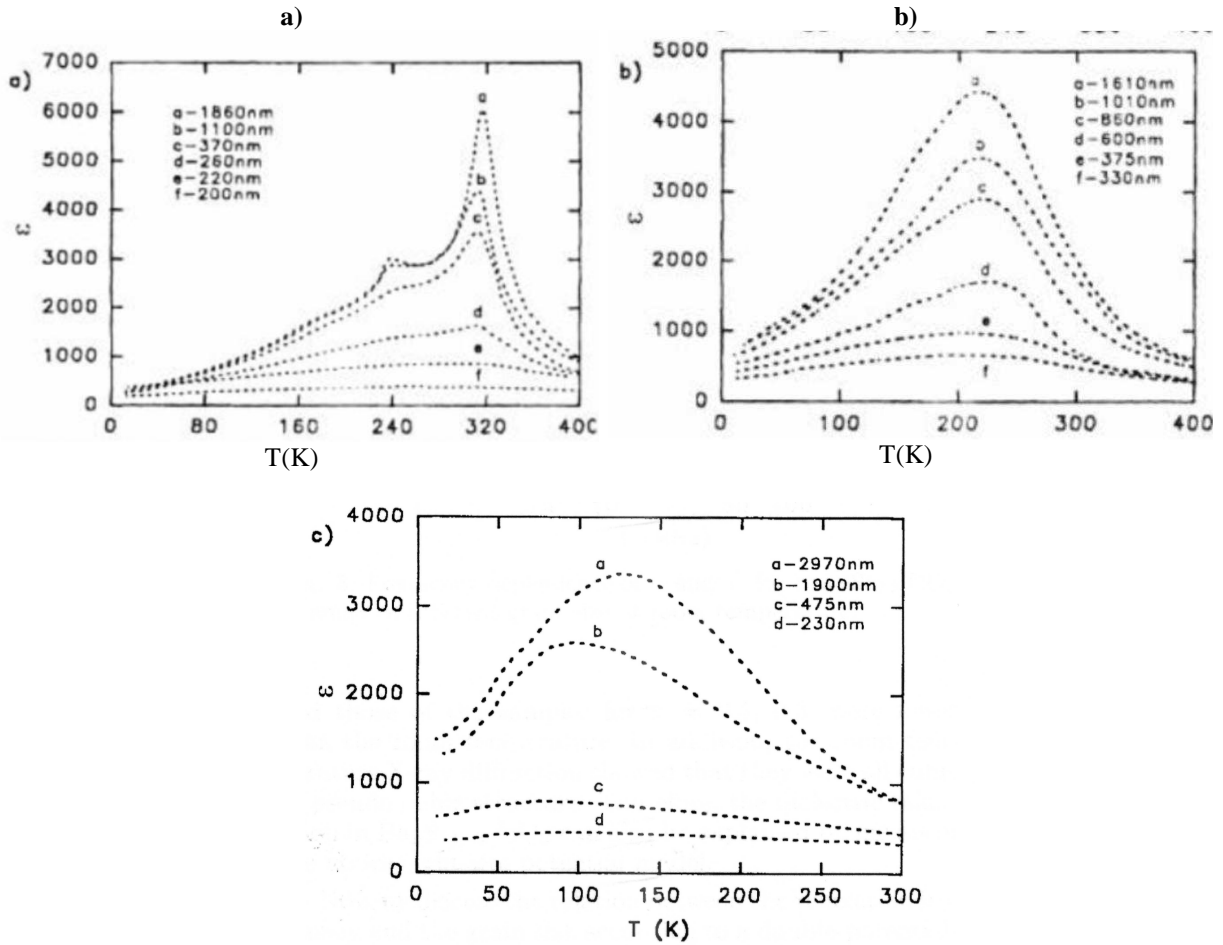


Figure 1.19: Dépendance en température de la permittivité complexe de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  pour différentes tailles de grains. a)  $x = 0,3$  ; b)  $x = 0,5$  ; c)  $x = 0,7$  [38].

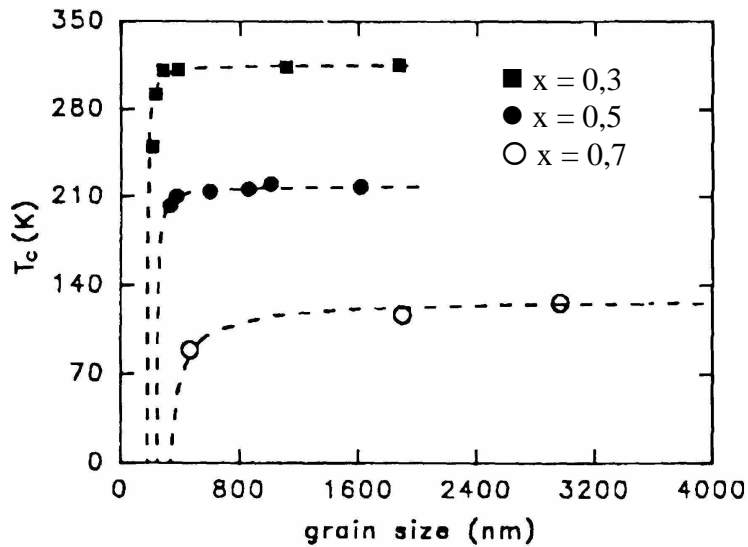


Figure 1.20: Granulo-dépendance de la température de Curie pour les céramiques de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  à 100 kHz [38].

1.4.3.3 Taille des grains et comportements en fréquence.

Zhang et al. ont également étudié la dépendance en fréquence des propriétés diélectriques, en fonction de la taille des grains (Figures 1.21, 1.22 et 1.23). Les valeurs des permittivités diminuent lorsque la fréquence augmente tandis que parallèlement les pertes diélectriques passent par un maximum. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène de relaxation. On remarque que cette relaxation est d'autant moins perceptible que la taille des grains diminue. Il est important de noter que les pertes diélectriques semblent diminuer quand on diminue la taille des grains dans les céramiques.

Pour les trois systèmes étudiés, la Figure 1.24 montre la relation de granulo-dépendance de la fréquence de relaxation. Zhang et al. concluent que, au-delà de 1  $\mu\text{m}$ , la fréquence de relaxation est indépendante de la taille des grains tandis que, en dessous de 1  $\mu\text{m}$ , la fréquence de relaxation est d'autant plus élevée que la taille des grains diminue. Notons, par ailleurs, que plus le taux de strontium est important dans  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ , plus la fréquence de relaxation est élevée.

On remarque donc que la température de Curie, mesurée à 100kHz, diminue en dessous de 1 micron de taille moyenne de grains. En parallèle, on voit sur les Figures 1.21 et 1.22 que la fréquence de relaxation augmente en fréquence et va jusqu'à disparaître pour les plus faibles tailles de grains. Ce comportement est logique puisque les mesures sont effectuées à la température ambiante et qu'on s'éloigne de la température de Curie lorsque la taille des grains diminue.

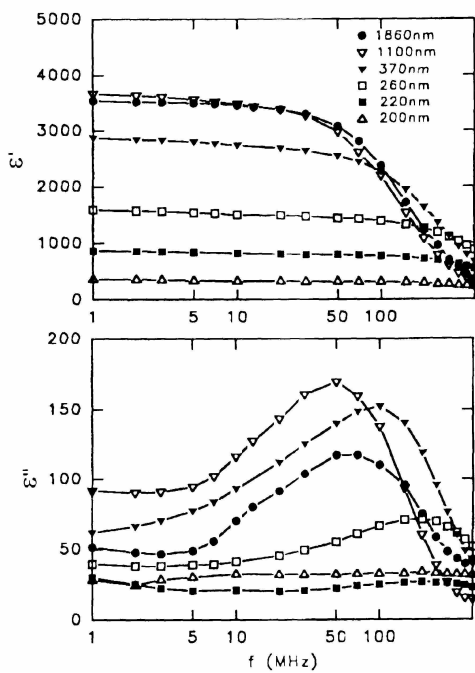


Figure 1.21: Dépendance en fréquence de la permittivité complexe de  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$  pour différentes tailles de grains [39].

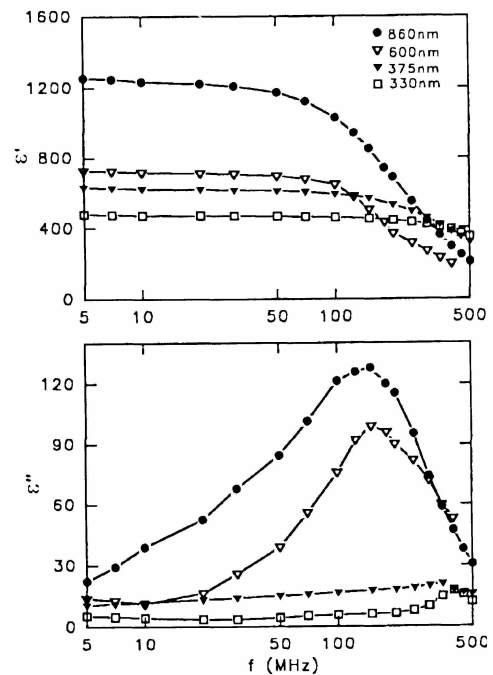


Figure 1.22: Dépendance en fréquence de la permittivité complexe de  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  pour différentes tailles de grains [39].

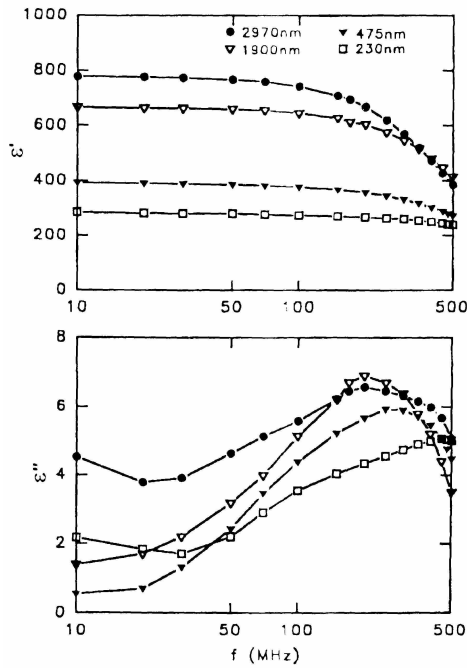


Figure 1.23: Dépendance en fréquence de la permittivité complexe de  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$  pour différentes tailles de grains [39].

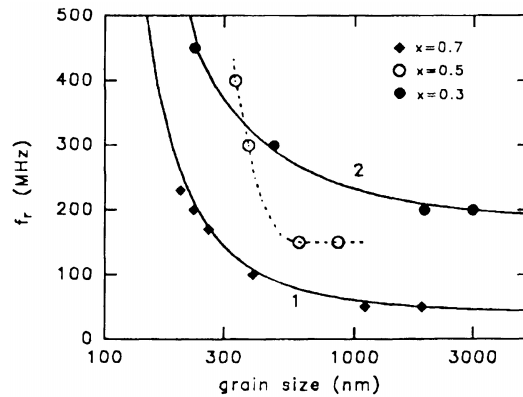


Figure 1.24 : Granulo-dépendance de la fréquence de relaxation pour les céramiques de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  [39].

## 1.5 Bilan des études menées sur $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ : comportement en hyperfréquence et influence du dopage des poudres.

### 1.5.1 Bilan des travaux effectués sur les propriétés hyperfréquences de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ( $x = 35, 40$ et $55\%$ molaires).

Pour les applications hyperfréquences de céramiques ferroélectriques, les chercheurs se sont effectivement tournés vers la solution solide  $(Ba-Sr)TiO_3$ . Leurs travaux sont résumés ci-dessous.

En 1992, Ghodgaonkar et al. [40] ont montré la faisabilité de réaliser des déphaseurs céramiques à base de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , pour des fractions volumiques de 35, 40 et 55% en strontium. Les poudres de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  avaient été obtenues par voie sol-gel puis frittées (détails de la synthèse des céramiques non communiqués). Les résultats, incomplets, sont résumés dans le Tableau 1.2. Les commandabilités ont été mesurées à 1 MHz pour un champ appliqué de  $2V.\mu m^{-1}$ .

Composition Ba-Sr	Fréquence (GHz)	Longueur échantillon (cm)	$\epsilon'$	$\tan\delta$ (%)	Commandabilité (%)
65-35	15,0	1,5	4400	48	56
60-40	14,5	1,25	2400	8,5	
50-50					16
45-55	14,4	0,75	960	6,0	
45-55 Fe	14,0	1,25	1600	3,5	

Tableau 1.2 : Propriétés hyperfréquences de céramiques de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , d'après [40].



La composition  $Ba_{0.45}Sr_{0.65}TiO_3$  dopée avec du fer (1 à 4% molaire, quantité exacte non connue) présente les pertes les plus faibles, ce qui montre l'intérêt d'un dopage des poudres. Ils concluent sur le fait que ces céramiques commandables et à faibles pertes pourront être utilisées dans les dispositifs. Toutefois, ces résultats sont discutables puisque l'échantillon commandable à 56% a aussi 48% de pertes tandis que pour les autres échantillons on ne possède que la moitié de l'information (pertes ou commandabilité).

Au LCR en 1994, M. Labeyrie et al. [41] ont mis au point une technique de mesure originale des céramiques de titanate de baryum-strontium, dont les fortes permittivités empêchent les mesures classiques à l'analyseur de réseaux (voir chapitre 2). Ils ont mis en évidence que la permittivité et les pertes diélectriques dépendent fortement de leur composition et de la fréquence à laquelle est faite la mesure. Les céramiques, obtenues à partir de poudres synthétisées par voie solide, calcinées à 1150°C/5h/air, pressées uniaxialement, ont été frittées à 1450°C/5h/air. Le comportement en fréquence (0,1-18 GHz), à la température ambiante, de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  a été étudié et comparé à celui de  $BaTiO_3$ . Les pertes diélectriques de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  sont inférieures à celles de  $BaTiO_3$  et aucune relaxation n'est observée dans la gamme de fréquence 2-18 GHz. La valeur de  $\epsilon'$  est quasiment constante et égale à 3000 tandis que les pertes diélectriques croissent linéairement avec la fréquence de 3 à 8%. Enfin, les comportements diélectriques à 10 GHz de la solution solide  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0, 0.25, 0.35, 0.5, 0.7$  et 1) sont comparés. Les résultats montrent que les pertes diélectriques des phases paraélectriques (en-dessous de 35% de strontium dans la phase,  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  est ferroélectrique) de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  sont inférieures ( $\tan\delta \approx 4\%$ ), d'un facteur 10 environ, aux pertes mesurées dans les phases ferroélectriques. De tels résultats indiquent une contribution de la ferroélectricité aux pertes diélectriques.

Différents groupes de chercheurs, spécialement aux Etats-Unis, ont étudié les propriétés hyperfréquences du titanate de baryum-strontium [42] notamment pour la réalisation de déphaseurs dans les antennes à réseaux de phase. Plusieurs méthodes ont été trouvées pour diminuer les valeurs de constantes diélectriques mais aucune n'a permis de réduire substantiellement les valeurs de pertes.

Sengupta et al., dont l'essentiel des travaux (que l'on présentera au paragraphe 1.5) sont résumés dans [43], ont étudié l'influence du taux de strontium dans  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  sur les propriétés à 10 GHz. Les poudres avaient été obtenues par voie solide classique, calcinées à 1100°C (pas de durée de palier précisée), pressées à 70 MPa puis frittées à des températures non communiquées. Leur résultats sont résumés dans le Tableau 1.3. Précisons que les mesures de commandabilités ont été effectuées sous  $2V.\mu m^{-1}$  à la fréquence de 1 MHz. La phase  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  présente, à 10 GHz, la plus faible permittivité, les pertes les plus fortes et la commandabilité la plus élevée : une forte commandabilité a lieu au détriment des pertes diélectriques.

Taux de strontium	Permittivité $\epsilon'$	Pertes diélectriques $\tan\delta \%$	Commandabilité Cmd %
$Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO_3$	1205	1,38	15,2
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$	1099	1,8	25
$Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$	1001,7	9,08	56,3

Tableau 1.3 : Propriétés diélectriques à 10 GHz de céramiques de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  d'après [43].

Enfin, L. Wu et al. [44] présentèrent en 1999 des mesures par la technique du résonateur (voir chapitre 2) de permittivités et de facteurs de qualité  $Q = 1/\tan\delta$  pour différentes compositions de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  à la température ambiante à 1,6 GHz. Les poudres avaient été obtenues par voie solide classiques, calcinées à 1150°C/3h/air, pressées

uniaxialement puis frittées à 1450°C/3h/air. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1.4. Les auteurs ne se sont pas intéressés aux propriétés de commandabilité de leurs échantillons.

échantillon	Ba <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> TiO <sub>3</sub>	Ba <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> TiO <sub>3</sub>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	Ba <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> TiO <sub>3</sub>
Diamètre (mm)	8,13	8,22	8,16	8,13
Hauteur (mm)	5,15	5,16	5,12	5,21
f <sub>0</sub> (résonance) (GHz)	2,3	1,7	1,6	1,9
ε'	363	672	838	560
Q	1096,22	894,43	185,9	453,58
tan δ %	0,091	0,112	0,538	0,220

**Tableau 1.4 : Propriétés diélectriques hyperfréquences de résonateurs de céramiques de Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [44].**

Ces travaux, peu nombreux, montrent la nécessité d'une étude plus systématique des propriétés hyperfréquences des céramiques de Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. En effet, les informations sur les modes de synthèse des céramiques sont incomplètes et celles sur leurs microstructures inexistantes. L'influence de la taille des grains n'a été envisagée qu'à basse fréquence (1.3.3.3.). De plus, ces mesures, effectuées à des fréquences différentes, sont difficilement comparables. Toutefois, il a été noté une relative stabilité des permittivités avec la fréquence [41] or, selon les auteurs, pour Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>, on note des valeurs oscillant entre 838, 1001 et 3000. Ces différences pourraient s'expliquer par des conditions de synthèse différentes. Ceci témoigne de la nécessité du contrôle de la chimie du matériau pour une bonne reproductibilité des propriétés.

### 1.5.2 Etude du dopage des céramiques de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> sur leurs propriétés diélectriques.

Avec le Tableau 1.2, nous avons noté l'intérêt de doper les céramiques pour abaisser les valeurs des pertes diélectriques. Cette technique, en vue d'améliorer les propriétés diélectriques des céramiques, a été envisagée par plusieurs auteurs mais essentiellement pour application à basse fréquence. Pourtant, les conséquences se font aussi ressentir en hyperfréquences, comme l'ont montré les travaux de Ghodgaonkar et al. [40].

#### 1.5.2.1 Les donneurs et les accepteurs.

S.B. Herner et al.[45] ont étudié le dopage des céramiques de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> avec les dopants suivants : Fe, Mn, Bi, Ga, Y, Nb, Ba et Sr. En suivant l'exemple de Chiang et Takagi [46], les rayons ioniques en Å de ces différents éléments sont donnés Tableau 1.5. Selon le rayon, on peut s'attendre à ce qu'ils se substituent en site A ou B de la pérovskite. Leur rôle est alors différent. Le Tableau 1.6 est un bilan des mesures effectuées à 25°C et 1MHz.

Ions en site A			Ions en site A ou B	Ions en site B								
Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	
1,36	1,16	1,00	1,02	0,61	0,54	0,67	0,62	0,49	0,89	0,64	0,80	

**Tableau 1.5 : Rayons ioniques en Å [12] [45].**

Composition	Taille des grains ( $\mu\text{m}$ )	$\epsilon'$	$\tan \delta$ (%)	$\Delta\epsilon$ (% à $16\text{kV.cm}^{-1}$ )
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	9	3403	1.08	16.4
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Nb}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$	7	3239	2.69	
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Y}_{0.005}\text{Ti}_{0.995}\text{O}_3$	13	3294	1.82	23.3
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Bi}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$	2	2626	1.08	12.4
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$	6	2757	0.60	
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$	9	3099	0.60	19.8
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3$	8	1708	0.65	10.8
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3 + 1\% \text{ mol Ba}$	6	2224	0.55	9.4
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{O}_3 + 1\% \text{ mol Sr}$	10	2182	0.46	8.2

Tableau 1.6 : bilan des mesures effectuées par S.B. Herner et al.[45], à 25°C et 1MHz.

a) les accepteurs.

Les dopants accepteurs sont les ions de valence inférieure à celle de l'ion substitué. D'après le Tableau 1.5, Fe et Mn joueraient un tel rôle. Les résultats du Tableau 1.6 montrent que Fe et Mn abaissent les valeurs des pertes et abaissent la permittivité.

*Commentaire :* Il est connu dans  $\text{BaTiO}_3$  qu'un faible dopage à l'yttrium favorise l'effet CTP (coefficient de température positif). Les varistances CTP, appelées aussi thermistances, ont un coefficient de température fortement positif. Ce qui implique qu'une augmentation de la température engendre une augmentation de la résistance : la céramique devient semi-conductrice) [47]. L'yttrium favorise alors la formation de lacunes d'oxygène ; une barrière de potentiel apparaît à la limite du grain. Au-delà de  $T_c$ , lorsque la permittivité décroît, les électrons ont alors suffisamment d'énergie pour sauter dans la bande de conduction, augmentant la conductivité avec la température, pouvant justifier des pertes supérieures.

b) Les donneurs.

Les donneurs sont les ions de valence supérieure à celle de l'ion substitué. Ce serait le cas de Nb et Y. Dans les deux cas, les pertes sont augmentées.

c) Rapport Ba/Sr

Herner rappelle l'importance du contrôle du rapport A :B dans les pérovskites. Il cite de nombreux travaux qui ont montré qu'un excès de baryum favorise une diminution de la taille des grains dans la céramique, une augmentation de la constante diélectrique et une baisse des pertes. Des travaux similaires ont été menés dans  $\text{Ba}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{TiO}_3$ , montrant une invariance de  $\epsilon'$  et une baisse des pertes. Herner montre l'intérêt d'un excès de strontium combiné à un dopage au fer qui donne les pertes les plus faibles plutôt qu'un excès de baryum, qui augmenterait significativement les pertes au-delà de 25°C.

1.5.2.2 Cas du dopage de  $\text{BaTiO}_3$  par le cérium.

Zhi Yu et al. [48] ont étudié la transition de phase tétragonale-cubique de  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ . Leurs résultats indiquent que le dopage avec Ce déplace la transition de phase tétragonale-cubique vers les basses températures, de -7K par % molaire de cérium. De plus, les caractéristiques diélectriques apparaissent plus diffuses en fréquence. Cela s'expliquerait par un comportement d'autant plus relaxeur que le taux de cérium serait augmenté. Ils soulignent que ce comportement est identique à celui observé lors du dopage par Sn ou Hf de  $\text{BaTiO}_3$ .

### 1.5.2.3 Cas du dopage de $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ par l'alumine.

Long Wu et al. [49] [50] [51] ont étudié l'influence du dopage de poudres de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  par l'alumine  $Al_2O_3$ , pour des taux variant de 0 à 20% en poids, sur les propriétés diélectriques à 10, 20, 30 et 40 MHz. Au-delà de 2 % pondéraux d'alumine, les valeurs de constantes diélectriques chutent drastiquement, passant de 2200 à 750, mais les valeurs de pertes et de commandabilités mesurées n'autorisent pas le fonctionnement des céramiques pour les applications visées. Le maximum de commandabilité est obtenu pour un dopage à 1% ; à 40 MHz, il a été mesuré 24% de commandabilité (contre 4% pour la céramique non dopée) avec une permittivité de 2688 (contre 4242) et des pertes de 8% (contre 16%). Ces travaux montrent qu'un dopage des poudres à l'alumine permettrait de réduire simultanément les valeurs des pertes diélectriques - qui demeurent trop élevées pour l'application, des permittivités et des commandabilités. Ces variations des propriétés diélectriques en fonction du taux d'alumine seraient à associer à la microstructure des céramiques. En effet, ils observent que plus le taux d'alumine augmente, plus la densité des céramique diminue et conjointement plus la permittivité diminue. La taille des grains augmente jusqu'à un dopage de 1%, où le maximum de commandabilité est observé, puis diminue pour des taux supérieurs. La densité contrôlerait les valeurs de permittivité et la taille des grains celles de la commandabilité.

### 1.5.3 Conclusion.

Ce paragraphe a mis en évidence le fait qu'il soit possible de réaliser des céramiques de titanate de baryum-strontium  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $0,35 \leq x \leq 0,4$ ) présentant des pertes diélectriques relativement faibles en hyperfréquences (de l'ordre de 1%) et de la commandabilité. Le bilan des travaux réalisés en hyperfréquences a montré le manque d'informations sur la microstructure des céramiques analysées. Pourtant, l'étude du dopage des céramiques a montré l'importance du contrôle de la microstructure des céramiques puisque la taille des grains et la densité semblent des facteurs influençant fortement les caractéristiques diélectriques. Cette étude a permis aussi de rappeler l'importance du contrôle de la chimie des céramiques, et notamment du rapport A :B de ces pérovskites.

Toutefois, les permittivités demeurent élevées, de l'ordre de 2500. Le dopage des poudres apparaît être une solution intéressante pour réduire les valeurs des pertes diélectriques mais il n'est pas suffisant pour atteindre les permittivités nécessaires pour les applications.

## 1.6 **Réalisation et caractérisation de céramiques composites.**

### 1.6.1 Bilan des travaux réalisés par Sengupta et al., du laboratoire de recherche de l'US Army.

Sengupta et al. ont montré l'intérêt des céramiques composites de titanate de baryum-strontium et d'un oxyde de faible constante diélectrique. Leur démarche a consisté à tester toutes les combinaisons possibles de composites potentiellement valables. Cependant, toutes les stœchiométries du titanate de baryum-strontium n'ont pas été explorées. En effet, comme nous l'avons montré précédemment, il est nécessaire de choisir une composition dont la température de Curie est proche de la température ambiante pour obtenir de la commandabilité. C'est pourquoi, ils ont testé les stœchiométries  $Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO_3$ ,

$Ba_{0.50}Sr_{0.50}TiO_3$ ,  $Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$ ,  $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$  et  $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ . Les oxydes diélectriques qui ont été essayés étaient les suivants :  $MgO$ ,  $MgZrO_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $MgZrSrO_3$ ,  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$ . Dans leurs travaux, ils ont abordé quatre problématiques, à savoir :

- quel oxyde diélectrique choisir ?
- quel taux de baryum choisir dans  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ?
- dans quelle proportion doit-on les mélanger ?
- quel est l'effet du broyage sur les propriétés diélectriques ?

### 1.6.1.1 Quel oxyde non ferroélectrique choisir ? [52] [53] [54] [55] [56]

Le titanate de baryum-strontium de composition  $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$  a été sélectionné pour synthétiser les différents composites. Les propriétés diélectriques - à savoir la permittivité, les pertes diélectriques et la commandabilité - de ces composites ont été mesurées à 1 kHz à la température ambiante pour différents taux d'oxydes dans les composites. Sur les Figures 1.25 à 1.27, nous proposons un résumé de leurs différentes expériences. De façon générale, on remarque que la constante diélectrique, les pertes et la commandabilité diminuent quand on augmente le pourcentage d'oxyde diélectrique. Les pertes diélectriques des composites à base de zircone  $ZrO_2$  ou d'alumine  $Al_2O_3$  sont nettement supérieures à celles obtenues avec les autres oxydes, c'est pourquoi ils ne les ont pas retenus.

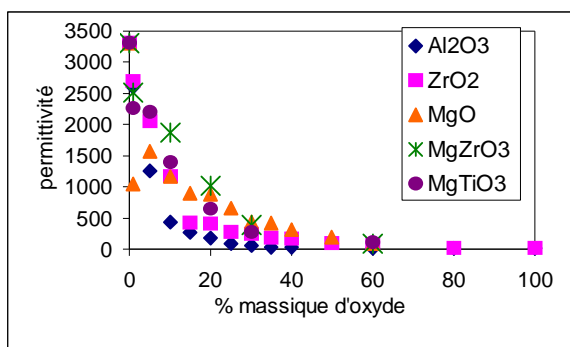


Figure 1.25: Permittivités pour différents composites en fonction du % massique d'oxydes. Mesures à 1 kHz et  $T = 25^\circ C$ .

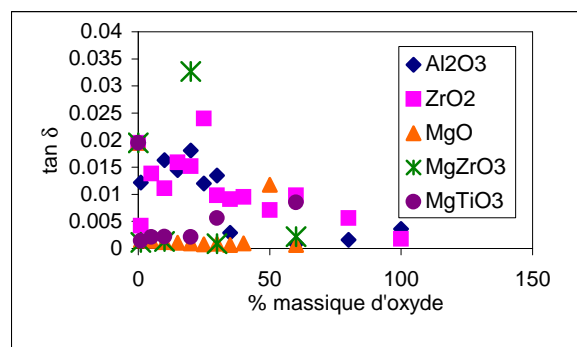


Figure 1.26: Pertes diélectriques pour différents composites en fonction du % massique d'oxydes. Mesures à 1 kHz et  $T = 25^\circ C$ .

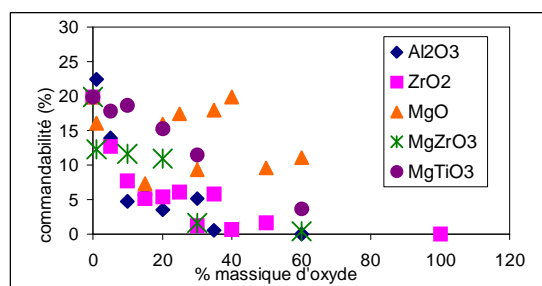


Figure 1.27: Commandabilités pour différents composites en fonction du % massique d'oxydes. Mesures à 1 kHz et  $T = 25^\circ C$ .

Deux oxydes ont retenu leur attention :  $MgO$  et  $MgTiO_3$ . Ils ont conduit aux composites qui présentaient les meilleures propriétés diélectriques. Ils possédaient les pertes diélectriques les plus faibles et de la commandabilité. A partir de 1996, leur choix a semblé s'orienter vers  $MgO$  puisque toutes les publications suivantes ont été consacrées à de tels composites.

1.6.1.2 Quel taux de baryum choisir dans  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ? [57] [58] [59] [60] [43] [61]

Leur choix s'étant arrêté sur MgO, il leur restait à optimiser la stœchiométrie de la phase  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  (notée BSTO). Les résultats présentés dans leurs différents articles sont résumés sur les Figures 1.28 à 1.30, qui illustrent respectivement l'effet de la fraction molaire de baryum dans le BSTO en fonction du taux massique de MgO sur la permittivité, sur les pertes diélectriques et sur la commandabilité. Les mesures ont été réalisées à 1 kHz à la température ambiante.

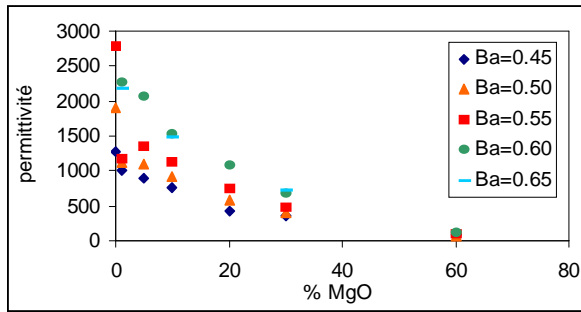


Figure 1. 28: Evolution de la permittivité en fonction du taux massique de MgO dans les composites pour différentes compositions de BSTO à 1 kHz et T = 25°C.

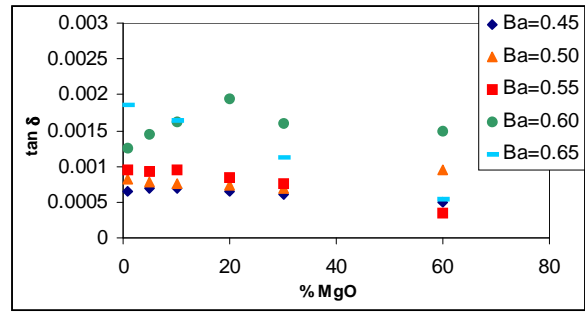


Figure 1. 29: Evolution des pertes diélectriques en fonction du taux massique de MgO dans les composites pour différentes compositions de BSTO à 1 kHz et T = 25°C.

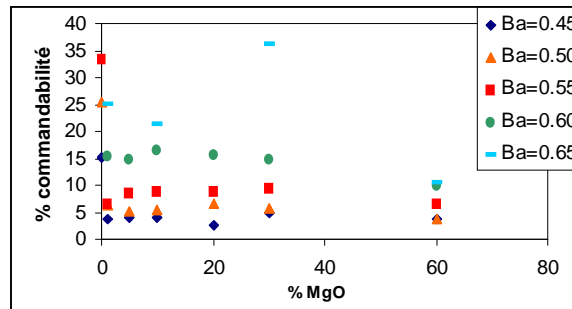


Figure 1. 30: Evolution de la commandabilité en fonction du taux massique de MgO dans les composites pour différentes compositions de BSTO à 1 kHz et T = 25°C.

Ces résultats montrent que plus le taux de baryum est élevé dans BSTO, plus les pertes sont élevées mais meilleure est la commandabilité. Afin de conserver de la commandabilité, leur choix s'est positionné sur  $Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$  et  $Ba_{0.60}Sr_{0.40}TiO_3$  avec une préférence pour  $Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$  qui présente une commandabilité acceptable avec des pertes plus faibles. Ces comparaisons sont valables quelque soit le taux de MgO dans le composite.

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



1.6.1.3 Propriétés des composites à base MgO en hyperfréquences.

Les seuls résultats en hyperfréquences publiés concernent les propriétés à 10 GHz de céramiques composites à base de BSTO et MgO [43]. Tous leurs résultats sont résumés dans

le Tableau 1.7. Notons que les commandabilités reportées ont été mesurés à 1 MHz avec des champs de  $2V.\mu m^{-1}$ .

Pour obtenir 10% au minimum de commandabilité, il est nécessaire de choisir la composition  $Ba_{0,60}Sr_{0,40}TiO_3$ . Si l'on ajoute le critère d'avoir une permittivité inférieure à 1000, il faut alors ajouter au minimum 20% de MgO. Pour 60% de MgO, il a été obtenu des pertes minimales de 1,29%, pour une permittivité de 118 et une commandabilité de 10%.

Ba Content	Wt% Oxide	$\epsilon_r$	$\tan \delta$	Tunability (2 V/ $\mu m$ )
0.45	0	1205	0.0138	15.2
0.45	1	942.92	0.0079	3.71
0.45	5	816.47	0.0071	4.1
0.45	10	655.8	0.0066	3.9
0.45	20	342.9	0.0064	4
0.45	30	362.8	0.0063	4.78
0.45	60	80.15	0.0041	3.7
0.5	0	1099	0.018	25
0.5	5	1004.3	0.0105	5.1
0.5	10	850.9	0.0103	5.5
0.5	20	616	0.0087	6.4
0.5	30	463	0.0085	5.8
0.5	60	84	0.0066	3.7
0.55	0.25	1526	0.0181	20.8
0.55	0.5	1519	0.0201	11.6
0.55	1	1463.53	0.0155	6.52
0.55	5	1289.6	0.015	8.63
0.55	10	1079	0.0167	9
0.55	20	704	0.0135	8.8
0.55	30	527	0.0121	9.5
0.55	60	99.8	0.0080	6.5
0.6	0	1001.7	0.0908	56.3
0.6	0.25	2151.62	0.0395	15.97
0.6	0.5	2005.031	0.0350	11.98
0.6	1	1949.06	0.0296	15.41
0.6	5	1668.78	0.0252	15
0.6	10	1431	0.023	16.6
0.6	20	871.2	0.0221	15.8
0.6	30	636	0.0203	15
0.6	60	118	0.0129	10

Tableau 1.7 : Propriétés diélectriques à 10 GHz de céramiques composites BSTO/MgO[43].

#### 1.6.1.4 Effet de la taille des grains sur les propriétés en hyperfréquences.

Nous avons montré, pour  $BaTiO_3$ , qu'il existait une granulo-dépendance des propriétés diélectriques. Les résultats de Zhang et al. semblent conforter ces observations sur le BSTO ( $x=0,3, 0,5$  et  $0,7$ ).

Synowczynski et al.[43] [62] [63] (équipe Sengupta) ont abordé l'étude de l'effet du broyage des poudres par attrition sur les propriétés diélectriques des composites à base de BSTO et MgO. Le mélangeage des poudres de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  et MgO a été réalisé à l'attriteur dans l'alcool pendant 3h. La taille des grains a été ainsi réduite de 75%. La poudre pressée uniaxialement a été frittée à une température non précisée. Les résultats des expériences sont résumés dans le Tableau 1.8. Les céramiques obtenues présentent des tailles de grains comprises entre 1,4 et 5,7  $\mu m$ . On remarque que le pic de Curie est d'autant plus décalé vers les basses températures que le taux de MgO augmente dans le composite. Ceci a pour conséquence une diminution de la permittivité et de la commandabilité avec l'augmentation de MgO dans le composite. Globalement, les pertes tendent aussi à diminuer. Le broyage des poudres a pour conséquence, par comparaison avec les céramiques obtenues à partir de poudres non broyées :

- des tailles de grains dans les céramiques composites plus faibles,
- des modifications des valeurs des températures de Curie. De 0,25 à 10% de MgO, les valeurs sont augmentées, ensuite elles baissent,

- à partir de 10% de MgO, une diminution des valeurs de permittivité, des pertes et des commandabilités.

Le broyage serait plus ou moins bénéfique selon la nature du composite. Ils suggèrent que les pertes pourraient être augmentées par l'ajout de polluants dû au broyage. La modification des comportements diélectriques seraient, en leur sens, la conséquence d'une modification des sites de substitution de MgO par le broyage.

Ces résultats nous conduisent à un commentaire sur le rôle de la température de Curie dans ces matériaux. En effet, il apparaît qu'une baisse de la température de Curie (cas où le composite possède 10% de MgO au moins) entraîne une baisse de la permittivité, des pertes et conjointement de la commandabilité.

% MgO	Taille grains MgO/BSTO ( $\mu\text{m}$ )		Tc (°C)		$\epsilon'$		tan $\delta$ (%)		Commandabilité ( $2\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ )	
	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé	Broyé	Non broyé
0	0.0/5.5	0.0/6.0	5	10	3165	4426	0.12	0.26	42	56
0.25			0	-20	3042	2366	0.13	0.05	34	16
0.5			-10	-25	2643	1637	0.09	0.22	23	12
1	0.0/3.7	1.8/4.0	-15	-30	2098	2052	0.15	0.09	23	15
5	1.9/2.5	2.4/4.7	-25	-30	2519	1840	0.09	0.16	15	15
10	1.4/2.0	2.0/3.3	-30	-35	1211	1558	0.12	0.08	12	17
20	2.8/2.2	3.1/3.1	-35	-25	799	1100	0.07	0.03	12	16
30	3.2/2.3	3.2/2.9	-35	-30	480	606	0.08	0.06	13	15
60	5.7/3.0	4.7/3.0	-40	-35	99	129	0.07	0.01	9	10

**Tableau 1.8 : Propriétés diélectriques de céramiques obtenues à partir de poudres de  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  et MgO broyées, ou non, mesurées à 250 kHz.**

### 1.6.2 Réalisation de composites à partir de matrices polymères.

Il est possible de réaliser des composites à base de céramiques ferroélectriques et de polymères, selon Liou et al. [64]. Les auteurs ont étudié la commandabilité d'un composite à base de titanate de baryum-strontium (stœchiométrie non précisée, les résultats des mesures électriques laissent deviner une stœchiométrie proche de  $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{TiO}_3$ ) et de silicone. Un taux de charge de titanate de baryum-strontium de 64% permet d'obtenir des commandabilités de 7,4 % pour des valeurs de permittivité de 161.6 (valeur des pertes non précisée). Ils suggèrent que la commandabilité est nettement améliorée dans le composite lorsqu'il existe une phase continue de titanate de baryum-strontium, soit en d'autres termes lorsque la phase titanate de baryum-strontium « percole ».

McNeal et al [33] [34] ont étudié le comportement diélectrique des céramiques composites à base de  $\text{BaTiO}_3$  et de polypropylène. Dans le paragraphe 1.3.3.1., nous avons montré que McNeal et al. avait mis en évidence des comportements de relaxation ou de résonance selon la taille des grains. De façon à découpler les phénomènes de résonance qui pourraient exister entre les grains, les poudres de  $\text{BaTiO}_3$  ont été noyées dans une matrice de polypropylène. Le composite de taille de grains la plus faible (66 nm) présente un comportement résonant tandis que les autres présentent un comportement de relaxation. Ces travaux montrent les nombreuses potentialités pour contrôler des propriétés diélectriques.



### 1.6.3 Notre choix de composites.

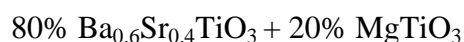
Sur la Figure 1.28, on observe une augmentation de la permittivité, à la température ambiante, avec l'augmentation du taux de baryum dans le titanate de baryum-strontium. Ce comportement est à corréliser aux valeurs des températures de Curie qui augmentent avec le taux de baryum pour atteindre environ 25°C (cf Figure 1.7) pour  $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$ . De même, la commandabilité augmente quand le taux de baryum augmente avec en parallèle une augmentation des pertes diélectriques. Plus la température de Curie sera proche de la température ambiante, c'est-à-dire plus le taux de baryum sera important dans le titanate de baryum-strontium, plus le matériau sera commandable à la température ambiante mais plus les pertes seront élevées.

Le premier objectif de notre étude était d'obtenir un matériau avec de fortes commandabilités (> 10%), condition première pour les applications. C'est pourquoi notre choix s'est orienté vers la composition  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ , plutôt que vers  $Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$  dont la température de Curie se situe à l'ambiante ce qui lui confère des propriétés diélectriques instables à cette température. En effet, une légère variation de la température a pour conséquence une forte variation de permittivité et des propriétés qui en découlent. Certes, la composition  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  présente des pertes diélectriques relativement élevées cependant, dans les exemples cités précédemment, il s'agissait de céramiques à « gros grains ». Comme nous l'avons montré Figure 1.18, la diminution de la taille des grains des céramiques permettrait la réduction des pertes diélectriques et entraînerait des pics de Curie et de relaxation plus diffus donc une moins grande dépendance en température des propriétés diélectriques. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier l'effet du broyage sur le comportement diélectrique des céramiques résultantes. L'intérêt de l'étude du broyage des poudres est renforcé par les premiers essais de Sengupta et al. qui montrent que dans certains cas le broyage pourrait améliorer les performances des céramiques.

De plus, nous avons mis en évidence au paragraphe 1.4.2. l'effet du dopage des poudres sur les valeurs, notamment, des pertes diélectriques et des permittivités pour des fréquences n'excédant pas 40 MHz. Les résultats publiés nous ont conduit à envisager le dopage des poudres par du manganèse, dopage qui donne les plus faibles pertes et permet de conserver de la commandabilité. Nous nous proposons ainsi d'étudier conjointement l'effet du broyage et du dopage des poudres de titanate de baryum-strontium, notamment sur les propriétés hyperfréquences des céramiques obtenues avec ces poudres, domaine de fréquence où ces effets ont très peu été envisagés.

La valeur de la constante diélectrique peut être optimisée, pour atteindre quelques centaines (valeurs qui ne peuvent être obtenues avec des céramiques de titanate de baryum-strontium) par la quantité d'oxyde diélectrique introduite dans le composite. Pour des taux d'oxydes inférieurs à 40%, MgO et  $MgTiO_3$  présentent des comportements diélectriques similaires. Cependant  $MgTiO_3$ , qui est nettement moins réfractaire que MgO (température de fusion respectivement de 1630°C contre 2800°C), présente l'avantage d'avoir une température de frittage proche de celle de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ . Typiquement,  $MgTiO_3$  est fritté vers 1200°C, température légèrement inférieure à celles choisies pour  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  (autour de 1350°C). Ainsi,  $MgTiO_3$  permettrait le frittage de composites bien densifiés sans croissance exagérée des grains de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ , au contraire de MgO.

Nous recherchons un matériau ayant une constante diélectrique voisine de 500 tout en conservant une commandabilité supérieure à 10%. Pour cela, à l'observation des Figures 1.21 à 1.23, nous proposons de réaliser des céramiques à grains fins, notamment pour abaisser les valeurs de permittivité, ayant la composition massique suivante :



Pour valider notre choix, il serait intéressant de comparer les propriétés diélectriques des composites obtenus à partir de  $\text{MgTiO}_3$  et de  $\text{MgO}$ .

## 1.7 Présentation des trois phases retenues pour l'étude.

### 1.7.1 Le titanate de baryum-strontium.

Le titanate de baryum-strontium a la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  (cf Figure 1.1), les cations  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$  se répartissant aléatoirement sur le site A. La diffraction des rayons X sur  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  a mis en évidence une structure cubique avec un groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . Le paramètre de maille vaut  $3,965 \text{ \AA}$  et la densité théorique est de 5,683 (fiche JCPDF 34-0411, [65]).

Comme on peut le voir sur la Figure 1.21,  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  a une forte permittivité, autour de 3000 pour des céramiques à gros grains à 100 kHz à la température ambiante. Comme nous avons pu le constater dans ce chapitre, la permittivité dépend de plusieurs paramètres, entre autres de la taille des grains dans la céramique, de sa densité, de la fréquence et de la température. La commandabilité peut atteindre 56% sous un champ de  $2\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ , dans le cas des expériences de Sengupta et al., et les pertes diélectriques demeurent inférieures à 0,1% à une fréquence de 1 kHz et atteint 9% à 10 GHz.

Nous venons de noter que  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  a une structure cubique à la température ambiante ; il est donc paraélectrique. Il devient ferroélectrique en dessous de  $-5^\circ\text{C}$ , température où la maille devient tétragonale (voir Figure 1.7). Un matériau est commandable lorsque sa permittivité varie avec le champ appliqué. De ce fait, un matériau ferroélectrique sera commandable. Cependant, un matériau paraélectrique, à condition de travailler dans une gamme de température proche de la température de Curie, présente aussi des propriétés de non-linéarité (ce point est développé au chapitre 4 mais dès à présent on peut remarquer qu'une faible variation de la température au voisinage de  $T_c$  entraîne une variation notable de la permittivité).

### 1.7.2 Le titanate de magnésium [66].

Les études par diffraction des rayons X [67] [68] [69] du système  $\text{MgO-TiO}_2$ , à température élevée ( $700^\circ\text{-}2000^\circ\text{C}$ ), ont confirmé l'existence de trois composés définis : l'orthotitanate  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , le métatitanate  $\text{MgTiO}_3$  et le dititanate  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ . Le diagramme de phase de ce système est donné Figure 1.31.

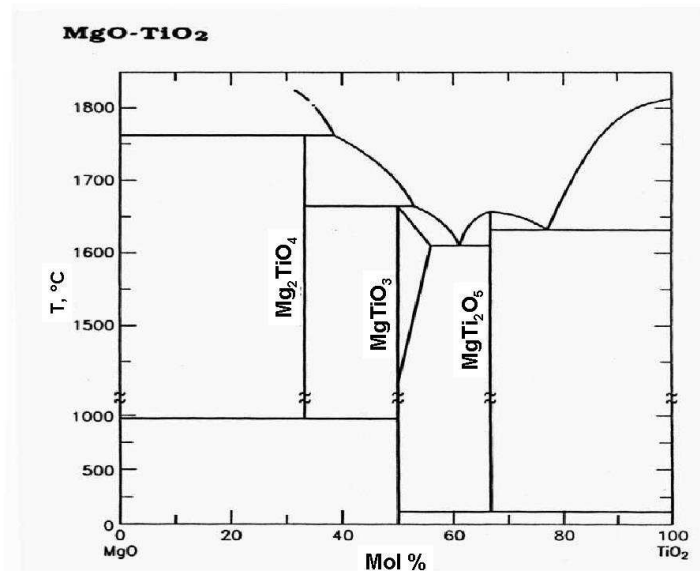


Figure 1.31 : Diagramme de phase du système MgO-TiO<sub>2</sub>. [68]

MgTiO<sub>3</sub> possède la structure ilménite de groupe d'espace R-3. Il s'agit d'une structure dérivée de la structure corindon où les cations se placent dans deux sites octaédriques non équivalents. Les cations Mg<sup>2+</sup> et Ti<sup>4+</sup> sont organisés en couches alternées selon l'axe c. La densité théorique est de 3,985 (fiche JCPDS 06-0494, [70]). Coughanour et al. [68] ont mesuré une température de fusion de 1630°C. Ce matériau est de ce fait généralement fritté à des températures comprises entre 1200 et 1400°C, températures qui sont fréquemment utilisées pour le frittage du BSTO. Ces deux matériaux sont donc compatibles du point de vue du frittage. On peut alors envisager le co-frittage de ces deux poudres avec une maîtrise de la croissance des grains des deux constituants du composite.

Ce composé a surtout été étudié pour ces propriétés diélectriques, comme par exemple pour application aux résonateurs et comme diélectrique des condensateurs céramiques de type I. Sa constante diélectrique est faible, de l'ordre de 14, et surtout est indépendante du champ appliqué. Ces pertes sont très faibles de l'ordre de quelques 10<sup>-4</sup>.

### 1.7.3 La magnésie [66].

La magnésie MgO, dans sa variété périclase, présente la structure type « NaCl », de système cubique et de groupe d'espace Fm3m. La densité obtenue par la diffraction des rayons X est de 3,585 (fiche JCPDS 45-0696, [71]). A l'état naturel, la densité est de 3,674. Celle des cristaux artificiels varie de 3,466 à 3,636.

Nous avons choisi de travailler avec de la magnésie dite légère, faiblement dense car extrêmement pulvérulente. La magnésie possède néanmoins l'inconvénient de se carbonater et de s'hydrater facilement. Si nécessaire, il est possible d'une part d'augmenter sa densité et d'autre part de la purifier par des calcinations répétées.

La magnésie est connue pour être un très bon réfractaire. Son point de fusion est très élevé, situé autour de 2800°C. Sa température de frittage est comprise entre 1600°C et 1850°C selon le minéral de départ et de la qualité du fritté que l'on veut obtenir. Ainsi, il s'agit d'un matériau que fritte à des températures supérieures à celles du titanate de baryum-strontium. Nous avons retenu ce composé car il possède une faible permittivité, de l'ordre de 9,65 [72], indépendante de la fréquence.

## 1.8 Conclusion.

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence les différentes étapes nécessaires à la réalisation de composites céramiques commandables à faibles pertes. Des essais d'élaboration de tels composites ont été réalisés et ont permis de définir les matériaux qui donnaient les meilleurs résultats diélectriques. De ces travaux, il ressort que les composites les plus performants ont été obtenus à partir de titanate de baryum-strontium  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  (BSTO) et d'oxyde de magnésium MgO ou de titanate de magnésium  $MgTiO_3$ , pour des taux de charge voisins de 80% de BSTO. ***Il convient donc de réaliser et de caractériser des céramiques composites à base de  $MgTiO_3$ , phase qui nous semble la mieux appropriée pour notre application.*** Nous devons analyser les phases présentes et leur organisation dans la céramique. Toutefois, avant d'essayer de comprendre le comportement diélectrique des céramiques composites, il est impératif de comprendre celui des céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ , phase qui confère les propriétés originales aux composites.

De plus, l'analyse bibliographique révèle une absence d'étude de l'influence de la microstructure des composites à base d'oxyde non ferroélectrique sur leurs propriétés diélectriques. ***Une corrélation de la microstructure des céramiques aux propriétés diélectriques se devra donc d'être entreprise.*** Forts des résultats obtenus sur les céramiques de  $BaTiO_3$ , nous nous sommes attachés à l'analyse des conséquences de la taille des grains des céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  sur leurs propriétés diélectriques et en particulier en hyperfréquences. Nous avons émis l'hypothèse que des céramiques à grains fins, c'est à dire présentant des tailles de grains inférieures à 0,8  $\mu m$ , pourraient avoir des pertes diélectriques inférieures du fait de la disparition des parois de domaines à 90°. Dans le cas de  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$ ,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$  et  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}TiO_3$ , il a été mis en évidence une granulo-dépendance des propriétés diélectriques. Il a été montré que la réduction de la taille des grains entraînait une diminution de l'intensité des pics de transition de phase. De plus, les pics de transition deviennent alors plus diffus. A cela s'ajoute que la réduction de la taille des grains s'accompagne d'une diminution des valeurs de températures de Curie. De tels comportements ont pour conséquence de rendre les propriétés diélectriques des céramiques plus stables à la température ambiante.

En outre, il existerait aussi un phénomène de relaxation dans les céramiques de BSTO pour des fréquences voisines de quelques centaines de MHz. Malheureusement, les relaxations dans les matériaux s'accompagnent de pics de pertes diélectriques. La réduction de la taille des grains entraînerait une diminution de l'intensité du phénomène de relaxation donc provoquerait une diminution des pertes mais engendrerait un décalage de la fréquence de relaxation vers les hautes fréquences. ***Il s'impose donc d'étudier les phénomènes de relaxation dans les céramiques, composites ou non, de façon à pouvoir les gérer au mieux.***

## 1.9 Bibliographie

- [1] M. Bertin, J. P. Faroux, and J. Renault, "Electromagnétisme 4, cours de physique," , Dunod, Ed., 1994, pp. 70.
- [2] C. Kittel, "chapitre 13 : diélectriques et ferroélectriques," dans *Physique de l'état solide*: Dunod, 1995, pp. 620.
- [3] W. Merz, *Phys. Rev.*, vol. 76, pp. 1221, 1949.
- [4] A. F. Devonshire, *Phil. Mag.*, vol. 40, pp. 1040, 1949.
- [5] A. F. Devonshire, *Philos. Mag.*, vol. 42, pp. 1065, 1951.
- [6] J.-W. Liou and B.-S. Chiou, "Effect of Direct-Current on the Dielectric Properties of Barium Strontium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, pp. 3093-3099, 1997.
- [7] K. M. Johnson, "Variation of dielectric constant with voltage in ferroelectrics and its application to parametric devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2826-2831, 1962.
- [8] O. G. Vendik, L. T. Ter-Martirosyan, and S. P. Zubko, "Microwave losses in incipient ferroelectrics as fonction of the temperature and the biasing field," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, pp. 993-998, 1998.
- [9] S. Kazaoui, "Études diélectriques en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de BaTiO<sub>3</sub>," Ph-D, *Sciences des matériaux*. Bordeaux, 1991.
- [10] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Ellisalde, and M. Maglione, "High frequency dielectric relaxation in BaTiO<sub>3</sub> derived materials," *Ferroelectrics*, vol. 135, pp. 85-99, 1992.
- [11] C. Kittel, "chapitre 13 : diélectriques et ferroélectriques," dans *Physique de l'état solide*: Dunod, 1995, pp. 459.
- [12] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second edition. New York, 1976.
- [13] L. Landau and E. Lifchitz, *Electrodynamique des milieux continus*. Moscou, 1969.
- [14] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [15] J. C. Mage and M. Labeyrie, "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences," *L'onde Electrique*, vol. 70, pp. 6-13, 1990.
- [16] J. C. Mage, "Les Matériaux Diélectriques pour Résonateurs Hyperfréquences," Congrè Céramiques en Hyperfréquences et Nouvelles Applications, CRT-CNET Issy les Moulineaux, 1989.
- [17] W. Wersing, "Microwave ceramics for resonators and filters," *Current Opinion in Solid State and Material Science*, vol. 1, pp. 715-731, 1996.
- [18] A. Tagantsev, "Mechanisms of dielectric loss in microwave materials," Congrè Materials Issues for Tunable RF and Microwave Devices, Boston, 1999.
- [19] T. Mitsui, *Landolt-Börnstein, volume 3, Ferro-and Antiferroelectric Substances*. Berlin: Springer-Verlag, 1969.
- [20] J. C. Niepce and J. M. Haussonne, *BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. 2, p.III-9-68. Paris, 1994.
- [21] F. Perrot-Sipple, "Maîtrise de la taille de nanograins d'oxydes de structure pérovskite pour applications électrocéramiques : synthèse par chimie douce, broyage par attrition," Ph-D, *Sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1999.
- [22] J. P. Boilot and F. Chaput, *BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. 2, p III-69-87. Paris, 1994.
- [23] C. Pommier, *BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. 2, p III-89-115. Paris, 1994.
- [24] D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*. Paris, 1993.

- [25] P. Sarrazin, "Evolutions structurales et microstructurales d'une poudre lors de l'élaboration de pièces céramiques crues : cas de BaTiO<sub>3</sub>," Ph-D, *Sciences des Matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1995.
- [26] N. Bernaben, "Céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à grains fins : comportement diélectrique en relation avec la microstructure," Ph-D, *Sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1996.
- [27] T. J. Carbone and J. S. Reed, *Am. Ceram. Bull.*, vol. 58, pp. 512, 1979.
- [28] J. Kanters, U. Eisele, and J. Rödel, "Effect of initial grain size on sintering trajectories," *Acta. Mater.*, vol. 48, pp. 1239-1246, 2000.
- [29] N. Bernaben, A. Leriche, B. Thierry, and J. C. Niepce, "Pure barium titanate ceramics : crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size," *Electroceramics*, vol. 5, pp. 203-210, 1995.
- [30] D. Hennings, "Barium titanate based ceramics materials for dielectric use," *Int. J. High Technology Ceramics*, vol. 3, pp. 91-111, 1987.
- [31] G. Caboche, J. F. Berar, M. T. Mesnier, J. C. Niepce, J. Pannetier, and M. F. Ravet, *Silicate Industrie*, vol. 58, pp. 239-243, 1993.
- [32] C. Valot, "Diffraction des rayons X et microstructure en domaines ferroélectriques : cas de BaTiO<sub>3</sub>," Ph-D, *Sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1996.
- [33] M. P. McNeal, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "Particle size dependent frequency dielectric properties of barium titanate," *IEEE*, pp. 837-840, 1996.
- [34] M. P. McNeal, S.-J. Jang, and R. E. Newnham, "The effect of grain size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>)," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 3288-3297, 1998.
- [35] C. Kittel, *Phys. Rev.*, pp. 133, 1951.
- [36] G. Arlt, U. Böttger, and S. Witte, "Emission of GHz shear waves by ferroelastic domain walls in ferroelectrics", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 63, pp. 602, 1993.
- [37] G. Arlt, U. Böttger, and S. Witte, *Ann. Phys.*, vol. 3, pp. 578, 1994.
- [38] L. Zhang, W. L. Zhong, Y. G. Wang, C. L. Wang, and P. L. Zhang, "Finite-size effect in ferroelectric solid solution Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>," *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 32, pp. 546-551, 1999.
- [39] L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, Y. P. Peng, and Y. G. Wang, "Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics," *Eur. Phys. J. B.*, vol. 11, pp. 565-573, 1999.
- [40] D. K. Ghodgaonkar, R. Hugues, F. Selmi, V. V. Varandan, and V. K. Varandan, "Ferroelectric phase shifters for electrically steerable antenna system," presented at URSI, 1992.
- [41] M. Labeyrie, F. Guerin, T. M. Robinson, and J. P. Ganne, "Microwave characterisation of ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics," *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, vol. 2, pp. 710-713, 1994.
- [42] R. I. Wolfson, "Phase shift device using voltage-controllable dielectrics," *US Patent 5.355.104*, 1994.
- [43] L. C. Sengupta and S. Sengupta, "Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials," *Mat. Res. Innov.*, vol. 2, pp. 278-282, 1999.
- [44] L. Wu, Y.-C. Chen, Y.-P. Chu, and Y.-T. Tsai, "Preparation and Microwave Characterization of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 5612-5615, 1999.
- [45] S. B. Herner, F. A. Selmi, V. V. Varandan, and V. K. Varandan, "The effect of various dopants on the dielectric properties of barium strontium titanate," *Materials Letters*, vol. 15, pp. 317-324, 1993.

- [46] Y.-M. Chiang and T. Takagi, "Grain-boundary chemistry of barium titanate and strontium titanate : II origin of electrical barriers in positive-temperature-coefficient thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, pp. 3286-3291, 1990.
- [47] P. Blanchard, J.-F. Baumard, and P. Abelard, "Effect of yttrium doping on the grain and boundary resistivities of BaTiO<sub>3</sub> for positive coefficient thermistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, pp. 1068-1072, 1992.
- [48] Z. Yu, C. Ang, Z. Jing, P. M. Vilarinho, and J. L. Baptista, "Dielectric properties of Ba(Ti,Ce)O<sub>3</sub> from 10<sup>2</sup> to 10<sup>5</sup> Hz in the temperature range 85-700 K," *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 9, pp. 3081-3088, 1997.
- [49] L. Wu, Y.-C. Chen, Y.-P. Chou, Y.-T. Tsai, and S.-Y. Chu, "Dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium strontium titanate for application in phased array antennas," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, pp. 5154-5161, 1997.
- [50] L. Wu, Y.-C. Chen, C.-L. Huang, Y.-P. Chou, and Y.-T. Tsai, "Direct-current field dependence of dielectric properties in alumina-doped barium strontium titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 1713-1719, 2000.
- [51] Y.-C. Chen, L. Wu, Y.-P. Chou, and Y.-T. Tsai, "Curve-fitting of direct-current field dependence of dielectric constant and loss factor of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium strontium titanate," *Materials Science and Engineering*, vol. B76, pp. 95-100, 2000.
- [52] L. C. Sengupta, S. Stowell, E. Ngo, M. E. O'Day, and R. Lancto, "Barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide ceramic composites for use in phase array antennas," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 8, pp. 77-88, 1995.
- [53] E. Ngo, S. Stowell, L. C. Sengupta, M. E. O'Day, and R. Lancto, "Fabrication and characterization of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 360, pp. 45-50, 1995.
- [54] L. C. Sengupta and S. Sengupta, "Novel ferroelectric materials for phased array antennas," *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 44, pp. 792-797, 1997.
- [55] L. C. Sengupta, E. Ngo, M. E. O'Day, S. Stowell, and R. Lancto, "Fabrication and characterisation of barium strontium titanate and non-ferroelectric oxide composites for used in phased array antennas and other electronic devices," *IEEE Transactions on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, pp. 622-625, 1994.
- [56] L. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-magnesium based compound," *US Patent 5.635.434*, 1997.
- [57] 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," *Proceedings of 20th Army Science Conference*, vol. 1:15, pp. 126-134, 1996.
- [58] L. C. Sengupta, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day, and R. Lancto, "Ceramic ferroelectric composite material BSTO-MGO," *US Patent 5.427.988*, 1995.
- [59] L. C. Sengupta, E. Ngo, and J. Synowczynski, "Fabrication and characterization of ferroelectric composite ceramics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 15, pp. 181-190, 1997.
- [60] 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, pp. 307-316, 1998.
- [61] R. G. Geyer, Jerzy Krupta, L. Sengupta, and S. Sengupta, "Microwave properties of composite ceramic phase shifter materials," *Proceeding of 10th IEEE Intyernational Symposium on Applications of Ferroelectrics*, pp. 851-854, 1997.
- [62] J. Synowczynski, L. C. Sengupta, and L. H. Chiu, "Investigation of the effect of particle size on the 10 GHz microwave properties of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO composite ceramics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 22, pp. 341-352, 1998.

- [63] L. C. Sengupta, J. Synowczynski, and L. H. Chiu, "Investigation of the effect of particle size on the optical and electronic properties of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  composite ceramics," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 17, pp. 287-296, 1997.
- [64] J. W. Liou and B. S. Chiou, "Dielectric tunability of barium strontium titanate / silicone-rubber composite," *J. Phys : Condens. Matter.*, vol. 10, pp. 2773-2786, 1998.
- [65] L. Keller, *ICDD Grant-in-Aid*, North Dakota State University, 1982.
- [66] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. tome IV. Paris, 1958.
- [67] B. F. Naylor and O. A. Cook, "High-temperature heat contents of the metatitanates of calcium, iron and magnesium," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, pp. 1003-1005, 1946.
- [68] L. W. Coughanour and V. A. DeProsse, "Phase equilibria in the system MgO-TiO<sub>2</sub>," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 51, pp. 85-88, 1953.
- [69] G. Kimmel and J. Zabicky, "XRPD analysis of stable and metastable magnesium titanate phases," *Materials Science Forum*, vol. 278-281, pp. 624-629, 1998.
- [70] *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, vol. I, pp. 535.
- [71] A. Kern, R. Doetzer, and W. Eysel, *Mineralogisch Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-aid*, 1993.
- [72] *Reference Data for Radio Engineers: ITT*.



## CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### 2.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rassemblé les informations qui nous ont semblé nécessaires à une bonne perception des diverses techniques que nous avons mises en œuvre pour :

- l'élaboration des divers matériaux utilisés
- l'élaboration des céramiques
- les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des poudres et des céramiques
- enfin, les caractérisations diélectriques des céramiques. Nous insisterons alors, tout particulièrement, sur les caractérisations hyperfréquences.

### 2.2. Le procédé céramique.

#### 2.2.1. La synthèse par voie solide.

Les poudres de titanate de baryum-strontium sont préparées par voie solide. Cette technique de synthèse est encore largement utilisée industriellement car il est aisé de fabriquer des tonnages importants [1]. Les différentes étapes du procédé de synthèse peuvent être décrites comme suit [2]:

##### 2.2.1.1. Le mélange des précurseurs.

Les poudres précurseurs -  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$  et  $TiO_2$  - pesées en quantités stœchiométriques – sont mises en suspension dans l'eau, à laquelle est ajoutée un dispersant appelé Syntron. Le « lait » ainsi formé, appelé barbotine, introduit dans un flacon en nalgène contenant des billes en zircone yttrée de 12 mm de diamètre (fournisseur Tosho), est mélangé au Turbula (permet un mélange dans les trois directions de l'espace) pendant 4h. Le mélange doit être le plus intime possible pour permettre une diffusion homogène des éléments chimiques lors de l'étape de synthèse. Les différentes pesées réalisées sont résumées dans le Tableau 2.1. Nous avons, en particulier, étudié dans ce travail l'influence du dopage des poudres de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  par 1% molaire de manganèse sur les propriétés diélectriques.

	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$TiO_2$	$MnCO_3$	$H_2O$	Syntron
Masse (g)	230,69	115,16	155,6	non dopé	176	1,51
Masse (g)	230,08	114,88	153,81	2,22	176	1,51

**Tableau 2.1: Masses pesées pour la préparation des chamottes dans le cas d'un dopage, ou non, de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  par 1% mol de manganèse pour donner  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ .**

##### 2.2.1.2. Le séchage de la barbotine.

Avant de passer à l'opération de synthèse proprement dite, le mélange doit être séché en étuve pendant 2h à 95°C. La poudre obtenue est ensuite concassée au mortier et tamisée pour améliorer sa réactivité.

### 2.2.1.3. Le chamottage.

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



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

### 2.2.2. Le broyage par attrition.

Le broyeur utilisé est un attriteur NETZSCH (broyeur de laboratoire type PR 01 S), schématisé sur la Figure 2.1, dont l'axe est vertical. Le bol de l'attriteur est en acier recouvert de polyuréthane dans le cas de broyage aqueux et en nylon dans le cas de broyage alcoolique (l'alcool dissolvant le polyuréthane) pour limiter la pollution du matériau, par exemple par le fer si l'on utilisait un bol en acier. Afin d'homogénéiser le mélange, le bol est cylindrique et présente un col rétréci dans la partie supérieure de façon à faire refluer la barbotine vers l'intérieur.

La poudre à broyer est mise en suspension en milieu aqueux ou alcoolique, on réalise de ce fait une barbotine dans laquelle on ajoute les éléments broyants. Il s'agit de billes en zircone stabilisée à l'yttrium ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}$ ), au calcium ( $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ ) ou au cérium ( $\text{ZrO}_2\text{-Ce}$ ). Les billes sont entraînées par des bras, liés à un axe vertical dont on impose, pour tous les broyages, une vitesse de rotation de  $500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

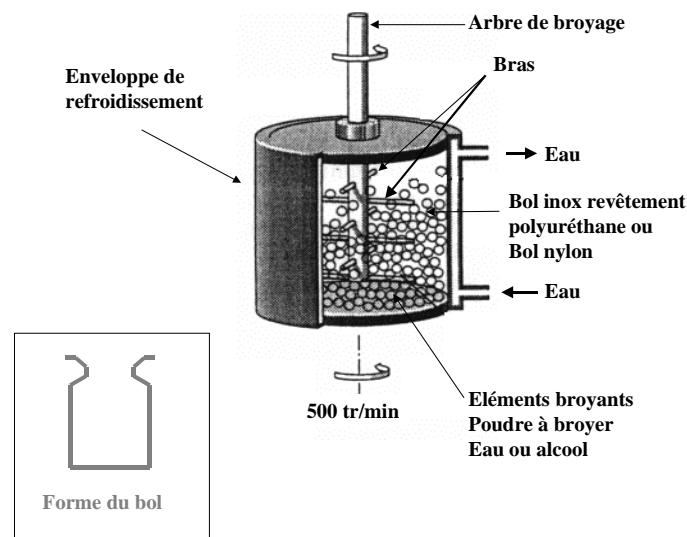


Figure 2.1: Schéma de l'attriteur Netzsch.

### 2.2.3. Pressage.

Avant de réaliser le frittage, il est nécessaire de mettre en forme la pièce. Dans cette étude, nous avons choisi le pressage isostatique à froid de façon à obtenir des barreaux, dans

lesquels nous avons fait usiner après frittage les pièces nécessaires. La poudre est introduite dans une membrane en caoutchouc, en prenant soin de bien la tasser. Le pressage est effectué à l'aide d'une presse isostatique à froid montant à 2000 bars (fournisseur ACB). La pression appliquée est de 150 MPa pendant 1 minute de façon à casser les agglomérats et obtenir une pièce à cru homogène et la plus compacte possible.

#### 2.2.4. Frittage sous charge.

Le pressage uniaxial à chaud a été réalisé au LCR avec une presse Hydromat combinée à four Pyrox. Le schéma de principe de l'appareil est donné sur la Figure 2.2. La pièce, au préalable densifiée par pressage isostatique à froid, est introduite dans un moule en alumine. Elle est enrobée dans de la magnésie, afin de supprimer le contact entre l'alumine et le titanate de baryum-strontium susceptibles de réagir entre eux.

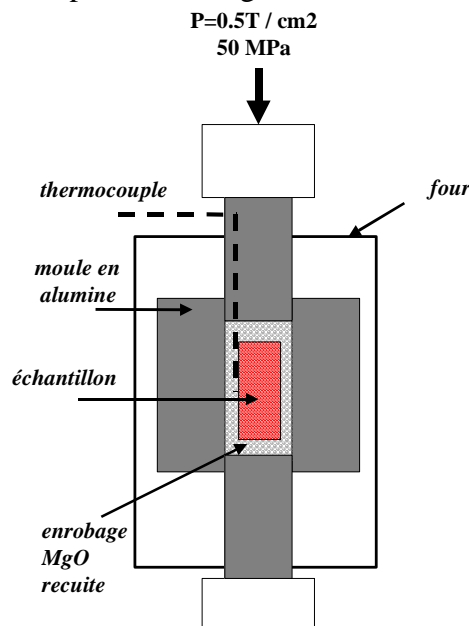


Figure 2.2: Schéma de principe du pressage uniaxial à chaud.

### 2.3. Les analyses microstructurales.

#### 2.3.1. Mesure de surface spécifique, B.E.T.

La surface spécifique des poudres est mesurée à l'aide d'un "area-meter". Il s'agit d'un montage différentiel à volume constant constitué de deux cellules de volume dont l'une sert de référence et l'autre contient la poudre. La technique s'appuie sur la méthode B.E.T par adsorption de gaz et désorption (ici l'azote). A partir de la mesure de la surface spécifique ( $S_s$  en  $m^2.g^{-1}$ ), on peut calculer le diamètre moyen apparent des grains, en supposant que les grains sont sphériques et de surface lisse :

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

$$\rho \frac{4}{3} \pi \frac{\phi_{BET}^3}{8}$$

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

### 2.3.2. Diffraction des rayons X.

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

#### 2.3.2.1. Les techniques utilisées.

##### a) Diffractomètre avec détecteur ponctuel en montage Bragg Brentano.

Nous avons utilisé au LRRS pour les caractérisations systématiques des poudres et des céramiques un diffractomètre haute résolution Siemens D5000 équipé d'un monochromateur arrière constitué d'une lame monocristalline en graphite permettant de sélectionner la raie  $K\beta$  du cuivre ( $\lambda = 1,39222 \text{ \AA}$ ) et d'éliminer la fluorescence X. Dans ce montage classique  $\theta$ - $2\theta$ , tous les plans sont amenés progressivement en position de diffraction de Bragg par rotation de l'échantillon (voir Figure 2.3). L'intensité est enregistrée pas à pas dans toute la plage angulaire, ici  $18^\circ$ - $80^\circ$  en  $2\theta$  (voir Tableau 2.2).

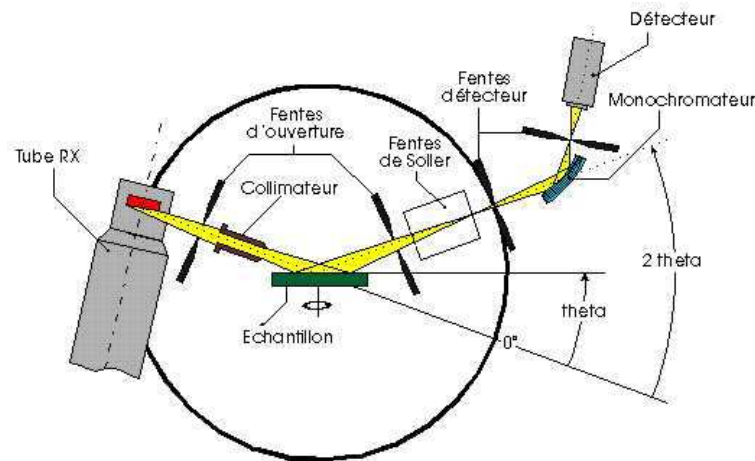


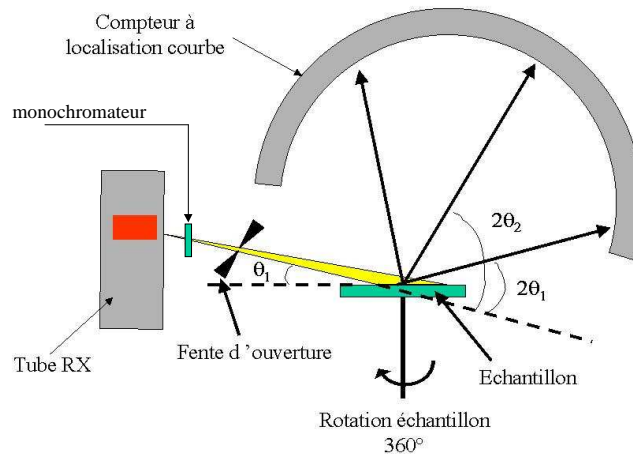
Figure 2.3: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre Siemens D5000.

Pas en $2\theta$ ( $^\circ$ )	Reconnaissance de phases		Analyses des profils des raies	
	0.03	0.03	0.02	0.02
Fente d'ouverture/fente détecteur (mm)	2/0.1	2/0.05	2/0.1	2/0.05
Temps de comptage par pas (s)	5	12-35	6	12-25

Tableau 2.2: Conditions d'enregistrement des diffractogrammes avec le Siemens D5000.

b) *Diffractomètre avec détecteur à localisation courbe.*

Au LCR et pour l'étude des contraintes dans les céramiques à grains fins (voir chapitre 3) au LRRS, nous avons utilisé un diffractomètre équipé d'un détecteur à localisation courbe INEL CPS 120. Le rayonnement utilisé était la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) sélectionnée avec une lame monocristalline en germanium. L'incidence du rayonnement est fixe au cours de l'enregistrement. L'intensité est enregistrée simultanément pour toutes les directions de diffraction (voir Figure 2.4).



**Figure 2.4: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre équipé d'un INEL CPS 120**

Les conditions d'enregistrement étaient les suivantes (Tableau 2.3):

	LRRS	LCR
angle d'incidence ( $^{\circ} 2\theta$ )	15 $^{\circ}$	8 $^{\circ}$
temps de comptage (h)	1h15	1h15
longueur d'onde ( $\text{\AA}$ )	1,54056	1,54056

**Tableau 2.3 : Conditions d'enregistrement des diffractogrammes avec le INEL CPS 120.**

Malgré les différences significatives entre les deux dispositifs, Siemens D5000 et CPS 120 (et, dans ce cas, des angles d'incidence différents selon le lieu d'analyse), les résultats auxquels ils conduisent doivent être les mêmes pourvu que les échantillons soient bien isotropes.

2.3.2.2. Exploitation des diffractogrammes.

a) *La raie de diffraction.*

Trois grandeurs définissent une raie de diffraction (Figure 2.5): l'intensité ( $I_{\max}$ ), la position ( $2\theta_0$ ) et le profil de la raie. Le profil de la raie peut être partiellement caractérisé par diverses grandeurs telles que la largeur à mi-hauteur ( $\omega$ ), la largeur intégrale ( $\beta$ ) et le facteur de forme ( $\Phi = \omega / \beta$ ).

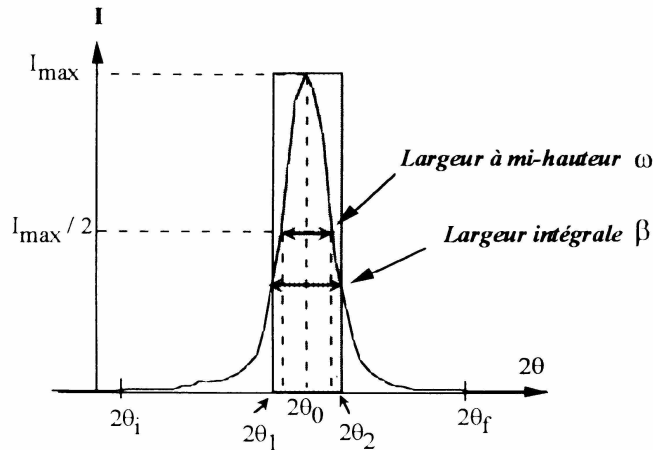


Figure 2.5: Représentation schématique d'une raie de diffraction.

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

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

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

#### b) Détermination du paramètre de maille

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

#### c) Détermination de la taille des cristallites et du taux de distorsions

Les raies de diffraction ont été exploitées à l'aide des logiciels DIFFRACT –AT (LRRS) ou DIFFRACT-PLUS (LCR). Elles peuvent être décrites par une fonction analytique de type pseudo-voigt (convolution d'une lorentzienne et d'une gaussienne), symétrique ou dissymétrique, si le facteur de forme  $\Phi$  est compris entre 0,637 et 0,934, qui sont les limites respectives des fonctions lorentzienne et gaussienne.

Dans le cas d'une pseudo-voigt, Wagner [6] propose une relation empirique pour calculer la largeur instrumentale vraie :

$$\beta = \beta_{\text{exp}} - (\beta_{\text{inst}}^2 / \beta_{\text{exp}})$$

relation que nous avons utilisée systématiquement pour soustraire l'effet de l'appareillage.

Nous avons utilisé deux méthodes pour calculer la taille des cristallites et le taux de microdistorsions.

**La méthode d'Halder-Wagner [6]**

C'est la méthode de choix dans le cas de facteurs de forme  $\Phi$  compris entre 0,637 et 0,934. L'équation qui relie la taille apparente des cristallites au taux de microdistorsions est la suivante :

$$(\beta^*/d^*)^2 = \varepsilon^{-1} \beta^*/(d^*)^2 + (\eta/2)^2 \text{ avec } \beta^* = \beta \cos\theta/\lambda \text{ et } d^* = 2\sin\theta/\lambda$$

$\varepsilon$  est la dimension moyenne apparente des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants. Le diamètre des cristallites (domaines cohérents de diffraction) est donné par la relation  $\phi = \varepsilon \times 4/3$  [7],

$\eta$  est relatif au taux de distorsion. Le taux de distorsion  $\hat{\varepsilon}$  est donné par  $\hat{\varepsilon} = \eta/2(2\pi)^{1/2} \approx \eta/5$ .

Ces calculs sont réalisés dans l'approximation de grains sphériques, confirmée par l'obtention d'une droite unique, pour l'ensemble des raies de diffraction, dans le diagramme d'Halder-Wagner. Ainsi, la représentation de la droite  $(\beta^*/d^*)^2$  en fonction de  $\beta^*/d^{*2}$  permet d'atteindre la dimension apparente moyenne des cristallites (pente) et le taux de microdistorsions (ordonnée à l'origine).

**La méthode de Williamson et Hall [8]**

Cette méthode peut être appliquée quand la raie possède un caractère lorentzien. L'équation est donnée par

$$\beta \cos\theta/\lambda = \varepsilon^{-1} + \eta 2\sin\theta/\lambda$$

La représentation de  $\beta^* = \beta \cos\theta/\lambda$  en fonction de  $d^* = 2\sin\theta/\lambda$  permet d'atteindre la dimension apparente moyenne des cristallites (inverse de l'ordonnée à l'origine) et le taux de microdistorsions (pente de la droite).

**Pour les deux méthodes :**

Il s'agit donc de deux méthodes graphiques établies à partir des largeurs intégrales des raies vraies harmoniques (c'est-à-dire pour une même famille de plans (hkl)) en fonction de leur position dans le réseau réciproque. Pour des matériaux anisotropes, l'anisotropie peut être évaluée en traçant les diagrammes pour plusieurs familles de plans (hkl), correspondant chacune à une droite dans le diagramme. On atteint ainsi la taille des cristallites et/ou les microdistorsions dans les différentes directions de l'espace. Pour les matériaux isotropes, toutes les familles de plans (hkl) donnent une même droite.

**2.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB), et microsonde X (EDS)****2.3.3.1. L'imagerie.**

Les poudres broyées, obtenues par voie solide, ainsi que les précurseurs (MgTiO<sub>3</sub>, MgO, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>), et les céramiques ont été systématiquement observés au MEB. L'appareil utilisé est un modèle JEOL JSM-6400F à effet de champ dont la tension peut varier de 0,5 à 30 keV.

Les poudres à observer ont été déposées sur une pastille de carbone et métallisées au carbone (pour les analyses chimiques) ou à l'or. Des essais de désagglomération des poudres dans l'alcool avec passage aux ultrasons puis dépôt sur la pastille carbone et métallisation ont été réalisés.

Les céramiques ont été observées sur fracture avec métallisation au carbone (pour les analyses) ou à l'or.

### 2.3.3.2. Microanalyse à sonde électronique.

Dans un MEB, le volume irradié émet un rayonnement X dont l'analyse spectrométrique permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et de déterminer les concentrations de ces divers éléments. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un faisceau focalisé, accéléré sous 25 keV, qui irradiait un volume d'échantillon de l'ordre de  $1 \mu\text{m}^3$ . Dans ce volume, l'identification des éléments n'est possible que pour ceux ayant un numéro atomique supérieur à 3.

Il est possible de caler un spectre sur une raie caractéristique d'un élément particulier. On peut alors déplacer le faisceau, à l'aide de bobines défectrices, pour étudier la répartition en surface de cet élément. On réalise ainsi une image X de la surface, appelée aussi cartographie X.

Le traitement des données expérimentales a été réalisé à l'aide du logiciel INCA.

## **2.4. Les analyses thermiques.**

### 2.4.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse thermodifférentielle (ATD).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste en l'étude de la variation de la masse d'un produit en fonction de la température. L'ATD consiste quant à elle à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte (par exemple l'alumine). L'analyse thermique est utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases ou des réactions chimiques au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de la température. C'est donc une méthode calorimétrique mettant à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs, qui accompagnent ces changements. Cette technique est en particulier intéressante pour les déterminations des températures de chamottage.

### 2.4.2. Dilatométrie [9].

L'analyse dilatométrique permet d'enregistrer, en continu, l'évolution du retrait d'une pièce à cru lorsque l'on monte progressivement en température. Elle fait apparaître les phénomènes suivants (Figure 2.6):

- augmentation du volume des grains par dilatation sous l'action de la température dans un premier domaine de température,
- retrait important de la pièce, correspondant à son frittage, dans un deuxième domaine de température. C'est l'étape de densification de la pièce,
- une légère tendance à la dilatation en fin de frittage, que l'on peut associer à une légère dédensification du matériau par croissance exagérée des grains au-delà d'une certaine température.



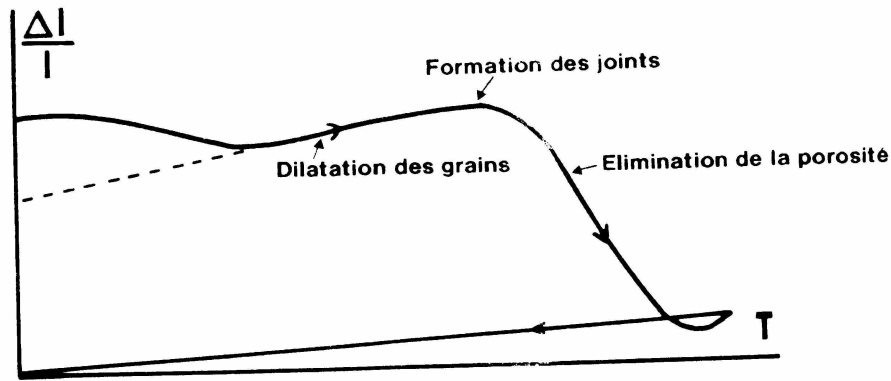


Figure 2.6: Courbe dilatométrique d'une pièce à cru.

Cette technique est précieuse pour la détermination des températures de frittage des céramiques. Il est aussi possible d'étudier la courbe dérivée du déplacement en fonction de la température qui est relative aux changements de pente de la courbe  $\Delta l/l$ . Celle-ci révèle mieux les évolutions de toute nature subies par le matériau.

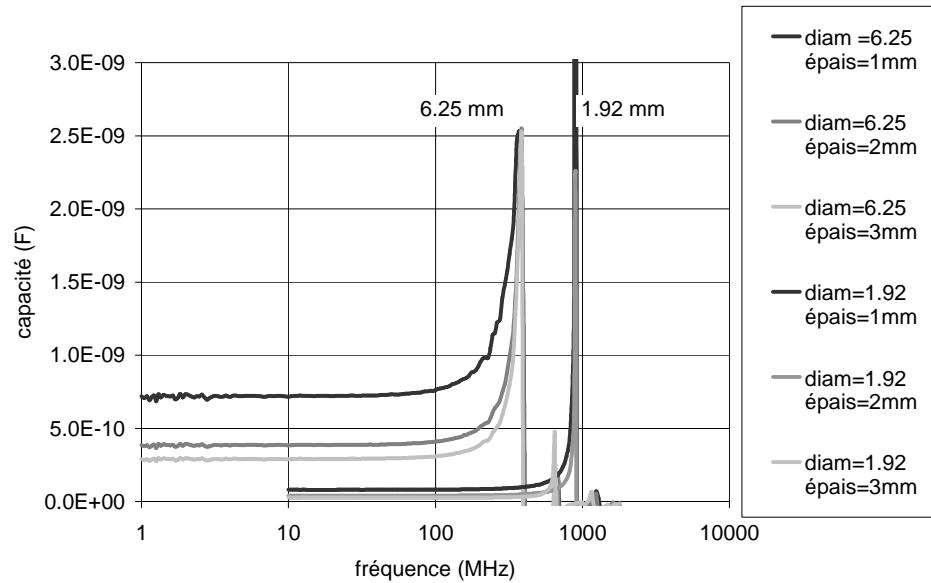
## 2.5. Caractérisations électriques

### 2.5.1. Mesures diélectriques basse fréquence : $\epsilon = f(F)$ , $\epsilon = f(T)$ et commandabilité

#### 2.5.1.1. Mesures en fréquence.

**Les mesures diélectriques aux basses fréquences**, jusqu'à 10 MHz, ont été réalisées au LCR à l'aide d'un impédancemètre HP 4194A. La céramique est usinée sous forme de pastille de 12 mm de diamètre et d'épaisseur 0,5 mm. Le condensateur plan est élaboré par dépôt par sérigraphie d'électrodes d'argent de 10 mm de diamètre sur chaque face de la pastille. L'argent est ensuite fritté à 700°C dans un four à passage.

**Les mesures en large bande**, de 1 MHz à 1,8 GHz, sont réalisées au LCR à l'aide d'un pont de mesure HP 4291A aux bornes duquel nous plaçons la cellule de mesure HP 16453A. Une étude préliminaire a été nécessaire de manière à déterminer la géométrie des échantillons à analyser. Pour cela, nous avons caractérisé des condensateurs de géométries différentes issus de la même céramique. Le protocole de métallisation était le même que pour les mesures à basses fréquences. Les différents résultats sont regroupés sur la Figure 2.7. Il apparaît alors qu'il existe avec un tel dispositif une résonance de diamètre. Cette résonance est d'autant décalée vers les hautes fréquences que le diamètre est petit. C'est pourquoi, nous avons choisi de caractériser les condensateurs de diamètre le plus petit possible, soit 1,92 mm. Nous voyons sur la figure que l'épaisseur de l'échantillon importe peu.



**Figure 2.7 : Mise en évidence de la résonance de diamètre pour les mesures en large bande à la température ambiante.**

Avec cette technique, nous mesurons les capacités et les tangentes de pertes des échantillons pour en déduire la permittivité complexe. Toutefois, le diamètre de l'échantillon étant petit par rapport à celui de la cellule (de l'ordre d'un facteur 5), il existe une incertitude importante sur les mesures de capacité (au moins de 10%), ce qui pourra justifier le fait que les mesures en large bande donnent des valeurs inférieures à celles obtenues avec les méthodes à basses fréquences ou en hyperfréquences.

Il est nécessaire de noter que la précision sur la valeur de la constante diélectrique est liée, entre autres, à la mesure de la surface et de l'épaisseur de l'échantillon, à la qualité des connexions électriques, aux calibrations. En conséquence, on ne peut pas espérer avec les appareils utilisés une précision meilleure que 10 %.

#### 2.5.1.2. Mesures en température.

Les mesures de permittivités et de tangentes de pertes en température ont été réalisées au LPUB (Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne) à l'aide d'un impédancemètre HP 4192A relié à une enceinte climatisée Tenney Jr permettant des mesures dans une gamme de températures allant de  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  pour une gamme de fréquence de 0,1 kHz à 10 MHz. Les échantillons mesurés étaient les pastilles de 12 mm de diamètre préalablement caractérisés à basse fréquence à la température ambiante.

#### 2.5.1.3. Mesure de commandabilité.

Les commandabilités à basse fréquence ont été mesurées sur les pastilles de 12 mm de diamètre. L'impédancemètre HP4194A est relié à un dispositif permettant de découpler le signal alternatif du signal continu. On applique alors des champs de  $1\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . On définit le pourcentage de commandabilité d'un échantillon par le rapport :

$$\%cmd = \frac{\varepsilon(E) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100$$

avec  $\varepsilon(0)$  = permittivité sous une tension nulle et  $\varepsilon(E)$  = permittivité sous un champ E.

Sengupta et al. [10] ont montré la relation linéaire qui lie la commandabilité au champ appliqué dans le cas de  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ ,  $x = 0.4, 0.45, 0.5$  et  $0.55$  (voir Figure 2.8). Ainsi, plus le champ appliqué est élevé, plus la commandabilité mesurée est grande ; la commandabilité, ainsi définie, n'apparaît pas comme une caractéristique intrinsèque du matériau.

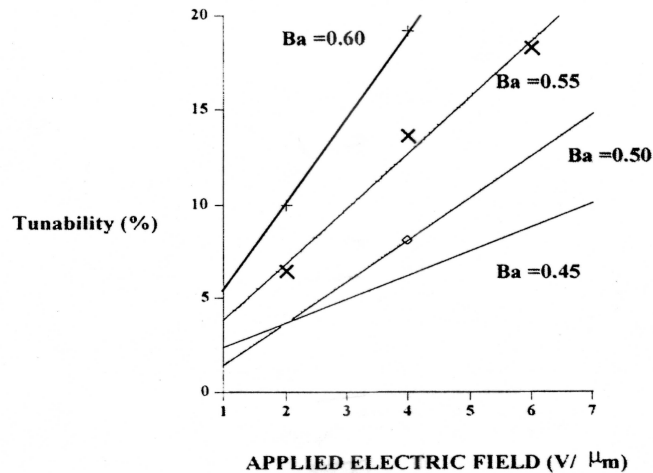


Figure 2.8 : Relation linéaire entre le champ appliqué à une céramique et la commandabilité mesurée à la température de Curie.

Ainsi, on dit qu'un matériau est commandable s'il présente une commandabilité au moins égale à 10 % ; en toute rigueur on se devrait alors de préciser le champ appliqué. De façon à pouvoir comparer les différentes expériences, nous proposons de « normaliser » les valeurs par rapport au champ appliqué (exprimé en  $kV.mm^{-1}$ ), en définissant la commandabilité par

$$\%cmd = \frac{\varepsilon(E) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100 \times \frac{1}{E} \quad \text{unité : } \% .mm.kV^{-1}$$

Les cycles de mesures sont les suivants : montée en tension de 0 à 500V par pas de 100V et mesures de la permittivité à chaque pas, descente en tension de 0 à 500V par pas de 100V avec mesures de la permittivité à chaque pas puis itération de ce cycle une seconde fois. Il est nécessaire de réaliser une seconde itération de façon à stabiliser le cycle. Les mesures étant réalisées sur des céramiques de 0,5 mm d'épaisseur, on a alors  $E = 1 kV.mm^{-1}$ .

### 2.5.2. Mesures diélectriques dans le domaine des hyperfréquences.

Les mesures hyperfréquences ont été réalisées au LCR avec un analyseur de réseau vectoriel Wiltron model 3611A commercialisé par Anritsu. Nous avons utilisé deux techniques que nous présentons dans les deux paragraphes suivants, de façon à pouvoir vérifier nos mesures.

2.5.2.1. Mesure en ligne coaxiale.

a) *Principe de la mesure*

La méthode consiste à mesurer les coefficients de réflexion et de transmission de l'échantillon inséré dans la ligne aux fréquences de résonance dimensionnelles de l'échantillon (Figure 2.9).

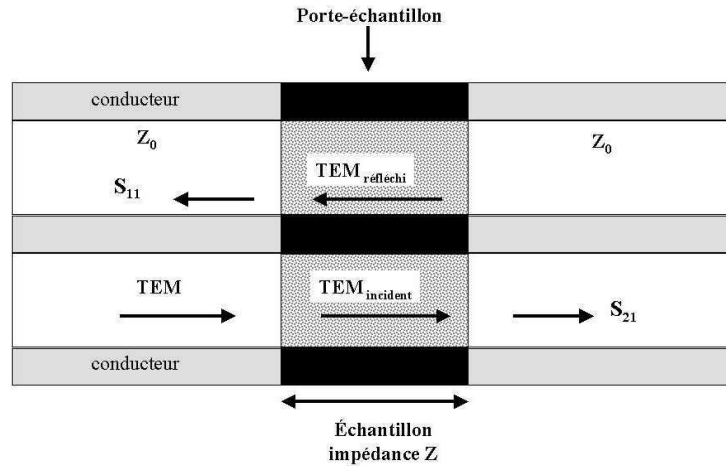


Figure 2.9: Ligne coaxiale avec téflon remplie d'un échantillon.

Expérimentalement, l'analyseur de réseau vectoriel permet de mesurer les paramètres S de la matrice de répartition ;  $S_{11}$  correspond au coefficient de l'onde réfléchi tandis que  $S_{21}$  correspond au coefficient de l'onde transmise. Les équations qui relient ces paramètres aux coefficients de réflexion ( $\Gamma$ ) et de transmission (T) sont les suivantes :

$$S_{11} = \frac{(1 - T^2)\Gamma}{1 - T^2\Gamma^2} \quad \text{et} \quad S_{21} = \frac{(1 - \Gamma^2)T}{1 - T^2\Gamma^2}$$

Dans le cas d'une ligne infinie, le coefficient de réflexion peut aussi être exprimé à partir des impédances réduites et des valeurs complexes de la permittivité  $\epsilon_r$  et de la perméabilité  $\mu_r$  par

$$\Gamma = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} + 1}$$

Quant au coefficient de transmission, il s'exprime par :

$$T = \exp(-j(\omega c)\sqrt{\mu_r \epsilon_r} . d)$$

Dans le cas présent, nous sommes amenés à mesurer des céramiques diélectriques ( $\mu_r = 1$ ) à forte permittivité, de l'ordre de 2000. L'impédance réduite vaut alors  $Z = 1/\sqrt{2000}$  d'où

$$\Gamma = \frac{1/\sqrt{2000} - 1}{1/\sqrt{2000} + 1} \approx 1 \quad \text{et} \quad T \approx 0$$

Expérimentalement, les valeurs de  $\Gamma$  et T doivent être comprises entre ces valeurs limites 0 et 1. Si l'on fait les mesures avec cette approximation d'une ligne infinie, nous n'aurons aucune précision sur la mesure. La technique proposée par M. Labeyrie [11] puis reprise par M. Paté,

pour s'écarter de ces bornes 0 et 1, permet d'exploiter les résonances d'épaisseur de l'échantillon qui ont lieu tous les  $e = n\lambda/2$  avec  $e = l\sqrt{\epsilon}$ . A ces résonances,  $\Gamma$  et  $T$  s'écarteront des valeurs limites et peuvent être mesurés avec précision. On obtient ainsi un ensemble de pics de résonance sur une gamme de fréquences comprise entre 0,1 GHz et 18 GHz.

On se trouve donc en présence d'un système, à deux équations et deux inconnues, qui pourrait être résolu. La mesure, développée au LCR, propose une méthode itérative plutôt qu'une résolution mathématique du système. Connaissant expérimentalement  $\Gamma$  et  $T$ , on estime  $\mu_r$  et  $\epsilon_r$  et on en déduit des  $\Gamma_c$  et  $T_c$  calculés. Par itération, on affine les valeurs de  $\mu_r$  et  $\epsilon_r$  de façon à ce que  $\Gamma_c$  et  $T_c$  se rapprochent au mieux des valeurs  $\Gamma$  et  $T$  mesurées par l'analyseur.

b) *Montage expérimental.*

Le montage expérimental pour une telle mesure se compose comme suit (voir Figure 2.7):

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

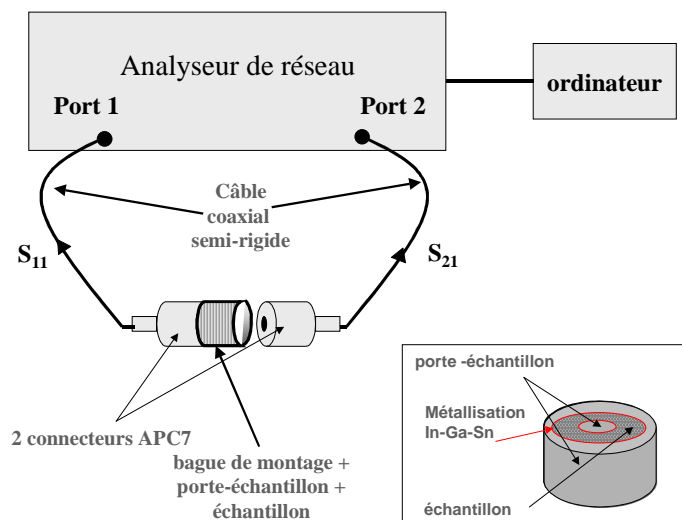


Figure 2.7 : montage expérimental de la mesure en ligne coaxiale.

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

Le porte-échantillon est composé de deux parties en laiton (bonne tenue mécanique, faible résistivité électrique, bonne résistance à l'oxydation). Chaque face de l'échantillon et du porte-échantillon mis en contact est métallisée avec un mélange ternaire d'indium-gallium-étain (respectivement 20,5%, 66% et 13,5%) pour supprimer l'espace d'air entre l'échantillon et le porte-échantillon qui ferait diminuer artificiellement la valeur de permittivité mesurée.

Le choix d'un eutectique indium-gallium-étain a été motivé par les résultats de Sauer et al. [12].

Notons enfin, que les pièces insérées dans la ligne doivent être parfaitement usinées. Les faces perpendiculaires à l'axe coaxial doivent être parfaitement parallèles et les cotes de l'échantillon à insérer doivent être bien respectées pour assurer un bon contact (diamètre intérieur =  $3,05 \pm 0,02$  mm, diamètre extérieur =  $7,00 \pm 0,02$  mm, épaisseur =  $4,00 \pm 0,02$  mm) et éviter la formation de modes d'ordre supérieur.

2.5.2.2. Mesure par la méthode de Hakki et Coleman. Mesure du facteur de qualité, Q [13] [14].

La mesure développée par Hakki et Coleman en 1960 [15] pour caractériser les résonateurs diélectriques est remarquable par le fait qu'elle utilise la résolution exacte des équations de Maxwell pour une géométrie simple. C'est actuellement la méthode standard de mesure des résonateurs. Un cylindre diélectrique est placé entre deux plans métalliques parallèles. En pratique, il faut posséder un échantillon dont la hauteur est sensiblement égale au diamètre. Les dimensions des plans métalliques doivent excéder six fois le diamètre de l'échantillon de façon à rendre négligeable le rayonnement dû aux champs évanescents du diélectrique. Dans une telle configuration, la constante diélectrique complexe du matériau est calculée exactement par la connaissance des dimensions de l'échantillon et de la fréquence de résonance. Expérimentalement, on utilise, pour estimer les dimensions de l'échantillon conduisant à une fréquence de résonance donnée, la relation empirique qui relie directement la fréquence de résonance aux dimensions de l'échantillon :

$$n.f.d = c$$

avec  $n = \sqrt{\epsilon}$  : indice de réfraction  
 $f$  : fréquence de résonance  
 $d$  : diamètre de l'échantillon  
 $c$  : vitesse de la lumière

Cette méthode permet aussi un calcul de la tangente de pertes diélectriques,  $\tan\delta$ , à une fréquence donnée (fréquence de résonance du résonateur). Pour cela, on mesure le coefficient de surtension  $Q$ , ou facteur de qualité, du résonateur placé entre les deux plans métalliques. La relation  $Q.\tan\delta = 1$  est alors bien vérifiée car les pertes par rayonnement sont minimisées. Expérimentalement, la détermination de  $\tan\delta$  se fait par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de résonance,  $\Delta f$ , et application de la relation :

$$\Delta f / f = Q^{-1}$$

Toutefois, la précision est déterminée par l'épaisseur de peau dans le métal qui dépend beaucoup de son état de surface.

Pour obtenir une mesure précise [13], il est nécessaire de supprimer les pertes métalliques. Pour cela, l'échantillon est placé sur un support qui ne perturbe pas la mesure (par exemple, une mousse polymère) et entouré d'un blindage métallique cylindrique de diamètre au moins trois fois supérieur à celui de l'échantillon. En éloignant une boucle métallique (reliée à un des ports de l'analyseur) de la surface de l'échantillon, la largeur à mi-hauteur du pic de résonance coïncide avec la tangente de pertes. On peut alors utiliser la formule  $\Delta f / f = Q^{-1}$ .

2.5.2.3. Mesure de commandabilité.

De façon à comparer les mesures de commandabilité à basses fréquences et en hyperfréquences, il a été élaboré un montage original au LCR. On crée un couplage capacitif en coupant la ligne et en plaçant une fine lame de verre entre les deux sections de la ligne coaxiale dans le but de supprimer la composante continue du signal et de ne laisser passer que la composante hyperfréquence. L'échantillon est placé en bout de cette ligne reconstituée et relié à un générateur de tension. On peut alors mesurer le coefficient de réflexion de l'échantillon sur l'analyseur de réseau en fonction de la tension appliquée aux bornes de l'échantillon.

2.6. **Bibliographie.**

- [1] J. C. Niepce and J. M. Haussonne, *BaTiO<sub>3</sub> : Matériau de base pour les condensateurs céramiques*, vol. 2, p.III-9-68. Paris, 1994.
- [2] A. Beauger, "Contribution à la connaissance des processus chimiques intervenant dans la synthèse des chamottes de titanate de baryum," thèse de Doctorat, *Chimie-Physique*. Dijon: Université de Bourgogne, 1979.
- [3] A. Beauger, J. C. Mutin, and J. C. Niepce, "Synthesis reaction of metatitanate BaTiO<sub>3</sub>," *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 3543-3550, 1983.
- [4] F. Batllo, "Granulométrie et non-stoéchiométrie dans BaTiO<sub>3</sub>. Maîtrise et incidence sur les propriétés diélectriques," thèse de Doctorat, *Chimie-Physique*. Dijon: Université de Bourgogne, 1987.
- [5] J. C. Niepce and G. Thomas, "About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial Consequences.," *Solid State Ionic*, vol. 43, pp. 69-76, 1990.
- [6] N. C. Halder and C. N. J. Wagner, "Analysis of the broadening of powder pattern peaks using variance integral breadth, and fourier coefficients of the line profile," *Acta. Cryst.*, vol. group III, vol.16, 1966.
- [7] A. J. Wilson, in *X-Ray Optics*, M. C. LTD, Ed. London, 1962.
- [8] J. L. Langford, "The use of the voigt fonction in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition," *National Institute of Standards and Technology Special Publication*, 1992.
- [9] D. Bernache-Assolant, *Chimie-physique du frittage*. Paris, 1993.
- [10] L. C. Sengupta and S. Sengupta, "Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials," *Mat. Res. Innov.*, vol. 2, pp. 278-282, 1999.
- [11] M. Labeyrie, F. Guerin, T. M. Robinson, and J. P. Ganne, "Microwave characterisation of ferroelectric Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics," *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*, vol. 2, pp. 710-713, 1994.
- [12] H. A. Sauer and S. S. Flaschen, "Choice of electrodes in study and use of ceramic semiconducting oxides," *Ceramic Bulletin*, vol. 39, n°6, pp. 304, 1960
- [13] J. C. Mage, "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences," *L'onde Electrique*, vol. 64, pp. 41-49, 1984.
- [14] J. C. Mage and M. Labeyrie, "Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences," *L'onde Electrique*, vol. 70, pp. 6-13, 1990.
- [15] B. W. Hakki and P. D. Coleman, "A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range," *IRE Trans. MTT*, vol. MTT-8, pp. 402-410, 1960.

**CHAPITRE 3 :**  
**ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES**  
**CERAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM-STRONTIUM.**

**3.1 Introduction.**

La réduction de la taille des grains dans les céramiques composites semble une voie intéressante pour réduire les permittivités et les pertes diélectriques. Cependant, la compréhension des propriétés diélectriques des composites impose celle des propriétés diélectriques des céramiques obtenues à partir de poudres fines de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ . La méthode choisie pour obtenir des grains de taille nanométrique à partir de grains de taille micrométrique est le broyage par attrition de poudres obtenues par voie solide, avec des billes calibrées en zirconie yttrée ( $ZrO_2$ -Y), calcinée ( $ZrO_2$ -Ca) ou cériée ( $ZrO_2$ -Ce).

Dans ce chapitre, nous exposons premièrement l'obtention des poudres. Ensuite, il s'agit de mettre en évidence l'effet du broyage des poudres de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  sur leurs propriétés physico-chimiques, tels la taille des grains, la distribution granulométrique ou leur comportement au frittage. Enfin, nous présentons les propriétés physico-chimiques des céramiques obtenues.

**Notation :** dans la suite du mémoire, le titanate de baryum-strontium  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  sera noté **BSTO** et le titanate de magnésium **MTO**.

**3.2 Les matières premières utilisées.**

3.2.1 Les oxydes précurseurs.

Les poudres de BSTO sont obtenues par voie solide (voir Chapitre 2) à partir de poudres commerciales dont les caractéristiques sont consignées dans le Tableau 3.1. Les poudres ont été caractérisées par diffraction des rayons X, microscopie à balayage et par BET. Des mesures de granulométrie laser ont été réalisées sur les poudres de  $BaCO_3$  et  $TiO_2$ .

Matières premières	Variété cristalline	Référence	$\Phi_{grains}$ MEB ( $\mu m$ )	$\Phi_{grains}$ granulo ( $\mu m$ )	Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) / $\Phi_{grains}$ ( $\mu m$ )
$BaCO_3$	Whiterite	Merck 1711	0,4 à 0,6	0,91	-
$SrCO_3$	Strontianite	Prolabo 28 311.297	2	-	4,01 / 0,4
$SrCO_3$	Strontianite	Alfa Aesar 14343	1	-	2,70 / 0,55
$TiO_2$	Rutile	Toho 113	0,3 à 0,8	0,89	-

**Tableau 3.1 : Caractéristiques des poudres commerciales des oxydes précurseurs pour la synthèse du BSTO.**



### 3.2.2 Le titanate de baryum-strontium.

Le mélange de poudres a été chamotté selon le cycle thermique suivant : montée en température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , palier à  $1000^{\circ}\text{C}$  pendant 2h, descente en température de  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Un exemple de diffractogramme de chamotte obtenue dans ces conditions est donné sur la Figure 3.1. La position des raies théoriques est matérialisée par des traits verticaux. Un chamottage limité à  $1000^{\circ}\text{C}$  permet d'obtenir la phase souhaitée, comme le montre l'agrandissement de la raie 200, toutefois les raies de diffraction présentent toutes une asymétrie à droite qui révèle une hétérogénéité du rapport Sr/Ba de la phase formée.

Deux arguments peuvent être avancés pour justifier cette asymétrie. Premièrement, comme le montre le cliché MEB, il existe une large distribution granulométrique dans la chamotte Figure 3.1.b En effet, lorsque la dimension d'un grain monocristallin n'est plus suffisamment grande pour vérifier les conditions idéales de diffraction, les raies de diffraction subissent un élargissement, appelé effet de taille. Deuxièmement, il peut exister dans la poudre une inhomogénéité chimique avec des zones plus ou moins riches en strontium. L'angle de diffraction est alors déplacé selon le taux de strontium, ce qui contribue à un élargissement de la raie. Dans le cas présent, où l'élargissement se manifeste à droite, il existerait dans la poudre des zones plus riches en strontium.

Nous avons effectivement choisi une température de chamottage relativement faible ( $1000^{\circ}\text{C}$ ). Des tests d'optimisation, réalisés au LCR, ont montré que la phase est parfaitement formée pour une température de chamottage de  $1275^{\circ}\text{C}$ .

Toutefois, ce choix se justifie par une volonté de ne pas accroître excessivement la taille des grains de la poudre de façon à limiter le temps de broyage nécessaire par la suite. Sur le cliché MEB, nous voyons que la taille des grains est comprise entre  $0,5$  et  $2\ \mu\text{m}$ . De plus, comme nous le montrerons dans la discussion des résultats électriques (voir chapitre 4), une « inhomogénéité » de la poudre permet d'accroître les performances des céramiques.

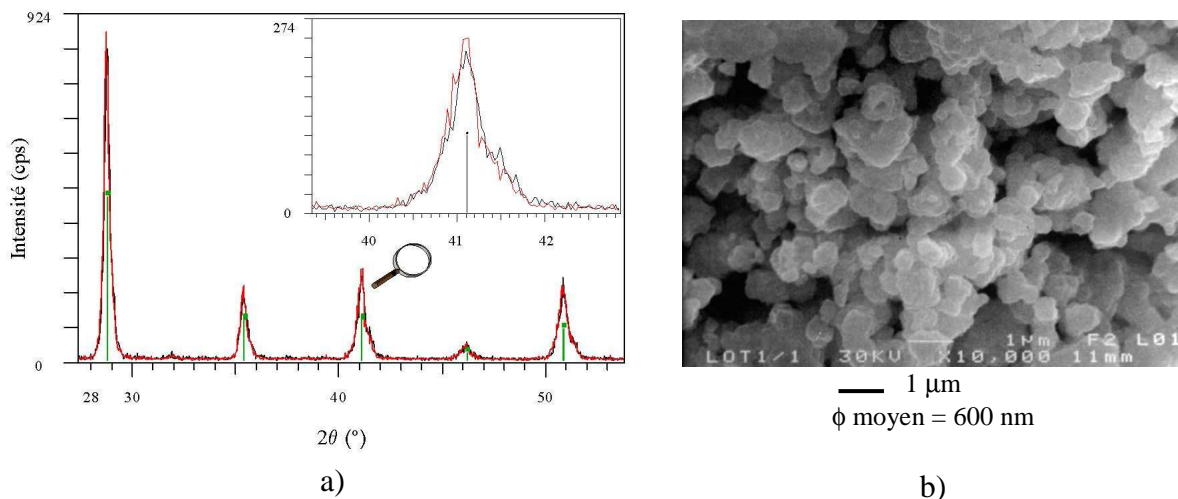


Figure 3.1: Analyses par diffraction des rayons X (a) et par microscopie à balayage (b) de la poudre chamottée, appelée chamotte, de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ .

L'ensemble des caractérisations granulométriques effectuées sur les poudres chamottées de titanate de baryum-strontium est donné dans le Tableau 3.2:

	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$	$Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$
Paramètre de maille (Å)	$3,967 \pm 0,0004$	$3,9718 \pm 0,001$
$\phi_{grains}$ (nm) par BET	469	417
$\phi_{grains}$ (nm) par MEB	600	420

**Tableau 3.2:** Caractérisations des chamottes de titanate de baryum-strontium, dopée à 1% de manganèse ou non dopée.

### 3.3 Broyage des poudres.

Dans le cas de  $BaTiO_3$ , l'existence d'une granulo-dépendance des propriétés diélectriques a été reconnue depuis longtemps dans la littérature (cf. chapitre 1). On est en mesure de supposer qu'un tel comportement se produit dans les céramiques de BSTO. De façon à ne pas dépasser 800 nm de taille des grains dans les céramiques (taille critique pour laquelle les domaines ferroélectriques à  $90^\circ$  disparaissent dans  $BaTiO_3$ - voir Figure 1.17), pour supprimer les pertes dues à la ferroélectricité résiduelle éventuelle dans le matériau, nous proposons de fritter des poudres broyées par attrition dont la taille des grains avoisine 200 nm. Cela autoriserait une croissance légère des grains, quasi inéluctable, au cours du frittage sans dépasser 800 nm. Le montage expérimental a été décrit dans le Chapitre 2.

#### 3.3.1 Etude préliminaire.

L'objectif de cette étude était triple : vérifier la faisabilité d'un broyage par attrition des poudres de BSTO pour connaître les limites de taille de grains que l'on peut atteindre par cette technique, déterminer le temps de broyage nécessaire pour atteindre 200 nm de taille de grains et enfin mettre en évidence les paramètres qui contrôlent le broyage.

##### 3.3.1.1 Choix du temps de broyage.

Pour ces essais, nous avons conduit les broyages de la poudre de BSTO en milieu aqueux. Le protocole expérimental utilisé était comme suit. La poudre ( $m = 240g$ ), ajoutée à de l'eau désionisée ( $m = 60g$ ), est agitée au turbula avec des billes en zircone yttriée de diamètre 12 mm ( $m = 1200g$ ) pendant 4 heures pour obtenir une barbotine homogène. La barbotine est ensuite versée dans le bol de l'attriteur. L'étude réalisée par F.Perrot-Sipple [1] a montré que la densité de la barbotine devait être proche de 3. Les quantités nécessaires à la mise en barbotine sont données dans le Tableau 3.3. A chaque mélange aqueux, on ajoute 0,3g de dispersant (polymétacrylate d'ammonium, de nom commercial Synton) pour faciliter la mise en barbotine.

	% volumique	masse (g)
Poudre	40	240
Eau désionisée	60	60
Barbotine	100	300

**Tableau 3.3:** Préparation de la barbotine de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  pour le broyage par attrition.

La masse de billes de 2 mm introduite dans le bol de broyage est de 1400g de façon à ce que toute la barbotine soit en contact avec les billes. La poudre a subi des broyages en cascade avec des billes de 2 mm, puis 0,5 mm et enfin 0,3 mm.

Pour le *broyage en cascade*, on procède de la façon suivante :

- On introduit la barbotine et les billes de 2 mm dans le bol pour effectuer le broyage. L'évolution du broyage est suivie par des mesures BET sur des échantillons prélevés toutes les heures en début de broyage (la viscosité augmentant rapidement), puis toutes les deux heures,
- On considère le broyage comme terminé lorsque la courbe d'évolution de la surface spécifique en fonction du temps atteint un palier,
- Il est ensuite nécessaire de séparer les billes de la barbotine. Dans un grand becher, on introduit la barbotine qui contient les billes. Des ajouts d'eau désionisée permettent de diluer la barbotine qui est récupérée dans un flacon tandis que les billes, par décantation, restent au fond du bêche. On renouvelle l'opération jusqu'à ce que les billes soient propres, ce qui correspond à un ajout global d'eau désionisée de 1L,
- La barbotine est alors reconcentrée à l'évaporateur rotatif, où l'on effectue une évaporation sous vide primaire. On peut soit reconcentrer partiellement la barbotine dans la perspective d'un nouveau broyage, soit évaporer tout le liquide,
- Un nouveau broyage peut alors commencer où l'on ajustera la quantité de billes (de diamètre inférieur) à la quantité de barbotine de façon à ce que le mélange affleure au moins le bras supérieur de l'arbre rotatif.

La Figure 3.2 représente l'évolution de la surface spécifique de BSTO en fonction des diamètres des billes utilisées et du temps de broyage. On remarque des paliers, au bout de 11 h avec les billes de 2mm et 30h avec les billes de 0,5 mm ; il faut alors diminuer la taille de billes pour que le broyage puisse reprendre. Les barres d'erreur ( $< 1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) ne sont pas représentées car, trop petites, elles se confondent avec les symboles.

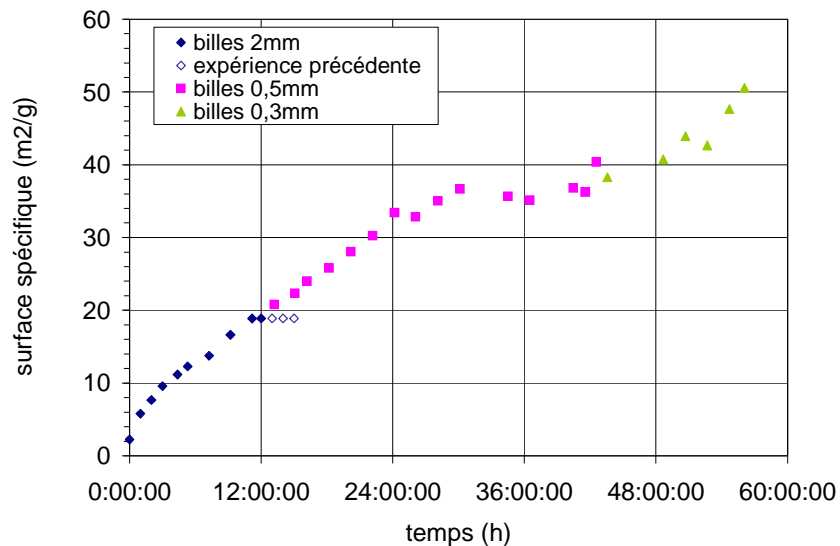


Figure 3.2 : Evolution de la surface spécifique de la poudre de BSTO en fonction du temps de broyage pour les trois tailles de billes.

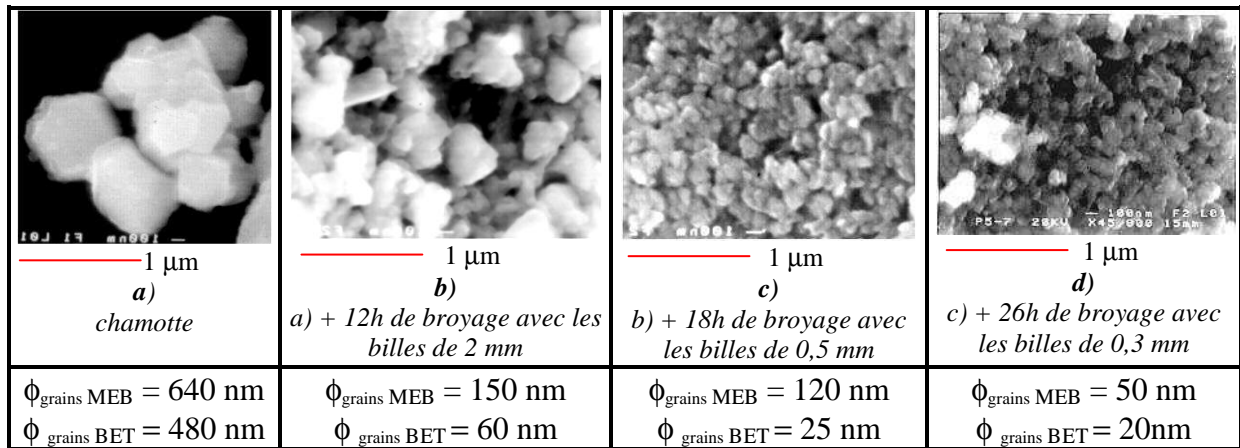


Figure 3.3: Evolution de la taille des grains en fonction du temps de broyage, observations par MEB. Comparaison aux tailles de grains calculées par B.E.T.

La Figure 3.3 illustre l'évolution de la granularité de la poudre au cours du broyage. La réduction de la taille des grains s'accompagne d'une homogénéisation de la répartition granulométrique.

Ces résultats montrent qu'il ne sera pas nécessaire d'utiliser le broyage en cascade pour obtenir des tailles de grains de 200 nm. Un broyage de 6h avec des billes de 2 mm permet d'atteindre une surface spécifique de  $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ( $\phi_{\text{BET}} = 80 \text{ nm}$ ).

Remarque : Les clichés MEB montrent que les grains après broyage présentent des arêtes vives (dues au effet de cisaillement des billes sur la poudre pendant le broyage). De ce fait, les tailles de grains obtenues par BET peuvent uniquement être considérées comme indicatrices d'un ordre de grandeur. En toute rigueur, il faut raisonner sur les valeurs de surfaces spécifiques et non les tailles de grains équivalentes.

### 3.3.1.2 Influence de la viscosité de la barbotine.

Nous avons observé une évolution significative de la viscosité de la barbotine au cours du broyage. En début de broyage, la viscosité évolue rapidement, la surface spécifique augmente alors considérablement. On peut attribuer ce comportement à une désagglomération de la poudre. Les valeurs des tailles de grains obtenues par diffraction des rayons X (technique d'Halder-Wagner) et par B.E.T pour la poudre broyée 12h avec des billes de 2 mm sont du même ordre de grandeur ( $\phi_{\text{DRX}} = 44 \text{ nm}$ ,  $\phi_{\text{BET}} = 60 \text{ nm}$ ), ce qui confirme l'état de désagglomération de la poudre.

David Houivet [2] a montré l'importance de la viscosité comme facteur influençant l'efficacité du broyage. Pour lui, plus la viscosité de la barbotine est faible, plus le broyage est efficace et ceci quelle que soit la charge en solide de la barbotine. Toutefois, ses expériences ont été menées sur des barbotines aqueuses sans utiliser de défloculant.

Au cours de notre étude, nous avons réalisé plusieurs broyages en milieu aqueux en utilisant un défloculant, le polymétacrylate d'ammonium (Syntron) pour ajuster la viscosité des barbotines. La détermination de la viscosité était très qualitative, nous jugions de l'aspect visuel des barbotines. La Figure 3.4 représente l'évolution de la surface normalisée en fonction du temps de broyage pour les différents essais réalisés. Les quantités totales d'eau et de Syntron, correspondant à la mise en barbotine et aux ajouts au cours du broyage, sont résumées dans le Tableau 3.4. Pour comparer les efficacités de broyage, il est intéressant de représenter la surface spécifique normalisée à la valeur de celle de la poudre introduite dans le bol. Sur la Figure 3.4, deux zones distinctes sont observées : une première, constituée des

broyages des lots 3 et 4, où les valeurs de surfaces spécifiques normalisées sont importantes, et une seconde où, à  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  près, les valeurs sont les mêmes et inférieures au cas précédent. La première zone (lot3 et lot4) correspond à des broyages avec des barbotines de viscosité élevée (aspect visqueux de la barbotine). La différence de surface spécifique entre les deux expériences se justifie par la nature des billes de broyage, comme nous le montrerons au paragraphe suivant. La seconde zone correspond à une barbotine moins visqueuse (aspect fluide de la barbotine). Notons la reproductibilité des expériences correspondant à la seconde zone, que la poudre soit dopée au manganèse (cas du lot 8) ou non. La comparaison des quantités totales d'eau et de Syntron utilisées (Tableau 3.4) et de la Figure 3.4 montre que:

- la viscosité peut être abaissée par des ajouts importants d'eau (+ 58%) et de Syntron (+16%), cas du lot 6 en comparaison au lot 3,
- par des ajouts très importants de Syntron (+71%) et une diminution de la quantité d'eau introduite (-24%), cas des lots 9\_1 et 9\_2 en comparaison au lot3.

Remarque : le broyage du lot 8 apparaît comme peu efficace malgré des ajouts faibles d'eau (+9%) et de Syntron (+4%), en comparaison au lot3. La barbotine était pourtant bien fluide. La différence de comportement vient de la nature de la poudre. En effet, le dopage au manganèse des poudres facilite la mise en barbotine.

Ces résultats signifient que l'usage de défloculant, qui joue sur la viscosité des barbotines mais non sur leur densité (rapport charge de poudre / charge de liquide), conduit à des conclusions inverses de celles de D. Houivet : plus la viscosité de la barbotine est faible, moins le broyage est efficace. Les barbotines les plus liquides, c'est-à-dire fortement défloculées ou de densité plus faible du fait d'un ajout plus important d'eau, conduisent à des broyages moins efficaces. On peut justifier un tel comportement par une probabilité de chocs entre les billes et les particules de poudre moins importante lorsque la barbotine est fortement défloculée, ou diluée, et donc un broyage moins efficace. On peut aussi considérer que les barbotines fortement défloculées se broient moins bien du fait de la quantité importante de Syntron qui augmente l'élasticité des chocs particules de poudre – billes.

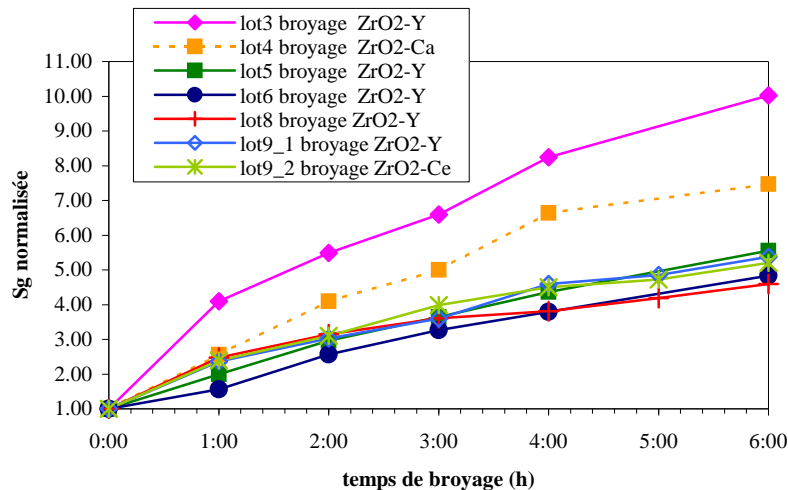


Figure 3.4: Différents essais de broyage en milieu aqueux avec utilisation de Syntron en tant que défloculant : évolution de la surface spécifique « normalisée » en fonction du temps de broyage.

Nom du lot	Masse de poudre introduite (g)	Masse billes(g)	Masse totale eau(g)	Masse totale Syntron(g)
Lot3	240	1400	143.82	4.04
Lot4	240	1400	124.88	5.19
Lot5	240	1400	147.93	4.90
Lot6	240	1400	166.42	6.37
Lot8	240	1400	157.25	4.19
Lo91	240	1400	109.8	6.9
Lot92	240	1400	109.8	6.9

Tableau 3.4 : Conditions expérimentales pour différents broyages aqueux.

### 3.3.2 Nature des billes de broyage et efficacité.

#### 3.3.2.1 Différentes natures de billes.

Trois sortes de billes ont été utilisées au cours de cette étude pour mettre en évidence l'influence de la nature de billes sur l'efficacité de broyage et surtout sur les propriétés diélectriques, notamment les pertes diélectriques. Les caractéristiques fournies par les différents fournisseurs sont résumées dans le Tableau 3.5. Les tests de pollution ont été conduits sur de la poudre de baryte (205g) avec 300 mL de billes, en milieu aqueux (130 mL) avec ajout de dispersant (30mL). Le bol de l'attriteur avait un volume de 750 mL. La masse de billes a été pesée avant ( $m_i$ ) et après broyage ( $m_f$ ) avec une balance de haute précision. Les pertes (en %) sont définies par

$$P = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

**Notation** : dans la suite du texte, nous noterons les billes en zircone stabilisée à l'yttrium  $ZrO_2$ -Y, au calcium  $ZrO_2$ -Ca ou au cérium  $ZrO_2$ -Ce.

Les billes  $ZrO_2$ -Y présentent une géométrie parfaitement sphérique ce qui justifie leur coût nettement plus élevé. Toutefois, exceptée leur géométrie, les billes  $ZrO_2$ -Y et  $ZrO_2$ -Ce présentent des caractéristiques physiques similaires (densité, durée de vie, pertes de masse au broyage). Les billes  $ZrO_2$ -Ca sont moins denses que les billes  $ZrO_2$ -Y et  $ZrO_2$ -Ce, sphéroïques comme les billes  $ZrO_2$ -Ce et du même prix. Par contre, ces billes polluent nettement plus, plus de 1,5% de pertes après 15h de broyage contre 0,06% environ pour les autres billes.

	$ZrO_2$ -Y	$ZrO_2$ -Ca	$ZrO_2$ -Ce
Densité	6,05	5,4	>6,1
Diamètre (mm)	2 ou 0,5 ou 0,3	≈ 1,5-2,4	1,7-2,4
Géométrie	sphérique	Sphéroïque	sphéroïque
Prix (F/kg)	≈ 1000	≈ 200-300	≈ 250
Durée de vie (h)	3000	< 2000	3500
Perte de masse après 15h de broyage en attriteur (%)	0.057	>1.5	0.065
Couleur	blanc	Sable	brun doré

Tableau 3.5: Caractéristiques principales des billes de broyage utilisées d'après [3] [4].

3.3.2.2 Contrôle de l'efficacité par la mesure des surfaces spécifiques.

Au cours de notre travail, nous avons été contraints de changer la nature des billes de broyage de manière à ajuster les propriétés diélectriques. Nous présentons dans le Tableau 3.6 les différents broyages en milieu aqueux qui nous ont permis de mettre en évidence l'influence de la nature des billes sur l'efficacité du broyage. Les masses de Syntron et d'eau désionisée indiquées correspondent aux quantités cumulées de la mise en barbotine et des ajouts au cours du broyage pour maintenir la viscosité constante. Rappelons que la masse de poudre introduite est dans tous les cas de 240g.

	Lot 3	Lot 4	Lot 9_1	Lot 9_2
Nature des billes	ZrO <sub>2</sub> -Y	ZrO <sub>2</sub> -Ca	ZrO <sub>2</sub> -Y	ZrO <sub>2</sub> -Ce
Masse d'eau (g)	143,8	124,9	109,8	109,8
Masse de Syntron (g)	4,0	5,2	6,9	6,9

**Tableau 3.6: Conditions expérimentales pour le broyage aqueux en attriteur.**

Dans cette étude, nous comparons séparément d'une part les lots 3 et 4 et d'autre part les lots 9\_1 et 9\_2 pour s'affranchir du facteur de densité de la barbotine. En effet, dans les expériences avec les lots 9\_1 et 9\_2, nous avons travaillé avec une barbotine de densité supérieure et surtout une quantité supérieure de Syntron, ce qui a conduit à des barbotines plus fluides. La Figure 3.5 montre l'évolution de la surface spécifique normalisée en fonction du temps de broyage. La surface spécifique augmente au cours du broyage pour atteindre, après 6h de broyage, 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'expérience 1, 7,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'expérience 2 et 5,3 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les expériences avec les lots 9\_1 et 9\_2.

Ces expériences montrent que les billes ZrO<sub>2</sub>-Y sont plus efficaces que les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ca et tout aussi efficaces que les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce. La qualité de la géométrie des billes n'est pas un facteur déterminant pour le broyage. Par contre, les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y et de ZrO<sub>2</sub>-Ce, aussi efficaces, ont une densité semblable tandis que les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ca, moins efficaces, sont nettement moins denses. Il apparaît que la densité des billes est certainement un facteur déterminant pour le broyage. Le broyage semble donc d'autant plus efficace que la densité des billes est plus élevée.

De plus, les expériences avec les lots 9\_1 et 9\_2 correspondent à des viscosités de barbotines plus faibles que dans le cas des expériences avec les lots 1 et 2. La barbotine est plus dense, en terme de rapport masse de poudre sur masse de liquide, mais fortement défloculée : elle conduit à un broyage moins efficace. Il faut donc mettre le moins possible de défloculant, juste ce qu'il faut pour obtenir une barbotine suffisamment fluide pour pouvoir la transvaser facilement et ne pas perdre trop de matière d'une étape à l'autre du broyage. Dans la deuxième zone mise en évidence sur la Figure 3.4, le broyage le plus efficace a été obtenu avec le lot 5, pour lequel on a ajouté un minimum de Syntron (on exclut de ce raisonnement le lot 8, qui contrairement aux autres lots possède du manganèse, dopage qui modifie la mise en barbotine).

*Deux facteurs conditionnant l'efficacité du broyage ont été mis en évidence : la densité des billes et la viscosité de la barbotine.* Nous n'avons pas poursuivi l'étude de l'influence de la viscosité car l'étude du broyage n'était pas un axe principal de nos travaux. Nous voulions seulement obtenir une reproductibilité des expériences de façon à contrôler la granularité des poudres broyées. La Figure 3.4 montre que nous sommes en mesure d'obtenir des évolutions de broyage identiques, à 1 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> près.



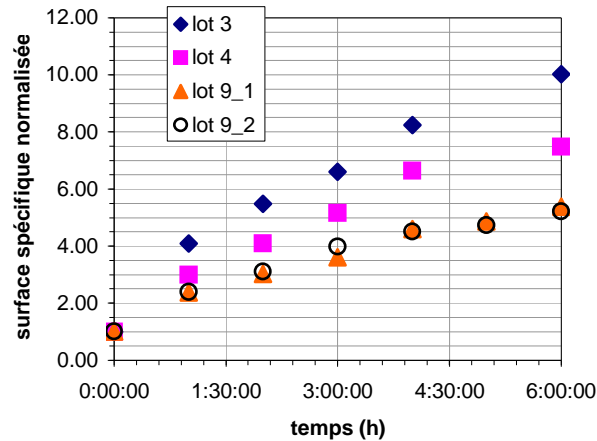


Figure 3.5: Evolution de la surface spécifique normalisée en fonction du temps de broyage pour différentes natures de billes.

### 3.3.2.3 Mise en évidence de la pollution par les billes de broyage.

Le problème de la pollution par les billes de broyage  $ZrO_2$ -Y 2 mm a été envisagé dans le cadre du travail de F.Perrot-Sipple. Des analyses de poudres broyées ont été réalisées par ICP. Les évolutions du taux d'yttrium et de zirconium dans les poudres en fonction du temps de broyage sont données Figure 3.6. Plusieurs quantifications des éléments présents dans les poudres ont été réalisées et ont conduit à donner les valeurs moyennes présentées sur la Figure 3.6. Toutefois cette technique a révélé des erreurs de mesure importantes.

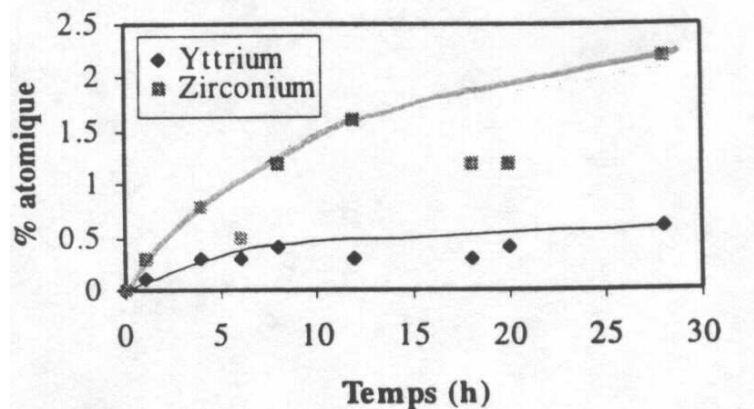


Figure 3.6: Evolution des taux atomiques de zirconium et d'yttrium dans les poudres de  $BaTiO_3$  en fonction du temps de broyage.

Dans le Tableau 3.5, qui concerne les billes de diamètre 2 mm environ, nous voyons que les billes de  $ZrO_2$ -Ce engendrent une pollution de 14% supérieure aux billes de  $ZrO_2$ -Y. Quant aux billes de  $ZrO_2$ -Ca, de densité plus faible, elles polluent 25 fois plus que les billes de  $ZrO_2$ -Y. Il faut donc s'attendre à une pollution de quelques pour cents atomiques des poudres par les éléments constituant les billes.

Nous avons voulu vérifier les pertes annoncées par ces deux différentes techniques pour les billes de  $ZrO_2$ -Y, de géométrie parfaitement sphérique. Pour cela, nous avons pesé quatre fois cent billes neuves et quatre fois cent billes utilisées depuis les premiers essais d'attrition au LRRS (Tableau 3.7). Les masses moyennes pour 100 billes sont les suivantes :



- Billes neuves = 2,6964g
  - Billes utilisées jusqu'à présent = 2,6417g
- soit une perte de masse de 2% environ, si l'on prend la même définition qu'au paragraphe 3.3.2.1.

Echantillon	Masse de 100 billes (g)				Masse moyenne pour 100 billes
	1	2	3	4	
Billes neuves	2,6949	2,6853	2,7052	2,7002	2,6964
Billes utilisées 500 h	2,6522	2,6291	2,6312	2,6545	2,6417

**Tableau 3.7 : Expériences de comptage des billes pour estimer leur usure au broyage.**

On estime avoir utilisé ces billes pendant un temps total maximal de broyage de 500h, d'où une perte de masse de  $4,1 \cdot 10^{-3}$  % en 1h de broyage et de 0,062 % en 15h. Ce résultat est tout à fait cohérent avec celui donné dans le Tableau 3.5. La Figure 3.6 indique une perte de 1,5% atomique de zirconium dans les billes, soit environ 1,2 % massique, auquel il faudrait ajouter les pertes en yttrium et en oxygène pour comparer aux résultats des pesées. Cette différence de pertes peut être due à divers facteurs :

- des conditions de broyage différentes pouvant modifier les taux d'usure des billes ?
- une incertitude sur les mesures réalisées par ICP ?

### 3.3.3 Influence du milieu de broyage.

#### 3.3.3.1 Mise en évidence par dilatométrie de la pollution par les carbonates des poudres broyées dans l'eau.

Classiquement, l'analyse dilatométrique permet l'optimisation des températures de frittage des céramiques (voir Paragraphe 3.4). Dans ce paragraphe, nous présentons la dilatométrie comme une technique de mise en évidence de la pollution engendrée par le broyage aqueux. L'étude a porté sur des poudres broyées avec des billes de  $ZrO_2$ -Y (étude préliminaire réalisée dans les mêmes conditions que le lot3).

Sur la Figure 3.7, nous avons représenté les courbes dérivées  $(dL/L_0)/dT$  en fonction de la température,  $dL/L_0$  représentant le retrait de la pièce, pour les poudres correspondant aux expériences de broyage en cascade : poudre initiale, poudre broyée avec des billes de 2 mm, poudre broyée avec des billes de 2 et de 0,5 mm, et poudre broyée avec les trois tailles de billes (2- 0,5- 0,3 mm).

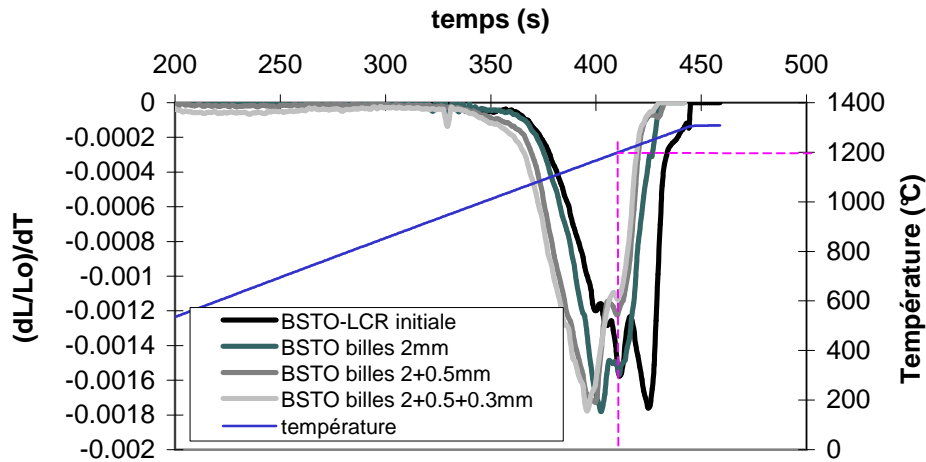


Figure 3.7: Analyse dilatométrique des poudres broyées en cascade avec des billes en zircone yttrée de différents diamètres. Montée en température.

Chaque extremum observé sur ces courbes correspond à une rupture de pente sur la courbe  $dL/L_0 = f(T)$ . Les principaux extrema observés sont regroupés dans le Tableau 3.8.

<i>poudre</i>	<i>Extremum 1(°C)</i>	<i>Extremum 2(°C)</i>	<i>Extremum 3 (°C)</i>
<i>initiale</i>	1183	1202	1243
<i>2mm</i>	1174	1201	1249
<i>2+0.5 mm</i>	1165	1200	1258
<i>2+0.5+0.3 mm</i>	1153	1198	1249

Tableau 3.8: Accidents observés sur la dérivée de la courbe de dilatométrie de BSTO au cours de la montée en température (Figure 3.7).

La température de l'extremum 1 diminue quand on augmente le temps de broyage. Cette évolution peut être corrélée à une diminution de la taille des grains de BSTO (voir Figure 3.3) au cours du broyage. Il est connu que la diminution de la granularité d'un matériau entraîne une diminution de sa température de frittage [5]. La température de l'extremum 2 se trouve pour chacune des quatre courbes à 1200°C. Cette constance nous conduit à envisager la présence de carbonates fortement liés dans la poudre, expérimentalement les variations de masse sont effectivement observées entre 1000 et 1400°C. En effet, le broyage a lieu sous air or nous connaissons l'aptitude du CO<sub>2</sub> de l'air à se dissoudre aisément dans l'eau. L'extremum 3, fortement marqué dans le cas de la poudre non broyée et peu marqué pour les poudres broyées serait à associer au frittage des particules de plus grande taille, tels les agrégats présents dans la chamotte.

### 3.3.3.2 *Le broyage en milieu alcoolique.*

Le choix du broyage dans l'eau était motivé par une volonté d'adaptabilité de la technique au milieu industriel. Toutefois, la carbonatation des poudres en milieu aqueux pose problème car elle est un frein à une bonne densification des pièces au cours du frittage.

Un essai de broyage en jarre dans l'alcool avec des galets de quelques dizaines de millimètres a alors été conduit au LCR. L'analyse dilatométrique de la poudre a été comparée à celles obtenues pour une poudre broyée dans l'eau en attriteur pendant 6h. Les courbes obtenues

montrent, qu'au contraire des poudres broyées dans l'eau, la poudre broyée en jarre dans l'alcool est exempte de carbonate (absence de pic sur la courbe du déplacement à haute température). Forts de ces résultats, nous avons réalisé des essais de broyage en attriteur dans l'alcool pendant 6h. Le protocole expérimental suivi est décrit dans le Tableau 3.7. La courbe de dilatométrie révèle une courbe lisse, témoignant d'une absence de carbonate.

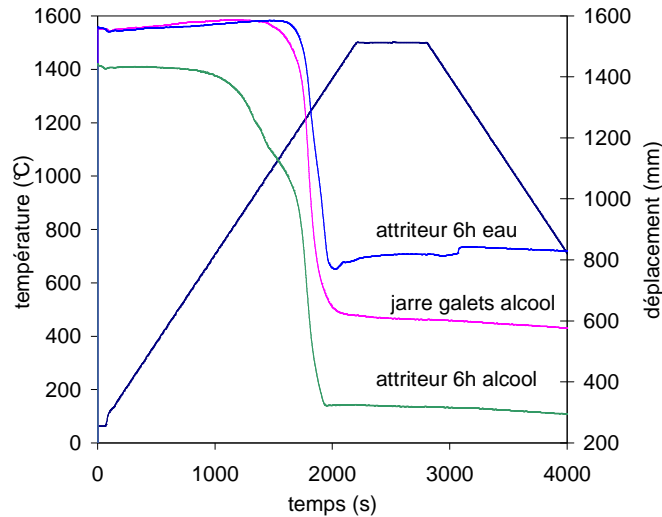


Figure 3.8: Comparaison par dilatométrie de poudres broyées dans l'eau en attriteur et dans l'alcool en jarre.

Masse de poudre introduite (g)	Quantité de Tween20 (gouttes)	Volume éthanol pour mise en barbotine (mL)	Masse billes (g)	Volume éthanol ajoutée pendant broyage (mL)	Solution de Tween20 ajoutée pendant broyage (mL)
182	32	94	1030	De 130 à 230	0

Tableau 3.7 : Mise en barbotine de la poudre de BSTO pour un broyage alcoolique. Quantité de solvant ajouté pendant le broyage de manière à conserver une viscosité apparente constante.

Nous pouvons vérifier la pollution par les carbonates à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (ATG). Sur la Figure 3.9, nous avons représenté l'évolution de la perte de masse en fonction de la température pour une poudre de BSTO broyée 6h dans l'eau et une broyée 6h dans l'alcool. La perte de masse au-delà de 1000°C est supérieure dans le cas de la poudre broyée dans l'eau. Les poudres se carbonateraient donc moins lors d'un broyage dans l'alcool.

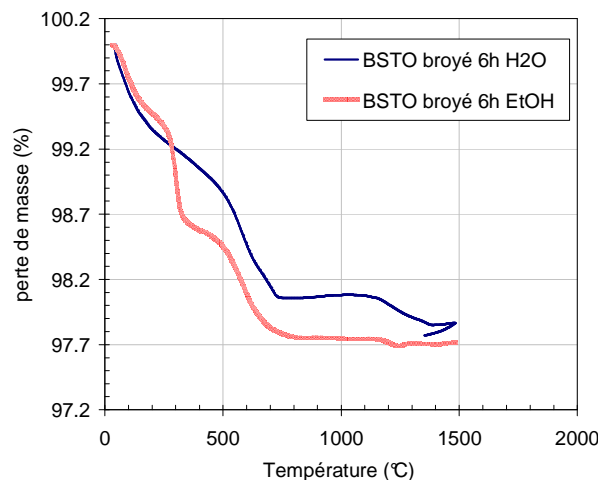


Figure 3.9 : Evolution de la perte de masse pour des poudres de BSTO broyées 6h dans l'eau ou dans l'alcool.

**Remarque : rôle néfaste du défloculant sur l'efficacité du broyage.**

La technique de broyage dans l'alcool a été utilisée pour le broyage d'un verre spécifique se dégradant au contact de l'eau [6]. Dans un premier temps, un broyage de 10h a été mené, la viscosité était maintenue constante par des ajouts répétés de solution alcoolique de Tween 20 (20% en poids de Tween 20). Le Syntron ne se diluant pas dans l'alcool, nous avons changé le défloculant. Cet essai s'est avéré inefficace, la surface spécifique du verre n'ayant pas augmenté après 10h de broyage. Un second essai avec maintien de la viscosité par ajouts d'alcool sans Tween 20 a permis une multiplication de la surface spécifique par 6 après 10 h de broyage. Ces résultats confirment le fait que le défloculant peut nuire à l'efficacité du broyage. On peut supposer qu'il augmente l'élasticité des chocs particules de poudres – billes, jusqu'à rendre le broyage inefficace.

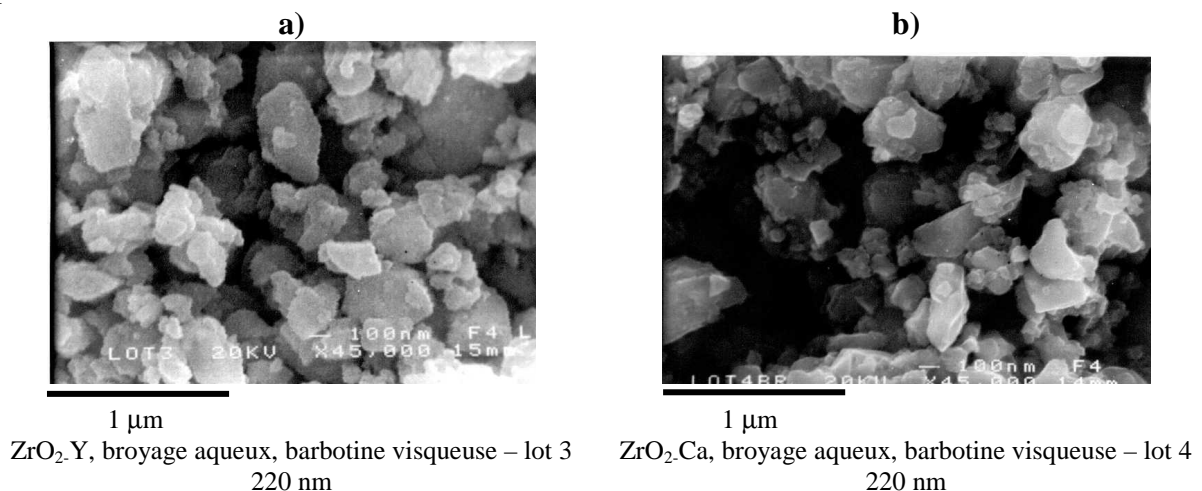
3.3.4 Caractérisations des poudres broyées.

3.3.4.1 Morphologie des poudres.

Les morphologies des poudres broyées avec les différentes natures de billes ont été observées par MEB. Les clichés sont regroupés Figure 3.10.

Les clichés des poudres broyées avec  $ZrO_2$ -Y et  $ZrO_2$ -Ca (lot3 et lot4), correspondant aux expériences de broyage où la viscosité de la barbotine était élevée et le broyage le plus efficace, présentent une morphologie des grains anguleuse. La taille moyenne des grains calculée est de 220 nm, légèrement supérieure aux autres cas. De plus, les particules sont nettement moins sphériques, elles présentent des arêtes vives témoignant d'une puissance de chocs des billes plus importante. Les poudres broyées avec des barbotines plus liquides, correspondant à la seconde zone mise en évidence sur la Figure 3.4, broyées avec  $ZrO_2$ -Y ou  $ZrO_2$ -Ce, que ce soit dans l'eau ou dans l'alcool, présentent une taille de grains moyenne de 140 nm. Les particules sont nettement plus sphériques et ne présentent pas d'arêtes vives. Ces observations montrent qu'il existe une différence de morphologie des grains selon les conditions de viscosité des barbotines.

Avec des densités de barbotine plus importantes, c'est-à-dire dans le cas de barbotines fortement défloculées, d'une part, le mélange de la poudre et des billes est plus intime et, d'autre part, les chocs entre les particules et les billes sont amortis par l'action du défloculant, ce qui conduit à une distribution granulométrique plus serrée et une morphologie des grains plus arrondie.



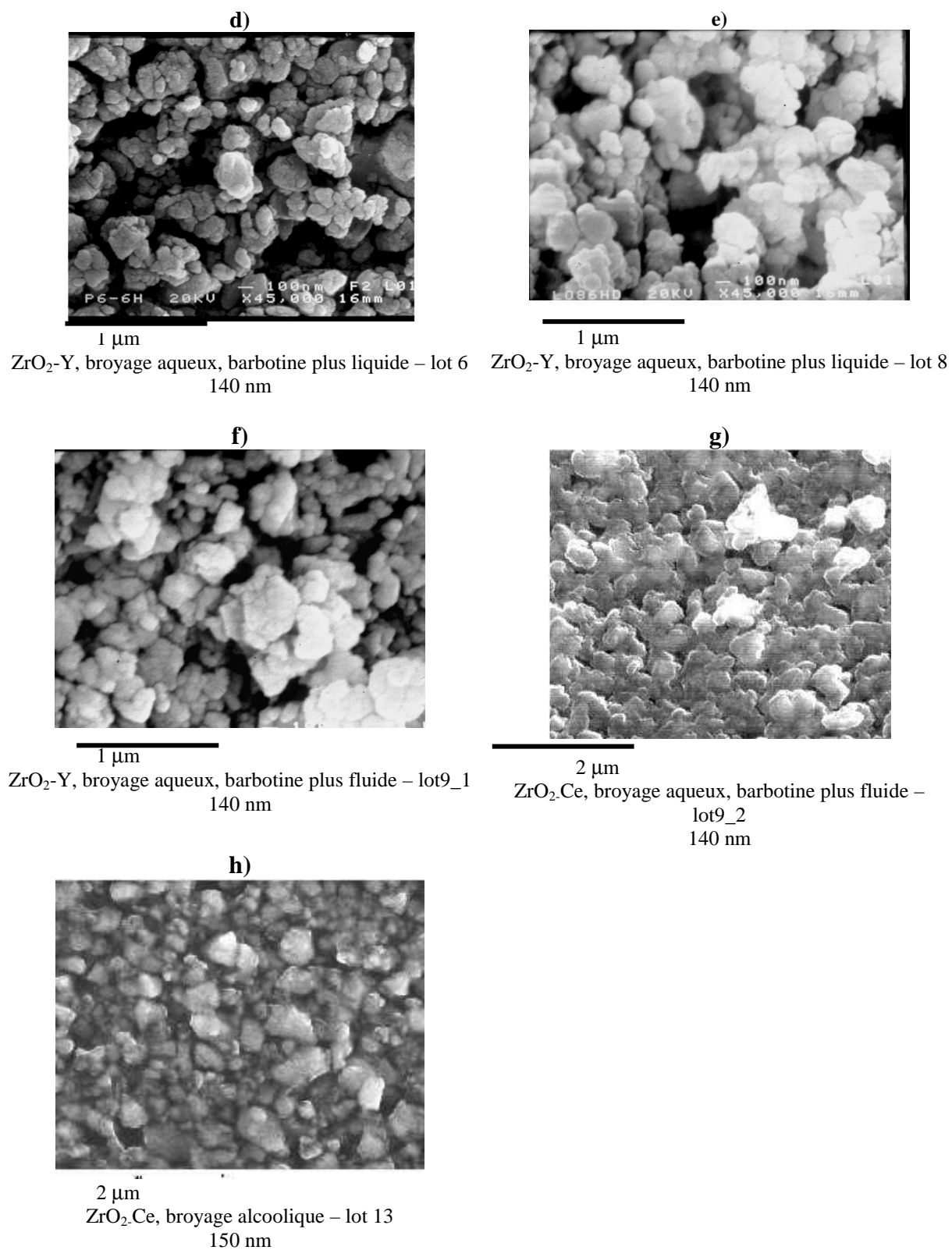


Figure 3.10 : Clichés de microscopie à balayage des poudres broyées 6h en attriteur dans l'eau avec les 3 natures de billes et dans l'alcool avec ZrO<sub>2</sub>-Ce.

3.3.4.2 Granularité des poudres.

Les poudres broyées ont été systématiquement caractérisées par diffraction des rayons X, pour un contrôle de la phase formée et de la taille des cristallites, et par B.E.T, pour un contrôle de la surface spécifique atteinte au bout de 6h de broyage. Les résultats pour les différents essais présentés au paragraphe 3.3.1.2. sont regroupés dans le Tableau 3.9. Ils mettent en avant une bonne reproductibilité de la technique de broyage. Toutefois, de légères différences existent ; elles sont dues à la nature de la poudre ou des billes de broyage. Le lot 4 qui présente la taille de cristallites maximale a été broyé avec  $ZrO_2$ -Ca, les billes les moins efficaces. Les autres lots ont été broyés avec des billes de  $ZrO_2$ -Ce ou  $ZrO_2$ -Y, toutes aussi efficaces. Les lots 8 et 13 ont des tailles de cristallites inférieures à la moyenne (autour de 140nm), ce sont des lots dopés au manganèse. Ce résultat montrerait que les poudres dopées au manganèse se broient mieux.

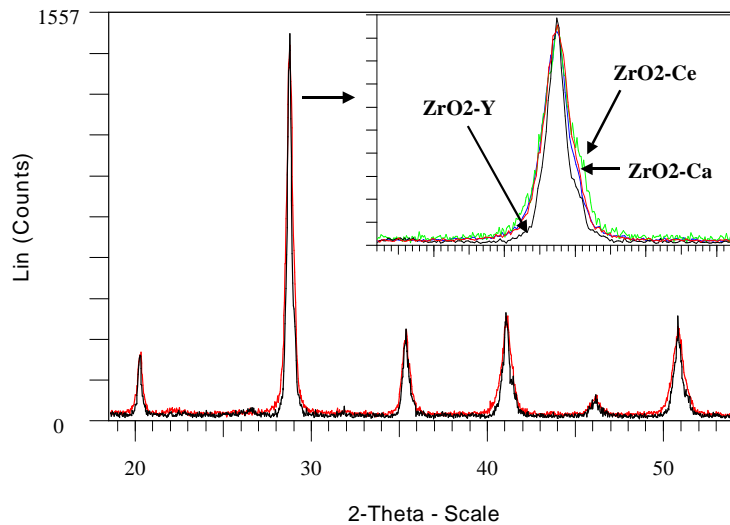
	Lot3	Lot4	Lot5	Lot6	Lot8	Lot91	Lot92	Lot13
$S_s (m^2.g^{-1})$	14,13	15,23	16,5	17,4	11,63	12,86	13,54	11,1
$\Phi_{DRX} (nm)$	143	244	143	140	111	-	157	84
$\Phi_{MEB} (nm)$	220	220	-	140	140	140	140	150

Tableau 3.9: Caractérisations des poudres de BSTO broyées par B.E.T, MEB et DRX.

Il est important de souligner la concordance des résultats obtenus par diffraction des rayons X et par microscopie à balayage sur les tailles de particules. Cela signifie que les grains observés au MEB ne sont constitués en moyenne que d'un à quelques cristallites. Le broyage a donc deux conséquences : la réduction de la taille des grains et la désagrégation des poudres. L'objectif d'obtenir des grains de taille inférieure ou égale à 200 nm est donc atteint après 6h de broyage.

3.3.4.3 Homogénéisation de la phase par le broyage.

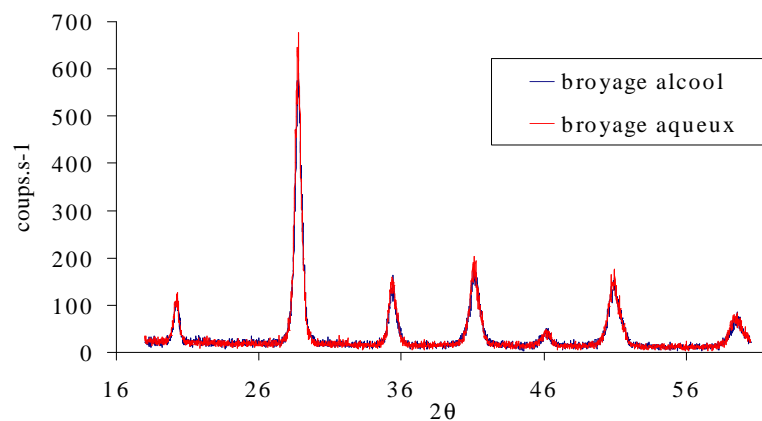
Nous avons montré que les chamottes présentaient des pics de diffraction asymétriques du fait d'une hétérogénéité chimique ou granulaire de la phase formée. La Figure 3.11 représente le diagramme de diffraction d'une poudre non broyée comparé à celui d'une poudre broyée. De façon à pouvoir comparer les largeurs à mi-hauteur, les intensités des raies ont été normalisées. L'encart correspond à un agrandissement de la raie 110 ; nous avons représenté les contributions des différentes natures des billes. Il apparaît que quelle que soit la nature des billes, le broyage conduit à un élargissement des raies de diffraction, dû à la réduction de la taille des grains, et à leur apparente symétrisation.



**Figure 3.11: Diagramme de diffraction X d'une poudre broyée et d'une poudre non broyée. Agrandissement de la raie 110 avec comparaison d'une poudre non broyée (en noir) et de poudres broyées avec les 3 natures de billes. Intensité des raies normalisée.**

#### 3.3.4.4 Influence du milieu de broyage.

Au vu de la Figure 3.12, les poudres broyées avec les billes de  $ZrO_2-Ce$  dans l'eau et dans l'alcool présentent la même morphologie et la même taille de grains. Les diffractogrammes des poudres broyées dans l'eau et dans l'alcool sont similaires. Cela traduit une efficacité de broyage identique quel que soit le milieu de broyage et montre que la carbonatation des poudres est cependant relativement faible puisque les rayons X ne permettent pas de la détecter.



**Figure 3.12 : Comparaison des diffractogrammes de poudres broyées avec  $ZrO_2-Ce$  dans l'eau et dans l'alcool.**

#### 3.3.5 Conclusions.

Les mesures de surfaces spécifiques normalisées nous ont permis de suivre l'évolution des broyages au cours du temps et leur efficacité. Nous avons montré que l'efficacité des

broyages était régi par deux paramètres importants : la viscosité de la barbotine, à laquelle on doit associer l'état de défloculation de la barbotine, et la densité des billes. De ce fait, il est préférable de broyer avec des billes de  $ZrO_2$ -Y ou  $ZrO_2$ -Ce plutôt qu'avec des billes de  $ZrO_2$ -Ca, moins denses. Il est nécessaire de broyer avec des barbotines denses, c'est-à-dire de densité voisine de 2,5 et défloculées. Ainsi, les poudres broyées 6h en attriteur présentent une morphologie de grains plutôt sphérique et une distribution granulométrique relativement serrée.

Le broyage par attrition s'accompagne malheureusement d'une pollution des poudres. Les éléments de broyages sont une des premières sources de pollution. Il n'est pas possible de s'en affranchir, toutefois cette pollution peut être rendue utile en réalisant un « broyage intelligent », c'est-à-dire en dopant le matériau avec des éléments améliorant les propriétés diélectriques recherchées pour les céramiques. Les carbonates adsorbés par les poudres sont une seconde source de pollution. Pour y remédier, nous avons réalisé des broyages dans l'alcool.

Quelle que soit la nature des billes de broyage, nous avons montré que le broyage permettait de réduire de 75% la taille des grains dans les poudres (taille de grains de 140 nm après 6h de broyage) et conduisait à une homogénéisation de la phase formée.

### **3.4 Frittage.**

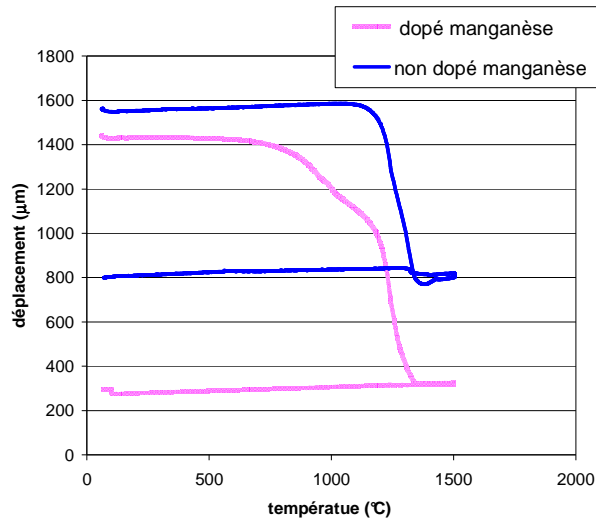
#### **3.4.1 Mise en forme des pièces crues.**

Il est important de bien compacter la poudre pour assurer une bonne densification de la pièce après frittage. Pour ce faire, nous avons choisi le pressage isostatique à froid, technique décrite au chapitre 2. La densité des pièces à cru est évaluée en fonction de leur masse et de leur géométrie (densité géométrique). Notons que les poudres ne sont pas au préalable enrobées car elles contiennent le défloculant utilisé lors du broyage, qui joue ici le rôle de liant. On obtient en moyenne des densités relatives de 60 %.

#### **3.4.2 Détermination des températures de frittage par dilatométrie.**

L'étude par dilatométrie des poudres broyées nous a permis de définir les températures de frittage des pièces crues. Sur la Figure 3. 13, nous avons représenté l'évolution du retrait des pièces en fonction de la température pour deux lots de BSTO (à titre d'illustration sachant que le comportement est semblable pour les autres lots), dopées au manganèse (lot 13) ou non (lot9\_2). Les poudres dopées au manganèse frittent à plus basse température. En effet, le frittage est achevé à 1350°C contre 1390°C dans le cas d'une poudre non dopée.

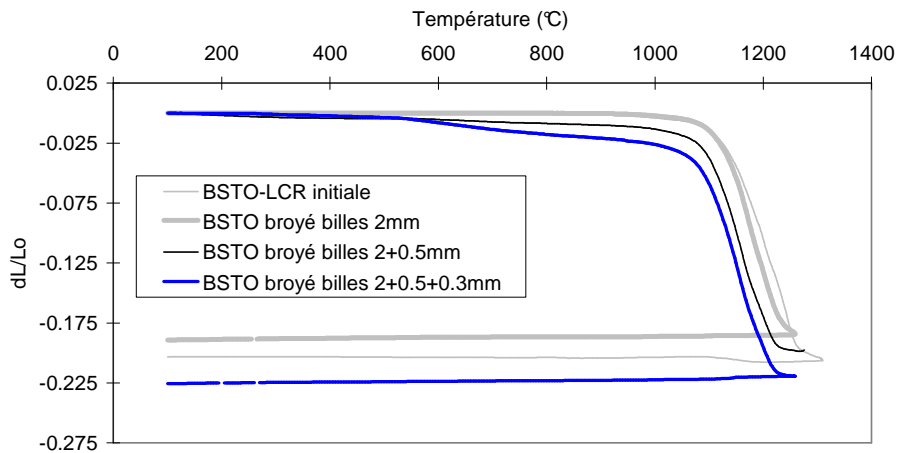




**Figure 3. 13: Etude dilatométrique de poudres de BSTO dopées ou non avec 1% mol de manganèse et broyées 6h en attriteur.**

Ainsi, dans le cas d'un frittage classique, une température comprise entre 1350°C et 1400°C devrait assurer une bonne densification de la pièce. En effet, les expériences de dilatométrie où la pièce est chauffée dans un four sous air sont proches d'un frittage conventionnel. Dans le cas d'un frittage uniaxial à chaud, l'application de la pression permet d'abaisser les températures de frittage. En effet, la pièce est en partie densifiée par l'action de la pression.

Nous avons étudié le comportement par dilatométrie des poudres broyées en cascade étudiées au paragraphe 3.3.3.1. Sur la Figure 3.14, nous avons superposé les courbes dilatométriques  $dL/L_0 = f(T)$  pour la poudre non broyée, la poudre broyée avec les billes de 2 mm, avec les billes de 2 puis 0,5 mm et celle broyée avec les billes de 2, 0,5 et 0,3 mm. Les courbes dérivées de ces expériences ont été représentées sur la Figure 3.7. Nous remarquons que plus le broyage est poursuivi, donc plus la taille des grains des poudres diminue, plus la température de frittage diminue. Entre la chamotte non broyée et la poudre broyée la plus finement, un écart de 400°C est observé entre les températures de début de frittage où le retrait s'amorce. De plus, on remarque que plus la taille des grains est petite, plus le retrait de la pièce est important.



**Figure 3.14 : Analyse dilatométrique des poudres broyées en cascade avec des billes de diamètre 2, 0.5 ou 0.3 mm.**

### 3.4.3 Frittage conventionnel.

Notre travail a consisté à étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés diélectriques des céramiques. De manière à compléter l'étude, il sera intéressant de comparer les propriétés des céramiques obtenues par pressage à chaud (voir paragraphe suivant), dont nous montrerons que la taille des grains est inférieure à 800 nm, à celles des céramiques obtenues à partir du frittage conventionnel, dont la taille des grains est habituellement micrométrique.

En accord avec les courbes de dilatométrie présentées au paragraphe 3.4.2, nous avons choisi des températures de frittage comprises entre 1350 et 1450°C. Les cycles de frittage conventionnel étaient alors les suivants :

- montée en température de 100°C.h<sup>-1</sup>
- palier de déliantage à 380°C ou 500°C pendant 2h
- montée en température de 100°C.h<sup>-1</sup>
- palier de frittage à 1350°C ou 1450°C pendant une durée variant de 3 à 5h
- descente en température de 100°C.h<sup>-1</sup>

### 3.4.4 Frittage par pressage uniaxial à chaud.

Dans le cas du pressage uniaxial à chaud, la température de frittage peut être abaissée. Nous avons progressivement augmenté la température, de 1100°C à 1200°C, de façon à atteindre la densification maximale de la pièce. Nous sommes allés aussi au-delà des 1200°C pour vérifier que la densité des céramiques n'était pas améliorée. Sur la Figure 3.15 sont représentés les cycles de frittage que nous avons réalisés.

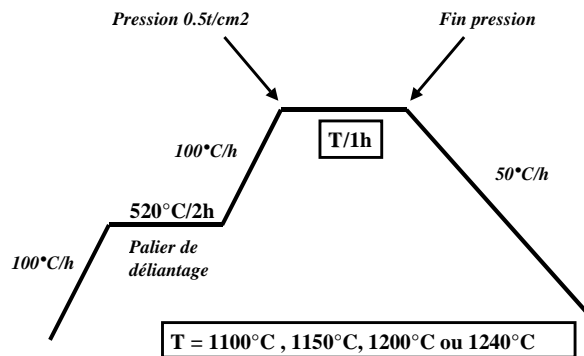


Figure 3.15: Schéma des cycles de frittage par pressage à chaud choisis.

Quatre températures de frittage (T=1100, 1150, 1200 et 1240°C) ont été sélectionnées de façon à étudier leur influence sur la microstructure des céramiques (densité et taille de grains) et, en conséquence, sur leurs propriétés diélectriques. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les poudres compactées renferment toujours les défloculants utilisés au cours du broyage. Un palier de déliantage est nécessaire afin de les supprimer pour assurer une bonne densification de la pièce.

### 3.5 Caractérisations des céramiques.

#### 3.5.1 Caractérisations des céramiques par microscopie électronique à balayage.

##### 3.5.1.1 Céramiques obtenues par frittage classique.

Un frittage classique des poudres des différents lots a été réalisé de manière à comparer les propriétés des céramiques ainsi obtenues à celles des céramiques obtenues par pressage à chaud. De plus, au cours de l'étude nous avons été conduits à modifier les températures de frittage de façon à améliorer les propriétés de ces céramiques. Nous présentons, sur la Figure 3.16, des exemples de l'évolution des microstructures selon les conditions de frittage dans le cas de poudres de BSTO non dopées ou dopées au manganèse.

Ces clichés mettent en évidence l'influence de plusieurs facteurs sur la microstructure des céramiques :

- La température de frittage : on remarque qu'une augmentation de la température de frittage provoque une augmentation de la taille moyenne des grains et une croissance exagérée des grains dans le cas du lot 4 (cas b) notamment. La comparaison respective des clichés, a et b, et, c et d, montre que le frittage à 1400°C/5h/air conduit à une légère dédensification de la céramique. Le phénomène de dédensification est bien connu dans BaTiO<sub>3</sub> [7], il est observable à partir de 1320°C. Ce phénomène résulte de l'effet simultané de différents processus, à savoir la croissance exagérée des grains, la coalescence des pores et la fermeture des pores.
- Le dopage des poudres : le dopage des poudres avec 1% molaire de manganèse a pour conséquence une augmentation de la densité des céramiques. Le manganèse peut en effet être utilisé en tant qu'agent de frittage.
- La morphologie des poudres : la croissance exagérée des grains par augmentation de la température est nettement plus significative dans le cas b) que dans le cas d). Ces céramiques ont été réalisées respectivement avec les poudres lot 4 et lot 13. Dans le cas b), il s'agit d'une poudre présentant des grains de forme anguleuse et une plus large distribution granulométrique, deux facteurs qui favorisent une croissance exagérée des grains. La poudre lot 13 présentait des grains de forme plus régulière, sphérique.

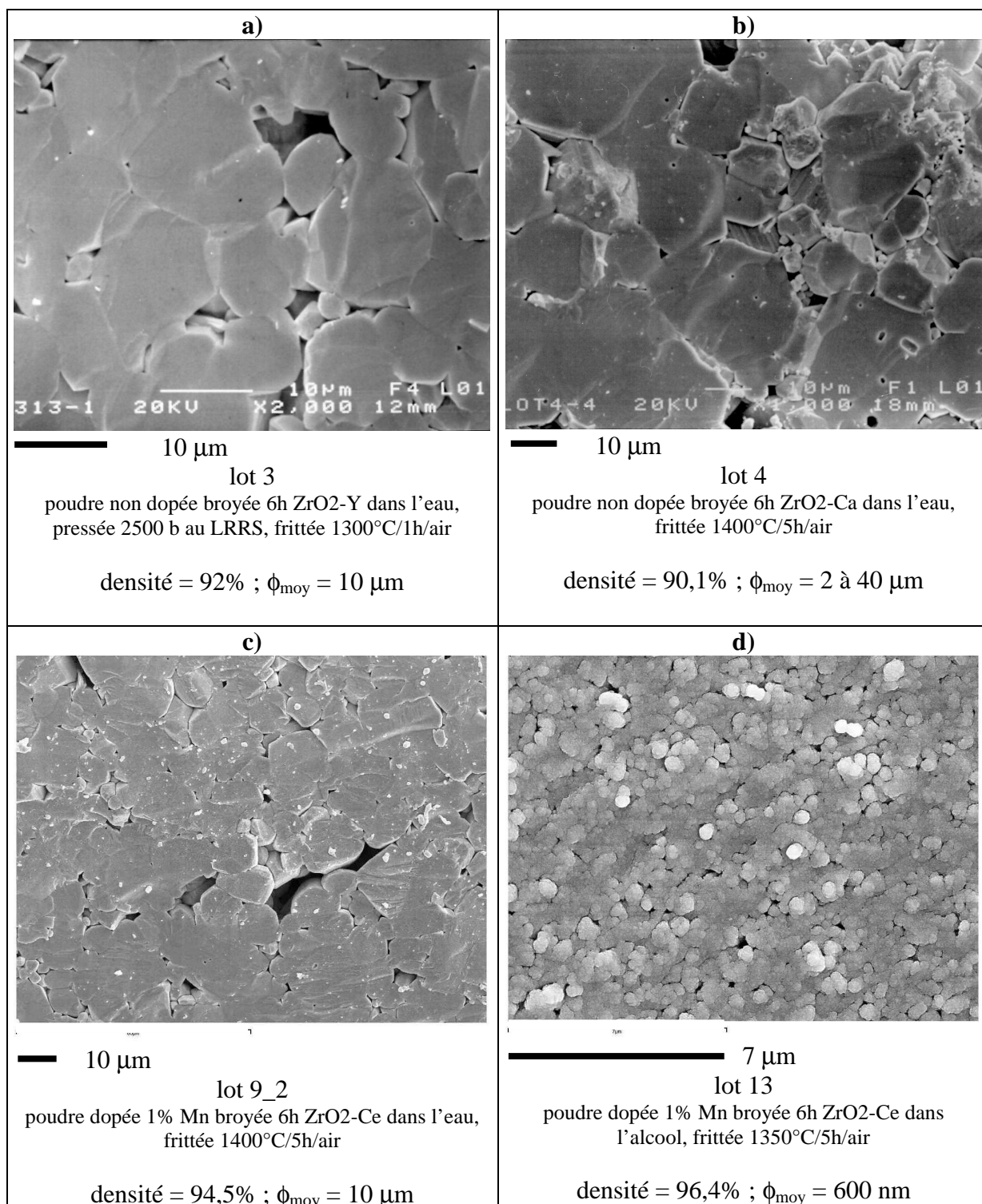
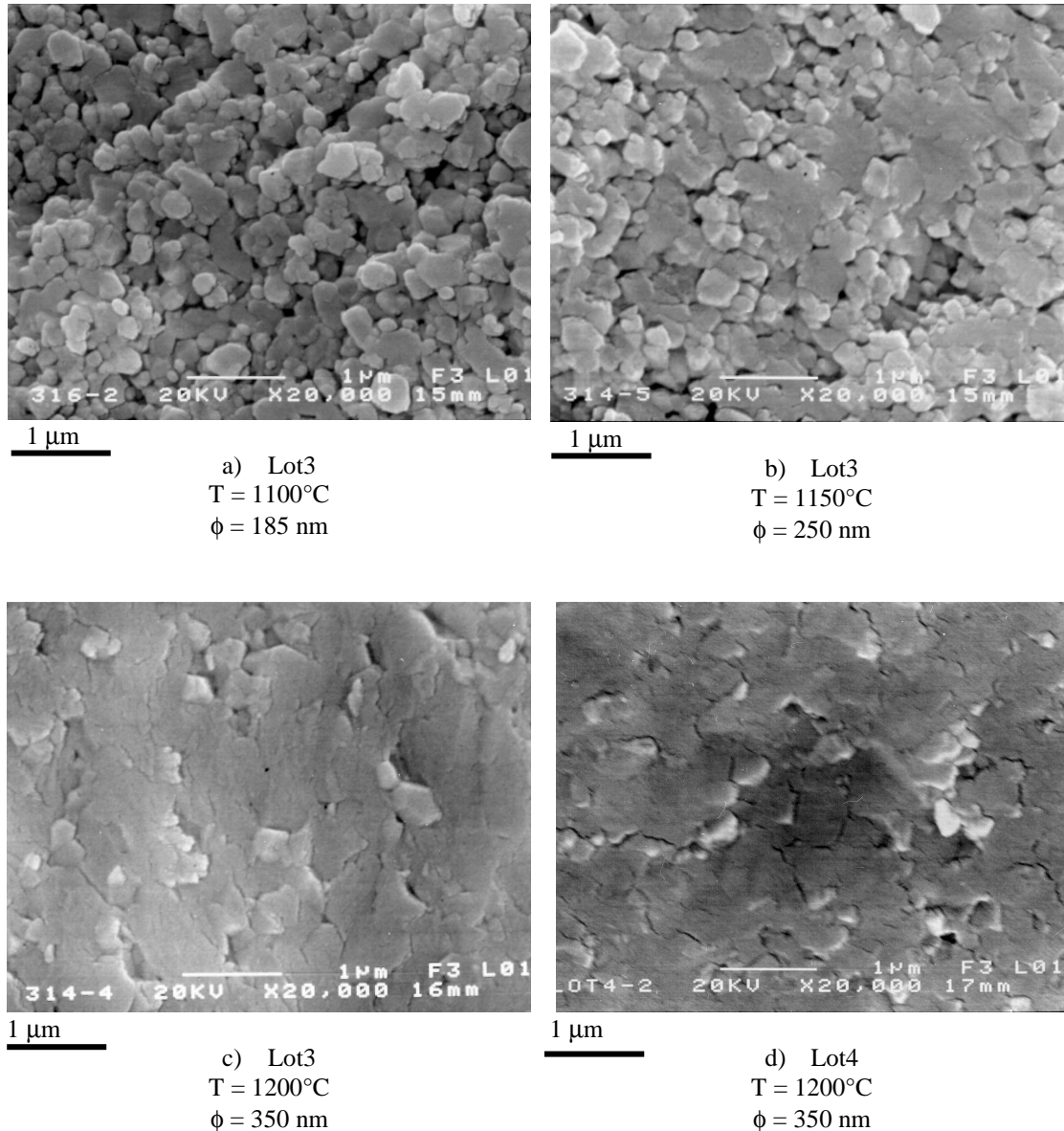


Figure 3.16: Evolution des microstructures des céramiques obtenues par frittage classique selon les conditions de préparation des poudres.

3.5.1.2 Céramiques obtenues par pressage à chaud.

Les microstructures des céramiques obtenues par pressage uniaxial à chaud à partir de poudres broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y (lot 3) et ZrO<sub>2</sub>-Ca (lot 4) sont présentées sur la Figure 3.17. Ces exemples de microstructures sont caractéristiques des différentes céramiques obtenues par pressage à chaud au cours de l'étude. Quelle que soit la nature des billes, les microstructures des céramiques pressées à chaud à 1200°C sont semblables. Sur les Figure 3.17, un exemple de l'évolution de la microstructure des céramiques en fonction de la température de frittage est donné, dans le cas de poudres broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y (lot 3).



**Figure 3.17: Microstructures des céramiques de BSTO, poudres broyées avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y frittées sous une pression de 50 Mpa a)1100°C/1h/air, b) 1150°C/1h/air, c) 1200°C/1h/air. d) 1200°C/1h/air (poudre broyée ZrO<sub>2</sub>-Ca). Observations sur fractures.**

Les densités des céramiques frittées par pressage uniaxial à chaud ainsi que les tailles de grains, sont regroupées dans le Tableau 3.10. Il s'agit de densités relatives géométriques, dont la précision de mesures est de 1%.

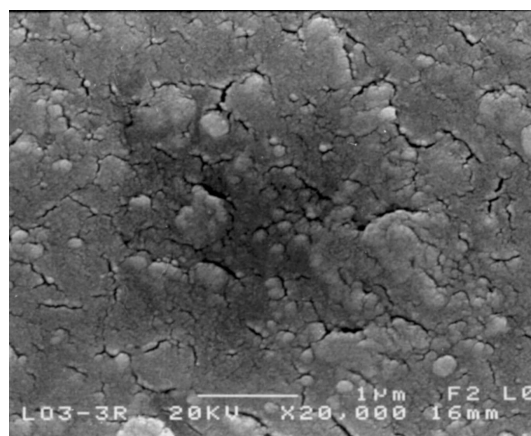
Nature billes	T (°C)	Densité relative (%)	$\phi$ moyen (nm)
ZrO <sub>2</sub> -Y Lot 3	1100	78	185 ± 30
	1150	90	250 ± 30
	1200	99	350 ± 30
ZrO <sub>2</sub> -Ca Lot 4	1100	77	150 ± 30
	1200	98	350 ± 30

**Tableau 3.10: Densités relatives et tailles de grains pour des céramiques pressées à chaud, frittées à différentes températures et broyées avec des billes de ZrO<sub>2</sub>-Y ou ZrO<sub>2</sub>-Ca.**

La Figure 3.17 met en évidence l'évolution microstructurale suivante en fonction de la température :

- à 1100°C, la microstructure contient majoritairement des petits grains dont la taille est de l'ordre de 185 nm. Cette taille correspond à celle des poudres broyées. Il y a donc eu densification de la céramique sans croissance des grains. La densification se révèle peu élevée, voisine de 78%. Toutefois, on observe quelques grains qui commencent à se souder.
- à 1150°C, la densification de la céramique s'amorce. Deux zones apparaissent. La première est constituée de grains dont la taille a légèrement augmenté pour atteindre 250 nm. La seconde est constituée de grains qui se sont consolidés. La densification de la céramique atteint 90%.
- A 1200°C, la microstructure est celle d'une céramique bien densifiée, 98% de la densité théorique, dont la taille des grains n'excède pas 350 nm.

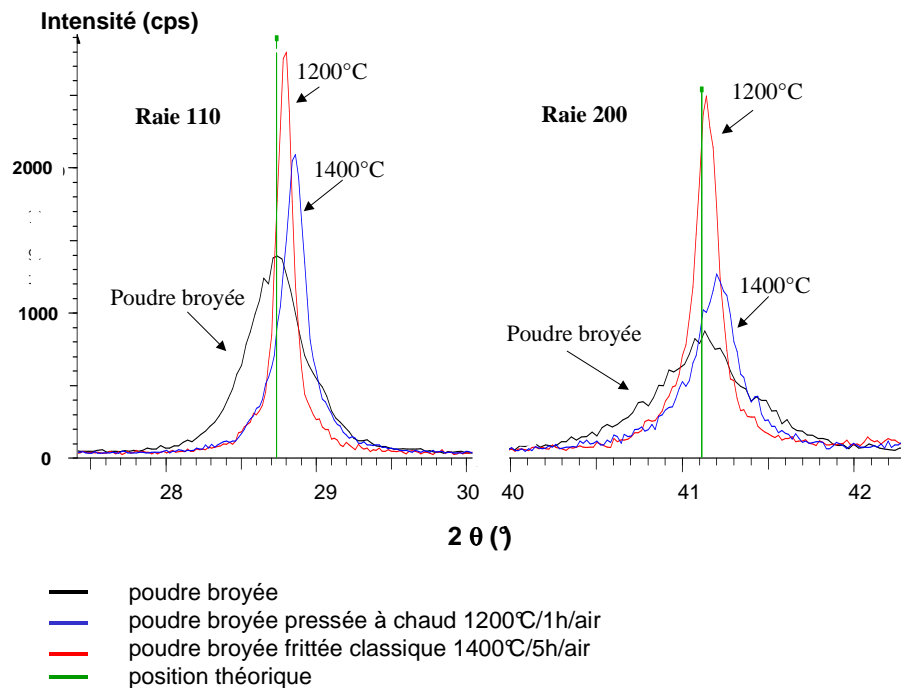
Bernaben et al. [8] ont étudié le frittage de céramiques à grains fins de BaTiO<sub>3</sub>. Leurs investigations ont porté sur plusieurs techniques (le frittage conventionnel, le frittage rapide, l'encapsulation de l'échantillon combinée à de la HIP et le frittage forgeage). De ces quatre voies de frittage, seul le frittage forgeage a permis l'élaboration de céramiques denses (98% de la densité théorique, calcul par densité géométrique) de tailles de grains supérieures ou égales à 580 nm, soit des tailles de grains au moins 20% supérieures à celles que nous avons obtenues. Cette technique diffère de la nôtre par le fait que l'échantillon, au lieu d'être placé dans une matrice, est entouré par deux plaques de zircone. Il peut donc fluer au cours du frittage. Nous avons réalisé un essai de frittage-forgeage à 1200°C/1h/air à 50 MPa en plaçant l'échantillon entre deux plaques de magnésie. La microstructure de la céramique peut être observée sur la Figure 3.18. La taille des grains est moins homogène que dans le cas de l'usage d'une matrice, la distribution granulométrique moyenne est comprise entre 150 et 800 nm. De plus, la céramique semble présenter des microfissures le long des joints de grains.



**Figure 3.18: Microstructure d'une céramique obtenue par frittage-forgeage à 1200°C/1h/air à 50 Mpa.**

3.5.1.3 Mise en évidence par DRX de la présence de contraintes résiduelles dans les céramiques pressées à chaud.

Les diffractogrammes des céramiques obtenues par pressage à chaud, quelle que soit la température de frittage, présentent une asymétrie des raies, au contraire des céramiques obtenues par frittage classique (voir Figure 3.19). De plus, les raies sont déplacées par rapport à celles de la poudre broyée. Le frittage classique des poudres ne semble que très légèrement déplacer les raies de diffraction. Pour interpréter un tel comportement, nous avons émis l'hypothèse que les céramiques obtenues par pressage à chaud présentaient des macro-contraintes, du fait de l'application d'une pression sur une pièce qui, insérée dans une matrice, ne peut donc pas librement fluer.



**Figure 3.19 : Comparaison des diffractogrammes obtenus pour une poudre broyée 6h en attriteur, pour une céramique obtenue par pressage à chaud de cette poudre à 1200°C/1h/air et une céramique obtenue par frittage classique à 1400°C/5h/air.**

La technique de Williamson et Hall permet de mettre en évidence le caractère isotrope d'un échantillon. Sur la Figure 3.20, nous avons représenté le diagramme de Williamson et Hall (cf §2.3.2.2)  $\beta^* = f(d^*)$  dans le cas d'une poudre broyée 6h avec des billes de  $ZrO_2$ -Y, lot 3, et dans le cas d'une céramique obtenue à partir du lot 3 par pressage à chaud à 1200°C/1h/air. Dans le premier cas (a), les points correspondant aux harmoniques sont parfaitement alignés : la poudre broyée est isotrope. Dans le second cas (b), les points correspondant aux harmoniques ne sont plus alignés sur une même droite : la céramique n'est pas isotrope. De plus, les tailles de grains calculées dans le cas de la céramique sont inférieures à celle de la poudre broyée, résultat qui n'est pas satisfaisant. On pourrait supposer qu'il existe, lors du pressage, un cassage des grains suivi d'une recombinaison mais il semble plus probable que ce soient les macro-contraintes qui soient à l'origine de cette incohérence. En effet, elles vont contribuer à un élargissement des raies de diffraction, élargissement qui dans la technique de Williamson et Hall est considéré, à tort, comme un effet de taille de grains.

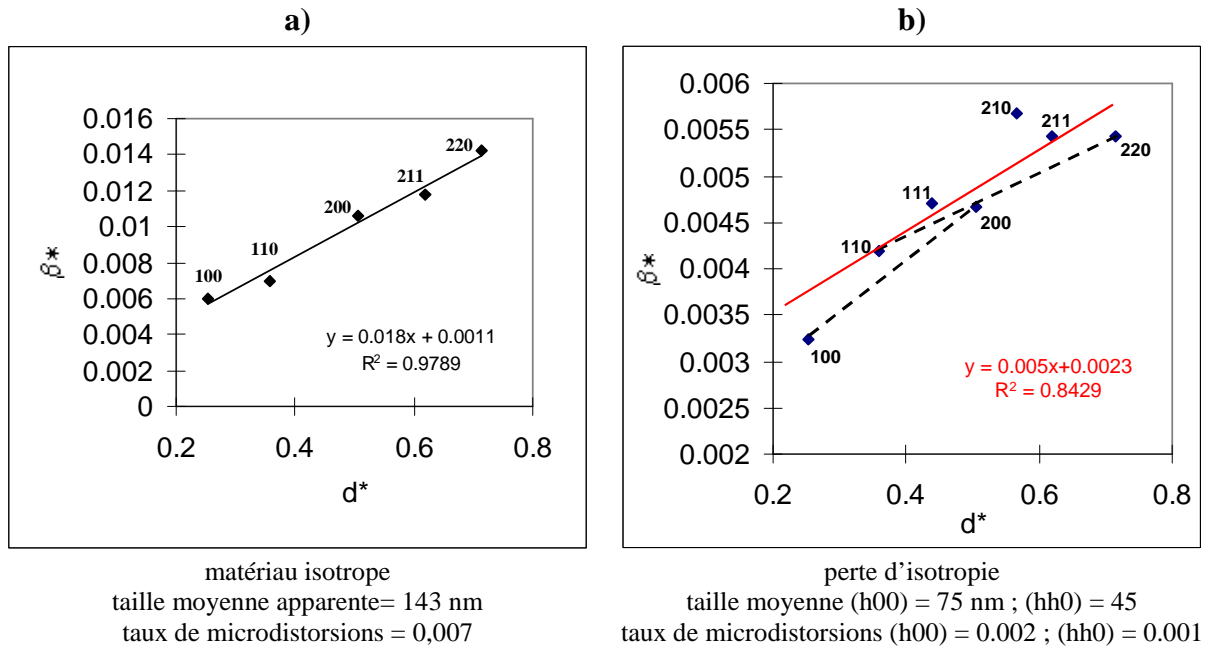


Figure 3.20: Calcul de la taille des grains par la méthode de Williamson et Hall. a) dans le cas d'une poudre broyée 6h par attriteur, b) dans le cas d'une céramique obtenue par pressage à chaud à 1200°C/1h/air d'une poudre broyée 6h.

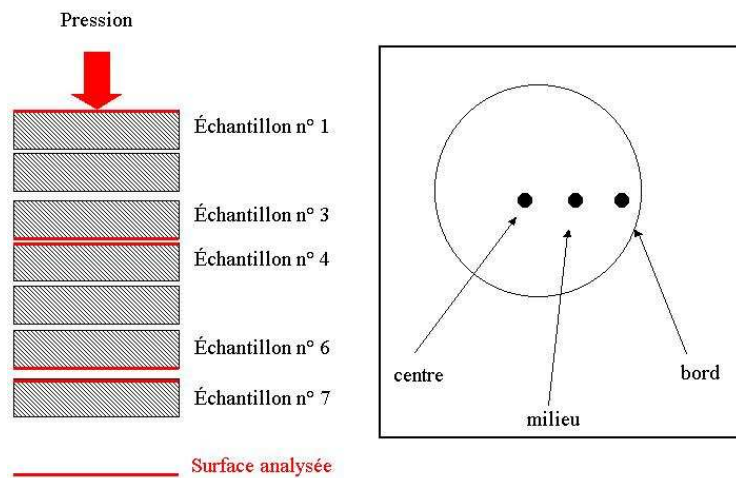


Figure 3.21: Zones analysées par DRX sur un barreau obtenu par pressage à chaud.

Pour mettre en évidence ces macro-contraintes, un barreau fritté a été découpé en six morceaux selon le schéma présenté sur la Figure 3.21. Cinq pastilles ont été découpées pour mettre en évidence les contraintes selon l'axe d'application de la pression. De plus, les échantillons ont été analysés en trois points différents sur chaque pastille pour prendre en considération les contraintes radiales dans le matériau.



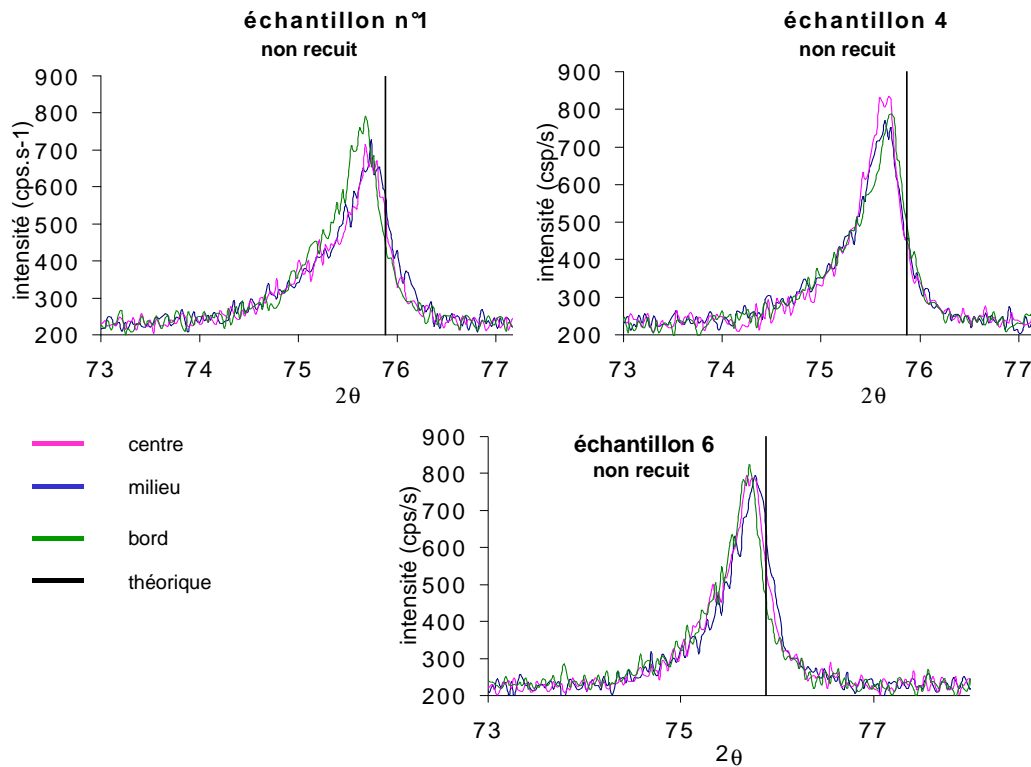


Figure 3.21 : Diffraction des rayons X sur les échantillons non recuits et recuits à 900°C/1h/air. Evolution de la position et de la symétrisation de la raie 310 selon l'échantillon analysé.

On observe sur ces diffractogrammes que quels que soient l'échantillon analysé et la zone analysée, les raies 310 sont décalées vers les petits angles, par rapport à la position théorique. Le réseau cristallin est déformé par application de la pression ; selon cette direction le paramètre de maille est augmenté.

Suivant la pastille analysée, le profil des raies et leurs positions sont modifiés :

- L'échantillon 1 présente des raies dont les largeurs à mi-hauteur sont supérieures à celles des échantillons 4 et 6. Cela traduirait des contraintes plus importantes dans la partie du barreau la plus proche du piston de la presse.
- On observe, pour l'échantillon 1, un décalage des raies vers les petits angles lorsque l'on passe du centre au bord de la pastille. Il y aurait donc une augmentation du paramètre de maille. L'échantillon serait plus contraint au contact de la matrice.
- Les raies de l'échantillon 4 ne sont pas décalées lorsque l'on passe du centre au bord de la pastille. Le centre du barreau apparaît comme la zone la plus homogène. Il s'agit de la zone placée au centre du four.

Le recuit de ces échantillons conduit à une symétrisation des raies de diffraction et un retour vers la position théorique, à l'image de l'échantillon 1 présenté sur la Figure 3.22. Les raies s'affinent considérablement, témoignant de la résorption des contraintes.

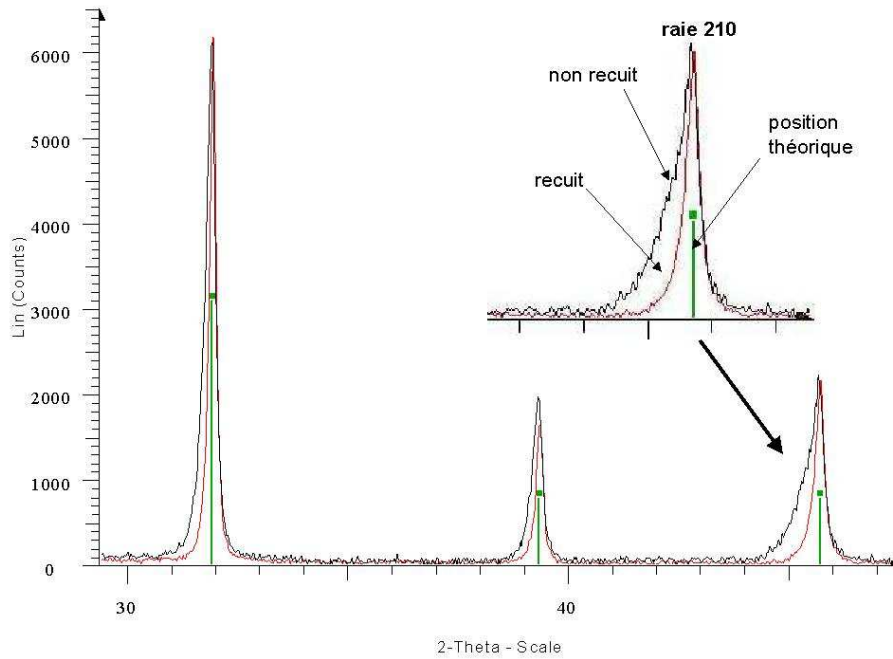


Figure 3.22 : Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon 1 non recuit et recuit à 900°C/2h/air.

Ces résultats montrent la nécessité du recuit des céramiques obtenues par pressage à chaud de façon à résorber les contraintes dans le matériau, qui se traduisent par une asymétrie des raies et un décalage de ces raies vers les petits angles d'où une augmentation du paramètre de maille.

Il est possible de corréler ces résultats à la carte de distribution des contraintes  $\sigma_{11}$  obtenues selon l'axe de pression (Figure 3.18, obtenue par simulation à l'aide des éléments finis). On remarque que plus on est proche du piston, plus la céramique est contrainte. Aux extrémités du barreau, la céramique est d'autant plus contrainte que l'on se déplace du centre vers le bord. La zone la plus homogène est donc la zone centrale du barreau, zone où nous avons extrait les échantillons à caractériser.

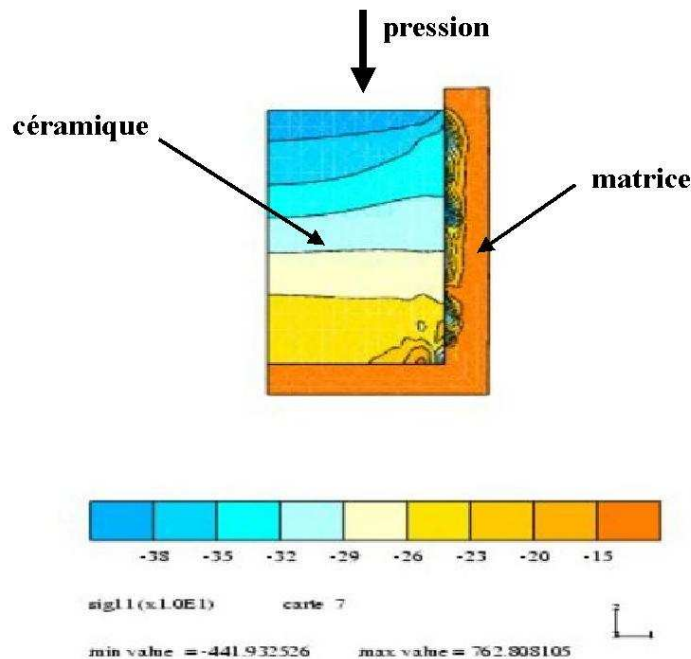


Figure 3.18 : Carte de distribution des contraintes dans le cas d'un pressage uniaxial à chaud. Simulation par éléments finis avec le logiciel Zébulon7.

### 3.6 Conclusions.

Ce chapitre consacré à la réalisation de céramiques de titanate de baryum-strontium nous a permis de mettre en évidence les étapes de préparation contrôlant leur microstructure finale.

La première partie de l'étude a été consacrée à l'obtention par broyage de poudres dont la taille des grains ne devaient pas excéder 200 nm. Nous nous étions fixés cet objectif de façon à obtenir des céramiques dont la taille des grains ne dépasserait pas 800 nm. ***Nous avons alors mis en évidence des facteurs majeurs contrôlant la taille et la morphologie des poudres broyées par attrition: la nature des billes de broyage et surtout la viscosité des barbotines.*** L'optimisation du procédé aux cours des différents essais a permis d'obtenir des poudres, parfaitement désagrégées, dont les grains présentent une morphologie sphérique et une granularité moyenne de 140 nm.

Pour l'obtention des céramiques, nous avons envisagé deux modes de frittage. ***Le pressage à chaud nous a permis d'obtenir des céramiques de densité quasiment égale à la densité théorique (99% environ)*** pour une taille de grains ne dépassant pas 350 nm. En comparaison aux travaux précédemment réalisés au LRRS dans cet objectif par Bernaben et al. [5], nous avons divisé la taille des grains d'un facteur deux. Toutefois, une étude par diffraction des rayons X a montré qu'il était ***nécessaire de recuire les céramiques obtenues par cette voie, de façon à résorber les contraintes présentes dans le matériau et qui pourraient nuire à leurs performances.***

La seconde méthode de frittage retenue est le frittage naturel. Par cette voie, nous avons obtenu des céramiques de tailles de grains micrométriques. Dans de nombreux cas, elles présentent une large distribution granulométrique que nous avons attribuée à deux facteurs : la morphologie des grains de la poudre et la température de frittage. Cependant, nous avons réussi à obtenir une céramique de granularité homogène et inférieure à 800 nm. En effet, un frittage à 1350°C/5h/air a conduit à une céramique de taille de grains moyenne de 600 nm et de densité égale à 96%.

### 3.7 Bibliographie.

- [1] 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 de Doctorat, *chimie-physique*. Dijon: Université de Bourgogne, 1999.
- [2] D. Houivet, "Etude d'un matériau céramique (Zr,Sn)TiO<sub>4</sub> pour filtres hyperfréquences : optimisation du mélange-broyage par attrition, réduction des pertes diélectriques," Thèse de Doctorat, *Chimie des Matériaux*. Caen, Université de Basse Normandie, 2000.
- [3] Zircoa, *Technical Report, A.Lincoln Strasse 1P.O. Box 2025 D-65010 Wiesbaden GERMANY*.
- [4] Jyoti Ceramics Indus, *Technical Report, Alter Bahnhofsweg 1 D-49457 Drebber GERMANY*.
- [5] N. Bernaben, A. Leriche, B. Thierry, and J. C. Niepce, "Pure barium titanate ceramics : crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size," *Electroceramics*, vol. 5, pp. 203-210, 1995.
- [6] S. Campo, "broyage de verre," *stage 2ième année d'ingénieur DMC2/Université de bourgogne*, 2000.
- [7] M. Demartin, C. Hérard, C. Carry, and J. Lemaître, "Dedensification and anomalous grain growth during sintering of undoped barium titanate," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 80, pp. 1079-1084, 1997.
- [8] N. Bernaben, "Céramiques de BaTiO<sub>3</sub> à grains fins : comportement diélectrique en relation avec la microstructure," Thèse de Doctorat, *sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1996.

**CHAPITRE 4 :**  
**PROPRIETES DIELECTRIQUES DES CERAMIQUES DE TITANATE DE BARYUM-STRONTIUM.**  
**CORRELATION AVEC LA MICROSTRUCTURE.**

#### **4.1 Introduction.**

L'étude de l'influence de la microstructure des céramiques de BSTO sur leurs propriétés diélectriques, pour des fréquences inférieures à 1 GHz, a fait l'objet de quelques communications, comme nous l'avons montré au Chapitre 1. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux explicites et complets au sujet de l'effet de la microstructure sur les propriétés en hyperfréquences des céramiques de BSTO. Seules quelques études isolées peuvent être répertoriées. C'est pourquoi ce chapitre s'attache à montrer les relations qui existent entre la microstructure et les propriétés diélectriques des céramiques, à basses fréquences et en hyperfréquences.

Nous commencerons par une étude à basse fréquence ( $f < 10$  MHz) des céramiques de BSTO. Nous montrerons en quoi la température de frittage, donc en conséquence la taille des grains, et le dopage influent sur les valeurs de permittivités complexes ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ). Nous insisterons en particulier sur les propriétés de commandabilité de ces céramiques. Une étude en température sera proposée.

Ensuite, nous analyserons leurs comportements diélectriques en hyperfréquences ( $f > 600$  MHz). Nous tenterons d'expliquer les sources des pertes diélectriques mesurées, notamment par comparaison des résultats obtenus par différentes techniques de mesures (pertes extrinsèques au matériau).

De façon à compléter cette analyse, des mesures larges bandes seront proposées pour décrire le comportement des céramiques de BSTO dans la gamme de fréquence 10 MHz-1 GHz.

#### **4.2 Mesures diélectriques basse fréquence.**

##### 4.2.1 Mesures diélectriques basse fréquence à la température ambiante.

Les céramiques caractérisées électriquement ont été réalisées selon des conditions expérimentales différentes :

- Dopage, ou non, des poudres de BSTO avec 1% molaire de manganèse ,
- Broyage des poudres avec des billes de  $ZrO_2$ -Y,  $ZrO_2$ -Ca ou  $ZrO_2$ -Ce ,
- Pressage à chaud sous air pendant 1h à des températures variant de 1100°C à 1200°C ou,
- Frittage traditionnel sous air à des températures variant de 1300°C à 1465°C.

De manière à mettre en évidence les facteurs dominant les propriétés basse fréquence des céramiques de BSTO, il est impératif de séparer les contributions des différentes conditions de synthèse.

4.2.1.1 Influence de la température de frittage.

Dans le chapitre précédent, il a été montré qu'une augmentation de la température de frittage conduisait à une augmentation de la taille des grains, remarque valable pour les deux méthodes de frittage.

a) Pressage à chaud.

Sur la Figure 4.1, nous avons comparé les comportements des céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C ou 1200°C/1h/air à partir de poudres broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y (lot 3) ou ZrO<sub>2</sub>-Ca (lot 4). Les courbes  $\epsilon' = f(f)$  et  $\tan\delta = f(f)$  ont été obtenues à partir du montage réalisé au Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne (LPUB), à Dijon, à l'aide de l'impédancemètre HP 4192A. On remarque que plus la température de frittage est élevée, plus la permittivité est importante. Les céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C/1h/air présentent des pertes plus élevées. On peut le corrélérer au fait qu'elles présentent toutes deux de la conductivité qui a pour conséquence d'augmenter les tangentes de pertes. Cette conductivité est le plus souvent associée à des porteurs de charges qui peuvent être dus aux éléments polluants introduits, par exemple, par les billes de broyage (voir paragraphe 4.2.1.2). Toutefois, partant de la même poudre, les céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C ou 1200°C présentent la même quantité d'éléments polluants. Elles devraient donc avoir la même conductivité. On observe un comportement diélectrique différent selon que la poudre a été broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Y ou ZrO<sub>2</sub>-Ca. Nous verrons dans le paragraphe 4.2.2. que cette différence se justifie par une modification de la valeur de la température de Curie des céramiques selon la nature des polluants, Y ou Ca.

On peut alors supposer que la conductivité est due à l'eau piégée dans les porosités des céramiques. En effet, les céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C sont très poreuses, de l'ordre de 22% de porosité. Au contraire, les céramiques obtenues par pressage à chaud à 1200°C sont peu poreuses (1 à 2%) et ne présentent pas de conductivité. Ceci nous conforte dans l'hypothèse que l'humidité de l'air engendrerait des pertes plus élevées dans les céramiques poreuses. Cela signifierait que ces céramiques présentent de la porosité ouverte.

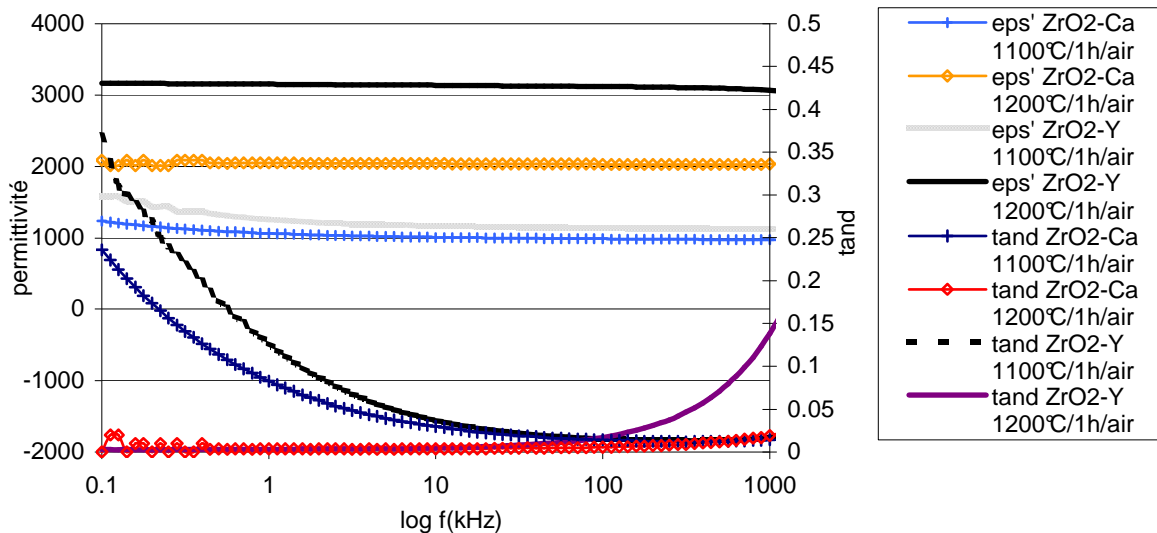


Figure 4.1 : Comparaison des comportements basses fréquences de céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C ou 1200°C/1h/air à partir de poudres broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Ca ou ZrO<sub>2</sub>-Y.

b) Influence de la taille des grains et de la porosité.

Le Tableau 4.1 regroupe les valeurs de la partie réelle ( $\epsilon'$ ) et de la partie imaginaire ( $\epsilon''$ ) de la permittivité pour différentes tailles de grains. Les mesures ont été réalisées à 100 kHz au LCR avec l'impédancemètre HP4194A, pour des céramiques de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  obtenues à partir de la poudre lot 4 broyée 6h avec des billes  $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ . Pour les mesures de commandabilité ( $C_{md}$ ), nous avons appliqué des champs de  $1\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Pour les applications de déphaseurs, le *facteur de mérite* ( $F_m$ ) est le rapport de la commandabilité sur la tangente de pertes :

$$F_m = C_{md} / \tan\delta$$

En effet, nous recherchons avant tout à obtenir des céramiques ayant les pertes les plus faibles possibles et de la commandabilité. En conséquence, nous cherchons à maximiser  $F_m$ .

A la lecture du Tableau 4.1, on remarque que l'augmentation de la température de frittage s'accompagne, dans le cas du pressage à chaud, d'une augmentation de la permittivité, d'une modification de la partie imaginaire qui est maximale pour un frittage à  $1150^\circ\text{C}$  et en conséquence d'une diminution de la tangente de pertes. La commandabilité augmente ; en conséquence, le facteur de mérite  $F_m$  augmente. Il existe un effet conjugué de la taille des grains et de la porosité, il est difficile de distinguer l'effet majoritaire.

L'augmentation de la température de frittage a des conséquences sur les valeurs des tailles des grains dans la céramique et sur sa porosité. Dans le cas du pressage à chaud, plus la température de frittage augmente, plus la taille des grains augmente et plus la porosité diminue. Ainsi, plus la permittivité augmente et plus la tangente de pertes diminue. Ce comportement est tout à fait cohérent avec la physique. Le passage au frittage classique à  $1400^\circ\text{C}$  provoque une augmentation de la taille des grains. Du fait de cette croissance exagérée des grains, la porosité augmente et pourtant la permittivité augmente et les pertes diminuent. Ainsi, la taille des grains apparaît être le facteur déterminant. La commandabilité est alors multipliée par 5 environ et le facteur de mérite par 30. Le passage à une température de frittage de  $1465^\circ\text{C}$  entraîne une baisse de la permittivité et une hausse des pertes. La commandabilité et le facteur de mérite sont réduits.

Deux effets sont conjugués : la taille des grains et la porosité. A l'analyse de ces résultats, il apparaît que le facteur prédominant doit être la taille des grains puisque le passage du frittage sous charge au frittage naturel s'accompagne d'une augmentation de la permittivité et donc d'une diminution des pertes malgré une baisse de la densité. Au second ordre interviendrait la porosité. Une discussion de ces résultats sera proposée au paragraphe 4.2.3.

Nature du frittage	Température ( $^\circ\text{C}$ )	Taille grains (nm)	Densité relative (%)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta$ (%)	$C_{md}$ (%)	$C_{md}/\tan\delta$
Pressage à chaud	1100	130	76,9	1120	19,7	1,7	4,6	2,7
Pressage à chaud	1150	410	97,7	1880	33,0	1,8	5,8	3,2
Pressage à chaud	1200	465	98,2	3170	19,2	0,6	8,2	13,6
Frittage naturel	1400	11000	90,1	3150	4,1	0,13	26,8	297,7
Frittage naturel	1465	>11000	91,5	4410	5,0	0,11	22,4	203,6

**Tableau 4.1 : Evolution de la permittivité complexe en fonction de la taille des grains pour des céramiques de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  obtenues à partir d'une poudre broyée avec  $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ , lot 4. Mesure à 100 kHz.**

**Remarque :** les valeurs de pertes et de permittivités sont différentes dans le Tableau 4.1 et sur la Figure 4.1. Cela s'explique par des montages expérimentaux différents. Au LPUB, nous travaillions avec un montage utilisant des câbles de 1 m, l'échantillon était fixé au montage par une soudure à l'étain. Au LCR, une cellule de mesure était directement montée sur le

pont, l'échantillon était inséré entre deux contacts métalliques. Dans le premier cas aucun calibrage de l'appareil n'était réalisé, dans le second cas un calibrage était fait. Le montage et la façon de calibrer les appareils modifient les valeurs des pertes et des permittivités, toutefois les comportements diélectriques observés restent semblables.

c) Cycles de commandabilité et taille des grains.

La Figure 4.2 illustre la technique de mesure habituellement employée pour caractériser les céramiques à la température ambiante (voir chapitre 2) : nous avons observé que deux cycles de tension étaient nécessaires pour obtenir des mesures stables à la montée et à la descente en tension. A partir de deux cycles, les valeurs sont stables. Les cycles de mesure sont décrits de la façon suivante :

- cycle +1 : montée en tension de 0 à 500V ou 1000 V,
- cycle -1 : descente en tension de 500V ou 1000 V à 0V,
- cycle +2 : montée en tension de 0 à 500V ou 1000 V,
- cycle -2 : descente en tension de 500V ou 1000 V à 0V.

Sur la Figure 4.2, nous rapportons les comportements sous champ de quatre céramiques :

- ① : céramique obtenue à partir du lot 4 (broyé 6h avec  $ZrO_2$ -Ca), frittée par pressage à chaud à 1200°C/1h/air,
- ② : céramique obtenue à partir du lot 4, frittée à 1400°C/5h/air,
- ③ : céramique obtenue à partir du lot 8 (broyé 6h avec  $ZrO_2$ -Y), dopée avec 1% molaire de manganèse, frittée par pressage à chaud à 1200°C/1h/air,
- ④ : céramique obtenue à partir du lot 8, dopée avec 1% molaire de manganèse, frittée à 1400°C/5h/air.

Les cycles de commandabilité se composent de deux zones ; une zone « horizontale », pour les faibles tensions appliquées, où la commandabilité varie peu et une zone linéaire où la commandabilité augmente linéairement avec la tension appliquée. Dans le cas des céramiques à « gros grains » frittées à 1400°C/5h/air, les cycles de commandabilité sont nettement plus étroits que dans le cas des céramiques « à petits grains » obtenues par pressage à chaud à 1200°C/1h/air.



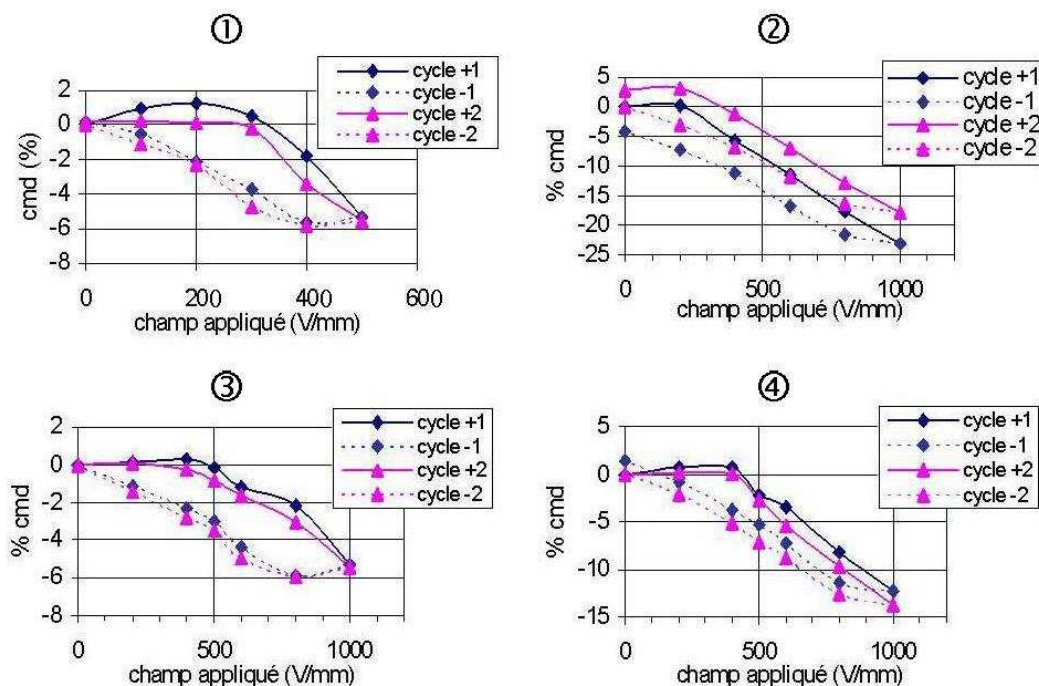


Figure 4.2 : Mesures de commandabilités à 100 kHz pour différents échantillons obtenus par pressage à chaud ou par frittage classique.

#### 4.2.1.2 Influence de la nature des billes de broyage.

Dans le Tableau 4.2, nous proposons un récapitulatif des mesures diélectriques effectuées à 100 kHz sur des céramiques obtenues à partir des poudres lot 4 broyées avec des billes de  $ZrO_2$ -Ca ou lot 3 broyées avec des billes de  $ZrO_2$ -Y, par pressage à chaud à  $1200^\circ C/1h/air$  ou par frittage naturel à  $1400^\circ C/5h/air$ .

Les propriétés diélectriques des céramiques apparaissent comme dépendantes de la nature des billes de broyage. En effet, les billes dopées à l'yttrium,  $ZrO_2$ -Y, conduisent à des valeurs nettement supérieures de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  quelle que soit la nature du frittage. En terme de commandabilité, les céramiques frittées par pressage à chaud présentent des commandabilités inférieures à celles obtenues par frittage naturel; la céramique dopée à l'yttrium présentant une commandabilité double de celle dopée par le calcium. Dans le cas des céramiques à gros grains, le dopage au calcium conduit à une commandabilité supérieure et à des pertes inférieures donc à un facteur de mérite supérieur.

Température	Nature billes	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta(\%)$	Cmd (%)	Cmd/Tan $\delta$
<b>1200°C</b>	$ZrO_2$ -Y ; lot 3	3170	19,2	0,6	10,0	16,6
	$ZrO_2$ -Ca; lot 4	2250	12,1	0,6	5,6	9,3
<b>1400°C</b>	$ZrO_2$ -Y ; lot 3	5160	12,0	0,2	15,3	66,6
	$ZrO_2$ -Ca ; lot 4	3150	4,1	0,1	26,8	297,7

Tableau 4.2 : Propriétés diélectriques de céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  obtenues à partir de différentes poudres broyées. Comparaison selon la voie de frittage.

Au vu des résultats obtenus avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y, dont les tangentes de pertes sont élevées, nous avons testé les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ca. Les propriétés diélectriques ont été améliorées (baisse des permittivités et des tangentes de pertes accompagnée d'une augmentation de la commandabilité pour les céramiques frittées naturellement). Cependant, ces billes sont peu efficaces au broyage, ainsi nous nous sommes tournés vers les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce qui présentent des propriétés physiques semblables aux billes de ZrO<sub>2</sub>-Y. Nous proposons de comparer les caractéristiques diélectriques des céramiques obtenues à partir des lot 8 (Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub> broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Y) et lot 11 (Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub> broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Ce), frittés à 1400°C/5h/air. Nous rappelons que les caractéristiques de préparation de ces poudres sont données dans l'Annexe 1. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4.3. Le broyage des poudres avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce améliore considérablement les propriétés des céramiques en comparaison aux billes de ZrO<sub>2</sub>-Y.

Lot de poudres	Nature billes	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta(\%)$	Cmd (%)	Cmd/Tan $\delta$
Lot 8	ZrO <sub>2</sub> -Y	3550	6,6	0,18	13,8	76,4
Lot 11	ZrO <sub>2</sub> -Ce	3380	1,8	0,05	12,5	250,0

**Tableau 4.3 : Comparaison des propriétés diélectriques des céramiques obtenus à partir de poudres de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub> broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y ou ZrO<sub>2</sub>-Ce et frittés à 1400°C/5h/air.**

#### 4.2.1.3 Influence du dopage des poudres par le manganèse.

Nous présentons, dans le Tableau 4.4, une comparaison des propriétés diélectriques à basse fréquence, 100 kHz, des céramiques de titanate de baryum-strontium dopées, ou non, avec 1% molaire de manganèse. Dans ce travail, nous avons choisi dans un premier temps un taux de dopage en manganèse à 1% molaire, pour avoir un paramètre fixé. Une fois la compréhension des propriétés diélectriques acquises, nous pourrions ajuster ce taux pour optimiser les pertes. De façon à supprimer les ambiguïtés possibles, nous comparerons, dans un premier temps, les propriétés diélectriques de céramiques obtenues avec des poudres broyées avec la même nature de billes, ZrO<sub>2</sub>-Y. Ensuite, nous comparerons les propriétés de céramiques obtenues à partir de poudres dopées au manganèse et broyées avec deux natures de billes, ZrO<sub>2</sub>-Y ou ZrO<sub>2</sub>-Ce.

Température	Poudre lot n°	Nature billes	Dopage	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta(\%)$	Cmd (%)	Cmd/Tan $\delta$
<b>1200°C</b>	3	ZrO <sub>2</sub> -Y	Non dopé	3175	19,2	0,60	10,0	16,6
	8	ZrO <sub>2</sub> -Y	1% mol Mn	2430	2,20	0,09	5,5	60,7
	11	ZrO <sub>2</sub> -Ce	1% mol Mn	2178	1,50	0,07	5,0	71,6
<b>1400°C</b>	3	ZrO <sub>2</sub> -Y	Non dopé	5157	12,0	0,23	15,3	66,6
	8	ZrO <sub>2</sub> -Y	1% mol Mn	3554	6,60	0,18	13,8	76,4
	11	ZrO <sub>2</sub> -Ce	1% mol Mn	3376	1,79	0,05	12,5	250,0

**Tableau 4.4 : Comparaison des propriétés diélectriques de céramiques obtenues à partir de poudres non dopées et de poudres dopées avec du manganèse et les billes de broyage.**

Dans le cas d'un frittage par pressage à chaud à 1200°C/1h/air, le dopage des poudres par le manganèse diminue de façon significative les valeurs des constantes diélectriques, réduites de 24%, et surtout des pertes, réduites de 85%. La commandabilité est légèrement diminuée toutefois le facteur de mérite augmente d'un facteur 3,6 du fait de la baisse drastique des pertes. La combinaison du dopage par le manganèse et du broyage par les billes

de ZrO<sub>2</sub>-Ce améliore encore les tangentes de pertes de 23% et abaisse légèrement la permittivité. La commandabilité diminue encore tandis que le facteur de mérite augmente du fait de la diminution des tangentes de pertes.

Dans le cas d'un frittage conventionnel à 1400°C/5h/air, le dopage par le manganèse entraîne une diminution de 31% de la constante diélectrique et de 22% des tangentes de pertes. Là encore, la commandabilité diminue, réduite de 10%, tandis que le facteur de mérite augmente de 15%. Ces valeurs de tangentes de pertes sont nettement abaissées par un broyage avec des billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce (abaissement de 73%). La commandabilité est encore réduite de 10% tandis que le facteur de mérite est multiplié par trois.

Le dopage des poudres de BSTO par 1% mol de manganèse et leur broyage avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce, plutôt qu'avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y, abaissent considérablement les valeurs des tangentes de pertes diélectriques au prix d'une diminution de la commandabilité. La commandabilité est abaissée de 50% pour les céramiques à grains fins et de 20% pour les céramiques à gros grains. Quant au facteur de mérite, il est augmenté d'un facteur 4 du fait de la baisse significative des tangentes de pertes.

Ces résultats permettent de compléter l'analyse du rôle de la nature des billes sur les propriétés diélectriques. Les résultats présentés dans le Tableau 4.4 laissent entendre que le facteur dominant la baisse des pertes diélectriques est le dopage au manganèse. En effet, ses conséquences sur les propriétés diélectriques sont nettement plus importantes que l'influence des billes de broyage, qui intervient en second lieu.

#### 4.2.1.4 Optimisation de la température de frittage naturel.

Avant tout, nous avons observé dans le cas du lot 4 qu'un frittage au-delà de 1400°C détériorait les performances électriques des céramiques. Ayant défini la nature des dopages conduisant aux meilleurs résultats pour nos applications, il était intéressant de chercher à optimiser la température du frittage naturel de façon à limiter la croissance exagérée des grains observée à 1400°C. Ainsi, comme le montraient les Figures 3.14 et 3.18 (paragraphe 3.4.2), un frittage à 1350°C, température minimale à appliquer pour avoir un frittage complet de la pièce, a permis d'obtenir une céramique dense à 96,4% dont la taille moyenne des grains est de 600 nm. Nous proposons, dans le Tableau 4.5, une comparaison des comportements diélectriques à 100 kHz des céramiques obtenues à partir de poudres de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub> broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Ce et frittées à 1350°C ou 1400°C pendant 5h sous air.

Température	N° lot	Nature billes	Taille grains (nm)	Densité (%)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta$ (%)	Cmd (%)	Cmd/Tan $\delta$
1350°C	13	ZrO <sub>2</sub> -Ce	600	96	3100	3,0	0,10	15,2	152,0
1400°C	11	ZrO <sub>2</sub> -Ce	7000	96	3380	1,8	0,05	12,5	250,0

**Tableau 4.5 : Optimisation de la température de frittage naturel sous air. Palier de 5h. Mesures à 100 kHz.**

Le frittage à 1350°C/5h/air conduit à une permittivité légèrement plus faible, des tangentes de pertes plus fortes (d'un facteur 2) et à une commandabilité supérieure. De plus, le facteur de mérite est légèrement réduit, divisé par 1,6. Il est surprenant d'obtenir une commandabilité supérieure pour le frittage à 1350°C. En effet, dans les tableaux précédents, nous avons systématiquement une baisse de la commandabilité conjointement à une baisse de la permittivité. Un point diffère entre ces deux expériences : la température de frittage en conséquence la taille des grains. Dans le cas du lot 13, la céramique présente une taille de grains homogène, de l'ordre de 600 nm, tandis que dans le cas du lot 11, la céramique

présente une taille moyenne de grains de 7  $\mu\text{m}$ , avec des zones de fortes croissances des grains et des zones où les grains ont peu grossi (voir les micrographies au paragraphe 3.5). Cela conforte notre hypothèse de l'influence de la taille des grains sur la commandabilité.

#### 4.2.1.5 Conclusions sur ces observations.

L'augmentation de la température de frittage – et donc de la taille des grains, dans le cas du pressage à chaud, conduit à une augmentation de la densité des céramiques, une augmentation de leur permittivité, une diminution des pertes diélectriques et une augmentation de la commandabilité. En conséquence, le facteur de mérite est augmenté.

Le frittage naturel à 1400°C/5h/air conduit à des valeurs de permittivités plus élevées, des tangentes de pertes diélectriques plus faibles et des commandabilités nettement plus élevées que dans le cas du pressage à chaud. En conséquence, ce mode de frittage améliore aussi le facteur de mérite. Malgré une augmentation de la porosité, les performances des céramiques sont améliorées. On ne peut donc pas interpréter ces résultats en terme de porosité; le facteur majeur doit être la taille des grains dans les céramiques. Néanmoins, les valeurs de permittivités sont augmentées mais nous pourrions y remédier par la réalisation de céramiques composites avec l'ajout de  $\text{MgTiO}_3$  ou  $\text{MgO}$ , de faibles permittivités.

L'étude de l'influence du dopage des poudres révèle que le broyage de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$  par des billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Ce}$  suivi d'un frittage naturel à 1400°C/5h/air conduit aux meilleures performances. Nous n'avons pas étudié l'effet conjugué du dopage par le manganèse et du broyage par les billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ , car l'étude du broyage avec ces billes a montré qu'elles étaient moins efficaces que les billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Ce}$ . Toutefois leurs conséquences sur les propriétés diélectriques sont intéressantes. Si l'application ne nécessite pas un broyage très efficace, il pourrait être intéressant d'étudier les propriétés diélectriques des céramiques obtenues à partir de poudres de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Ti}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}_3$  broyées avec des billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ .

#### 4.2.2 Etude en température.

Il est nécessaire de connaître le comportement en température des céramiques de BSTO. Les propriétés diélectriques des céramiques ferroélectriques sont effectivement intimement liées à la température de mesure.

##### 4.2.2.1 Influence de la température de frittage.

Nous allons présenter l'influence de la température de frittage sur la transition ferroélectrique-paraélectrique dans le cas des céramiques obtenues à partir de la poudre lot 3 (BSTO non dopé broyé 6h avec  $\text{ZrO}_2\text{-Ca}$ ) frittée par pressage à chaud ou par frittage naturel. La Figure 4.3 représente l'évolution de la permittivité en fonction de la température, à 100kHz, pour des céramiques de différentes tailles de grains issues du lot 4. Pour plus de clarté, nous avons mis une double échelle des ordonnées car les variations de permittivités en fonction de la température sont très faibles dans le cas des céramiques de petites tailles de grains (130 et 410 nm). Dans le Tableau 4.6, nous rappelons le lien qui existe entre la température de frittage et la taille des grains : plus la température de frittage augmente, plus la taille des grains augmente. On définit la température de Curie, correspondant à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, comme étant le maximum de la courbe  $\epsilon' = f(T)$ .

Dans le Tableau 4.6, nous voyons le lien qui existe entre la taille des grains et la température de Curie. Plus la taille des grains dans la céramique diminue, plus la température de Curie diminue. Cette évolution avait déjà été mise en évidence dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> [1]. Sur la Figure 4.3, les céramiques obtenues par pressage à chaud présentent une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique très diffuse qui tend à disparaître quand la taille des grains diminue. Seule la céramique de taille de grains supérieure au micron présente un pic de Curie bien déterminé. Parallèlement, sur une double échelle bien dilatée, nous avons présenté les transitions de phases pour les céramiques à grains fins. Il subsiste un pic de Curie, diffus.

Nature du frittage	Température (°C) et palier	Taille moyenne des grains (nm)	Température de Curie (°C)	$\epsilon'$ max
Pressage à chaud	1100/1h/air	130	-31	11500
Pressage à chaud	1200/1h/air	410	-17	2820
Frittage naturel	1400/5h/air	1265	-5	1100

Tableau 4.6 : Température de frittage et taille moyenne des grains dans la céramique. Cas du lot 4.

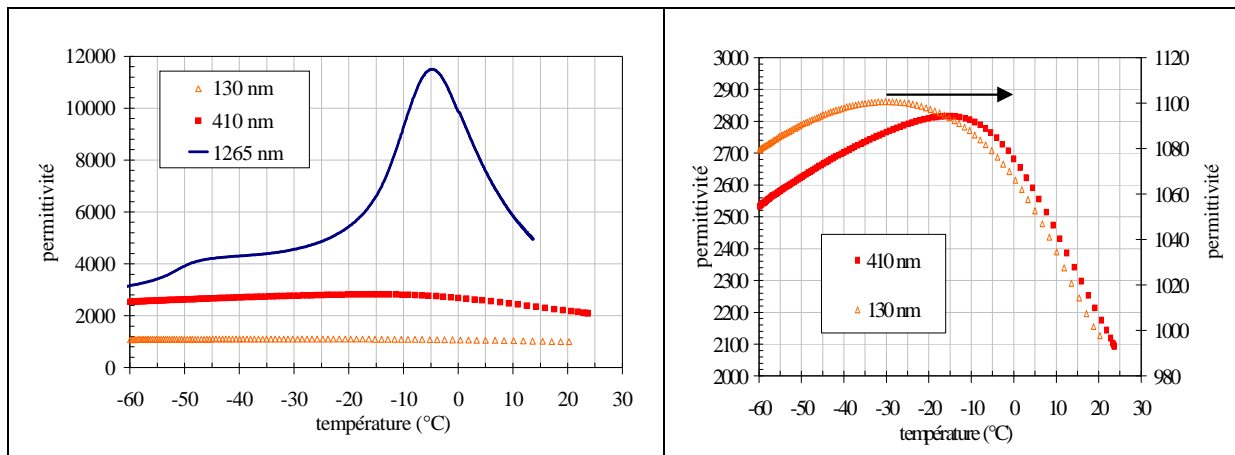


Figure 4.3 : Evolution de la permittivité  $\epsilon'$  en fonction de la température, à 100 kHz, dans le cas de céramiques de différentes tailles de grains obtenues à partir du lot 4.

#### 4.2.2.2 Influence du dopage des poudres par le manganèse.

De manière à mettre en évidence l'effet du dopage des céramiques par le manganèse, nous comparons, sur la Figure 4.4, les courbes  $\epsilon' = f(T)$  pour des céramiques obtenues soit à partir de la poudre lot 3 (non dopée, broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Y pendant 6h dans l'eau), soit à partir de la poudre lot 8 (dopée 1% mol. de manganèse, broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Y pendant 6h dans l'eau) et frittées par frittage naturel à 1400°C/5h/air. Il apparaît clairement que le dopage au manganèse abaisse la valeur de la température de Curie, puisque l'on passe de -1°C pour la poudre non dopée à -8°C pour la poudre dopée. Par contre, il ne semble pas jouer sur le caractère diffus de la transition de phase.

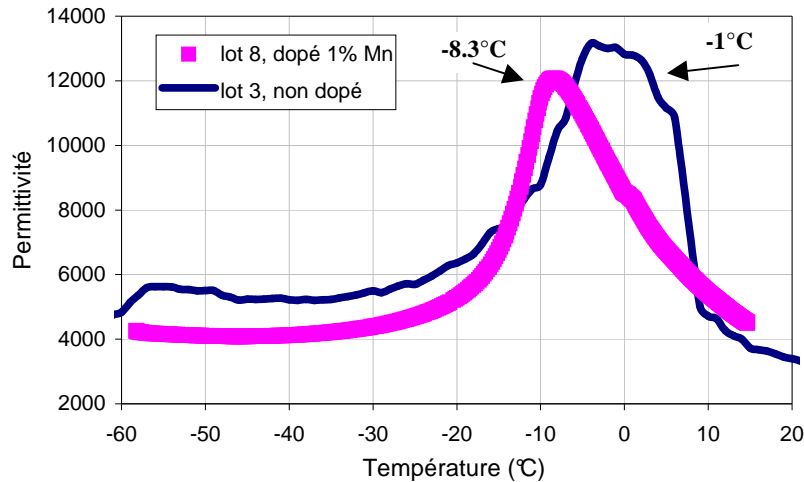


Figure 4.4 : Comparaison des températures de Curie à 100 kHz obtenus pour une céramique non dopée et une céramique dopée avec 1% molaire de manganèse.

#### 4.2.2.3 Influence de la nature des billes de broyage.

Sur la Figure 4.5, nous avons représenté l'évolution de la température de Curie en fonction de la température de frittage pour des céramiques obtenues à partir de poudres de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  broyées avec  $ZrO_2$ -Y (lot 3),  $ZrO_2$ -Ca (lot 4) ou  $ZrO_2$ -Ce (lot 9\_2). La représentation en échelle linéaire permet de comparer ces courbes à celles obtenues par Zhang et al., présentées au paragraphe 1.4.3.2. (Fig. 1.20), pour  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  ( $x = 0,3, 0,5$  et  $0,7$ ).

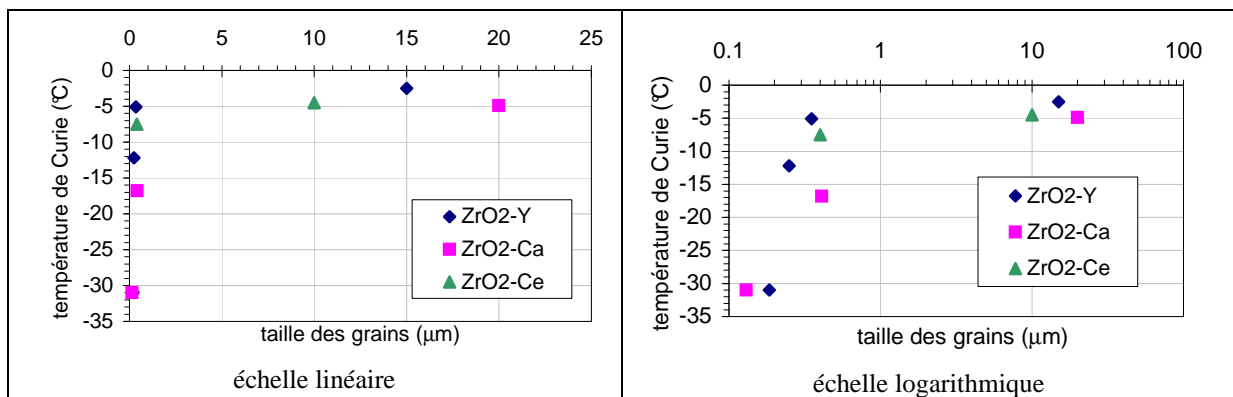


Figure 4.5 : Evolution de la température de Curie en fonction de la taille des grains dans la céramique pour les trois natures de billes de broyage utilisées.

Premièrement, nous remarquons, que quelle que soit la nature des billes de broyage, plus la taille des grains est petite dans la céramique, plus la température de Curie est faible. Zhang et al. [2] avaient montré un comportement similaire dans le cas de céramiques de  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  ( $x=0.3, 0.5$  et  $0.7$ ), comme nous l'avons montré sur la Figure 1.20. Les valeurs de  $T_c$  obtenues avec  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  s'insèrent parfaitement dans la Figure 1.20.

Ensuite, nous remarquons que les valeurs des températures de Curie varient selon la nature des billes de broyage. Les températures de Curie les plus élevées sont obtenues avec des céramiques réalisées à partir de poudres broyées avec des billes de  $ZrO_2$ -Y. Les billes de  $ZrO_2$ -Ca donnent des valeurs les plus faibles et les billes de  $ZrO_2$ -Ce des valeurs

intermédiaires. Ces déplacements des pics de Curie sont la conséquence de la pollution associée au broyage.

Pour vérifier le fait que le broyage des poudres entraîne une modification des valeurs de température de Curie, nous avons comparé les comportements diélectriques de céramiques frittées à 1300°C/1h/air obtenues à partir d'une poudre non broyée, d'une poudre broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Y et d'une poudre broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Ca (Figure 4.6).

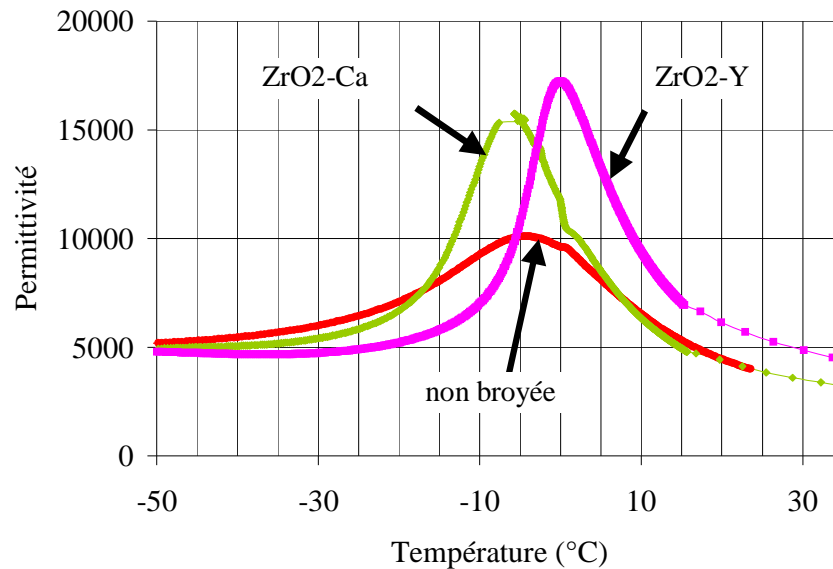


Figure 4.6 : Evolution de la permittivité en fonction de la température à 100 kHz pour des céramiques de BSTO obtenues à partir de poudres non broyées, ou broyées avec des billes de ZrO<sub>2</sub>-Y or ZrO<sub>2</sub>-Ca.

Deux informations significatives ressortent de l'observation de ces courbes, une relative aux positions des pics de Curie et l'autre relative à leurs profils.

Les céramiques réalisées à partir de poudres issues du chamottage conduisent à un pic de Curie très étalé et centré aux environs de -4°C. On observe un déplacement de ce pic vers les hautes températures, vers 0°C, quand on broie avec les billes en ZrO<sub>2</sub>-Y et vers les basses températures (-5.5°C) avec ZrO<sub>2</sub>-Ca. Ces déplacements sont la conséquence du dopage « involontaire » résultant de la pollution associée au broyage.

En effet, Kell et al. ont montré que le dopage des poudres au cours du broyage permet de modifier la température de Curie [3] : la substitution du titane par le zirconium dans BaTiO<sub>3</sub> conduit à une diminution de cette température. De ce fait le déplacement que nous observons vers les hautes températures pour une poudre broyée avec les billes en ZrO<sub>2</sub>-Y serait dû à l'yttrium. En effet, ce comportement a déjà été observé sur BaTiO<sub>3</sub> [4] et on pourrait admettre que la solution solide BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> se comporte de même. Le broyage avec les billes en ZrO<sub>2</sub>-Ca conduit à un déplacement vers les basses températures sous les effets conjugués des substitutions par le zirconium et le calcium [5]. Dans le chapitre 1, nous avons souligné que le dopage de BaTiO<sub>3</sub> par le cérium entraînait une diminution de la température de Curie, à raison de -7K par % molaire de cérium. De plus, les caractéristiques diélectriques apparaissent plus diffuses en fréquence. (voir paragraphe 1.5.2.2).

Le broyage des poudres entraîne dans tous les cas un affinement des pics de Curie. Des pics plus fins sont associés à une meilleure homogénéité chimique des céramiques résultantes. Les inhomogénéités chimiques, voire les hétérogénéités chimiques, entraînent des déplacements du pic de Curie. Chaque défaut affecte le pic résultant et contribue à l'apparition

d'un élargissement de ce dernier. Les mesures de température de Curie permettent donc de montrer que le broyage des poudres entraîne une réduction de la distribution granulométrique et l'homogénéisation de la composition de la phase formée.

#### 4.2.2.4 Température de Curie et pertes diélectriques.

Sur la Figure 4.7, nous avons représenté les évolutions de la permittivité complexe en fonction de la température, mesures effectuées à 100 kHz, pour des céramiques issues du lot 4 (BSTO non dopé au manganèse et broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Ca) frittées par pressage à chaud à 1100 ou 1200°C/1h/air ou par frittage naturel à 1400°C/5h/air. Sur la Figure 4.8, il s'agit des mesures effectuées à 1 MHz.. Sur la Figure 4.9, nous avons représenté l'évolution de la tangente de pertes en fonction de la température pour les deux fréquences de mesures, 100 kHz et 1 MHz.

Les courbes  $\epsilon' = f(T)$  et  $\epsilon'' = f(T)$  ont la même allure. Aux pics de Curie sont associés des pics de pertes d'autant plus diffus que la taille des grains diminue dans la céramique. Au-delà de 0°C, la céramique à grains de plus petite taille présente de la conductivité : la tangente de pertes augmente avec la température. Les températures de Curie de ces céramiques ainsi que les tailles de grains sont regroupées dans le Tableau 4.7.

Température de frittage (°C)	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )	Température de Curie (°C)
1100	0,13	-31
1200	0,41	-17
1400	20,0	-5
1465	> 20	-6

**Tableau 4.7 : Températures de frittage, tailles de grains et température de Curie. Cas de céramiques issues du lot 4.**

Quelle que soit la fréquence de mesure, les céramiques obtenues par pressage à chaud ne semblent pas présenter de pics de tangentes de pertes associés aux pics de Curie. Les tangentes de pertes diminuent quand la température augmente. Au contraire des céramiques à « gros grains », qui pour des fréquences de 100 kHz, présentent un léger pic de tangentes de pertes correspondant à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. A 1 MHz, les pics sont nettement plus marqués pour les céramiques obtenues par frittage naturel et toujours absents pour les céramiques obtenues par pressage à chaud. Dans le domaine paraélectrique, les céramiques à grains fins bien densifiées (cas d'un pressage à 1200°C/1h/air) présentent des pertes plus faibles que dans le domaine ferroélectrique et inférieures à celles des céramiques obtenues par frittage naturel.

Sur la Figure 4.10, nous avons représenté l'évolution de la tangente de pertes à 1 MHz pour des céramiques dopées avec 1% molaire de manganèse. On observe une bonne correspondance des températures de Curie et des températures des pics de pertes associés. Pour la céramique obtenue à partir d'une poudre broyée avec ZrO<sub>2</sub>-Y, le pic de pertes présente une asymétrie vers les hautes températures que l'on peut attribuer à la transition de phase induite par le dopage par l'yttrium. On observe donc les effets conjugués du dopage au manganèse qui abaisse les températures de Curie et de l'yttrium qui les augmente.



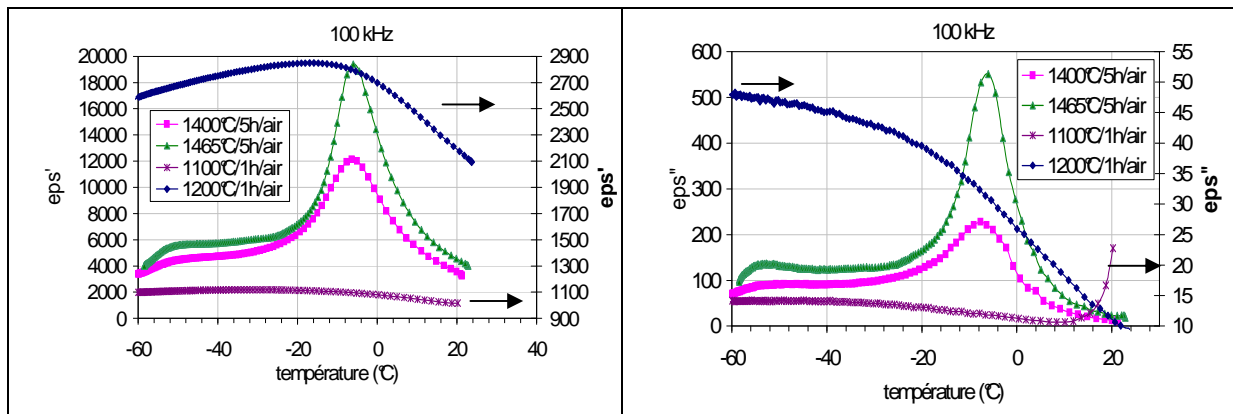


Figure 4.7 : Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 100 kHz pour des céramiques issues du lot 4.

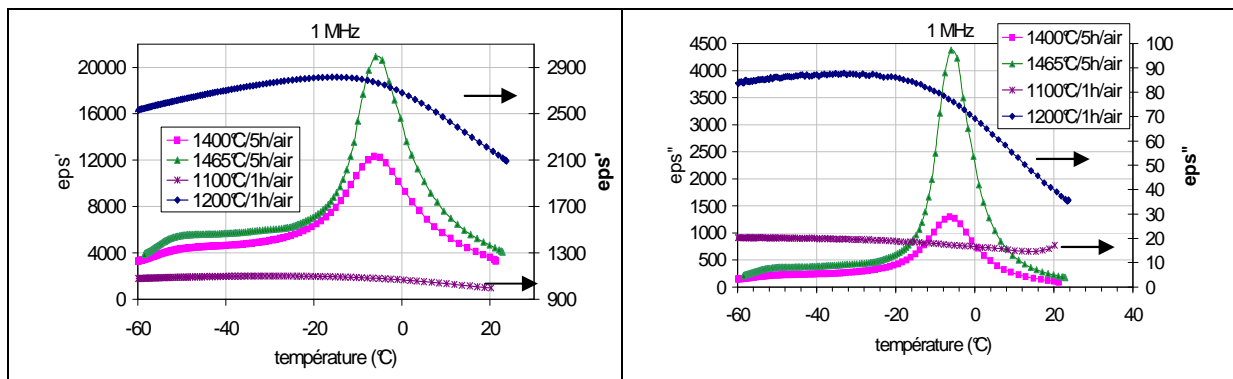


Figure 4.8 : Evolution de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 1 MHz pour des céramiques issues du lot 4.

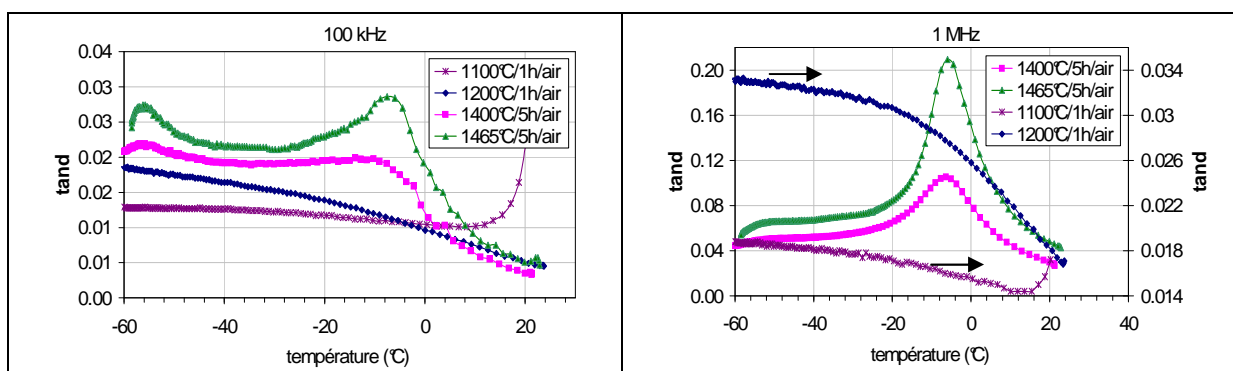


Figure 4.9 : Evolution de la tangente de pertes en fonction de la température à 100 kHz ou 1 MHz pour des céramiques issues du lot 4.

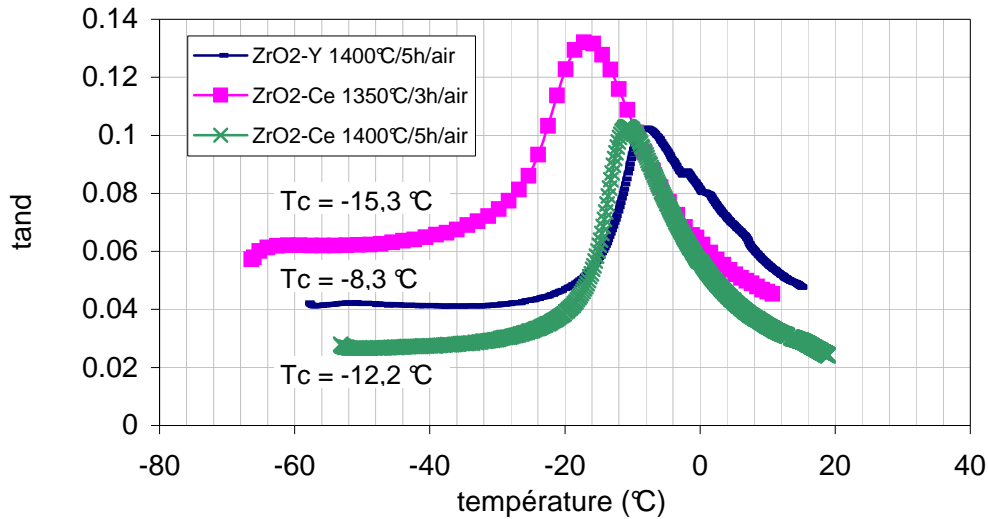


Figure 4.10 : Evolution de la tangente de pertes en fonction de la température à 1 MHz pour des céramiques dopées avec 1% Mn.

#### 4.2.3 Discussion.

L'étude des températures de Curie ( $T_c$ ) des diverses céramiques synthétisées a permis de mettre en évidence une dépendance de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique avec :

- La microstructure des céramiques. Plus la taille des grains diminue dans les céramiques, plus la température de Curie diminue. De plus, la transition de phase devient de plus en plus diffuse quand la taille des grains diminue, tendant à disparaître pour les grains les plus fins.
- Le dopage des céramiques. Le dopage « volontaire » avec le manganèse a pour conséquence d'abaisser les températures de Curie. En ce qui concerne le dopage « involontaire » des poudres par les billes de broyage, les conséquences sur les températures de Curie dépendent de la nature des billes. Les billes de  $ZrO_2$ -Y augmentent les valeurs de  $T_c$  tandis que les billes de  $ZrO_2$ -Ca et de  $ZrO_2$ -Ce abaissent les valeurs de  $T_c$ .

##### 4.2.3.1 Température de Curie et permittivités.

Ces propriétés sont à corrélérer aux comportements basses fréquences que nous avons observés. Si la température de Curie est décalée vers les basses températures, les permittivités mesurées à la température ambiante (20°C) seront plus faibles. Ceci justifie que les poudres dopées avec le manganèse présentent des permittivités plus faibles. De même, les poudres broyées avec  $ZrO_2$ -Ca ou  $ZrO_2$ -Ce conduisent à des céramiques de plus faibles permittivités au contraire de celles broyées avec  $ZrO_2$ -Y, puisque l'yttrium augmente les températures de Curie et que le calcium et le cérium les abaissent.

#### 4.2.3.2 Température de Curie et commandabilités.

De même, il est possible de corrélérer les commandabilités aux températures de Curie. Plus la température de Curie est décalée vers les basses températures, moins la céramique sera commandable à la température ambiante. La commandabilité est plus grande quand on s'approche de  $T_c$  car, comme le montre les équations du paragraphe 4.3.2.2., elle est proportionnelle à  $\epsilon'(T,0)$ . C'est pourquoi, les céramiques dopées au manganèse présentent des commandabilités plus faibles que les céramiques non dopées. Ainsi, une augmentation de la permittivité à la température ambiante signifie que le pic de Curie est déplacé vers les plus hautes températures. De ce fait, la céramique devrait être plus commandable.

De plus, nous avons montré que les transitions de phase deviennent de plus en plus diffuses à mesure que la taille des grains diminue dans les céramiques. C'est pourquoi, les céramiques pressées à chaud présentent des commandabilités plus faibles : le pic de Curie est très étalé et de faible amplitude. Dans le Tableau 4.2 et le Tableau 4.5, nous avons noté que, malgré une baisse de la permittivité, nous avons une augmentation de la commandabilité. Ce comportement peut être attribué à la taille de grains. En effet, ces céramiques présentent des tailles de grains variables, comprises en moyenne entre 2 et 11  $\mu\text{m}$  (voir Figures 3.16). Ainsi, la distribution granulométrique engendrerait une transition de phase plus diffuse et donc une commandabilité moindre.

#### 4.2.3.3 Températures de Curie et pertes diélectriques.

Les mesures des tangentes de pertes en fonction de la température nous permettent de compléter l'analyse des facteurs influençant les pertes. Deux effets sont conjugués.

☛ L'effet majoritaire est celui de la taille des grains. Les céramiques pressées à chaud ne présentent pas de pics de pertes associés à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Toutefois, à la température ambiante, les céramiques frittées à 1100°C présentent de la conductivité que l'on peut attribuer à la porosité résiduelle. La Figure 4.9 montre que, dans l'état ferroélectrique, les céramiques obtenues par pressage à chaud présentent des pertes diélectriques plus faibles que les céramiques à « gros grains ». On est en mesure de supposer que la réduction de la taille des grains en dessous de 500 nm permet de supprimer les parois de domaines à 90°, sources de pertes diélectriques. A l'opposé, dans l'état paraélectrique, les céramiques « à gros grains » présentent les pertes les plus faibles. A la température ambiante, le pic de pertes associé à la transition de phase, présent uniquement pour les céramiques frittées par voie naturelle, n'a donc pas d'incidence.

☛ Le dopage des poudres est un effet secondaire. Le dopage par le manganèse engendre une baisse de  $T_c$ . Ainsi, les mesures étant effectuées à la température ambiante, l'effet du pic de pertes associé à  $T_c$  sera moins important : les pertes diélectriques seront abaissées par comparaison avec une poudre non dopée. Un même raisonnement peut être établi en ce qui concerne le dopage « involontaire » par les billes de broyage. Ainsi, seul le broyage avec les billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}$  conduit à des pertes supérieures. Néanmoins, le broyage avec les billes de  $\text{ZrO}_2\text{-Y}$  conduit à des commandabilités légèrement supérieures du fait du décalage de  $T_c$  vers les hautes températures. Toutefois, le gain en commandabilité est mineur comparé à la dégradation notable des pertes.

Les céramiques obtenues par pressage à chaud présentent l'intérêt d'une relative stabilité des propriétés diélectriques (permittivités, pertes) en températures. La transition de phase est plus diffuse, tendant à disparaître pour les grains les plus petits, et il n'existe peu ou pas de pic de pertes associé à cette transition de phase. Toutefois, même si les permittivités

sont abaissées par comparaison avec les céramiques à gros grains, les pertes à la température ambiante sont supérieures. Il apparaît que la réduction de la taille des grains sur les pertes diélectriques n'est bénéfique que dans l'état ferroélectrique.

### 4.3 Commandabilité et théorie de Landau.

Dans cette étude, nous nous proposons de décrire, de façon analytique, le phénomène de non-linéarité de la permittivité en fonction d'un champ électrique extérieur. Nous rappelons que la commandabilité d'un matériau diélectrique est définie par la relation suivante :

$$\%cmd = \frac{\varepsilon(E) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100 \times \frac{1}{E} \quad \text{unité : \% .mm.kV}^{-1}$$

elle traduit la variation de la permittivité en fonction du champ appliqué au matériau. Il est courant de parler de non-linéarité des propriétés de la permittivité plutôt que de commandabilité.

#### 4.3.1 Résultats expérimentaux.

Une série d'expériences a été menée afin de mettre en évidence la dépendance en température de la commandabilité. Nous avons conduit au LPUB l'étude en température sur la céramique issue du lot 4 (BSTO non dopé broyé pendant 6h avec ZrO<sub>2</sub>-Ca) et fritté à 1400°C/5h/air.

Pour cela, nous avons placé la pastille de 12 mm de diamètre (diamètre de métallisation 10 mm) et d'épaisseur 0,5 mm dans une cellule à vide et mesuré, à l'aide d'un impédancemètre HP4194A, la réponse en température de l'échantillon en fonction du champ appliqué. La Figure 4.11 représente l'évolution de la permittivité normalisée, exprimée par le rapport  $\varepsilon(E)/\varepsilon(0)$ , en fonction du carré du champ appliqué et mesurée pour plusieurs températures. Ce rapport  $\varepsilon(E)/\varepsilon(0)$  est assimilable à la commandabilité, à une constante près. Ces courbes mettent en évidence le comportement diélectrique non-linéaire des céramiques de BSTO. La non-linéarité augmente quand on abaisse la température jusqu'à des valeurs proches de -7°C puis diminue quand on continue d'abaisser la température. Il est important de noter que les représentations de  $\varepsilon(E)/\varepsilon(0)=f(E^2)$  sont quasiment des droites.

Afin d'expliquer le comportement non-linéaire de ces céramiques, il est nécessaire de connaître leur température de Curie. L'évolution de la permittivité du matériau en fonction de la température est donnée Figure 4.12. La température de Curie est alors estimée à -6°C. Sur ces courbes, nous observons deux maxima. Le premier vers -6°C, bien marqué, qui correspond à la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique et le deuxième, moins marqué, vers -50°C correspond à la transition de phase orthorhombique-tétraгонаle. Notons que les courbes  $\varepsilon' = f(T)$  sont identiques à 10, 100 et 1000 kHz.

Plus on s'approche de la température de Curie, plus la permittivité varie fortement comme le montre la Figure 4.12 et plus la commandabilité est importante. Les valeurs maximales de commandabilité sont effectivement observées pour des températures voisines de la température de Curie. A la température de 20°C, on n'observe plus de commandabilité car le champ imposé (60V/mm, ce qui correspond à la tension maximale délivrable par le pont de mesures) n'est pas suffisant.

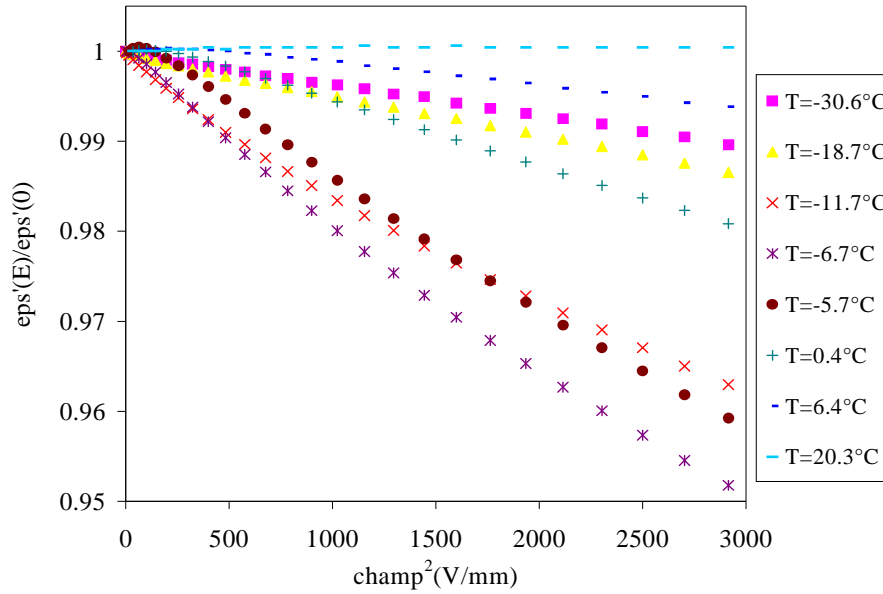


Figure 4.11 : Mesure de la commandabilité d'une céramique du lot 4 fritté à 1400°C/5h/air, placé dans une cellule à vide couplée à un impédancemètre HP4194A à la fréquence de 10kHz.

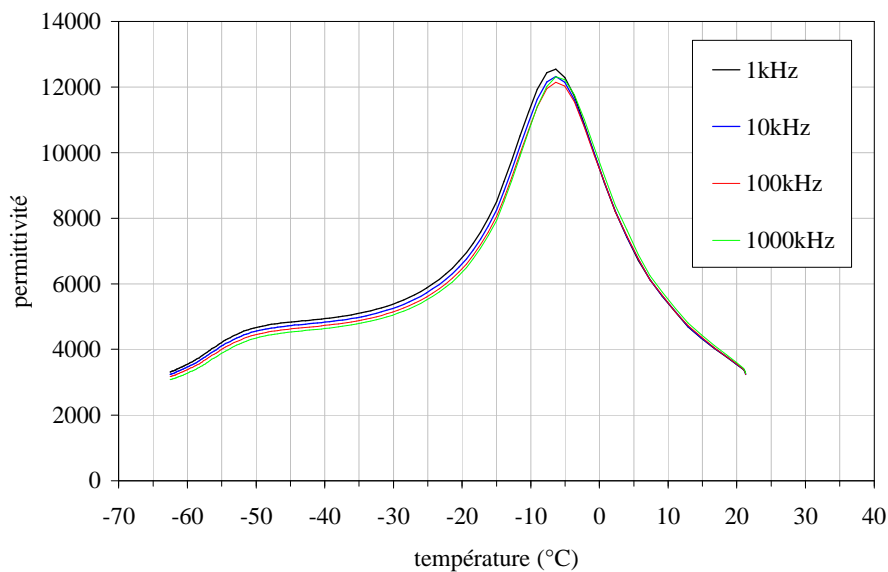


Figure 4.12 : Mesure de la température de Curie du lot 4 fritté à 1400°C/5h/air, à plusieurs fréquences.

#### 4.3.2 Analyses des résultats et discussion.

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les concepts de base de la théorie de Landau. Nous avons alors rappelé que la permittivité peut être décrite à l'aide de la relation suivante :

$$\varepsilon(E,T) = \varepsilon_L(T) - \varepsilon_{NL}(T)E^2 + \varepsilon_{NL^*}(T)E^4 - \theta(E^6)$$

où  $\varepsilon_L$  est la partie linéaire de la dépendance en champ de la permittivité,  $\varepsilon_{NL}$  et  $\varepsilon_{NL}^*$  sont respectivement les premier et deuxième termes de la partie non linéaire de la dépendance

en champ de la permittivité. Ce développement n'est valable que pour de faibles champs appliqués.

Cette description analytique est a priori en accord avec les résultats expérimentaux obtenus, puisque nous avons vu que les courbes  $\epsilon_{NL} = f(E)$  présentent une partie linéaire et une partie non-linéaire.

#### 4.3.2.1 Le matériau suit-il la théorie de Landau ?

Nous proposons de vérifier que le matériau étudié suit effectivement la théorie de Landau. Dans ce cas, le comportement diélectrique de la céramique suit les lois suivantes :

$$\epsilon_L = \frac{\text{const}}{(T - T_c)^\gamma} \quad T > T_c$$

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

avec  $\gamma = 1$ . Le tracé de  $\log(\epsilon_{NL}) = f \log(\epsilon_L)$  permet d'atteindre la valeur expérimentale de l'exposant critique puisque la pente n'est autre que le rapport  $(4\gamma / \gamma)$ , qui vaut 4 dans le cadre du modèle de Landau.

Pour cela, il nous faut tracer  $\log(\epsilon_{NL}) = f \log(\epsilon_L)$ . Les valeurs expérimentales de  $\epsilon_{NL}$  et  $\epsilon_L$  ont été obtenues en traçant les droites  $\epsilon = f(E^2)$  pour des champs faibles ( $E < 30 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ ), l'ordonnée à l'origine donnant  $\epsilon_L$  et la pente  $\epsilon_{NL}$ . Ces droites sont représentées sur la Figure 4.13.

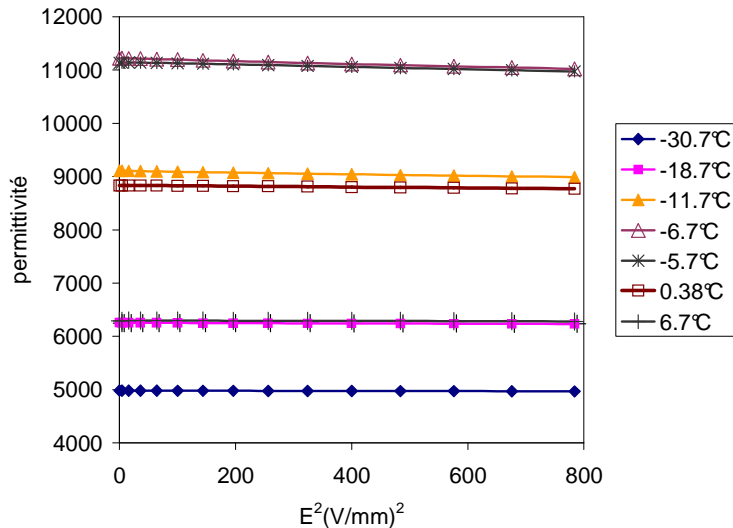


Figure 4.13 : Evolution de la permittivité en fonction du carré du champ appliqué à différentes températures à 10 kHz.

Les résultats des analyses des courbes sont donnés dans le tableau ci-dessous (Tableau 4.8), nous n'avons retenu que les températures proches de la température de Curie :

T (°C)	eps L	eps NL	log(epsL)	log(epsNL)
-18,7	6255	0,03	3,79	-1,49
-11,7	9107	0,16	3,96	-0,81
-6,7	11220	0,26	4,05	-0,59
-5,7	11145	0,21	4,05	-0,67
0,38	8833	0,08	3,95	-1,11
6,7	6294	0,02	3,80	-1,74

Tableau 4.8 : Résultats des analyses des courbes de la Figure 4.13.

La Figure 4.14 traduit la relation linéaire qui existe entre  $\log \epsilon_{NL}$  et  $\log \epsilon_L$ . La pente obtenue expérimentalement est très proche de la valeur théorique de 4, on obtient 3,9939, ce qui montre que le matériau possède une transition de phase ferroélectrique à grande échelle. Le matériau suit donc la théorie de Landau. Ainsi, il sera difficile de s'affranchir de la partie non-linéaire de la commandabilité que l'on observe pour les basses tensions appliquées. En effet, cette « inertie » de la commandabilité est prévue par la théorie et effectivement observée.

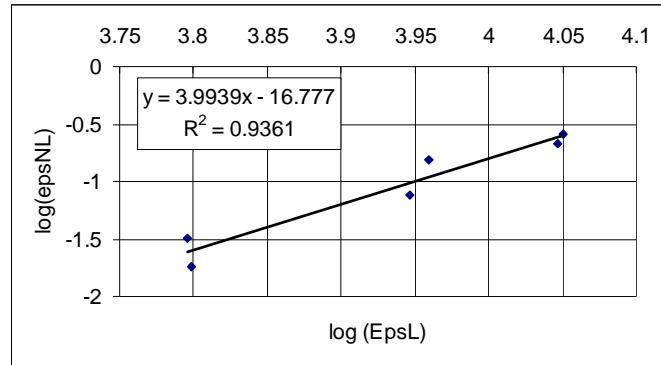


Figure 4.14 : Relation entre les parties linéaires et non linéaires de la permittivité.

**Remarque :** la moyenne des points obtenus corrobore bien la théorie de Landau. Toutefois, il semble exister deux régimes :

T < T<sub>c</sub> : cas des deux points au-dessus de la droite moyenne. La pente vaut alors 4,22.

T > T<sub>c</sub> : cas des deux points au-dessous de la droite moyenne. La pente vaut alors 4,24.

Ces valeurs demeurent proches de la valeur théorique.

#### 4.3.2.2 Dépendance en champ et en température de la commandabilité.

Rappelons que l'énergie libre du système peut être décrite par :

$$F(P,T) = F(0,T) + A(T-T_c)P^2 + BP^4 + CP^6$$

Dans le chapitre 1, nous avons présenté les équations phénoménologiques, valables dans l'état paraélectrique, qui peuvent permettre de décrire notre système :

$$\frac{\epsilon'(E,T)}{\epsilon'(0,T)} = \frac{1}{(1 + a\epsilon'(0,T)^3 E^2)^{1/3}}$$

et

$$\frac{\varepsilon''(E,T)}{\varepsilon''(0,T)} = \frac{1}{(1 + a\varepsilon'(0,T)^3 E^2)^{2/3}}$$

avec  $a = 12B/(4\pi)^3$ .

On peut aussi les écrire, à l'aide d'un développement limité par :

$$\frac{\varepsilon'(E,T)}{\varepsilon'(0,T)} = 1 - \frac{a\varepsilon'^3(0,T)}{3} E^2 \quad \text{soit} \quad \varepsilon'(E,T) = \varepsilon'(0,T) - \frac{a\varepsilon'^4(0,T)}{3} E^2$$

et

$$\frac{\varepsilon''(E,T)}{\varepsilon''(0,T)} = 1 - \frac{a\varepsilon''^3(0,T)}{3} E^2 \quad \text{soit} \quad \varepsilon''(E,T) = \varepsilon''(0,T) - \frac{a\varepsilon''^4(0,T)}{3} E^2$$

A partir de ces deux relations, il est possible d'exprimer les variations des tangentes des pertes en fonction du champ appliqué :

$$\frac{\tan \delta(E,T)}{\tan \delta(0,T)} = \frac{\varepsilon''(E,T) / \varepsilon''(0,T)}{\varepsilon'(E,T) / \varepsilon'(0,T)} = \frac{1}{(1 + a\varepsilon'(0,T)^3 E^2)^{1/3}}$$

Cette loi de comportement est identique à celle trouvée pour les permittivités. Nous avons vérifié ce résultat expérimentalement en traçant les courbes  $\varepsilon'(E)/\varepsilon'(0) = f(E^2)$  et  $\tan\delta(E)/\tan\delta(0) = f(E^2)$  aux températures de  $-5,7^\circ\text{C}$  et  $0,4^\circ\text{C}$ . On remarque la même allure générale des deux courbes pour les deux températures, avec toutefois de fortes oscillations des valeurs de pertes autour de la valeur moyenne. Ces oscillations sont d'autant plus marquées que l'on s'éloigne de la température de Curie. De telles oscillations sont à attribuer à la technique de mesure. En effet, pour de faibles pertes, la précision délivrée par le pont d'impédance est faible. De plus, nous avons travaillé en température en s'efforçant de maintenir une température constante aux cours des enregistrements, toutefois il persistait de faibles variations de température qui ont pu affecter les valeurs des pertes.

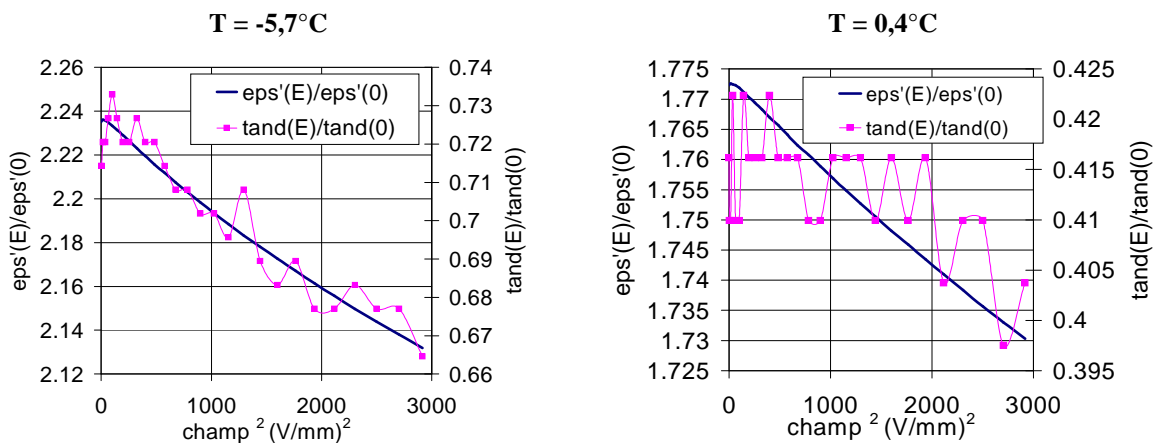


Figure 4.15 : Dépendance en champ de la permittivité et des pertes diélectriques à 10 kHz.

Dans le cadre de nos expériences, il est possible de calculer  $a$  pour les différentes températures appliquées. Pour cela, nous nous contenterons des valeurs extraites des courbes  $\varepsilon'(E)/\varepsilon'(0) = f(E^2)$ , étant données les oscillations sur  $\tan\delta$ . Pour cela, nous avons tracé :



$$\left( \frac{\varepsilon'(E)}{\varepsilon'(0)} \right)^{-3} = (1 + a\varepsilon'(0)^3 E^2)$$

la pente de cette droite permettant d'atteindre le paramètre a. L'ordonnée à l'origine doit, quant à elle, être proche de 1, ce qui est bien vérifié sur la Figure 4.10. Les résultats des régressions linéaires sont consignés dans le Tableau 4.9. On remarque que le terme anharmonique augmente lorsque l'on s'approche de  $T_c$ . Ce résultat démontre la dépendance du paramètre d'ordre « a » en température.

Température (°C)	Pente de la droite	Ordonnée à l'origine	$\varepsilon'(0)$	$a (10^{-17})$ en $(\text{mm/V})^2$
6,4	$8,8 \cdot 10^{-6}$	0,998	6291	3,562
0,38	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,999	8830	3,851
-5,7	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,001	4982	8,519
-6,7	$5,9 \cdot 10^{-5}$	1,004	11221	4,209

**Tableau 4.9 : Evolution du coefficient anharmonique en fonction de la température appliquée.**

L'équation ci-dessus témoigne de la dépendance en champ de la commandabilité. De plus, il apparaît que la facteur « a » est dépendant de la température. De ce fait, nous pouvons conclure que la commandabilité est fonction du champ et de la température. Plus le champ appliqué sera grand et plus la température de mesure sera proche de la température de Curie, plus le matériau sera commandable.

#### 4.3.2.3 Conclusions.

Dans ce paragraphe, nous avons montré que les céramiques de BSTO, obtenues par un frittage naturel à 1400°C/5h/air et qui présentent les meilleures performances diélectriques à basses fréquences, suivent la théorie de Landau. Cela a pour conséquence un comportement non-linéaire de la commandabilité en fonction du champ appliqué. Ainsi, il est possible d'expliquer « l'inertie » observée de la commandabilité pour les faibles champs appliqués. Par application de la théorie de Landau, et des théories qui en découlent, il est alors possible de montrer que la commandabilité est à la fois fonction du champ appliqué et de la température de Curie. Ainsi, plus le champ appliqué sera important et plus la température de mesure sera proche de la température de Curie, plus la commandabilité du matériau sera importante.

En contrepartie, un compromis devra être trouvé. En effet, nous avons montré que les pertes et les permittivités sont d'autant plus élevées que l'on s'approche de la transition de phase ferroélectrique- paraélectrique.

## 4.4 Mesures diélectriques en hyperfréquences.

### 4.4.1 Mesures en ligne coaxiale.

Les céramiques caractérisées dans le domaine des basses fréquences ont été systématiquement caractérisées en hyperfréquences par la technique de mesure en ligne coaxiale, décrite au chapitre 2.

4.4.1.1 Nécessité du recuit des céramiques.

Nous avons montré par diffraction des rayons X (voir paragraphe 3.5.1.3), la nécessité du recuit des céramiques obtenues par pressage à chaud de manière à résorber les macro-contraintes. Sur les mesures à basses fréquences, nous n'avons pas observé d'influence du recuit des céramiques sur les propriétés diélectriques. Il n'en est pas de même en hyperfréquences, comme en témoigne la Figure 4.16. Sur les quelques exemples présentés, représentatifs de ce qui est observable pour tous les échantillons, nous remarquons pour les céramiques pressées à chaud un pic de pertes centré autour de 1,5-2 GHz, dans le cas de BSTO non dopé. De même, un pic de pertes est observé à plus basse fréquence pour les céramiques obtenues par frittage naturel. En parallèle, on remarque, pour toutes ces céramiques, une augmentation des permittivités avec la fréquence. Une nuance est à apporter puisqu'il semble que les céramiques dopées avec 1% de manganèse présentent des pics de plus faibles amplitudes. Ces comportements diélectriques nous laissent entendre que nous sommes en présence de résonances.

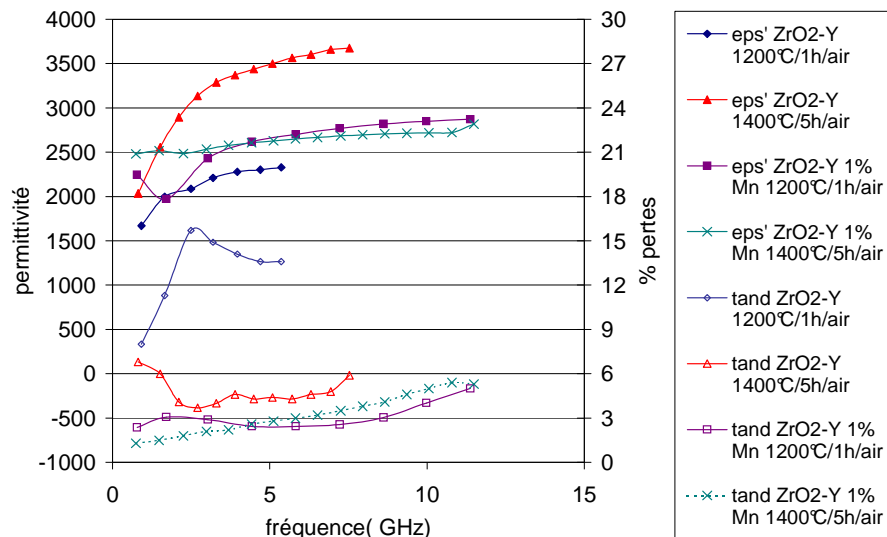


Figure 4.16 : Propriétés diélectriques des céramiques avant recuit dans la gamme de fréquence 0,1-18 GHz.

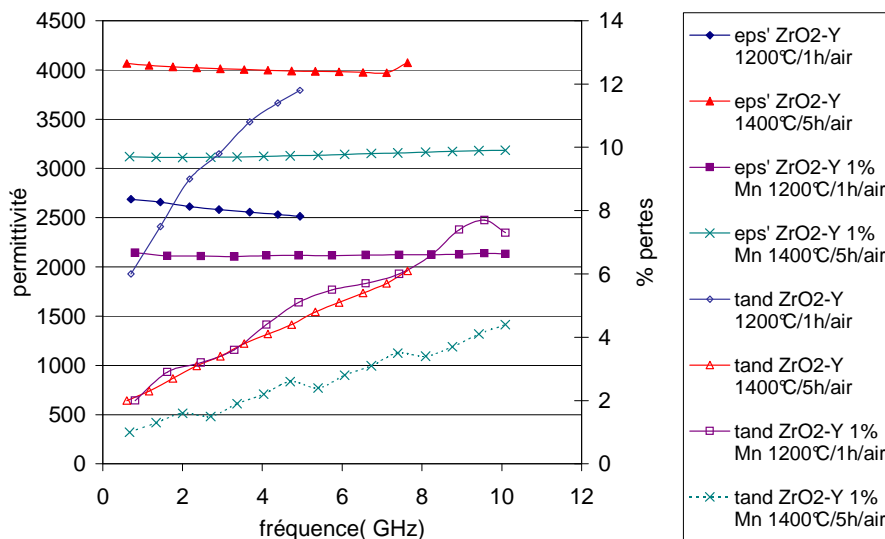


Figure 4.17 : Propriétés diélectriques des céramiques après recuit pendant 1h sous O<sub>2</sub> dans la gamme de fréquence 0,1-18 GHz.

Le recuit des céramiques à une température inférieure ou égale à la température de frittage pendant 1h sous O<sub>2</sub> entraîne la disparition des résonances (voir Figure 4.17). Nous avons fixé la température de recuit à 1200°C. Des études, au LCR, de l'influence de la température de recuit ont montré que cette température était suffisante. Toutefois, il est impératif de recuire à une température inférieure ou égale à la température de frittage, dans le cas contraire le frittage serait poursuivi. La microstructure serait alors modifiée. Les permittivités augmentent en valeur et deviennent faiblement dépendantes de la fréquence, baissant légèrement lorsque la fréquence augmente. Les valeurs des pertes diélectriques sont abaissées et augmentent linéairement avec la fréquence.

Il est peu probable que le frittage naturel induise les macro-contraintes que nous supposons à l'origine des pics de pertes observés. De plus, la diffraction des rayons X n'a mis en évidence aucune contrainte dans ces céramiques au contraire des céramiques pressées à chaud. Nous avons alors émis l'hypothèse que ces macro-contraintes étaient induites par l'usinage des tores nécessaires pour les mesures en APC7. Une étude a été menée au LCR de façon à confirmer cette hypothèse sur des céramiques de BSTO non dopées frittées à 1500°C/5h/air. Sur la Figure 4.18 sont regroupés les résultats des mesures sur :

- une céramique recuite avant usinage,
- la même céramique recuite avant et après usinage.

Il apparaît alors que le pic de résonance, centré autour de 2 GHz, se résorbe si l'on effectue un recuit après usinage. Ainsi, les macro-contraintes observées ne sont pas dues au frittage des pièces mais à l'usinage des tores.

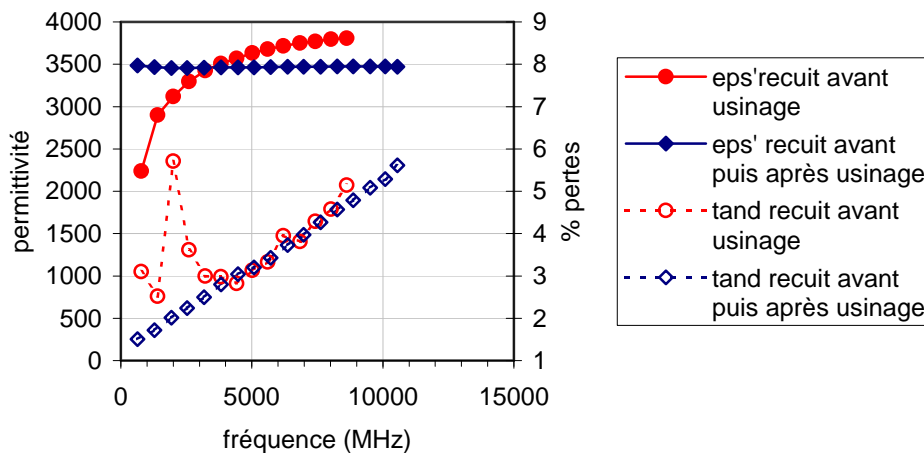


Figure 4.18 : Mise en évidence des contraintes engendrées par l'usinage des pièces.

Nous avons aussi recherché à connaître l'influence de l'atmosphère du recuit des céramiques après usinage. Ainsi, deux expériences ont été menées au LCR sur des céramiques de BSTO obtenues après frittage à 1400°C/5h/air : un recuit des céramiques après usinage sous air et un recuit sous dioxygène, à 1200°C/1h/air. Les résultats des mesures sur ces deux céramiques sont présentés sur la Figure 4.19. Le recuit sous dioxygène O<sub>2</sub> conduit à des permittivités et des pertes plus faibles. Ainsi, dans la suite de notre travail, nous n'avons effectué que des recuits des céramiques sous O<sub>2</sub>.

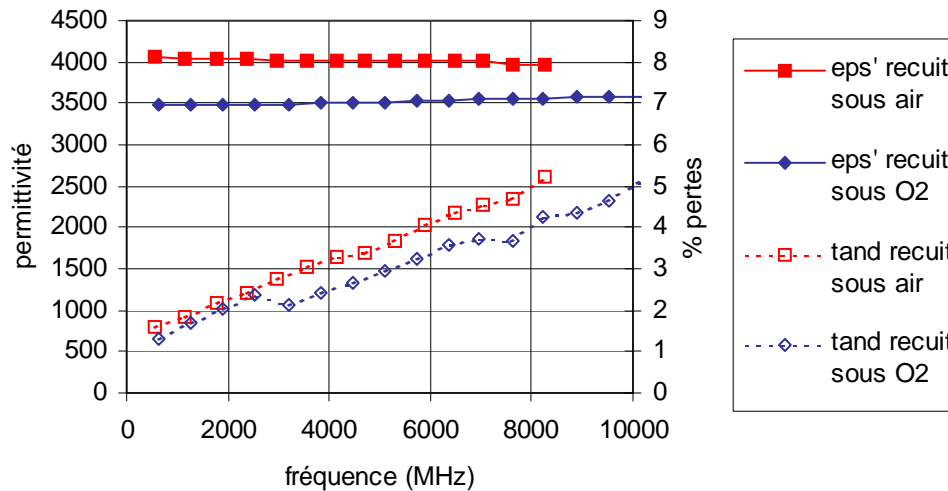
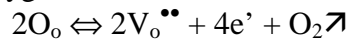


Figure 4.19 : Influence de l'atmosphère du recuit après usinage à 1200°C/1h sous air ou O<sub>2</sub> de céramiques de BSTO synthétisées au LCR.

Si le frittage a lieu sous air ou sous une atmosphère de faible pression partielle d'oxygène, une perte d'oxygène peut avoir lieu [6] [7] [8] [9]. En utilisant la notation de Kröger-Vink, cette perte peut être décrite en terme de :

(1) formation de lacunes d'oxygène :



(2) réduction de Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> :



Le fait que le recuit sous oxygène conduise à des résultats meilleurs en terme de pertes diélectriques pourrait ainsi se justifier par la disparition des lacunes d'oxygène qui se seraient formées au cours du frittage sous air. Ainsi, le fait de fritter sous air pourrait faire que le BSTO est légèrement dopé n donc légèrement conducteur.

#### 4.4.1.2 Influence de la taille des grains.

a) Comparaison du pressage à chaud et du frittage naturel.

Pour mettre en évidence l'influence de la taille des grains sur les propriétés hyperfréquences des céramiques de BSTO, nous allons reprendre l'étude des céramiques issues du lot 3 (BSTO non dopé broyé pendant 6h avec ZrO<sub>2</sub>-Y dans l'eau) dont nous avons étudié le comportement à basses fréquences. Les Figures 4.20 et 4.21 représentent respectivement les courbes  $\epsilon' = f(f)$  et  $\tan\delta = f(f)$  pour les différents frittages réalisés. Les tailles des grains ainsi que les températures de Curie sont données dans le Tableau 4.6.

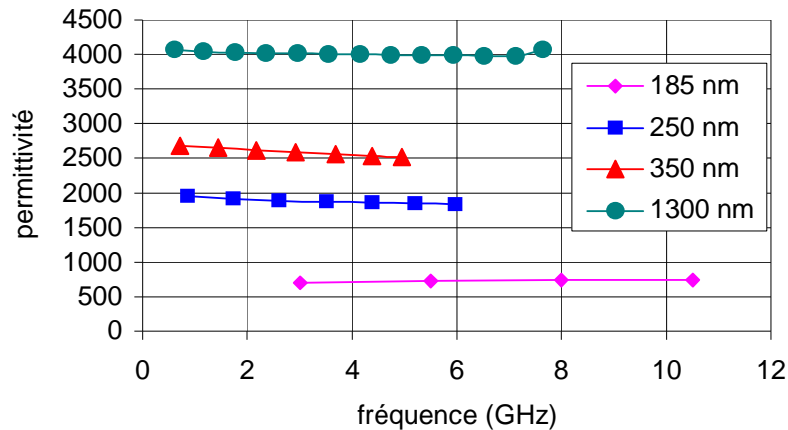


Figure 4.20 : Evolution des permittivités en fonction de la fréquence pour des céramiques de tailles de grains différentes.

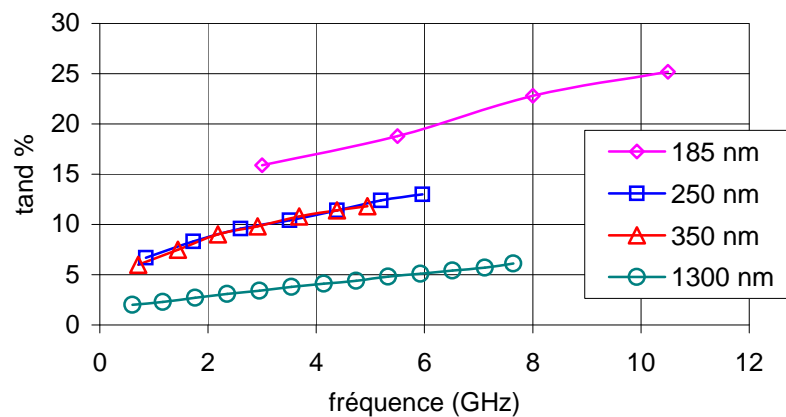


Figure 4.21 : Evolution des tangentes de pertes en fonction de la fréquence pour des céramiques de tailles de grains différentes.

On remarque que plus la taille des grains augmente, plus la permittivité augmente et plus les pertes diminuent. Les céramiques de 185 et 250 nm ont été pressées à chaud à respectivement à 1100°C et 1150°C et sont très poreuses (22 et 9,5 % de porosité) ce qui peut expliquer des permittivités très faibles. La céramique de 350 nm a été pressée à chaud à 1200°C et est au contraire très dense (1% de porosité).

La céramique de 185 nm a les pertes les plus élevées (16% à 3 GHz). Les céramiques obtenues par pressage à chaud à 1150 ou 1200°C (250 et 350 nm) présentent des pertes assez similaires. Les céramiques obtenues par frittage naturel présentent les pertes diélectriques les plus faibles. Le passage du frittage par pressage à chaud au frittage naturel permet en effet de réduire les pertes de 43%. Les tailles de grains sont alors multipliées par 4 et les densités réduites de presque 99% à 96%. L'effet principal apparaît donc être la taille des grains. Toutefois, les faibles valeurs de permittivités pour la céramique de taille de grains de 185 nm pourrait s'expliquer par une forte porosité.

On remarque que les tangentes de pertes varient en sens inverse de ce que l'on pouvait attendre d'après les variations des températures de Curie. Les pertes les plus faibles sont obtenues pour les céramiques ayant la température de Curie la plus élevée.

Dans le cadre d'une étude sur les propriétés en hyperfréquences de l'alumine, Penn et al. [7] ont étudié l'effet de la porosité et de la taille des grains sur les tangentes de pertes. Ils

ont montré, pour l'alumine  $Al_2O_3$ , que plus la porosité augmente, plus les pertes augmentent dans le matériau. Dans le cas de  $TiO_2$  [10], leurs travaux ont conduit à la courbe présentée sur la Figure 4.22. Sur la Figure 4.23, nous avons tracé de même les pertes et le facteur de qualité  $Q = 1/\tan\delta$  en fonction de la porosité à 1,5 GHz. La comparaison des deux figures montre une concordance des résultats. Il existerait donc un optimum dans les valeurs de  $Q$  pour une porosité proche de 5%. Ce phénomène s'explique à l'aide des équations de réduction décrites au paragraphe 4.4.1.1. à l'aide de la notation de Kröger-Vink. Lors de la montée en température du cycle de frittage, il y a réduction partielle des ions titane, symbolisée par le cas II sur la Figure 4.22. Au refroidissement, l'air piégé dans les porosités pourra oxyder le matériau à condition que la porosité soit suffisante. C'est pourquoi, les matériaux extrêmement bien frittés présentent des pertes élevées. Dans le cas de porosité ouverte, il y a risque d'adsorption d'eau et de se fait de dégradation du facteur de qualité. Ce phénomène pourrait être à l'origine des pertes élevées mesurées pour les céramiques fortement poreuses.

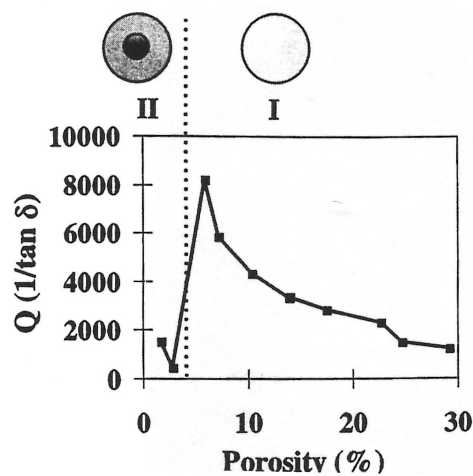


Figure 4.22 : Effet de la porosité sur les valeurs du facteur de qualité  $Q = 1/\tan\delta$ , pour des céramiques de  $TiO_2$  [6]. Mesures à 3 GHz.

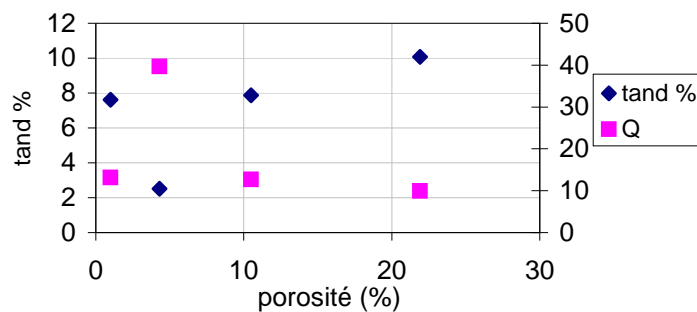


Figure 4.23 : Effet de la porosité sur les valeurs du facteur de qualité  $Q = 1/\tan\delta$ , pour des céramiques de BSTO, lot3, non dopé au manganèse. Mesures à 1,5 GHz.

On ne peut pas exclure qu'il y ait conjointement un effet de la porosité et de la taille des grains. En effet, des travaux sur des céramiques de type pérovskite ont été menés par différents auteurs (voir [6]). Leurs expériences les ont conduit à montrer que les tangentes de pertes augmentaient lorsque la taille des grains diminuaient, résultats en accord avec nos observations. Intuitivement, ce comportement se comprend. Lorsque la taille des grains augmente, la tangente de pertes devrait diminuer du fait de la réduction du nombre de joints

de grains par unité de volume. C'est aux joints de grains que les impuretés, sources de pertes, sont habituellement piégées.

b) Frittage naturel à différentes températures.

Sur la Figure 4.24, nous avons comparé les propriétés des céramiques dopées avec 1% molaire de manganèse (lots 8, 13 et 11), obtenues par frittage naturel respectivement à 1350 ou 1400°C/5h/air, et les propriétés des céramiques issues du lot 4, non dopé, et frittées à 1400 ou 1465°C/5h/air.

Une augmentation de la température de frittage entraîne une augmentation des valeurs de permittivité. Dans le Tableau 4.10, nous avons regroupé les caractéristiques microstructurales des céramiques étudiées. L'augmentation de la température de frittage provoque, dans les deux cas, une augmentation de la taille des grains et peu de variations de la densité relative des céramiques. Il n'en va pas de même avec les pertes diélectriques puisqu'une augmentation de la température de frittage entraîne une augmentation des pertes diélectriques. Or, dans l'étude à basses fréquences, nous avons montré qu'une augmentation des tailles de grains conduisait à une baisse des pertes diélectriques.

Lot n°	Nature	Frittage	Densité relative (%)	Tc	$\Phi_{MEB}$ moyen ( $\mu\text{m}$ )
4	BSTO non dopé	1400°C/5h/air	90	-5	2 à 40
4	BSTO non dopé	1465°C/5h/air	91	-6	> 2 à 40
8	BSTO dopé 1% Mn	1400°C/5h/air	96	-8	10
11	BSTO dopé 1% Mn	1400°C/5h/air	96	-11	2 à 11
13	BSTO dopé 1% Mn	1350°C/5h/air	96	-16	0,6

Tableau 4.10 : Caractéristiques microstructurales de céramiques obtenues par frittage naturel.

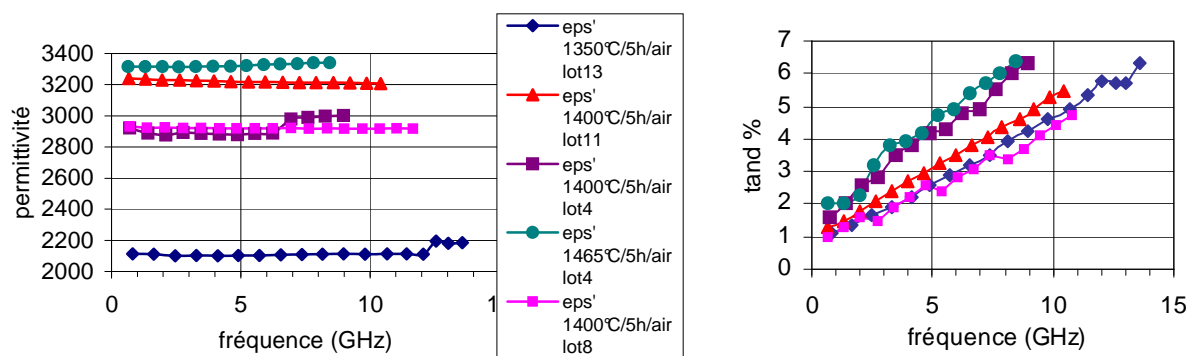


Figure 4.24 : Comparaison des propriétés hyperfréquences de céramiques suivant la température de frittage naturel.

La comparaison du Tableau 4.10 et de la Figure 4.24 permet de mettre en évidence que la taille des grains est le facteur qui domine les valeurs de permittivité tandis que le dopage au manganèse contrôlerait les valeurs des pertes.

En effet, les permittivités les plus faibles sont obtenues pour les céramiques de tailles de grains les plus petites et les plus élevées pour les tailles de grains les plus grandes. Le lot 4 (non dopé, granularité de la céramique très étendue) et le lot 11 (dopé avec 1% Mn, granularité plus étroite) présentent des permittivités semblables, malgré des dopages différents et en conséquence des températures de Curie différentes, ce qui confirme l'effet de la taille des grains sur les permittivités.

Lorsque la céramique n'est pas dopée au manganèse et qu'elle est frittée à haute température, il y a réduction des ions Ti. Ainsi, les pertes sont augmentées. Au contraire, le

dopage au manganèse entraîne une compensation de charges (voir paragraphe suivant) par accepteur qui permet de réduire les pertes.

#### 4.4.1.3 Influence du dopage.

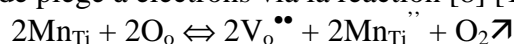
##### a) Par le manganèse.

Afin d'étudier l'effet du dopage avec 1% molaire de manganèse, nous comparons sur la Figure 4.25 les résultats obtenus pour les poudres lot 3 (BSTO non dopé) et lot 8 (BSTO dopé 1% mol Mn), broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y, et frittées à 1400°C/5h/air. Des informations physico-chimiques sur ces deux céramiques sont données dans le Tableau 4.11. Il apparaît alors que le dopage par le manganèse entraîne une diminution des permittivités de 1000 et une réduction de moitié des pertes diélectriques.

Echantillon	Taille des grains (µm)	Densité relative %	Tc
Lot3 fritté 1400°C/5h/air	1,3	94	-1
Lot 8 fritté 1400°C/5h/air	10	96	-8

Tableau 4.11 : Caractéristiques des céramiques issues des lots 3 et 8 frittés à 1400°C/5h/air.

Dans le cas du dopage au manganèse, on explique l'amélioration des pertes par le fait que le manganèse joue le rôle de piège à électrons via la réaction [8] [11]



En effet, dans le cas d'un matériau non dopé, les électrons peuvent sauter de Ti<sup>3+</sup> en Ti<sup>4+</sup> et ainsi générer des pertes (réaction (2) du § 4.4.1.1). Au contraire, dans le cas d'un matériau dopé avec du manganèse, les ions Mn en site Ti jouent le rôle de piège à électrons.

De plus, le réseau ne sera que peu perturbé par la substitution d'un ion titane par un ion de rayon ionique proche. Les vibrations de réseau ne seront pas perturbées ainsi les pertes ne seront pas augmentées.

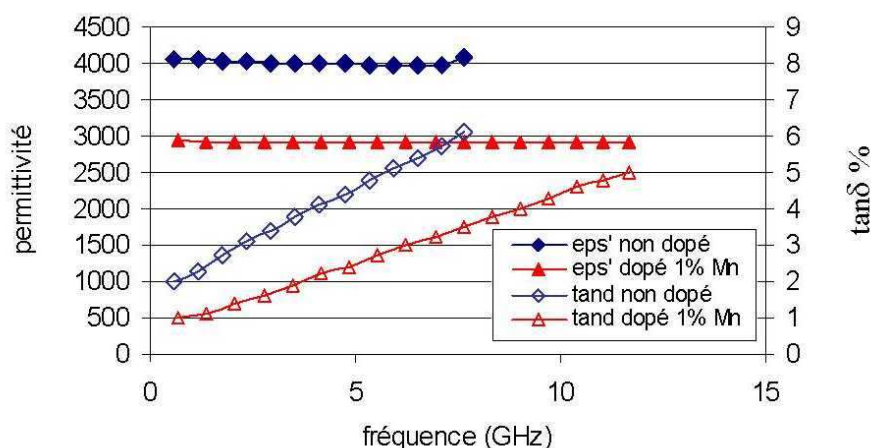


Figure 4.25 : Influence du dopage des céramiques par 1% molaire de manganèse. Comparaison lot 3 et lot 8 broyés avec ZrO<sub>2</sub>-Y et frittés à 1400°C/5h/air.

Une deuxième explication peut être avancée pour justifier la baisse des valeurs de tangentes de pertes lors du dopage au manganèse. Dans le Tableau 4.11, nous voyons que le dopage au manganèse entraîne une baisse des valeurs de température de Curie. Ainsi, le pic de



tangente de pertes associé à la transition de phase sera décalé vers les basses températures, les pertes à la température ambiante seront plus faibles.

b) Par les billes de broyage.

Nous avons mis en évidence lors de l'étude dans le domaine des basses fréquences que les billes de broyage sont une source de pollution qui modifie de façon notable les propriétés diélectriques. Sur la Figure 4.26, nous pouvons comparer les propriétés des céramiques non dopées mais réalisées avec des poudres broyées, soit avec des billes de  $ZrO_2$ -Y (lot 3), soit avec  $ZrO_2$ -Ca (lot 4). Il s'agit de céramiques frittées à  $1400^\circ C/5h/air$  puis recuites après usinage des tores à  $1200^\circ C/1h/O_2$ . Les pertes diélectriques et les permittivités sont plus faibles dans le cas d'un broyage des poudres avec  $ZrO_2$ -Ca. La comparaison des céramiques dopées avec 1% molaire de manganèse permet de comparer les propriétés des céramiques obtenues après broyage des poudres avec des billes de  $ZrO_2$ -Y (lot 8) ou  $ZrO_2$ -Ce (lot 11). Les poudres broyées avec  $ZrO_2$ -Y conduisent à des permittivités et des pertes plus faibles. A basses fréquences, nous avons observé des pertes plus importantes dans le cas d'un broyage avec des billes de  $ZrO_2$ -Y.

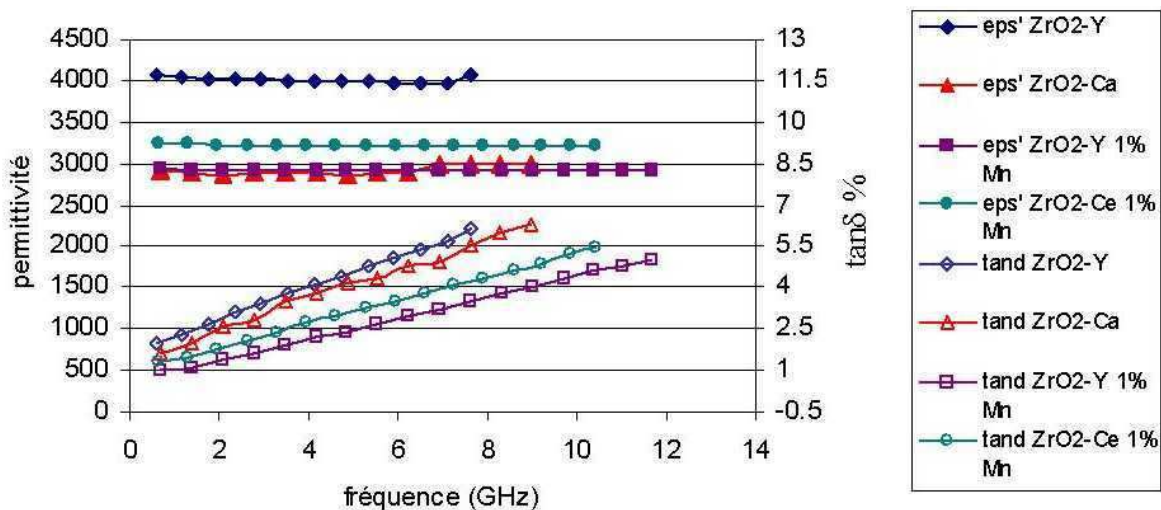


Figure 4.26 : Comparaison des propriétés hyperfréquences des céramiques selon la nature des billes de broyage. Cas de céramiques dopées avec 1% mol de manganèse, ou non.

On peut expliquer un tel comportement à l'aide de la Figure 4.27 où sont représentées les valeurs de Q pour des céramiques de  $TiO_2$  selon le rayon ionique des dopants introduits et de leur valence [6]. Ainsi, il apparaît que le dopage des céramiques avec des ions divalents ou trivalents de rayons ioniques compris entre 0,5 et 0,95 Å (rayon ionique de Ti = 0,61 Å) permet de réduire considérablement les valeurs des pertes. La réduction de l'ion titane est alors empêchée par un mécanisme favorable de compensation de charge qui a lieu entre l'ion titane et les ions dopants de valence inférieure. De plus, du fait d'un rayon ionique voisin de celui de  $Ti^{4+}$ , ces ions pourront facilement se substituer à l'ion titane. Un ion nettement plus petit entraînerait une perturbation dans le réseau ionique du fait qu'il ne « remplirait » pas complètement le site B tandis qu'un ion nettement plus gros ne pourrait pas se substituer et risquerait de s'insérer dans le réseau, par exemple en site A. Ce sont autant de perturbations qui affecteront les vibrations de réseau et de ce fait augmenteront les pertes en hyperfréquences.

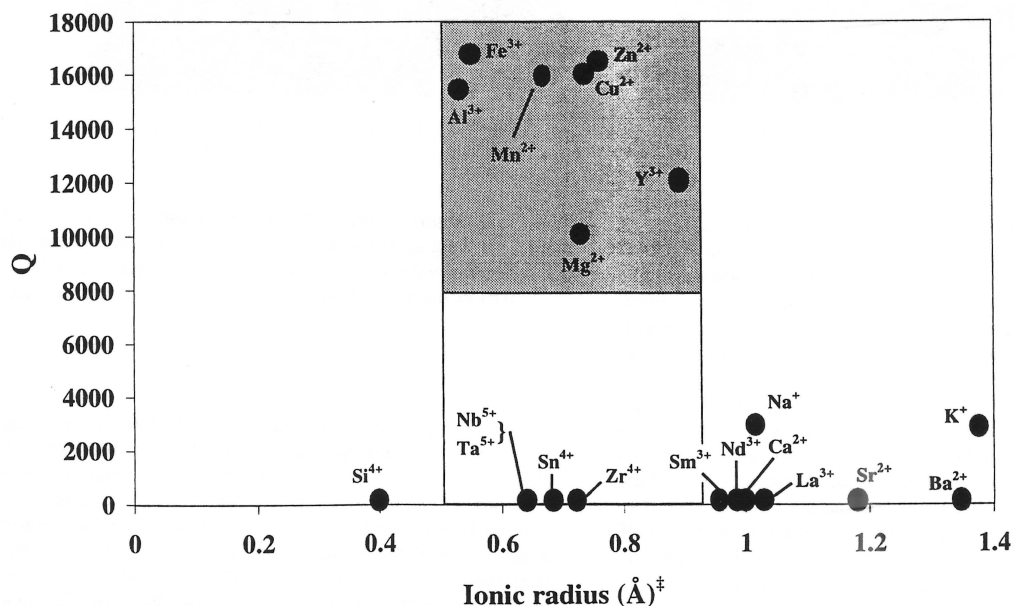


Figure 4.27 : Valeurs des facteurs de qualité Q en fonction du rayons ioniques des dopants et de leur valence [6]

Dans le cas du lot 13 (BSTO dopé 1% mol Mn broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Ce dans l'alcool), nous avons optimisé la température de frittage à 1350°C à l'aide des mesures d'ATD/ATG et de dilatométrie. Cette température correspond à la valeur minimale à appliquer pour obtenir une céramique bien densifiée. Sur la Figure 4.24, nous voyons que le lot 13 conduit à des pertes en hyperfréquences faibles. Nous avons souhaité comparer les propriétés diélectriques de céramiques obtenues à partir du lot 13 non broyé ou broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Ce pendant 6h dans l'alcool. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.28. Pour expliquer ces comportements, nous avons besoin de préciser les densités des deux échantillons étudiés :

- lot 13 non broyé : 85%
- lot 13 broyé : 96%

La céramique obtenue à partir d'une poudre non broyée présente une permittivité faible du fait de l'importante porosité. Un effet de dilution intervient : la céramique se comporte comme un matériau composite (voir chapitre 6, modélisation des comportements diélectriques des céramiques composites) avec une phase de forte constante diélectrique et une de constante égale à 1. Par contre, nous mesurons des pertes du même ordre de grandeur. Cela signifie qu'il existe dans ce cas un effet autre que la porosité. Les céramiques issues des chamottes ne sont en effet pas homogènes. Leur couleur n'est pas uniforme témoignant de l'inhomogénéité chimique de la céramique. Une étude a été menée par Lubomirsky et al. [8] sur l'effet de l'homogénéité des céramiques sur les propriétés diélectriques en large bande (10-3000 MHz) de céramiques de (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>. Leur étude a consisté à comparer les propriétés de céramiques pures de BaTiO<sub>3</sub>, de céramiques de Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> frittées à 1320°C/2h (céramique homogène) et de céramiques de Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> frittées à 1320°C/30min (céramique hétérogène) de façon à obtenir une hétérogénéité chimique. Il s'avère que la céramique hétérogène présente les pertes les plus faibles sur toute la gamme de fréquence et les commandabilités les plus faibles au-delà de 2 GHz. Il s'agit d'observations, pour lesquelles il n'y a pas à ce jour d'explications.

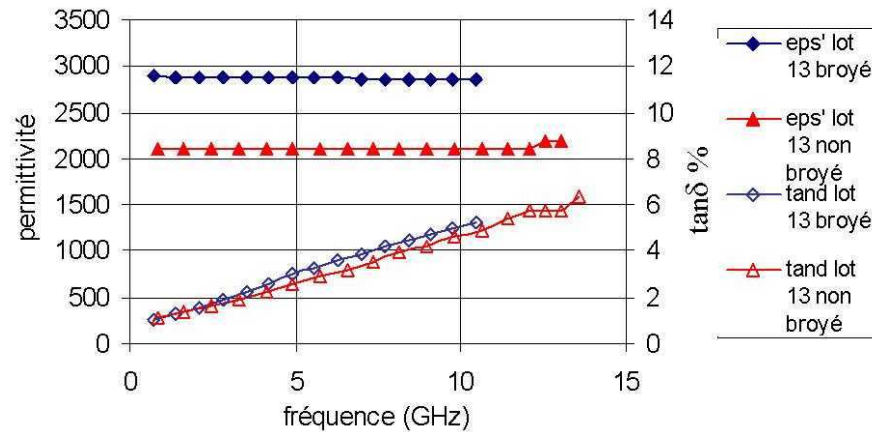


Figure 4.28 : Comparaison des propriétés en hyperfréquences des céramiques issues du lot 13, broyé ou non avec  $ZrO_2$ -Ce.

Dans notre cas, la céramique issue de la poudre non broyée présente des pertes aussi faibles que la céramique obtenue après broyage. Intuitivement, au vu des résultats présentés, on aurait pu supposer que la céramique issue de la poudre non broyée présenterait les plus faibles pertes puisque la céramique n'est pas polluée par les éléments de broyage, qu'elle est plus hétérogène chimiquement et qu'elle doit présenter des grains plus gros (la chamotte est moins réactive au frittage qu'une poudre broyée). Il n'en n'est rien car cette céramique est très poreuse (15% de porosité). S'il existe de la porosité ouverte, les radicaux OH issus de l'humidité de l'air pourraient engendrer des pertes en hyperfréquences. De plus, la porosité de la céramique issue de la poudre non broyée nous interdit son utilisation du fait de la fragilité de la pièce et de sa forte dépendance à l'humidité ambiante.

c) Effet de la stœchiométrie B/A de la pérovskite.

Une étude a été menée au LCR de manière à mettre en évidence l'influence du taux de baryum et de strontium (en site A) en comparaison au taux de titane et de manganèse (en site B) dans les céramiques de BSTO pour différentes températures de frittage naturel. Les résultats sont consignés dans le Tableau 4. 12.

Si l'on se place dans le cas d'un rapport  $Ba,Sr/Ti,Mn > 1$ , en général, les commandabilités, les pertes et les permittivités diminuent. Pour un rapport inférieur à 1, les commandabilités, les pertes et les permittivités augmentent. Un frittage à  $1500^\circ C$  semble améliorer encore les valeurs de commandabilité aux détriments des pertes.

Cette étude montre bien la nécessité du contrôle de la stœchiométrie des céramiques pour obtenir une bonne reproductibilité des expériences. Le rapport 1 semble un bon compromis pour conserver de la commandabilité tout en n'augmentant pas trop les pertes.

<i>Ba,Sr/Ti,Mn</i>	<i>T (°C)</i>	<i>cmd (%)</i>	<i>eps' recuit</i>	<i>tand recuit( %)</i>	<i>cmd/tand</i>
<i>1.01</i>	1400	3.5	2680	1.5	2.3
	1465	6.3	2540	1.6	3.9
	1500	3.8	2700	1.9	2
<i>1.005</i>	1400	3.2	2300	1.3	2.5
	1465	4.3	2300	1.2	3.6
	1500	4.4	2343	1.4	3.1
<i>1</i>	1400	9.4	2554	1.5	6.3
	1465	9.4	2655	1.6	5.9
	1500	9.7	2765	1.8	5.4
<i>0.995</i>	1400	11.2	2730	1.6	7
	1465	10.5	2810	1.7	6.2
	1500	10.3	2680	1.7	6.1
<i>0.99</i>	1400	11.2	2686	1.6	7
	1465	13.8	2510	1.5	9.2
	1500	14.6	2660	1.7	8.6

Tableau 4. 12 : Influence du rapport Ba,Sr/Ti,Mn dans les céramiques de BSTO.

#### 4.4.1.4 Commandabilités hyperfréquences.

Des mesures de commandabilité en hyperfréquences ont été réalisées à l'aide du montage décrit dans le chapitre 2. Les résultats obtenus confirment les résultats observés à des fréquences plus faibles. Ainsi, par exemple dans le cas d'une céramiques de BSTO frittée à 1400°C/5h/air, il a été obtenu 9,3% de commandabilité à 1,5 GHz et 11,8% à 100 kHz. On peut attribuer l'écart de mesure aux différences de mesures des deux techniques.

#### 4.4.1.5 Bilan des mesures effectuées.

Les Figures suivantes permettent d'avoir une vue d'ensemble des mesures effectuées en hyperfréquences. Il s'agit de céramiques de BSTO, dopées ou non avec 1% molaire de manganèse. Nous n'avons représenté que les pressages à chaud réalisés à 1200°C/1h/air car, comme nous l'avons souligné au paragraphe 4.4.1.2., cette température a donné les meilleurs résultats.

##### a). Permittivités.

Sur la Figure 4.29, nous avons regroupé les courbes d'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence pour les différentes céramiques caractérisées et recuites sous oxygène avant mesure. En effet, nous avons souligné la nécessité du recuit des céramiques de manière à résorber les macro-contraintes engendrées par l'usinage des tores. Il est alors apparu que ce recuit augmentait les valeurs de permittivité.

Plusieurs facteurs ont été analysés dans ce chapitre de manière à comprendre l'évolution des permittivités en fonction des conditions de synthèse. L'ensemble des caractéristiques des céramiques sont données dans le tableau récapitulatif de l'Annexe 1.

Le facteur prépondérant semble être la taille des grains. Lorsque la taille des grains augmente, les permittivités augmentent. Ce comportement est à corrélérer aux températures de Curie, comme nous l'avons déjà montré dans l'étude à basses fréquences. Le dopage au

manganèse s'avère être efficace pour la réduction des valeurs de permittivité, réduite de presque 1000. Là encore, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique permet d'expliquer le comportement. Le dopage au manganèse entraîne en effet une réduction des valeurs de  $T_c$  et rend la transition plus diffuse.

Des céramiques, pourtant synthétisées selon le même protocole, apparaissent avoir des permittivités relativement différentes, à l'image des lot 3 et 5 (BSTO broyé avec  $ZrO_2$ -Y) frittés à  $1200^\circ C/1h/air$ . En réalité, un point du protocole de synthèse a divergé : la viscosité de la barbotine au cours du broyage (plus fluide pour le lot5). Ainsi, nous avons montré au chapitre 3 que cela influait sur la microstructure des céramiques et e conséquence sur le pic de Curie. Plus la céramique sera homogène en taille de grains, plus le pic de Curie sera fin. Cette remarque sera aussi valable pour les pertes en hyperfréquences.

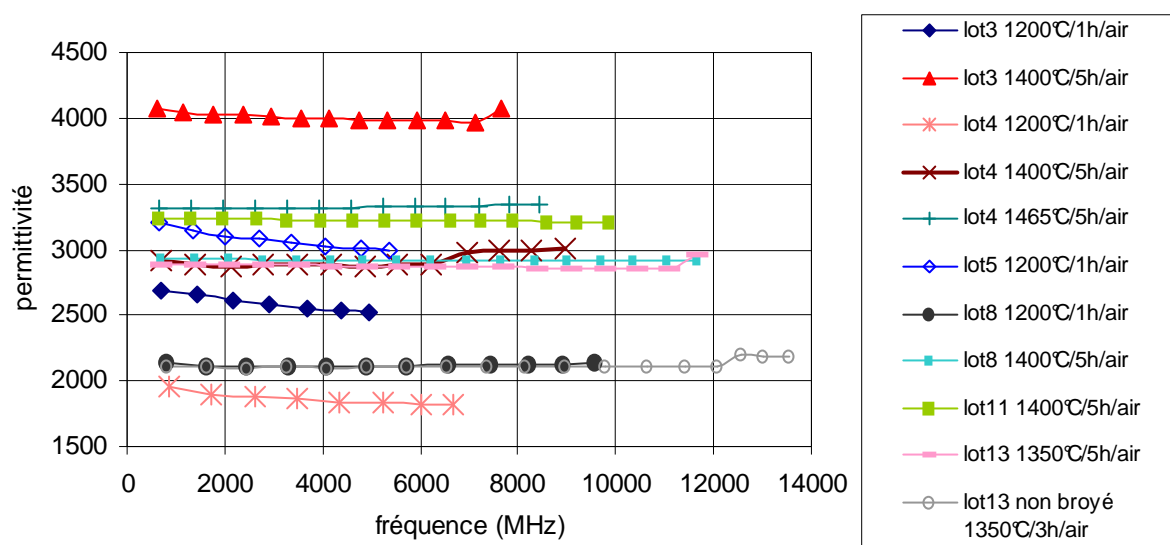


Figure 4.29 : Bilan des permittivités mesurées sur des échantillons recuits en hyperfréquences.

#### b). Origine des pertes diélectriques en hyperfréquences.

Il est intéressant d'analyser la Figure 4.30. On y remarque trois zones bien distinguées. La zone 1 correspond à des céramiques issues de poudres de BSTO non dopées, broyées avec des billes de  $ZrO_2$ -Y ou Ca, et frittées par pressage à chaud à  $1100$  ou  $1200^\circ C/1h/air$ . A 1 GHz, les pertes demeurent supérieures à 4,5%. La zone 2 correspond à des céramiques non dopées frittées par frittage naturel à  $1400$  ou  $1465^\circ C/5h/air$  ou à des céramiques dopées avec 1% molaire de manganèse et frittées par pressage à chaud à  $1200^\circ C/1h/air$ . Les pertes sont nettement abaissées, par comparaison avec la zone 1. Le dopage avec le manganèse permet de limiter l'influence de la taille des grains puisqu'une céramique pressée à chaud dopée présente les mêmes pertes que des céramiques à « gros grains » non dopées. La zone 3 coïncide avec les pertes les plus faibles. Ces sont des céramiques, issues de poudres dopées au manganèse, éventuellement broyées avec  $ZrO_2$ -Y ou  $ZrO_2$ -Ce, obtenues par frittage naturel à  $1350$  ou  $1400^\circ C$ . A 1% près, les valeurs sont les mêmes. Nous avons montré que le recuit des céramiques sous oxygène, plutôt que sous air, entraînait une baisse plus importante des pertes. Cela nous laisse entendre qu'il pourrait exister dans les céramiques après frittage des lacunes d'oxygène.

A l'analyse de la Figure 4.30, il apparaît que plus la taille des grains augmente dans la céramique, plus les pertes diminuent. Ces pertes sont encore abaissées par un dopage au

manganèse. En dernier lieu, le dopage par les billes de broyage modifie encore légèrement les pertes diélectriques.

Ainsi, l'effet de la taille des grains apparaît clairement. Les céramiques à « gros grains » présentent des pertes plus faibles que les céramiques à grains fins. A cela s'ajoute un réel effet du dopage au manganèse et en second lieu des billes de broyage. Nous avons vu que les pertes les meilleures étaient obtenues pour des céramiques frittées autour de 96%. Les céramiques à « gros grains » présentent alors une porosité suffisante pour limiter la réduction des ions Ti au cours du frittage, comme nous l'avons montré au paragraphe 4.4.1.2. De même, le manganèse assure une compensation de charge dans la céramique qui empêche la réduction des ions Ti au cours du frittage : les pertes sont abaissées.

On peut noter que les pertes diélectriques semblent atteindre un seuil. En effet nous n'avons jamais réussi à obtenir des pertes inférieures à 1% pour une fréquence de 1,5 GHz. Il s'agit de la zone 3 sur la figure qui laisse entendre que le dopage au manganèse jouerait le rôle de lissage des pertes. Le manganèse, élément polluant prépondérant, masquerait le dopage « involontaire » par les billes de broyage.

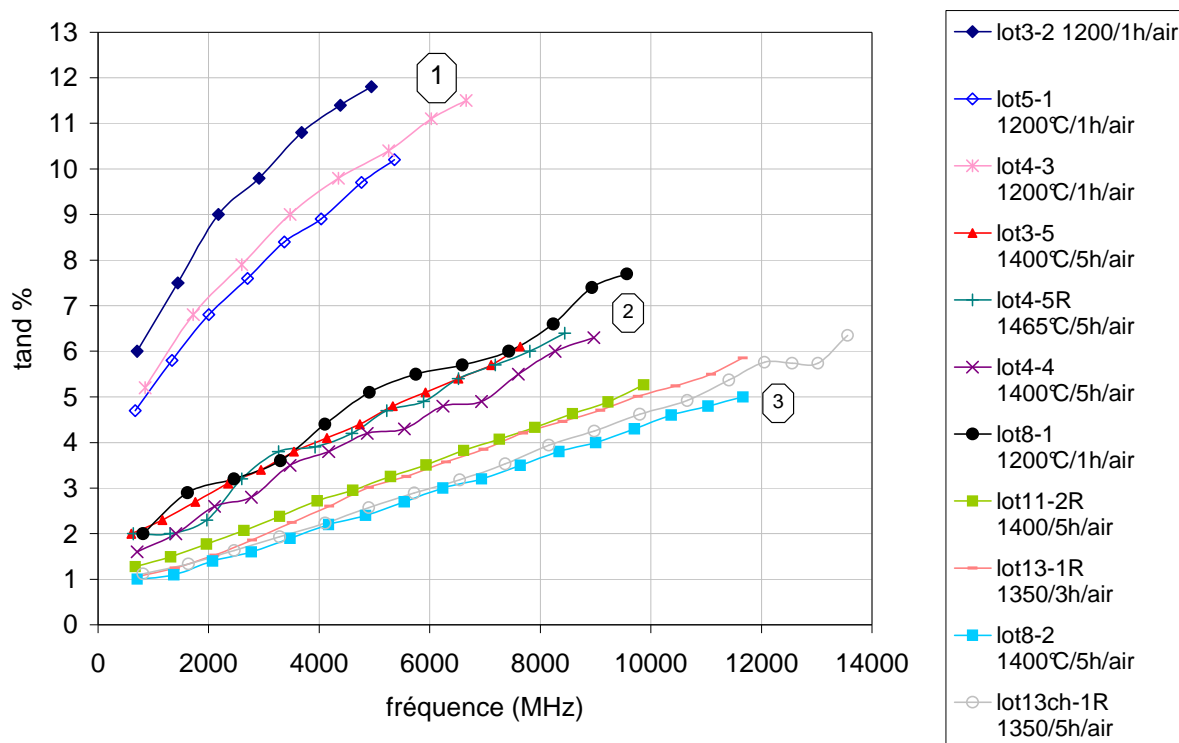


Figure 4.30 : Bilan des permittivités mesurées sur des échantillons recuits en hyperfréquences.

#### 4.4.2 Mesures en résonateur.

Sur la figure ci-dessus, nous avons noté qu'il semblait que les pertes diélectriques dans ces céramiques atteignaient un seuil minimum. Dans ce paragraphe, nous exposons les mesures de pertes réalisées par la méthode de mesure en résonateur. Nous montrerons alors en quoi la métallisation, dans le cas des mesures en ligne coaxiale, contribue aux pertes.

Les mesures de permittivité et de facteur de qualité  $Q = 1/\tan\delta$  des résonateurs sont réalisés sans aucune métallisation de l'échantillon. Ainsi, on s'affranchit par cette technique des pertes mesurées induites par la métallisation.

4.4.2.1 Mesure des permittivités par la technique de Hakki et Coleman.

Dans le Tableau 4.13, nous proposons une comparaison des mesures effectuées sur plusieurs résonateurs, issus du lot 11 et frittés à 1400°C/5h/air, par la technique de Hakki et Coleman. Deux analyseurs de réseau ont été utilisés car l'analyseur Anritsu Wiltron 360B que nous possédons dans le groupe Céramique au LCR se prête mal à ce type de mesures du fait d'un balayage en fréquence trop lent. Nous rappelons que la fréquence de résonance des échantillons est fonction de sa taille. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus en ligne coaxiale, valeurs extrapolées aux fréquences données par une régression linéaire. Les mesures présentées ont été réalisées sur des résonateurs recuits pendant 1h/O<sub>2</sub> après usinage, car là aussi nous avons observé une amélioration des propriétés après recuit.

Les trois techniques de mesures conduisent à des valeurs du même ordre de grandeur, avec une tolérance de plus ou moins 200 en valeur.

En analysant ces résultats, on remarque que les valeurs obtenues à l'analyseur de réseau Anritsu sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la ligne coaxiale et augmentent avec la fréquence. Cette imprécision des mesures est sûrement due au problème de balayage de l'appareil. Les valeurs mesurées avec l'analyseur de réseau HP 8510 sont légèrement inférieures et diminuent avec la fréquence. Ce sont ces résultats que nous avons retenus car du fait du balayage continu de l'appareil nous sommes sûrs du choix du pic de résonance à analyser (voir [15] du chapitre 2).

Analyseur de réseau	Diamètre × hauteur (mm × mm)	Fréquence de résonance (GHz)	$\epsilon'$ Hakki et Collman	$\epsilon'$ ligne coaxiale
Anritsu 360B	3,55 × 3,55	1,462	3470	3230
	4,80 × 4,80	1,090	3415	3240
	6,9 × 4,24	0,935	3362	3240
	17,8 × 8,9	0,403	3398	3240
HP 8510	3,55 × 3,55	1,566	3022	3230
	4,80 × 4,80	1,168	3013	3240
	6,9 × 4,24	0,968	3140	3240
	17,8 × 8,9	0,414	3220	3240

**Tableau 4.13 : Comparaison des mesures de permittivités réalisées par les techniques d'Hakki et Collman ou de ligne coaxiale pour différents échantillons.**

4.4.2.2 Mesure des facteurs de qualité, Q.

Des mesures de facteurs de qualité ont été réalisées sur chacun des échantillons issus du lot 11 et frittées à 1400°C/5h /air, caractérisés par la méthode d'Hakki et Collman. De même, nous les comparons aux mesures en ligne dans le Tableau 4.15, les valeurs étant extrapolées aux fréquences données par une régression linéaire. Seul l'analyseur de réseau Anritsu a été utilisé car, dans cette technique de mesure, le balayage de l'appareil ne nous pose aucun problème. Dans le Tableau 4.15, nous présentons une comparaison des techniques pour une céramique issue du lot 8 frittée à 1400°C/5h/air, le résonateur ayant été recuit pendant 1h sous O<sub>2</sub>.

Les valeurs de pertes obtenues par la technique des résonateurs sont nettement inférieures à celles obtenues avec la ligne coaxiale. Pour une fréquence proche de 1,5 GHz, les pertes sont diminuées d'un facteur 1,8 pour les deux échantillons.

Analyseur de réseau	Diamètre $\times$ hauteur (mm $\times$ mm)	Fréquence de résonance (GHz)	$Q$	$Tan\delta$ Résonateur (%)	$Tan\delta$ ligne coaxiale (%)
Anritsu 360B	3,55 $\times$ 3,55	1,462	129	0,77	1,26
	4,80 $\times$ 4,80	1,090	170	0,59	1,15
	6,9 $\times$ 4,24	0,935	228	0,44	1,06
	17,8 $\times$ 8,9	0,403	475	0,21	0,95

**Tableau 4.14: Comparaison des mesures de permittivités réalisées par les techniques d'Hakki et Collman ou de ligne coaxiale pour les différents échantillons.**

Fréquence (GHz)	$\epsilon'$ Hakki et Collman	$\epsilon'$ ligne coaxiale	$Q$	$Tan\delta$ Résonateur (%)	$Tan\delta$ ligne coaxiale (%)
1,540	3237	3112	128	0,78	1,36

**Tableau 4.15: Comparaison des propriétés mesurées par les techniques de résonateur ou de ligne coaxiale pour le lot 8 fritté à 1400°C/5h/air.**

Ces résultats indiquent que le montage en ligne coaxiale introduit des pertes supplémentaires qui, à 1,5 GHz, doublent pratiquement les valeurs de tangentes de pertes. Il s'agit de pertes « métalliques » qui sont induites par la brasure utilisée.

Ainsi, dans les mesures en hyperfréquences réalisées en ligne coaxiale, il sera nécessaire de prendre en considération les pertes métalliques. Pour les céramiques intéressantes, il est indispensable de compléter l'étude par la technique du résonateur pour s'affranchir de la contribution de la métallisation.

#### 4.4.2.3 Origine des pertes diélectriques en hyperfréquences.

Il est intéressant de noter que, par la technique du résonateur, les deux céramiques présentent les mêmes pertes ( $\tan\delta = 0,77$  et  $0,78\%$  à 1,5 GHz). Il s'agit de deux céramiques de BSTO dopées avec 1% molaire de manganèse, broyées avec  $ZrO_2$ -Y (lot8) ou  $ZrO_2$ -Ce (lot 11), et frittées à 1400°C/5h/air. Leur densité est la même et vaut 95,9%. Hormis la nature des billes de broyage, les céramiques sont identiques. Pourtant, les mesures en ligne coaxiale (voir Figure 4.29) indiquaient une différence qui semble n'être en réalité qu'une incertitude dans la mesure. Ces résultats tendraient à montrer que l'on a atteint une valeur limite de pertes, pertes qui seraient alors intrinsèques au matériau.

Malgré une baisse notable des pertes par la technique des résonateurs, ces pertes restent nettement supérieures à celles observées à basses fréquences. Pour les deux exemples cités ici, lot 8 et lot 11, nous avons mesuré à 100 kHz respectivement 0,18 et 0,05%. Nous avons alors voulu nous intéresser à l'évolution des pertes, et des permittivités, dans la gamme de fréquence comprise entre 10 MHz et 1 GHz.

## 4.5 Mesures diélectriques sur la gamme de fréquence 10kHz - 10GHz.

La technique de mesures des échantillons dans la gamme de fréquence de 10 MHz – 1,8 GHz est présentée au chapitre2.



L'objectif de ce chapitre est de vérifier s'il existe dans cette gamme de fréquences des phénomènes de relaxation, comme les ont montrés Zhang et al. (voir paragraphe 1.4.3.3.), qui pourraient être à l'origine de l'augmentation des pertes entre 10 MHz et 1 GHz.

#### 4.5.1 Résultats.

Nous donnons sur la Figure 4.31 l'ensemble des résultats concernant l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence et sur la Figure 4.32 concernant les tangentes de pertes pour le lot 11 fritté à 1400°C/5h/air.

Les résultats jusqu'à 10 MHz ont été présentés au paragraphe 4.2, il s'agit de mesure de capacité sur une pastille de 12 mm de diamètre et d'épaisseur 0,5 mm. Les mesures au-delà de 1 GHz ont été réalisées soit par la technique en ligne coaxiale, soit par la méthode de Hakki et Coleman. Les mesures en ligne coaxiale montrent des permittivités qui diminuent progressivement avec la fréquence tandis que les mesures en Hakki et Coleman laissent entendre un phénomène de relaxation avec une chute relative des permittivités autour de 1 GHz. On remarque alors que les permittivités diminuent de 3380 à 100 MHz à 3210 à 10 GHz. Les mesures intermédiaires ont été réalisées sur des pastilles de 1,92 mm de diamètre et d'épaisseur 2 mm. L'épaisseur importe peu (comme on peut le voir au paragraphe 2.5.1.1.) au contraire du diamètre. Nous avons en effet mesuré des résonances de diamètre qui ont lieu d'autant plus à basses fréquences que le diamètre est grand. Les valeurs de permittivité sont plus faibles du fait de la mesure sur un condensateur de très petit diamètre qui induit une incertitude importante. Toutefois, il est intéressant de noter que dans cette gamme de fréquence les permittivités sont constantes. Ainsi, s'il y a relaxation, elle a lieu au-delà de 200 MHz.

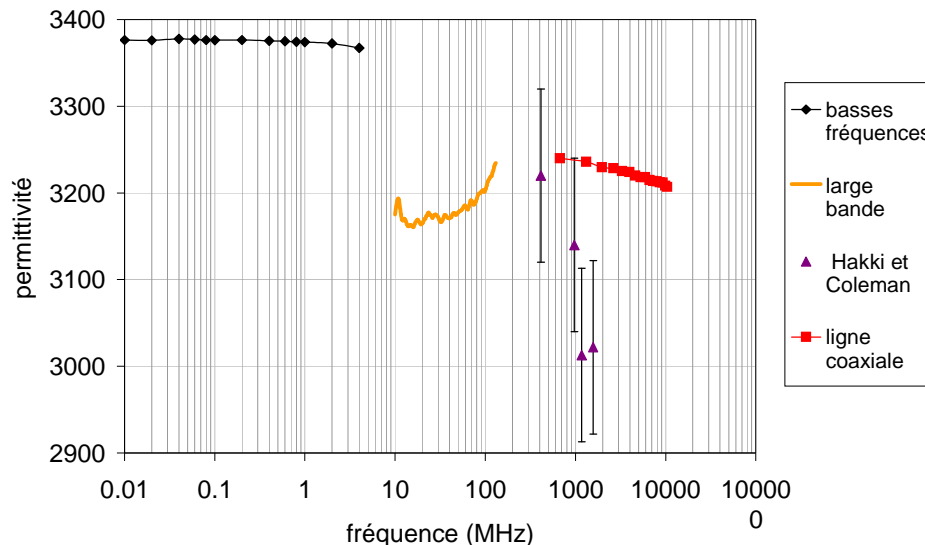


Figure 4.31 : Mesures sur la gamme de fréquence 0,01 – 10000 MHz de la partie réelle des permittivités de la céramique issue du lot 11 et frittée à 1400°C/5h/air.

Les pertes diélectriques restent très faibles, inférieures à 0,01 %, et constantes jusqu'à des fréquences de 300 MHz puis augmentent linéairement avec la fréquence pour atteindre 5,5% à 10 GHz. On n'observe dans la gamme de fréquence 200 MHz-1GHz aucun pic de  $\epsilon''$  que l'on pourrait associer à l'éventuelle relaxation observée.

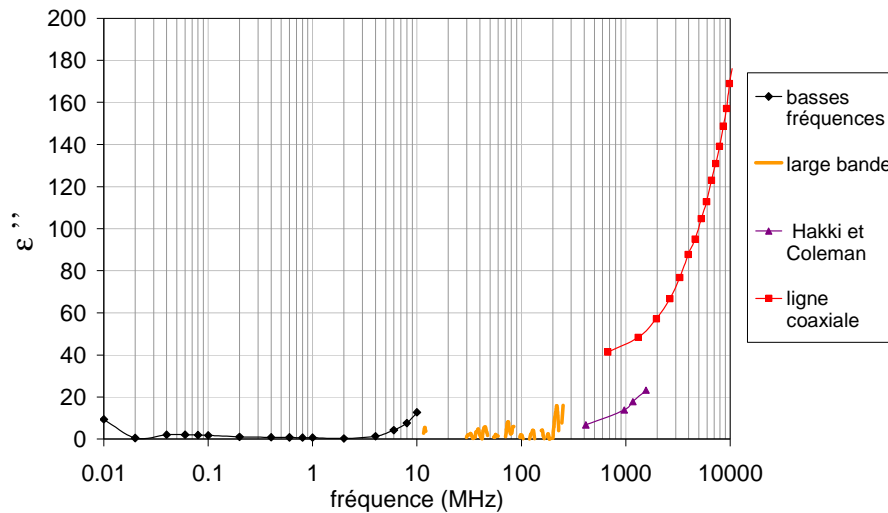


Figure 4.32: Mesures sur la gamme de fréquence 0,01 – 10000 MHz de la partie imaginaire des permittivités de la céramique issue du lot 11 et frittée à 1400°C/5h/air.

#### 4.5.2 Généralisation aux autres échantillons.

Dans ce paragraphe, nous proposons une généralisation de ces observations à d'autres céramiques étudiées. Nous verrons alors qu'il existe systématiquement une baisse des permittivités dans la gamme de fréquence 10 kHz-10 GHz qui s'accompagne d'un pic de tangentes de pertes qui s'amorce au delà de 200 MHz.

Nous présentons dans le Tableau 4.16 les résultats obtenus pour différentes céramiques issus de lots broyés avec  $ZrO_2$ -Y, soit obtenues par pressage à chaud (palier de frittage de 1h), soit par frittage naturel (palier de frittage de 5h).

Lot n°	Frittage	$\epsilon'$ (10 kHz)	$\epsilon'$ (1 GHz)	Différence de $\epsilon'$
3	1150°C/1h/air	2750	1930	820
3	1200°C/1h/air	3210	2850	360
3	1400°C/5h/air	5160	4040	1120
8	1200°C/1h/air	2400	2110	290
8	1400°C/5h/air	3580	2930	650

Tableau 4.16 : Evolution des permittivités et des pertes en mesures large bande pour différents échantillons.

Le lot3, non dopé au manganèse, conduit à des baisses de permittivités plus importantes entre 10 kHz et 1 GHz que le lot 8, dopé avec 1% molaire de manganèse. Le frittage naturel semble conduire à des baisses de permittivité plus importantes. Ces baisses de permittivité, qui ont lieu pour toutes les céramiques quelle que soit leur nature, confirment le fait qu'il y a une relaxation.

Pour mettre en évidence les pics de pertes associés aux relaxations, il est préférable de tracer  $\epsilon'' = f(f)$  (voir Figure 4.33) plutôt que la tangente de pertes. Les mesures de la partie imaginaire de la constante diélectriques dans la gamme de fréquence 10 MHz-1GHz ne montrent pas de pic de pertes, que la céramique soit pressée à chaud ou frittée naturellement. Les pertes augmentent. Par contre, les pertes augmentent de façon significatives au-delà de 1GHz. Cette augmentation des pertes pourrait être due à un phénomène de relaxation dont le pic de pertes serait centré à très haute fréquence, au-delà de 10 GHz.

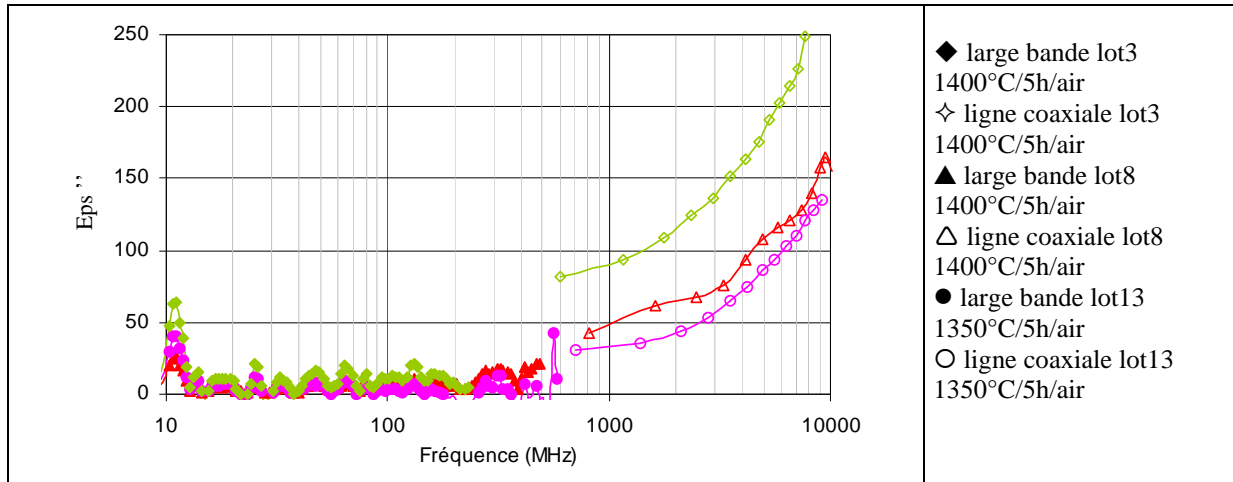


Figure 4.33 : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes céramiques.

#### 4.5.3 Discussion.

Nous nous attendions à une relaxation centrée vers 300 MHz en accord avec les travaux de Zhang et al. Dans ce cas, nous aurions dû observer une fréquence de relaxation d'autant plus élevée que la taille des grains est petite. Il n'en est rien. Pour les céramiques à grains fins, les pertes commencent à augmenter à plus basses fréquences. De plus, aucun pic de pertes n'est observé dans cette gamme de fréquence.

Quand les pertes commencent à augmenter, c'est-à-dire au delà de 300 MHz, les permittivités décroissent. Ce comportement est classique d'une relaxation qui dans notre cas serait située à très haute fréquence, au-delà de 10 GHz. Il a été montré que la fréquence de relaxation dépend fortement de la température et peut même se trouver en-dessous du GHz si l'on est près de  $T_c$  (cf § 1.2.3.3, [12], [13]). Cette relaxation n'est pas connectée directement au mode mou, sa fréquence étant bien trop basse. Il faut donc envisager d'autres contributions que les phonons. Il existe un certain désordre dans la structure pérovskite, dans toutes les phases. Le modèle couramment admis pour ce désordre est un décentrage des ions titane par rapport au centre de la cage d'oxygène (cf. §1.2.3.3). Ce type de désordre peut donner lieu à un phénomène de relaxation pour des fréquences très inférieures à celles des phonons qui peuvent donc être observées dans la gamme du GHz. Aux hyperfréquences, les valeurs seraient donc perturbées par les vibrations des réseaux, phénomène intrinsèque au matériau. Les pertes mesurées au-delà de 1 GHz correspondraient donc essentiellement aux pertes intrinsèques aux matériaux. Il existerait un effet de taille de grains qui est illustré sur la figure 4.30, que l'on peut envisager selon trois cas :

- Soit le pic de relaxation, qui présenterait le même profil quel que soit la nature de la céramique, serait décalé vers les fréquences plus basses pour des céramiques à grains fins et les céramiques (à gros grains ou à grains fins) non dopées au manganèse par comparaison aux céramiques à gros grains dopées.
- Soit le profil du pic est modifié selon la nature des céramiques mais la relaxation demeure à la même fréquence. Les céramiques à grains fins présenterait un pic de relaxation plus diffus qui provoquerait des pertes supérieures à plus basses fréquences.
- Soit une combinaison des deux phénomènes peut avoir lieu.

Pour confirmer ce résultat, il faudrait pouvoir travailler à porosité constante pour s'assurer que le facteur dominant est bien la taille des grains et non la porosité.

#### 4.6 Conclusion.

Ce chapitre apporte des précisions sur le rôle de la microstructure sur les propriétés diélectriques des céramiques de BSTO, autant dans le domaine des basses fréquences (0,1 kHz-10 MHz) que dans celui des hyperfréquences (300 MHz-18 GHz).

La première partie du chapitre a d'abord permis de mettre en évidence les facteurs qui régissent les propriétés diélectriques des céramiques de BSTO dans le domaine des basses fréquences. L'augmentation de la température de frittage s'accompagne d'une augmentation de la taille des grains qui a pour conséquence d'augmenter les valeurs de permittivités et de commandabilités et d'abaisser les pertes diélectriques. Il est alors apparu que **le facteur prépondérant est la taille des grains** puisque le frittage naturel conduit aux meilleures performances malgré une diminution de la porosité. L'étude de l'effet du dopage des poudres par le manganèse et les billes de broyage a aussi été abordée. Il est apparu que **le dopage par le manganèse était très efficace**. Il permet une réduction significative des permittivités et des pertes diélectriques, hélas au détriment de la commandabilité. Le dopage par les billes de broyage intervient au second ordre. Les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y augmentent les permittivités, les pertes et les commandabilités tandis que les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce ou ZrO<sub>2</sub>-Ca abaissent les valeurs de ces caractéristiques diélectriques.

La seconde partie de ce chapitre était consacrée à l'étude en température des propriétés diélectriques dans le domaine des basses fréquences. **Les propriétés diélectriques apparaissent alors intimement liées à la température de Curie ( $T_c$ )**. Plus la taille des grains diminue, plus la température de Curie diminue. De même, le dopage au manganèse abaisse les valeurs de températures de Curie. Ainsi, à la température ambiante, les céramiques présenteront des permittivités et des commandabilités plus faibles. Le dopage « involontaire » par les billes de ZrO<sub>2</sub>-Ce ou ZrO<sub>2</sub>-Ca entraîne une baisse de  $T_c$  par l'action conjointe du zirconium, du calcium et du cérium. A l'opposé, le broyage par les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y entraîne une hausse des valeurs de  $T_c$  qui se traduit par une augmentation des permittivités, des pertes et des commandabilités.

La troisième partie a concerné l'approche théorique de la commandabilité, dans le cas d'une céramique à « gros grains ». Nous avons alors montré, par application de la théorie de Landau et des théories qui en découlent, que **la commandabilité possède un comportement non linéaire qui est à la fois fonction du champ appliqué et de la température de Curie**. Ainsi, plus le champ appliqué sera important et plus la température de mesure sera proche de la température de Curie, plus la commandabilité du matériau sera importante, au prix d'une hausse des permittivités et des pertes.

Dans la quatrième partie, nous avons présenté les propriétés en hyperfréquences des céramiques de BSTO. **De même que pour les basses fréquences, les permittivités mesurées sont à relier aux valeurs de températures de Curie, elles-mêmes influencées par la taille des grains, facteur prépondérant, et le dopage de la céramique**. Il a été mesuré des pertes importantes qui augmentent linéairement avec la fréquence, au mieux de 1% à 1 GHz. Ce sont les céramiques à gros grains dopées avec 1% molaire de manganèse et broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Y qui donnent les meilleurs résultats.

Dans la dernière partie, nous avons recherché dans la gamme de fréquence 10 MHz-1GHz des relaxations qui auraient pu expliquer les pertes importantes en hyperfréquences. **L'étude nous a conduit à envisager plutôt une relaxation de type vibronique dans la gamme des GHz, dont les effets retentiraient dès 300 MHz environ. Les pertes mesurées au**

*gigahertz, qui semblent atteindre une valeur limite basse lorsque l'on optimise le matériau, seraient alors des pertes intrinsèques au matériau.* Notons que les céramiques réalisées présentent des pertes stables et faibles (inférieures à 0,01%) jusqu'à des fréquences de quelques 200 MHz.

Les céramiques obtenues par pressage à chaud présentent, quelle que soit la fréquence, des pertes supérieures aux céramiques à « gros grains ». Elles pourraient être dues au fait que la fréquence de relaxation semble décalée vers les basses fréquences quand la taille des grains diminue. De plus, les céramiques à grains fins possèdent une concentration en joints de grains supérieure. Les défauts étant facilement piégés dans ces joints de grains, leur contribution ne serait alors plus négligeable.

#### 4.7 Bibliographie.

- [1] N. Bernaben, A. Leriche, B. Thierry, and J. C. Niepce, "Pure barium titanate ceramics : crystalline structure and dielectric properties as a function of grain size," *Electroceramics*, vol. 5, pp. 203-210, 1995.
- [2] L. Zhang, W. L. Zhong, C. L. Wang, Y. P. Peng, and Y. G. Wang, "Size dependence of dielectric properties and structural metastability in ferroelectrics," *Eur. Phys. J. B.*, vol. 11, pp. 565-573, 1999.
- [3] R. C. Kell and N. J. Hellicar, "Structural transformations in transformer materials of barium-titanate-zirconate," *Acustica*, vol. 6, pp. 235-238, 1956.
- [4] N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken. Dutch 79, Nov. 15,, , 1955.
- [5] J. C. Jules, "Défauts ponctuels par substitution et conséquences sur les transitions de phase et les propriétés diélectriques dans des composés du type  $A_2BX_4$  et du type  $ABO_3$ ," Thèse de doctorat en *Materials Sciences*. Dijon: Université de Bourgogne, 1989.
- [6] M. Laurent, "Condensateurs céramiques multicouches à électrodes internes en nickel. Etude de faisabilité," *Thèse de Doctorat, CNAM, Dijon-Paris*, 1989.
- [7] F. Batllo, "Granulométrie et non-stoéchiométrie dans  $BaTiO_3$ . Maîtrise et incidence sur les propriétés diélectriques," Thèse de doctorat en *Sciences des matériaux*. Dijon: Université de Bourgogne, 1987.
- [8] F. Batllo, E. Duverger, J. C. Jules, J. C. Niepce, B. Jannot, and M. Maglione., "Dielectric and E.P.R. studies of Mn doped barium titanate.," *Ferroelectrics*, vol. 109, pp. 113-118, 1990.
- [9] F. Batllo, A. Beauger, J. C. Niepce, and E. Schouler, "Solid state chemistry and dielectric behaviour in  $BaTiO_3$  for multilayer ceramic capacitors," *British Ceramic Proceedings, Electroceramics*, vol. 41, pp. 117-126, 1989.
- [10] A. Templeton, X. Wang, S. J. Penn, S. J. Webb, L. F. Cohen, and N. M. Alford, "Microwave dielectric loss in titanium oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, pp. 95-100, 2000.
- [11] E. Duverger, B. Jannot, J. C. Jules, and J. C. Niepce, "Influence on the phase transition of baryum titanate of the manganese valency, introduced as a substituant in the titanium site.," *Phase Transitions*, vol. 33, pp. 17-21, 1991.
- [12] S. Kazaoui, "Etudes diélectriques en hyperfréquences de céramiques ferroélectriques de compositions dérivées de  $BaTiO_3$ ," Thèse de doctorat en *Sciences des matériaux*. Bordeaux, 1991.
- [13] S. Kazaoui, J. Ravez, C. Ellisalde, and M. Maglione, "High frequency dielectric relaxation in  $BaTiO_3$  derived materials," *Ferroelectrics*, vol. 135, pp. 85-99, 1992.

**CHAPITRE 5 :**  
**ELABORATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES**  
**DES MATERIAUX COMPOSITES CERAMIQUES.**

**5.1. Introduction.**

Les deux chapitres précédents étaient consacrés à l'étude de la phase BSTO. En effet, il était impératif de comprendre les propriétés de cette phase, autant dans le domaine des basses fréquences que dans celui des hyperfréquences, pour pouvoir ensuite appréhender celles des composites.

Ce chapitre est consacré à la synthèse des céramiques composites à base de BSTO et d'un oxyde non-ferroélectrique, à savoir le titanate de magnésium  $MgTiO_3$  ou la magnésie  $MgO$ . La recherche de composites répondant à nos exigences s'est faite en deux étapes que nous présenterons successivement. Nous avons premièrement recherché les conditions de broyage des deux phases constituant le composite et le mode de dopage des poudres. Ensuite, nous avons amélioré le protocole de broyage au vu des résultats obtenus sur le BSTO, comme notamment le passage au broyage dans l'alcool. Nous avons alors recherché les conditions optimales pour obtenir des composites bien frittés. Une recherche de l'optimisation de la quantité des deux phases constituantes des composites est alors proposée. Nous avons parallèlement synthétisé des composites à base de MTO ou de  $MgO$ , avec des pourcentages pondéraux d'oxydes non ferroélectriques de 20, 40 ou 60%. Enfin, les analyses des composites à base de MTO ont révélé la présence d'une phase secondaire. Nous avons alors souhaité synthétiser cette phase pour identifier son comportement diélectrique.

**Notation** : dans la suite du mémoire, nous noterons le titanate de magnésium MTO.

**5.2. Présentation des poudres utilisées.**

Les poudres de BSTO ont été synthétisées selon le protocole présenté au chapitre 3. Dans certains cas, la même poudre a servi à la réalisation de céramiques de BSTO et de céramiques composites (cas des lots 8 et 13).

Le titanate de magnésium utilisé est obtenu industriellement (fournisseur Alfa Aesar, référence 77103). L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre brute révèle la présence d'une phase secondaire, en faible quantité,  $MgTi_2O_5$ , comme le montre la Figure 5.1.a). Il s'agit d'une poudre pure à 99%, de taille moyenne de grains de 2  $\mu m$  et de surface spécifique égale à 2,42  $m^2 \cdot g^{-1}$  ( $\phi_{BET} = 620$  nm).

Le diffractogramme de la magnésie, poudre industrielle (fournisseur Alfa Aesar, référence 618088), révèle la présence d'hydroxyde de magnésium et d'hydroxycarbonate de magnésium (Figure 5.2.a). Il est en effet connu que la magnésie, fortement hydrophile, se carbonate aussi facilement. Il s'agit d'une poudre très pure à 99,999% ( $Pb < 0,0001\%$ ,  $As < 0,0001\%$  et  $Fe < 0,0001$ ) de surface spécifique très importante (41,2  $m^2 \cdot g^{-1}$ ,  $\phi_{BET} = 4,1$  nm).

Les diffractogrammes ont permis de déterminer la taille des cristallites par analyse des profils des raies en décrivant les pics à l'aide d'une fonction pseudo-voigt symétrique par les méthodes d'Halder-Wagner et de Williamson et Hall (voir chapitre 2).

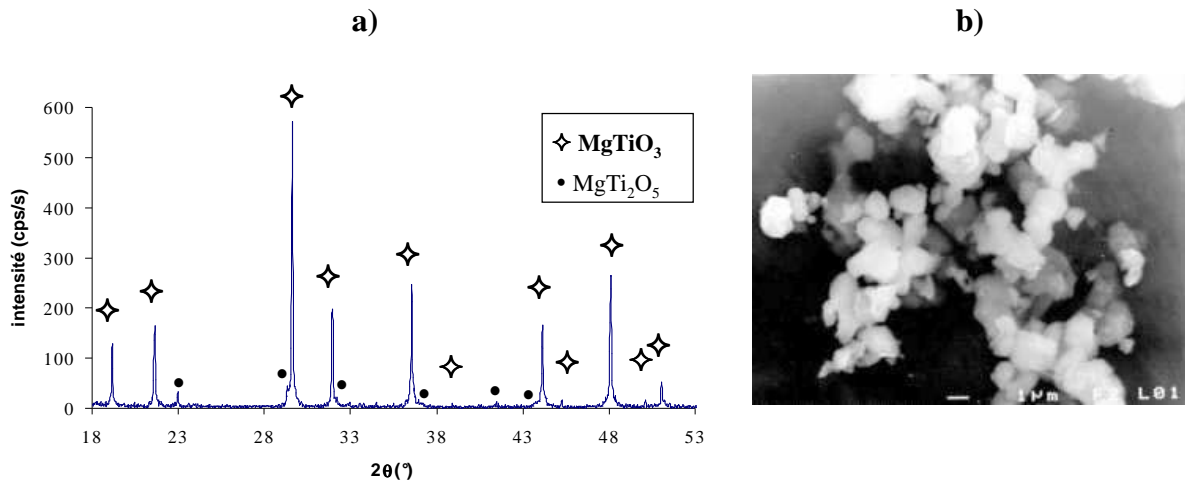


Figure 5.1: Analyses par diffraction des rayons X (a) et par microscopie à balayage (b) de la poudre brute de titanate de magnésium.

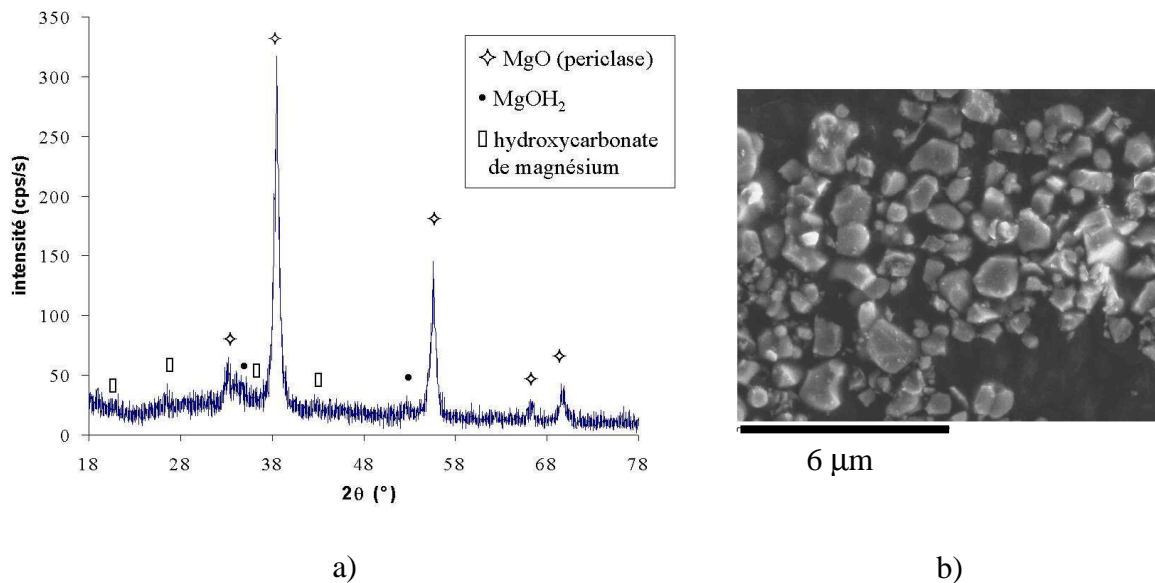


Figure 5.2: Analyses par diffraction des rayons X (a) et par microscopie à balayage (b) de la poudre brute d'oxyde de magnésium ou magnésie.

Des mesures de surfaces spécifiques sur chacune des deux poudres, MTO et MgO, ont été effectuées et par l'approximation des grains sphériques et de surface lisse, cas idéal, la taille des grains a été estimée. Sur les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage, MEB, la taille des particules observées pour MTO est comprise entre 2  $\mu\text{m}$  et 600 nm. Pour MgO, on observe des tailles de particules allant de 700 nm pour les plus grandes à 170 nm. Ces deux clichés MEB révèlent donc une large distribution granulométrique des poudres.

L'ensemble des résultats est regroupé dans le Tableau 5.1. Le BET permet d'accéder à la surface libre des particules tandis que le MEB peut permettre la distinction entre les agrégats et les véritables grains élémentaires. Quant à la diffraction des rayons X, elle permet d'atteindre le cristallite, domaine cohérent de diffraction. D'après ces résultats, les deux poudres sont donc constituées de grains se présentant sous forme d'agrégats formés de quelques centaines de cristaux élémentaires, de 6 nm pour MgO et 200 nm pour  $\text{MgTiO}_3$ .

	$MgTiO_3$	$MgO$
$S_G (m^2/g)$	$2 \pm 0,1$	$41 \pm 1$
$\phi_{BET} (nm)$	$620 \pm 10$	$4.1 \pm 1$
$\phi_{MEB} (nm)$ agrégats $\phi_{MEB} (nm)$ grains	$2000 \pm 100$	$700 \pm 60$
	$600 \pm 100$	$170 \pm 60$
$\phi_{DRX} (nm)$	$130 \pm 10$	$6 \pm 1$

Tableau 5.1: Comparaison des diamètres des grains obtenues par les différentes méthodes de caractérisation pour les poudres de  $MgTiO_3$  et  $MgO$ .

### 5.3. 1<sup>ière</sup> série : Recherche des conditions de synthèse des composites.

Ce paragraphe concerne les premiers essais d'élaboration de céramiques composites que nous avons réalisés. Au vu des résultats présentés dans la bibliographie, nous avons choisi d'utiliser le titanate de magnésium comme oxyde non-ferroélectrique et de fixer la stœchiométrie en poids des composites à :

80% BSTO + 20% MTO.

Nous avons alors cherché à savoir s'il était nécessaire de broyer les deux phases du composite ou si nous devions uniquement broyer la phase BSTO ou MTO. La Figure 5.3 permet d'analyser le problème. Pour que les propriétés de commandabilité, par exemple, propre à la phase BSTO, puissent être mesurées dans le composite, il est impératif que la phase BSTO « percole ». On peut alors suivre de part et d'autre du matériau un « chemin » décrit par cette phase. Nous voyons alors que seuls les cas (a) et (c) sur la figure permettent la percolation de la phase BSTO. Cela signifie que les grains de BSTO doivent être de la même taille ou de taille inférieure à celle de MTO.

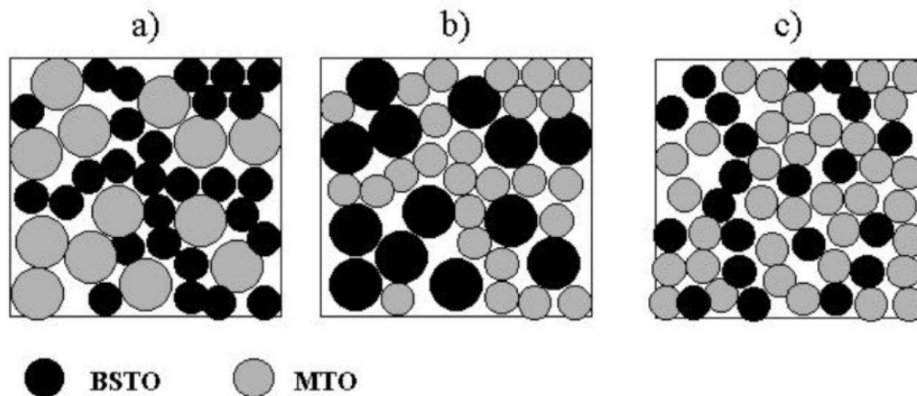


Figure 5.3 : Percolation de la phase BSTO selon la taille des grains des deux phases du composites.

Nous avons alors choisi d'étudier ces deux cas favorables, soit en mélangeant du BSTO broyé et du MTO non broyé, soit en cobroyant les deux phases. Les broyages et mélangeages, que nous allons présenter, ont été réalisés dans l'eau car ces essais furent antérieurs à la mise en évidence de la carbonatation des poudres, montrée dans le chapitre 3.



5.3.1. Mélanges des poudres dans l'eau.

5.3.1.1. Broyage ou cobroyage?

a) Broyage.

Un lot de BSTO a été synthétisé par le protocole décrit au chapitre 2 : le lot6, qui a été broyé pendant 6 h dans l'eau avec les billes de ZrO<sub>2</sub>-Y après chamottage.

On effectue le mélange en poids de 80% de lot6 broyé (48g) et de 20% de MTO de non broyé (12g). Les poudres sont désagglomérées au mortier puis placées dans un flacon en nalgène de 500 mL avec 2080g de billes de ZrO<sub>2</sub>-Y, de diamètre 12mm, et 25 mL d'eau. Les poudres sont alors mélangées pendant 3h au Turbula.

La barbotine est ensuite séparée des billes avec 300 mL d'eau. Nous avons réalisé deux séries de composites à partir du lot6 : des composites non dopés au manganèse et des composites dopés avec 1% molaire de manganèse. Dans le cas du dopage au manganèse, on ajoute à la barbotine extraite des billes 2,8712 g de solution de Mn(NO<sub>3</sub>), 4H<sub>2</sub>O diluée à 50% en poids, dans un bêcher de 600 mL.

La barbotine, dopée ou non, est ensuite passée à l'homogénéiseur à 8000tr/min pendant 3 min avant d'être versée dans le ballon d'un évaporateur rotatif, où elle est enfin séchée. Nous avons choisi de sécher la barbotine à l'évaporateur rotatif, plutôt qu'à l'étuve, pour assurer une agitation de la barbotine et empêcher une démixtion des deux phases. Pour maintenir la suspension obtenue après homogénéisation 6 billes de ZrO<sub>2</sub>-Y, de diamètre 12 mm, ont été introduites dans le ballon de l'évaporateur rotatif, auquel une vitesse de rotation de 120tr/min est imposée.

b) Cobroyage.

Pour cette étude, nous avons préparé un lot de BSTO non dopé au manganèse, appelé lot7. Les poudres de BSTO et de MTO sont cobroyées en attriteur, dans l'eau avec des billes de ZrO<sub>2</sub>-Y, selon le protocole décrit au chapitre 3. Les conditions de mise en barbotine et de cobroyage sont regroupées dans le Tableau 5.2. Une fois broyée, la barbotine est récupérée et séchée à l'évaporateur rotatif comme décrit ci-dessus pour le lot6. La moitié du mélange de poudres broyées a été dopé au manganèse de la même façon que dans le cas du lot6.

<i>Masse poudre</i>	<i>Masse de Syntron pour mise en barbotine (g)</i>	<i>Volume eau pour mise en barbotine (mL)</i>	<i>Masse de billes de ZrO<sub>2</sub>-Y (g)</i>	<i>Volume eau ajouté pendant le broyage (mL)</i>	<i>Masses de syntron ajouté pendant le broyage (g)</i>
192 g BSTO 48 g MTO	0,8	130	1400	18	0,8

**Tableau 5.2 : Conditions de cobroyage du lot 7 (BSTO) et de MTO.**

5.3.1.2. Dopage au manganèse : avant ou après chamottage ?

Nous avons aussi cherché à savoir s'il était préférable de doper les poudres après broyage, et de ce fait après chamottage ou au contraire avant chamottage. Le dopage avant la synthèse chimique permet d'introduire le manganèse dans l'édifice cristalline du BSTO et donc de jouer sur ses propriétés intrinsèques ; le dopage après synthèse chimique, au contraire, permet d'introduire le manganèse dans les joints de grains et donc de modifier les propriétés impliquant ces joints. Les résultats diélectriques montreront qu'il est préférable de

doper la poudre avant chamottage, c'est pourquoi nous avons aussi choisi cette méthode pour le dopage des poudres de BSTO que nous avons présenté précédemment.

Pour cette partie de l'étude, nous avons synthétisé des composites à partir de la poudre lot8,  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$ . Des céramiques non composites ont été réalisées à partir de ce lot dont nous avons déjà discuté de leurs propriétés diélectriques au chapitre 4.

Pour ce faire, nous avons introduit, dans un bêcher de 600mL, 80g de lot8 broyé, 20g de  $MgTiO_3$  et 300mL d'eau désionisée. Le mélange ainsi obtenu a été passé à l'homogénéiseur à 8000tr/min pendant 4 min avant d'être versé dans le ballon de l'évaporateur rotatif, où la barbotine est séchée de la même façon que pour les poudres composites précédemment décrites.

### 5.3.1.3. Bilan des synthèses.

Nous proposons sur la Figure 5.4 un organigramme, bilan des différents mélanges de poudres que nous avons réalisés pour cette première série d'expériences. Les noms des composites sont notés en gris.

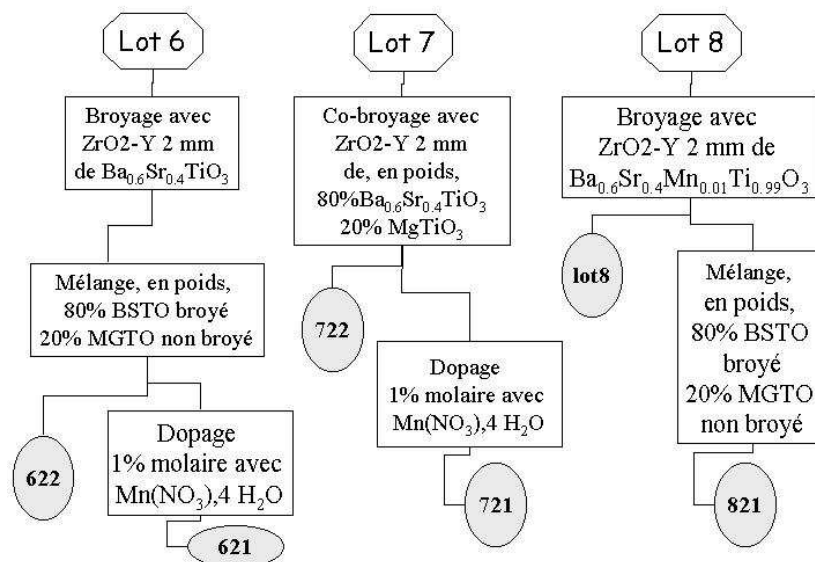


Figure 5.4 : Organigramme des différentes synthèses de composites réalisées pour la première série d'expériences.

Les surfaces spécifiques ( $S_s$ ) des lots synthétisés ainsi que les tailles de grains observées par microscopie à balayage sont regroupées dans le Tableau 5.3. Les surfaces spécifiques correspondent à la poudre introduite dans le bol de l'attriteur, soit une poudre ayant été « broyée » pendant 4h au Turbula. Pour le lot 6, nous avons aussi mesuré sa surface spécifique avant le passage au Turbula, elle est de  $1,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  soit une taille de grains moyenne apparente de 621 nm. Ce résultat corrobore bien les observations faites au MEB où nous avons mesuré une taille de grains moyenne de 600 nm.

	Lot 6	Lot 7	Lot 8
$S_s \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \text{ au sortir du Turbula}$	3,60	4,92	2,53
$\phi_{S_s} \text{ moyen (nm)}$	293	229	417
$\phi_{MEB} \text{ moyen (nm) avant Turbula}$	600	BSTO = 600 MTO = 1300	630

Tableau 5.3 : Caractérisations microstructurales des poudres au sortir du Turbula avant broyage.

Ces résultats montrent qu'un passage au Turbula permet non seulement de désagglomérer les poudres mais aussi de les broyer. On remarque en effet que la taille des grains a été divisée environ par deux après 4 h de Turbula.

### 5.3.2. Caractérisation des poudres broyées.

#### 5.3.2.1. Par diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes des trois lots de poudres synthétisés, lot 6 à 8, sont présentés sur la Figure 5.5. Parallèlement, l'analyse des diffractogrammes par la technique de Williamson et Hall est proposée.

La superposition des diffractogrammes des lots 6 et 8, BSTO dopé avec 1% molaire de manganèse, avant ou après chamottage, montre la reproductibilité des broyages des poudres par attriteur. Les points sur le diagramme de Williamson et Hall, correspondant aux différentes raies de diffraction, sont alignés. Les poudres présentent donc des caractéristiques microstructurales isotropes.

Le diffractogramme de la poudre du lot 7 présente les raies relatives aux deux phases : BSTO et MTO. Toutefois, par la technique de Williamson et Hall, on montre que les caractéristiques de la poudre de BSTO sont encore isotropes.

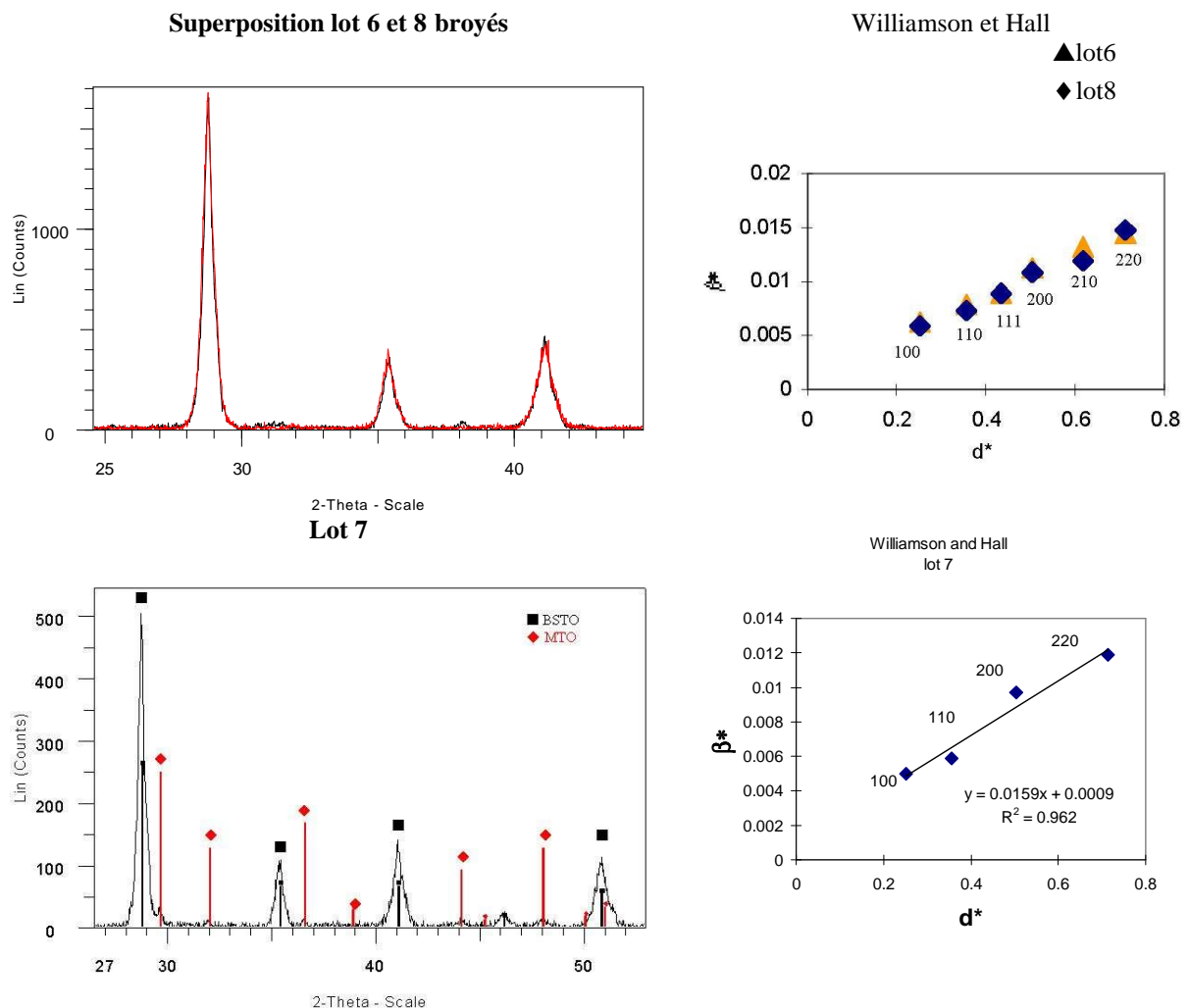
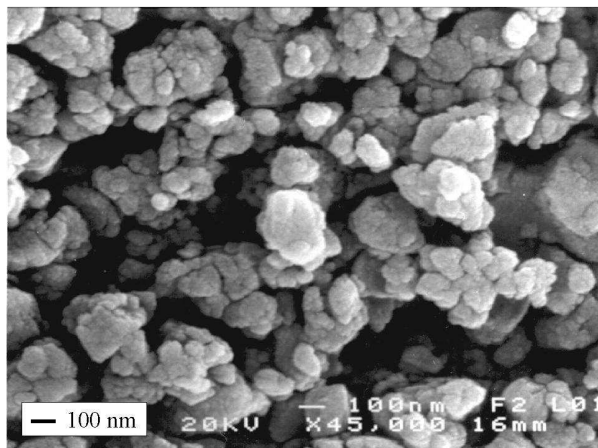


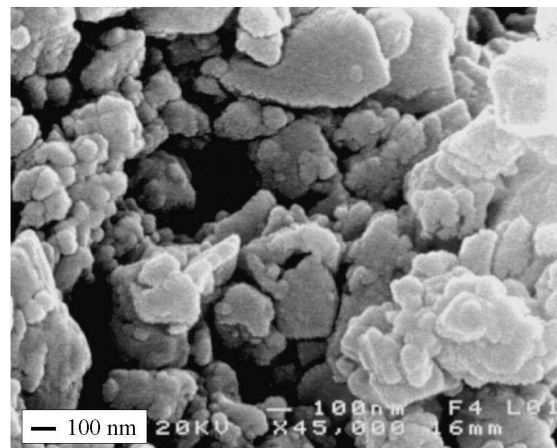
Figure 5.5 : Analyse par diffraction des rayons X des poudres composites lot 6 à 8 broyées.

5.3.2.2. Par microscopie électronique à balayage, MEB.

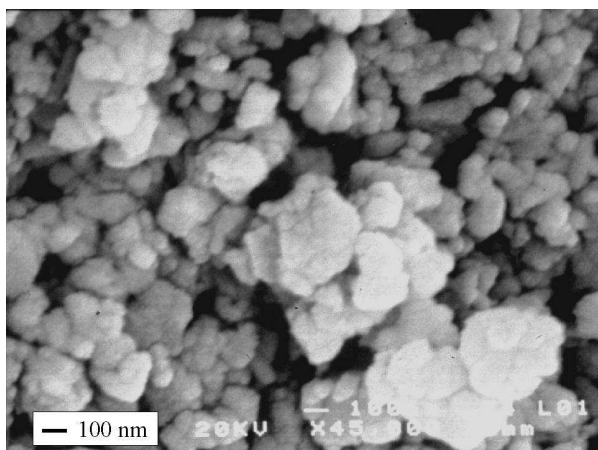
Les morphologies des poudres broyées avec les billes de  $ZrO_2$ -Y ont été observées par MEB. Les clichés révèlent une distribution granulométrique assez étendue, avec dans le cas du lot 6 (BSTO) et du lot 8 (BSTO 1% mol. Mn) une taille moyenne des grains comprise entre 85 et 190 nm. Les tailles de grains moyennes pour le lot7 sont comprises entre 85 et 355nm. La comparaison des clichés relatifs aux BSTO broyés et le lot 7 montre que les plaquettes (grains de grande taille et plats) observées dans le lot 7 doivent être relatives au MTO. Ainsi, on remarque que les grains de BSTO broyés présentent une morphologie de grains régulière et arrondie, presque sphérique. Les grains de MTO se présentent sous forme de plaquettes avec des arêtes vives.



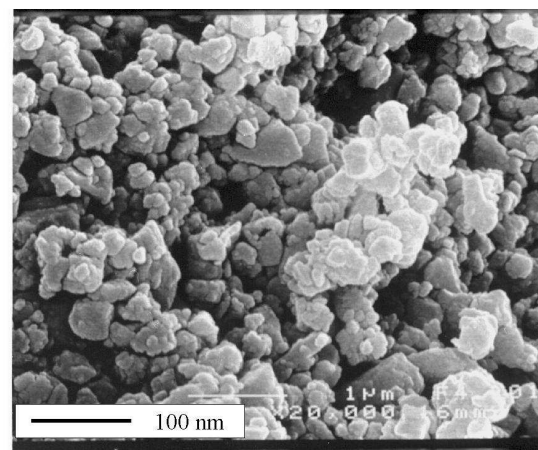
lot6 broyé 6h  $ZrO_2$ -Y 2 mm  
 $\phi_{moyen} = 90 \text{ à } 180 \text{ nm } (\pm 10 \text{ nm})$



lot7 broyé 6h (BSTO + MTO)  $ZrO_2$ -Y 2 mm  
 $\phi_{moyen} = 85 \text{ à } 355 \text{ nm } (\pm 10 \text{ nm})$



lot8 broyé 6h  $ZrO_2$ -Y 2 mm  
 $\phi_{moyen} = 89 \text{ à } 177 \text{ nm } (\pm 10 \text{ nm})$



lot7 broyé 6h  $ZrO_2$ -Y 2 mm  
grandissement plus petit

**Figure 5.6 : Clichés de microscopie à balayage des poudres broyées utilisées pour la réalisation des composites.**

5.3.2.3. Bilan des caractérisations microstructurales des poudres.

Les caractéristiques morphologiques des poudres broyées obtenues par DRX (technique de Williamson et Hall), BET et MEB sont récapitulées dans le Tableau 5.4. Le broyage permet de réduire les tailles de grains d'un facteur 4.

Il existe une bonne concordance des tailles de grains obtenues par la technique de Williamson et Hall et les observations faites au MEB. Les tailles de grains déduites des valeurs des mesures de surface spécifique sont en revanche systématiquement inférieures à celles obtenues par MEB. Ces résultats signifient que les grains de poudre observés au MEB sont monocristallins mais de surface rugueuse et/ou poreuse.

	Lot 6	Lot 7	Lot 8
DRX (nm)	132	155	105
$S_s$ ( $m^2.g^{-1}$ )	17,4	12,5	11,6
$\phi_{SS}$ moyen (nm)	61	90	91
$\phi_{MEB}$ moyen (nm)	135	220	133

Tableau 5.4 : Caractérisations par DRX, BET et MEB des poudres broyées.

### 5.3.3. Frittage par pressage à chaud et frittage traditionnel.

L'objectif de cette première série d'expériences était de montrer la faisabilité des céramiques composites. Le choix des modes de frittage et des températures a été motivé par les résultats obtenus sur les céramiques de BSTO pures. Ainsi, nous n'avons retenu que les conditions qui ont conduit aux meilleurs résultats, dans le cas des céramiques de BSTO pures.

Ainsi, nous avons choisi de fritter les pièces par pressage à chaud à 1200°C/1h/air et par frittage naturel à 1400°C/5h/air selon les mêmes cycles que ceux présentés aux paragraphes 3.4.3 et 3.4.4.

### 5.3.4. Analyses des microstructures des céramiques par MEB et microsonde.

#### 5.3.4.1. Microstructures des céramiques composites.

La Figure 5.7 regroupe des exemples de microstructures des céramiques obtenues à partir des lots 6 à 8 et frittées, soit par pressage à chaud à 1200°C/1h/air, soit par frittage naturel à 1400°C/5h/air. Les microstructures ont été observées sur fractures. Les densités obtenues par pesée et les tailles de grains des céramiques, déduites des clichés MEB, sont regroupées dans le Tableau 5.5.

- Les céramiques obtenues par pressage à chaud apparaissent bien densifiées (entre 95 et 97% de la densité théorique). Il est alors difficile d'observer les grains des céramiques sur les fractures. L'effet du dopage par le manganèse apparaît clairement. Il joue le rôle de fondant. En effet, les céramiques 721 (cas c) et 821 (cas e), qui ont été dopées avec 1% molaire de manganèse, au contraire de la céramique 622 (cas a), semblent avoir fondu. Les grains sont déformés. Cela indiquerait que la température de frittage ou la pression choisie était trop élevée.
- Les céramiques obtenues par frittage naturel sont moins bien densifiées (de 86 à 90% de la densité théorique). On distingue deux zones : une zone à l'aspect fondu et une zone constituée de grains de taille micronique. Des analyses chimiques s'imposent de manière à identifier ces deux zones.

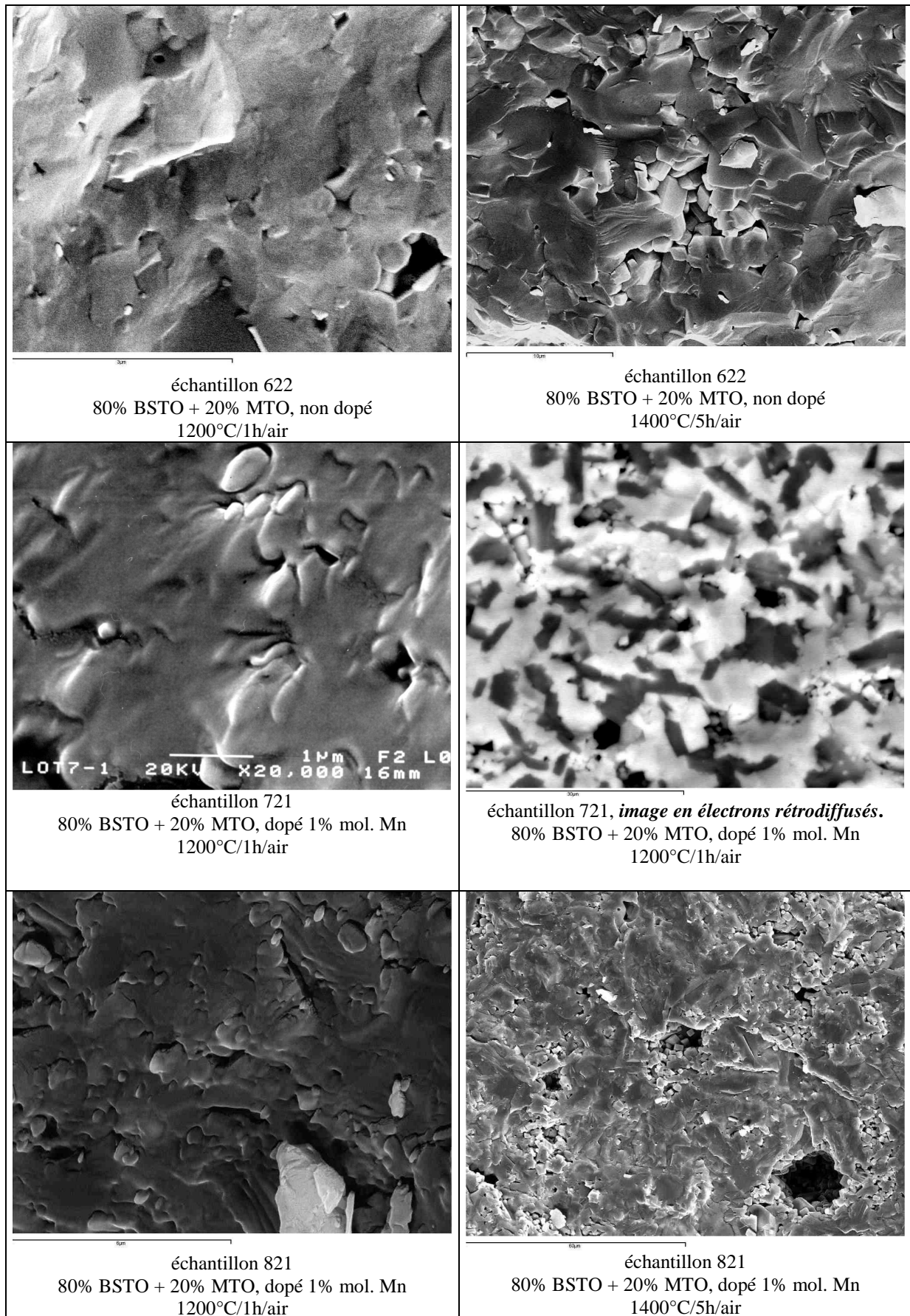


Figure 5.7 : Evolutions des microstructures des céramiques obtenues soit par pressage à chaud à 1200°C/1h/air, soit par frittage naturel à 1400°C/5h/air, à partir des lots 6 à 8.



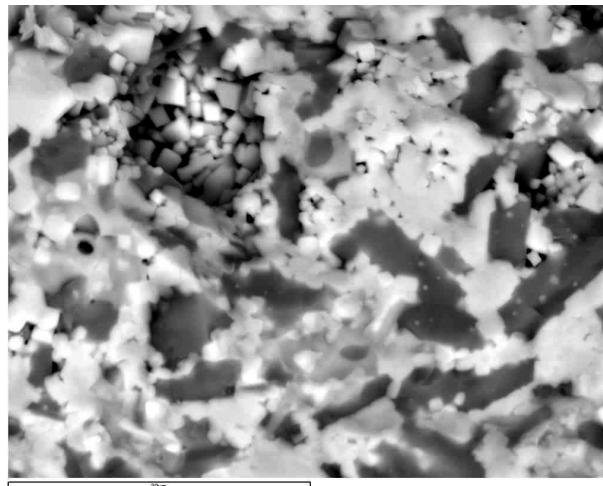
Echantillon	Frittage	Dopage Mn	Densité relative (%) ( $\pm 0,5\%$ )	$\phi_{MEB}$ moyen (nm) pour BSTO
621-1	1200°C/1h/air	oui	94,8	-
622-1	1200°C/1h/air	non	96,3	450 $\pm$ 30
622-2	1400°C/5h/air	non	86,2	1222 $\pm$ 100
721-1	1200°C/1h/air	oui	96,1	fondu
722-1	1200°C/1h/air	non	86,9	-
722-2	1400°C/5h/air	non	95,2	1600 $\pm$ 200
821-1	1200°C/1h/air	oui	96,9	485 $\pm$ 30
821-2	1400°C/5h/air	oui	89,9	2715 $\pm$ 100

**Tableau 5.5 : Densités et tailles de grains de BSTO dans les céramiques composites de la première série d'expériences obtenues soit par pressage à chaud, soit par frittage naturel.**

#### 5.3.4.2. Analyses chimiques des composites.

##### a) la microanalyse X.

La microanalyse X permet d'identifier les éléments présents dans le volume irradié par le faisceau d'électrons. De manière à déterminer les phases dans le composite, nous avons réalisé un cliché en électrons rétrodiffusés de la céramique 821 frittée à 1400°C/5h/air (Figure 5.8). Plus l'élément diffractant est lourd, plus la zone apparaît en clair sur le cliché. Ainsi, les taches sombres correspondent à la phase MTO et les taches claires à BSTO. La phase BSTO serait donc constituée de grains de taille micronique entourés de la phase MTO fondue (aspect lisse). Les zones riches en magnésium ont un aspect fondu (zone sombre) que l'on peut expliquer par une température de frittage de MTO plus faible que celle de BSTO. Il y aurait eu formation d'une phase liquide.



**Figure 5.8 : Cliché en électrons rétrodiffusés de la céramique 821 frittée à 1200°C/1h/air.**

L'ensemble des cartographies réalisées sur cet échantillon est représenté sur la Figure 5.9. Elles ont été complétées par des analyses à la microsonde X, présentées sur la Figure 5.10, effectuées sur les zones claires et les zones sombres pour confirmer nos observations.

Les comparaisons de l'image en électrons rétrodiffusés, des cartographies et des microanalyses permettent d'exprimer les conclusions suivantes.

Les cartographies de la répartition des ions titane et oxygène sont représentatives de la densité et de la topographie de la zone analysée puisque ces éléments sont présents dans toute la céramique. En effet, ces éléments sont issus des phases constituantes du composite. Les observations ayant été faites sur fracture, les différences de contraste reflètent la topographie de l'échantillon et d'éventuelles inhomogénéités chimiques.

Dans les zones sombres, on détecte à la microsonde un taux maximal de magnésium et peu de strontium au contraire des zones claires où on détecte beaucoup de strontium et peu de magnésium. Les cartographies confirment cette tendance puisque la cartographie du magnésium semble être l'image complémentaire de celle du strontium. On observe aussi que les zones les plus riches en baryum correspondent aux zones les moins riches en strontium.

On peut alors supposer qu'il y ait interdiffusion du baryum du BSTO (zone claire) et du magnésium de la phase MTO. Plus le diamètre de l'atome est petit, plus le coefficient de diffusion est grand. Ainsi, le magnésium diffuse facilement dans le BSTO.

Le manganèse présente une distribution assez homogène avec une préférence pour les zones riches en strontium.

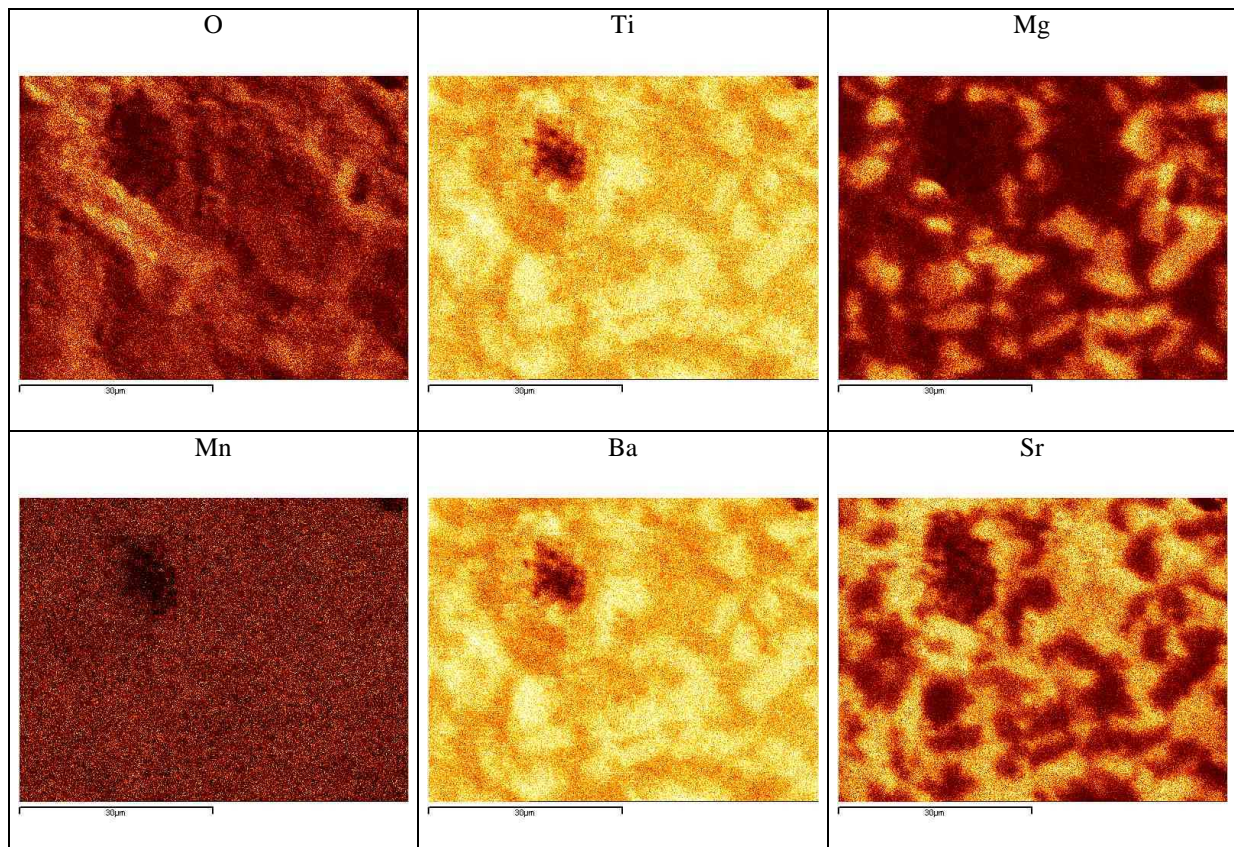


Figure 5.9 : Cartographies réalisées sur l'échantillon 821 fritté à 1400°C/5h/air par microanalyse X.

Remarque : les cartographies ont été réalisées à l'aide d'une sonde EDX en énergie (marque Oxford, fonctionnant avec le logiciel INCA energy ) dont la résolution en énergie n'est pas suffisante pour distinguer le Ba du Ti. C'est pourquoi, les images de ces deux éléments sont identiques. Cela se confirme bien sur les spectres en énergie donnés sur la Figure 5.10.



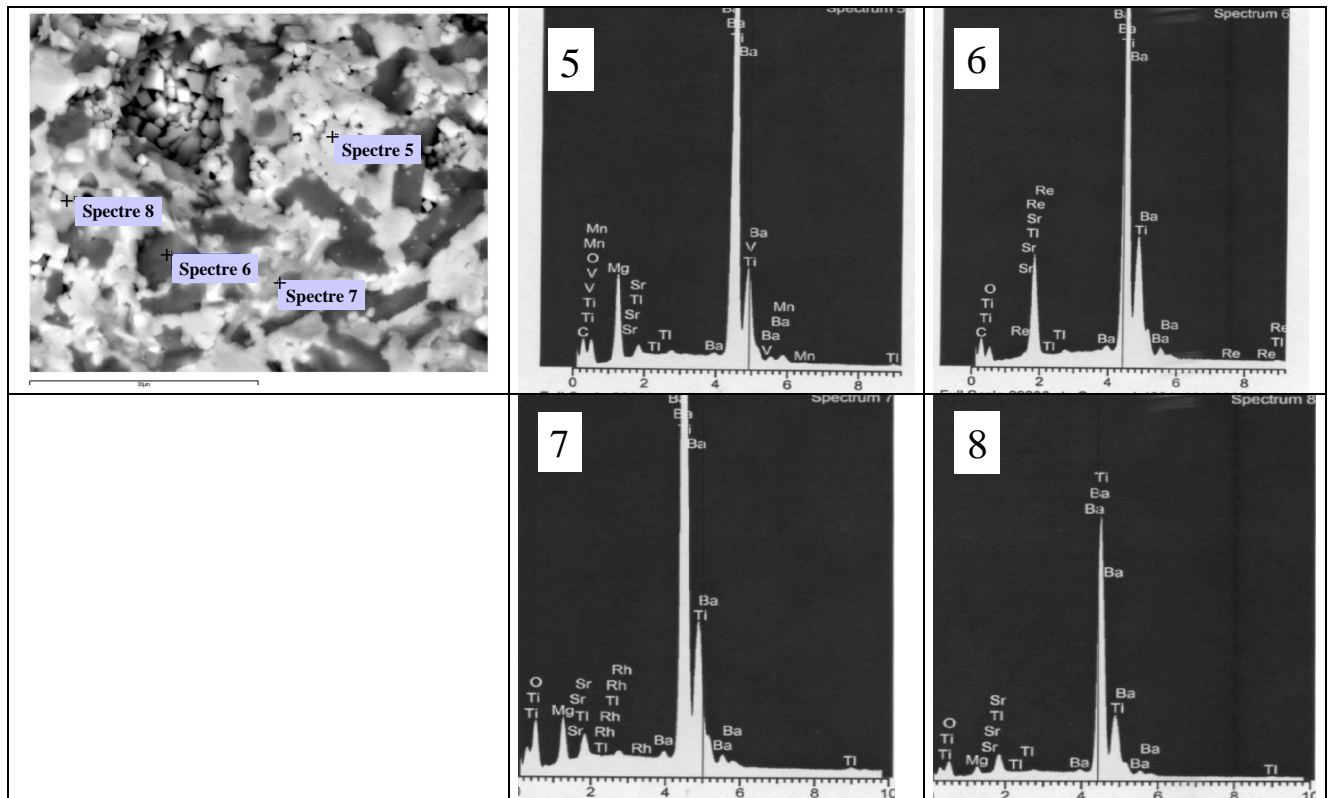


Figure 5.10 : Microanalyses X des différentes zones observables dans la céramique 821 frittée à 1400°C/5h/air.

*Remarque* : pour une analyse quantitative des éléments présents dans la céramique, il serait nécessaire de faire ces observations sur des échantillons polis et non des fractures. Toutefois, notre démarche était purement qualitative car la microsonde X dont nous disposons analyse un volume supérieur à  $1 \mu\text{m}^3$ . Il était alors périlleux de ne vouloir analyser qu'un grain.

b) la diffraction des rayons X.

Les céramiques obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de céramiques obtenues par pressage à chaud sont donnés sur la Figure 5.11 et les diffractogrammes des céramiques par frittage naturel sur la Figure 5.12.

Quel que soit le mode de frittage des céramiques, on observe sur ces figures non seulement les raies caractéristiques des phases BSTO et MTO mais aussi de phases secondaires. Une recherche systématique avec les fiches JCPDS nous a conduit à envisager que ces composites comprenaient une phase parasite majoritaire proche de  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ . En effet, il est probable que cette phase ait plutôt la composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

Les cartographies de l'échantillon 821 fritté à 1400°C/5h/air nous avaient permis de conclure qu'il existait une diffusion du magnésium dans le BSTO. La diffraction des rayons X confirme cette observation et nous conduit à envisager la présence d'une troisième phase dans les composites, phase de stœchiométrie proche de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

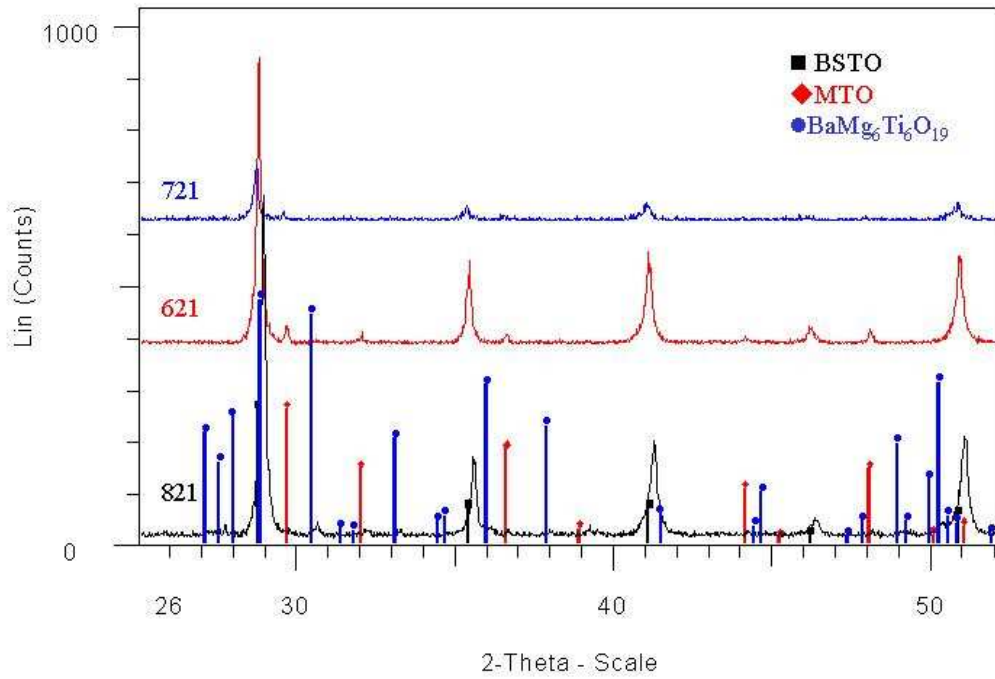


Figure 5.11 : Diffractogrammes des céramiques composites obtenues par pressage à chaud à 1200°C/1h/air.

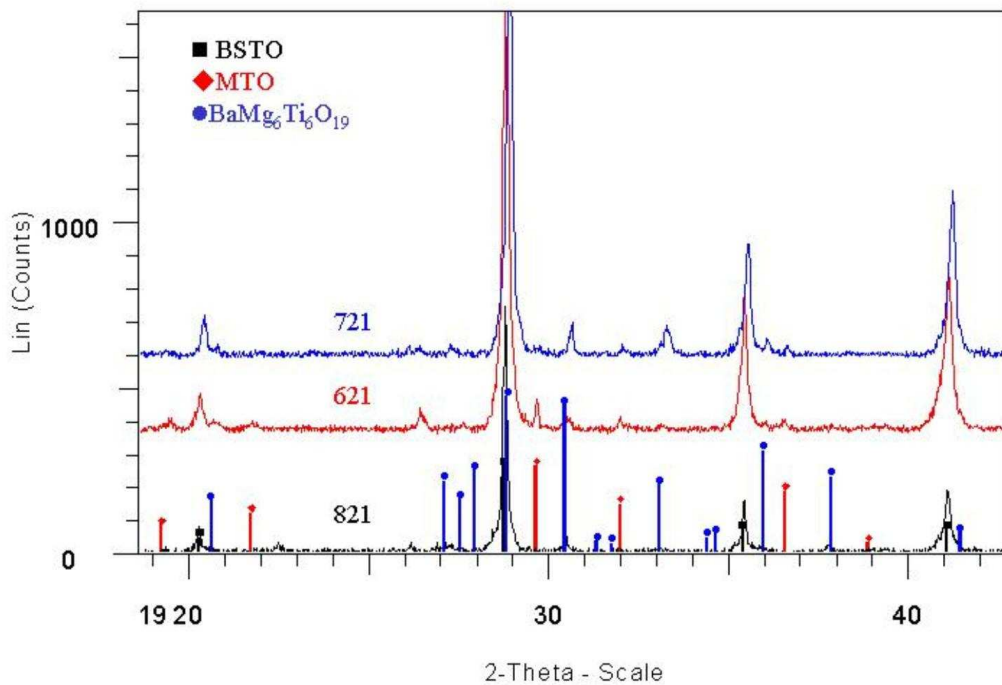


Figure 5.12 : Diffractogrammes des céramiques composites obtenues par frittage naturel à 1400°C/5h/air.

#### 5.4. 2<sup>ème</sup> série : Optimisation du protocole. Influence de la nature de l'oxyde.

Cette seconde série d'expériences a consisté en une amélioration du protocole de synthèse des composites. En effet, dans la partie précédente, nous avons montré que le frittage des céramiques composites de BSTO et MTO dopées au manganèse passait par une phase liquide, non favorable pour nos applications. Nous avons recherché à optimiser les performances des composites. Pour cela, nous avons souhaité comparer les propriétés des céramiques composites obtenues à partir de MTO et de MgO. De plus, nous avons réalisé plusieurs compositions de composites et optimisé la température de frittage.

##### 5.4.1. Mélanges des poudres dans l'alcool.

Dans cette étude, nous avons réalisé les broyages dans l'alcool, car parallèlement nous avons montré les problèmes de carbonatation des poudres lors du broyage dans l'eau. Rappelons que la carbonatation des poudres est néfaste pour le frittage. Elle peut entraîner une dédensification de la céramique voire des fissures.

Pour cette étude, trois chamottes de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$  ont été synthétisées et mélangées dans un flacon en plastique de 5L à sec au tourne-jarre pendant 24h. Nous avons choisi de doper la poudre de BSTO avant chamottage car, comme nous le verrons au chapitre 6, cela améliore les propriétés en hyperfréquences des composites. Le mélange des chamottes a été broyé en attriteur pendant 6 h dans l'alcool, cinq broyages ont été nécessaires pour traiter l'ensemble. Les cinq barbotines de poudres broyées ont ensuite été séchées à l'évaporateur rotatif.

La poudre broyée ainsi obtenue est appelée lot 13. Ses caractéristiques granulométriques sont regroupées dans le Tableau 5.6.

$Sg (m^2.g^{-1})$	DRX	MEB
11,1 95 nm	51 nm	150 nm

Tableau 5.6 : Caractérisations microstructurales de la poudre lot13 broyée.

##### 5.4.1.1. Composites avec $MgTiO_3$ .

Le protocole expérimental pour réaliser les composites à base de BSTO et de  $MgTiO_3$  était le suivant:

- pesée des poudres de lot 13 et MTO en quantité stœchiométrique, pour une masse totale de 182 g,
- ajout de 500 mL d'éthanol à 95%,
- agitation pendant 1h à l'agitateur magnétique à la température ambiante,
- agitation pendant 7 min à l'homogénéiseur à 8000tr/min,
- séchage à l'évaporateur rotatif (rotation 120tr/min, bain à 30 °C),
- séchage final de la poudre à l'air pendant une nuit sous hotte aspirante.

Trois lots de poudres de compositions différentes ont été réalisés, à savoir :

- **1321** :  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$  + 20% en poids  $MgTiO_3$
- **1322** :  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$  + 40% en poids  $MgTiO_3$
- **1323** :  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$  + 60% en poids  $MgTiO_3$

Les diffractogrammes de ces poudres sont donnés sur la Figure 5.13. On observe les raies relatives aux phases BSTO et MTO. Les intensités des raies sont proportionnelles à la quantité des phases introduite dans le composite. Nous avons ajouté à ces diffractogrammes, la position théorique de la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  mise en évidence dans les céramiques correspondant à la première série d'expériences. Après broyage, il ne semble pas y avoir eu de réaction entre les deux phases constituantes du composite.

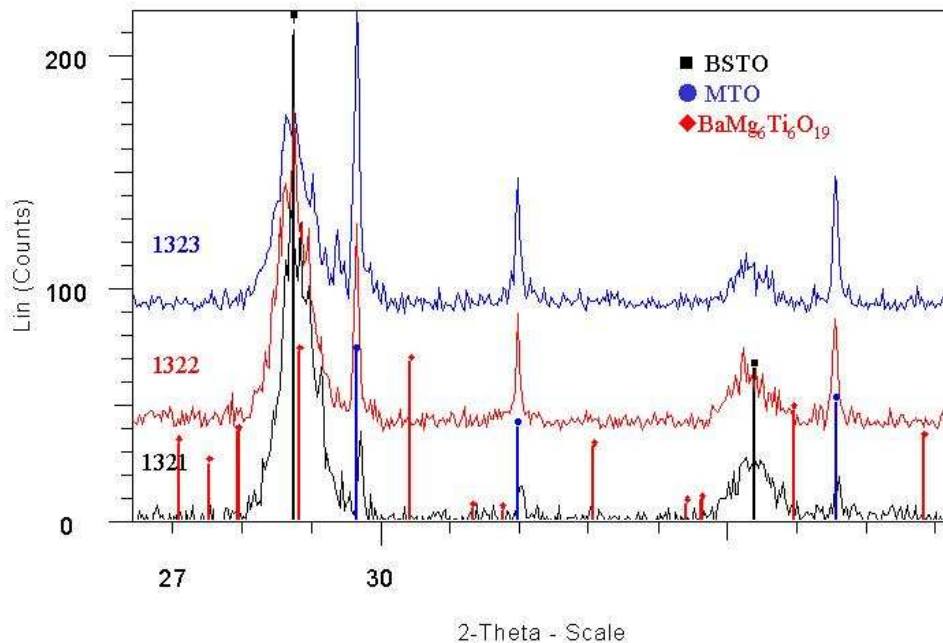


Figure 5.13 : Diffractogrammes des poudres composites à base de MTO.

#### 5.4.1.2. Composites avec MgO.

Les composites à base de MgO ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les composites à base de MTO. Une seule différence est à noter : un passage à l'homogénéiseur de 10 min à la vitesse de 12000 tr/min a été nécessaire pour obtenir une suspension homogène.

De même que pour les composites à base de MTO, trois compositions différentes ont été réalisées :

- **1324** :  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$  + 20% en poids MgO
- **1325** :  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$  + 40% en poids MgO
- **1326** :  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$  + 60% en poids MgO

Le diffractogramme de la composition 1324 (Figure 5.14), à l'image des deux autres compositions, ne fait apparaître que les raies relatives aux phases BSTO et MgO. Aucune réaction entre les deux phases n'a eu lieu pendant l'attrition.

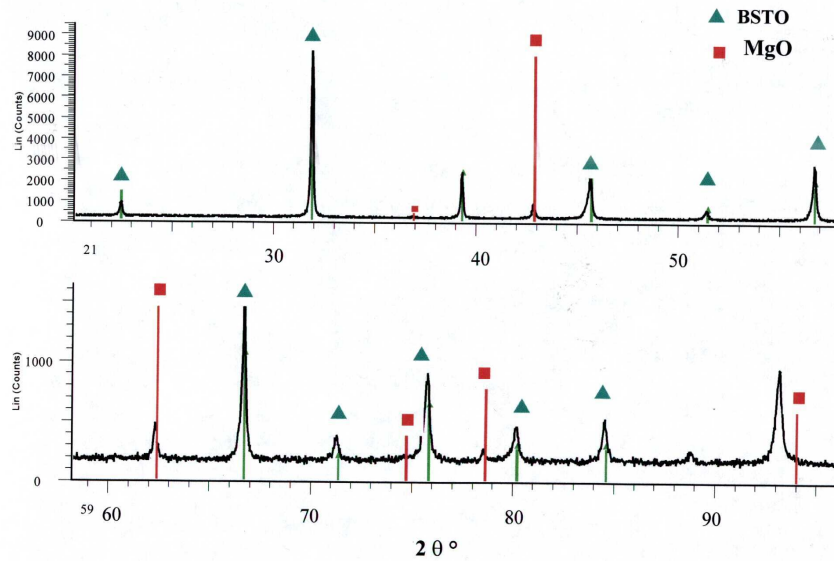


Figure 5.14 : Diffractogramme de la composition 1324.

#### 5.4.2. Frittage.

##### 5.4.2.1. Détermination de la température de frittage naturel par ATD/ATG et dilatométrie.

De manière à déterminer au mieux la température de frittage et à appréhender les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu pendant le frittage, nous avons utilisé deux techniques complémentaires sur les mélanges des poudres : l'ATD/ATG et la dilatométrie.

Les courbes correspondant aux analyses thermiques différentielles des composites à base de MTO sont présentées sur la Figure 5.15 et comparées à celle de la poudre lot13. Les pics relatifs à la dégradation de l'alcool et du Tween20 utilisés sont identifiés de même que ceux correspondant à la décarbonatation du mélange. Vers 1350-1400°C, des pics sont observés uniquement dans les poudres composites. Les pics pourraient être dus à la présence de  $MgTiO_3$ . Cependant, l'analyse par ATD de la poudre de MTO n'a révélé aucun pic dans cette gamme de température. Les pics sont donc vraisemblablement dus à la réaction entre les deux phases constituantes du composite. Il faut noter qu'il y a eu pour ces trois compositions une fusion du mélange dans le creuset d'analyse, que l'on peut attribuer à la réaction qui a lieu entre le BSTO et le MTO, et donc aux pics observés.

Les courbes correspondant aux analyses thermiques différentielles des composites à base de MgO sont présentées sur la Figure 5.16. Les dégradations de l'alcool, du Tween20 et de la magnésie hydratée fortement et carbonatée sont identifiées. Aucun pic n'est observé vers 1350-1400°C. Notons qu'au cours de ces expériences, les matériaux n'ont pas fondu.

Les analyses par dilatométrie, dont des exemples sont présentés sur la Figure 5.17, montrent que le MTO est fritté dès 1350°C tandis que MgO ne fritte pas avant 1500°C. Au-delà de 1400°C, le composite 1321 a fondu, il sera donc impératif de fritter les composites à base de MTO à une température inférieure à 1400°C.

Nous avons alors choisi, en accord avec ces expériences, de fritter les composites à la température de 1350°C. Pour les composites à base de MgO, il s'agit donc d'une valeur limite basse de température, il nous faudra peut-être l'optimiser ultérieurement pour augmenter la densité des composites frittés.

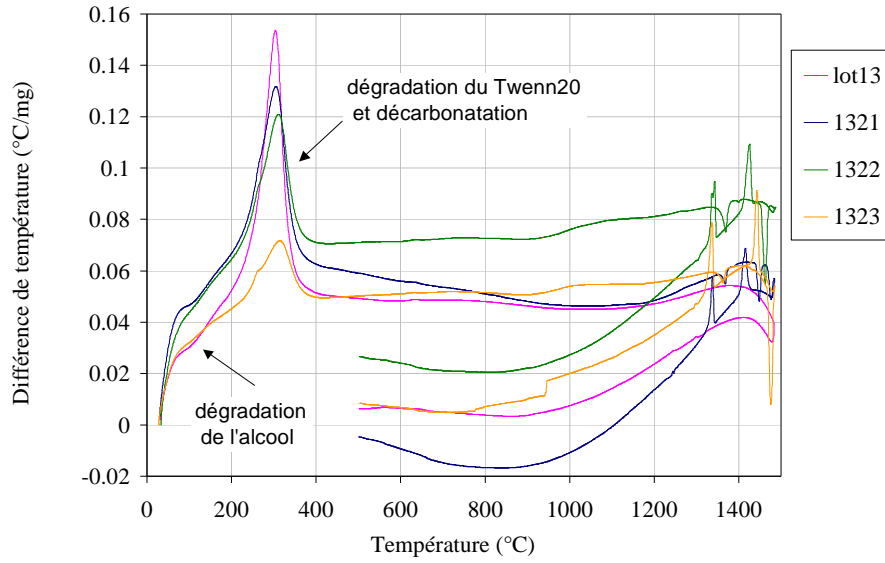


Figure 5.15 : Analyse par ATD des composites à base de MTO. Comparaison à la poudre lot 13.

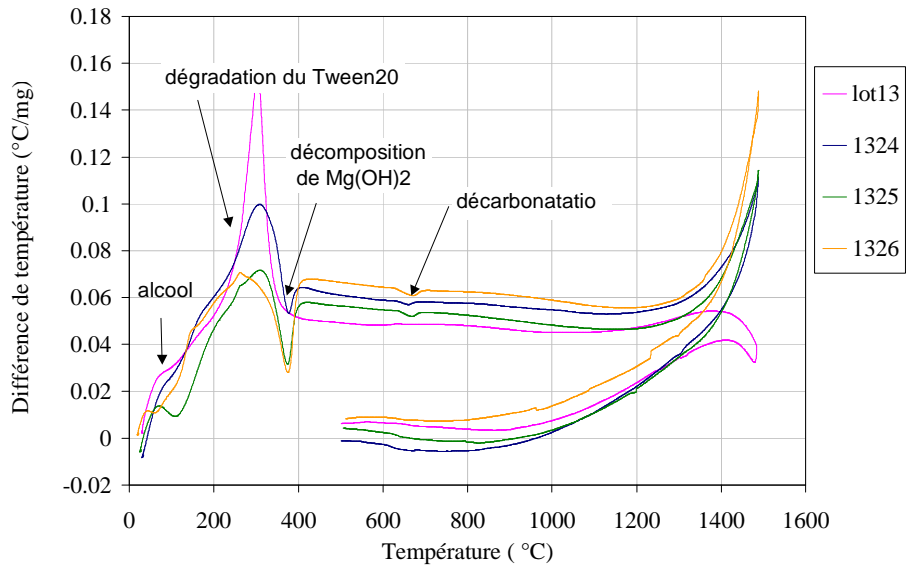


Figure 5.16: Analyse par ATD des composites à base de MgO. Comparaison à la poudre lot 13.

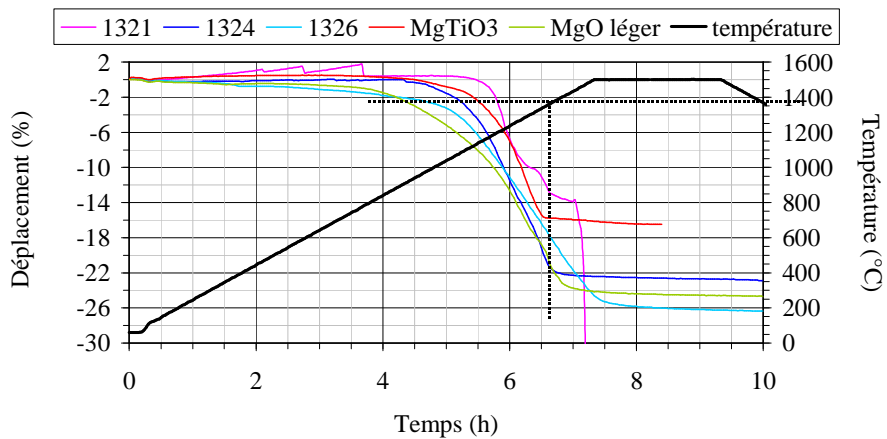


Figure 5.17 : Exemples d'étude par dilatométrie des composites à base de MTO et MgO.

#### 5.4.2.2. Cycles de frittage.

En accord avec l'analyse des courbes d'ATD/ATG et de dilatométrie, les frittages naturels des composites ont été réalisés selon le cycle suivant :

- montée en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ,
- palier de température de  $1350^{\circ}\text{C}$  pendant 5h ou 3h,
- descente en température de  $100^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Deux temps de palier ont été utilisés. En effet, les céramiques composites à base de MgO frittées à  $1350^{\circ}\text{C}/5\text{h}/\text{air}$  ont systématiquement présenté des fissures, les échantillons étaient alors non usinables. Une baisse du palier de frittage à 3h a permis d'obtenir des pièces non fissurées. Les composites à base de MTO ont été frittés, soit à  $1350^{\circ}\text{C}/3\text{h}/\text{air}$ , soit à  $1350^{\circ}\text{C}/5\text{h}/\text{air}$ .

#### 5.4.3. Microstructures et analyses chimiques des céramiques obtenues.

##### 5.4.3.1. Clichés MEB.

Nous avons regroupé sur la Figure 5.18 des exemples de microstructures des céramiques composites. Il existe des différences notables dans les microstructures selon la nature de l'oxyde non-ferroélectrique et de sa quantité. Les densités relatives des céramiques et les tailles moyennes de grains calculées à partir des clichés MEB sont regroupées dans le Tableau 5.7. De façon générale, on remarque que les densités des céramiques composites obtenues sont faibles, inférieures ou égales à 90% de la densité théorique. Les densités ont été calculées par pesée des masses des tores usinés pour les mesures en hyperfréquences puis comparées à la densité théorique calculée de la façon suivante :

$$\begin{array}{ll} \rho \text{ théorique} = x.5,683 + (1-x).3,895 & \text{pour MTO} \\ \rho \text{ théorique} = x.5,683 + (1-x).3,585 & \text{pour MgO} \end{array} \quad \text{avec } x = \text{fraction volumique BSTO}$$

##### Les céramiques composites à base de MTO :

Un palier de frittage de 5h entraîne une densification plus importante de la phase MTO, qui présente une surface lisse et compacte. Les grains de BSTO sont plus facilement observables dans le cas de céramiques obtenues après un palier de frittage de 5h. En effet, un palier de frittage de 5h conduit à des densités relatives inférieures à celles obtenues avec un palier de 3h. On remarque alors que quelle que soit la quantité de MTO dans le composite, la taille des grains de la phase BSTO reste quasiment constante, comprise entre  $1,08$  et  $1,16 \mu\text{m}$  pour un palier de 5h. Pour un palier de 3h, la taille des grains est comprise entre  $0,7$  et  $1 \mu\text{m}$ . Elle augmente quand la teneur de BSTO diminue. Il n'y a eu qu'une croissance légère des grains, puisque la taille de grains de la céramique lot 13 est de  $600 \text{ nm}$ . La phase MTO, moins réfractaire, fritte avant la phase BSTO. Ainsi, il n'y a pas de croissance exagérée des grains de BSTO. La taille des grains de BSTO après frittage est toutefois presque le double de la taille des grains de la poudre lot 13, soit  $600 \text{ nm}$ .

En comparaison des composites 621 et 821, de même compositions, un frittage à  $1350^{\circ}\text{C}$  plutôt qu'à  $1400^{\circ}\text{C}$  n'a pas permis d'améliorer les densités des matériaux. Les densités obtenues sont voisines des essais précédents et n'excèdent pas 90% de la densité théorique.



Les céramiques composites à base de MgO :

Ces céramiques apparaissent, visuellement, plus poreuses que les céramiques à base de MTO. Pourtant, les calculs de densité révèlent des densités supérieures. Les grains de BSTO semblent alors entourés de grains de plus petites taille de MgO. Pour vérifier cette observation, nous avons fait une étude de ces céramiques à la microsonde X couplées à une observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

BSTO est moins réfractaire que MgO. Il frittera donc avant. Lorsque la quantité de MgO augmente dans le composite, le matériau devient plus réfractaire. Il fritte moins bien et présente donc plus de porosité. La seconde conséquence est une réduction de la croissance des grains de BSTO.

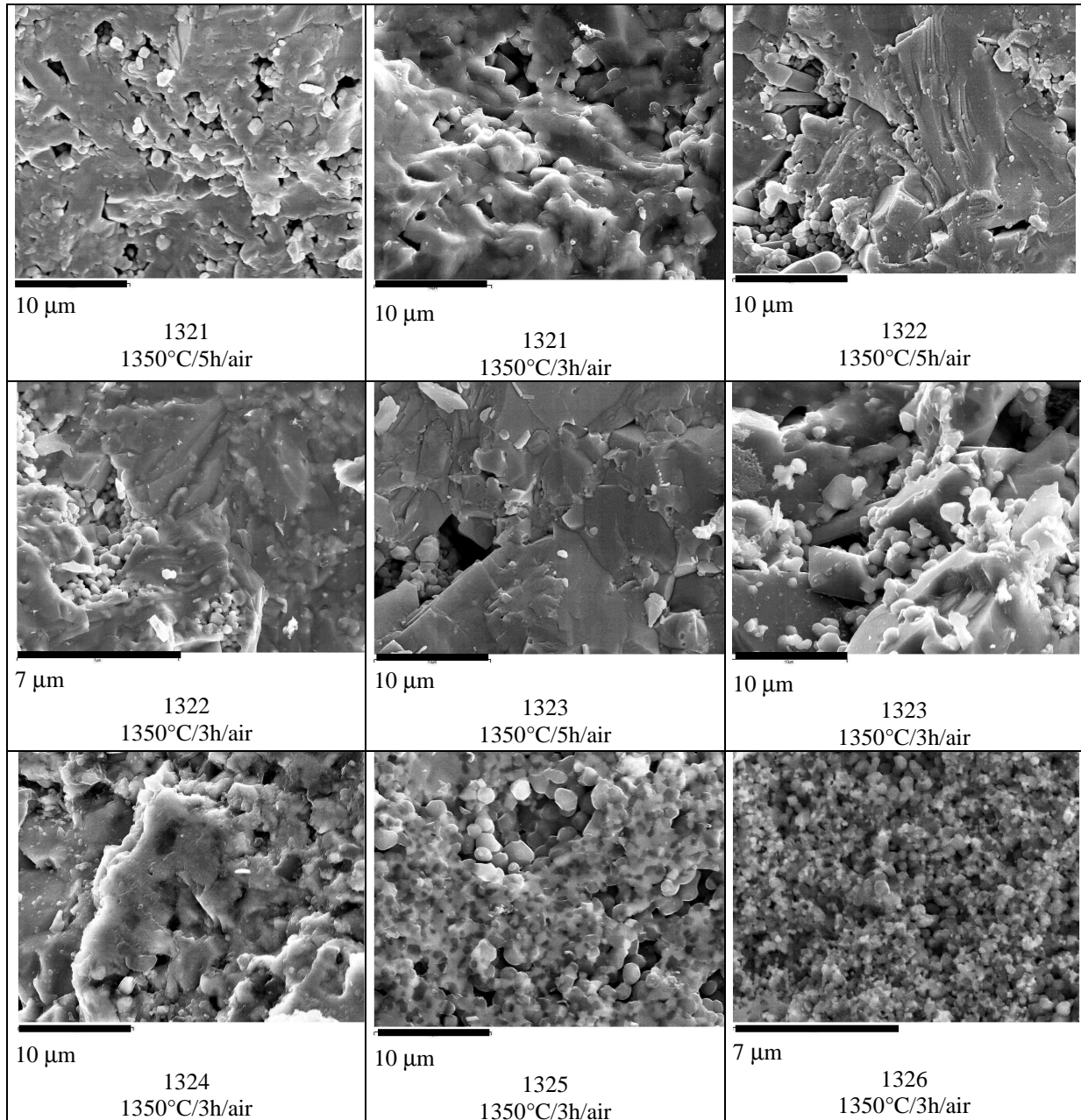


Figure 5.18 : Evolution des microstructures des céramiques composites en fonction de la nature de l'oxyde non-ferroélectrique et de sa quantité.



Echantillon	Frittage	Densité	Taille moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ ) du BSTO
1321	1350°C/3h/air	87	$0,70 \pm 0,05$
1321	1350°C/5h/air	88	$1,19 \pm 0,09$
1322	1350°C/3h/air	86	$0,75 \pm 0,09$
1322	1350°C/5h/air	82	$1,08 \pm 0,05$
1323	1350°C/3h/air	90	$0,99 \pm 0,09$
1323	1350°C/5h/air	84	$1,16 \pm 0,09$
1324	1350°C/3h/air	95	$1,79 \pm 0,19$
1325	1350°C/3h/air	93	$1,53 \pm 0,09$
1326	1350°C/3h/air	86	$0,92 \pm 0,09$

Tableau 5.7 : Palier de frittage, densité et taille des grains des céramiques composites.

#### 5.4.3.2. Cartographies et analyses chimiques.

Des cartographies couplées à de la microanalyse X ont été réalisées sur la céramique 1324, obtenue par frittage à 1350°C/3h/air (Figure 5.19). Les images des ions baryum, strontium et titane apparaissent identiques. La cartographie relative au magnésium est par contre l'image complémentaire des ces trois images. Où il y a du BSTO, il n'y a pas de MgO et réciproquement. La cartographie de l'oxygène n'est pas une image uniforme. Les analyses ont été faites sur une zone plane de la fracture mais non sur une zone polie, il peut exister un peu de topographie,

La comparaison de la cartographie du magnésium et de l'image en électrons rétrodiffusés confirme le fait que les zones sombres correspondent au MgO et les zones claires au BSTO. Le BSTO entoure donc les grains de MgO.

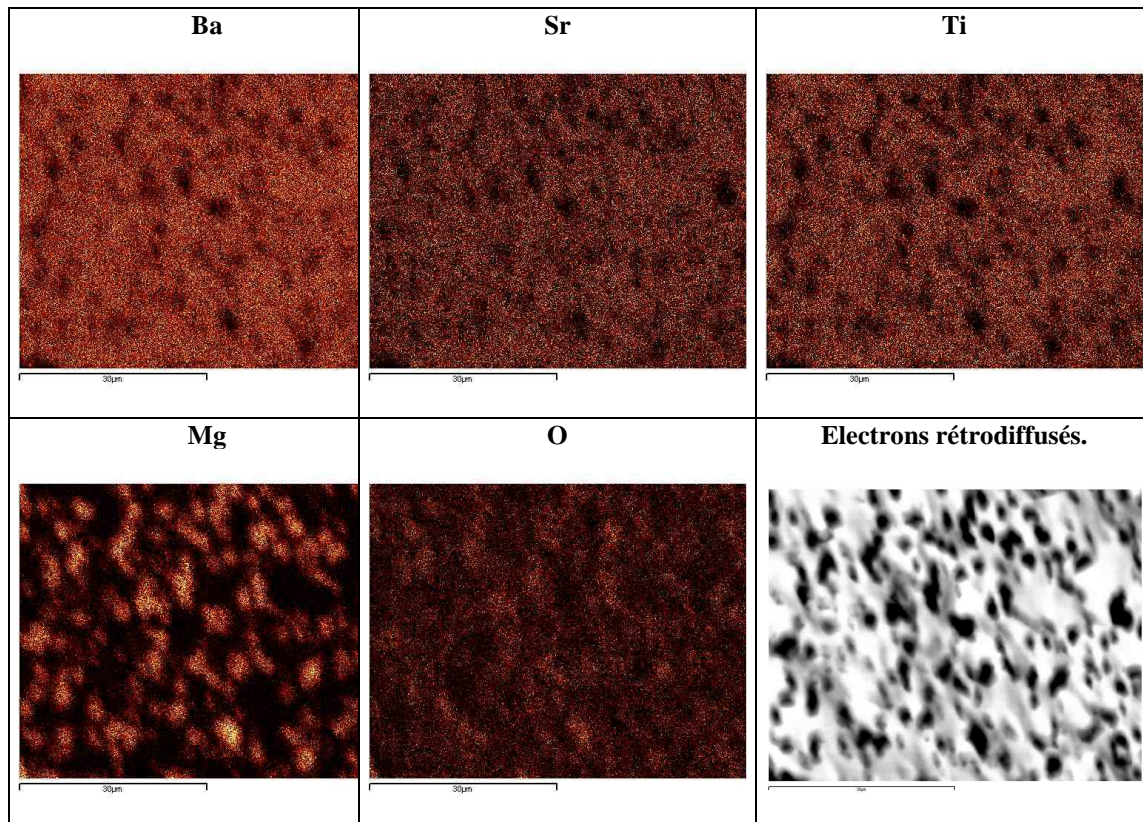


Figure 5.19 : Analyses chimiques par microanalyse X de la céramique 1324.

5.4.3.3. Analyses par DRX.

Les diffractogrammes des composites à base de MTO sont représentés sur la Figure 5.20 et ceux à base de MgO sur la Figure 5.21. De même que pour la première série d'expériences, les composites à base de MTO présentent non seulement les raies relatives aux deux phases les constituant mais aussi des raies secondaires. Elles correspondent en majorité à une phase de composition proche de  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ , dont nous avons représenté les positions théoriques des raies par des traits verticaux. Au contraire, les composites de MgO ne présentent que les raies relatives au BSTO et au MgO. Il ne semble donc pas y avoir de réaction entre ces deux phases. Ceci confirme les observations faites par l'analyse des cartographies des éléments présents dans la céramique 1324 par MEB.

L'analyse des diffractogrammes fournit des informations concernant les paramètres de maille des phases présentes dans les composites. Elles sont résumées dans le Tableau 5.8. Lorsque la quantité d'oxyde non ferroélectrique augmente dans les composites, le paramètre de maille du BSTO diminue. Pour 20 et 40% de MTO, le paramètre de maille du BSTO est cependant supérieur au paramètre de maille du lot 13 (0% d'oxyde). Cela montre une diffusion du magnésium dans la structure du BSTO. De même, les paramètres de MgO diminuent pour se rapprocher de la valeur théorique,  $a = b = c = 4,2112$ . Le paramètre de maille dans les composites est supérieur au paramètre de maille théorique pour les fortes concentrations en BSTO. Le paramètre de maille de MTO n'est calculable que dans le cas du composite 1323, où les raies sont bien définies. On trouve des paramètres de maille supérieurs aux valeurs théoriques,  $a = b = 5,0594$  et  $c = 13,898$ . On est alors en mesure d'envisager une interdiffusion de ces éléments baryum, strontium et magnésium. Dans ce cas, ces résultats indiquent qu'il y aurait formation de phases secondaires également dans les composites à base de MgO mais que les techniques d'analyse utilisées ne permettent pas de révéler.

Les calculs des paramètres de maille correspondant aux raies inconnues corroborent parfaitement l'hypothèse que cette phase soit du  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ . Les valeurs théoriques des paramètres de maille de cette phase sont en effet égaux à :  $a = b = 5,9442$  et  $c = 23,3878$ , valeurs très proches des valeurs calculées.

% pondéral d'oxyde non-ferroélectrique	Paramètre de maille du BSTO $a=b=c$ [Å]	Paramètre de maille du MTO $a=b/c$ [Å]	Paramètre de maille du $BaMg_6Ti_6O_{19}$ $a=b/c$ [Å]	Paramètre de maille de MgO $a=b=c$ [Å]
0%	$3.9645 \pm 0.0005$			
20% MTO	$3.9683 \pm 0.0046$	-	$5,9532 \pm 0,0027$ $23,4226 \pm 0,0162$	
40% MTO	$3.9678 \pm 0.0011$	-	$5,9638 \pm 0,0064$ $23,4057 \pm 0,0142$	
60% MTO	$3.9599 \pm 0.0007$	$5,0625 \pm 0,0011$ $13,9152 \pm 0,0015$	$5,9469 \pm 0,0010$ $23,3945 \pm 0,0049$	
20% MgO	$3.9728 \pm 0.0003$			$4.2208 \pm 0.0019$
40% MgO	$3.9706 \pm 0.0004$			$4.2199 \pm 0.0049$
60% MgO	$3.9668 \pm 0.0002$			$4.2105 \pm 0.0006$

**Tableau 5.8 : Analyses des diffractogrammes des céramiques composites à base de MTO ou MgO et de BSTO lot13.**

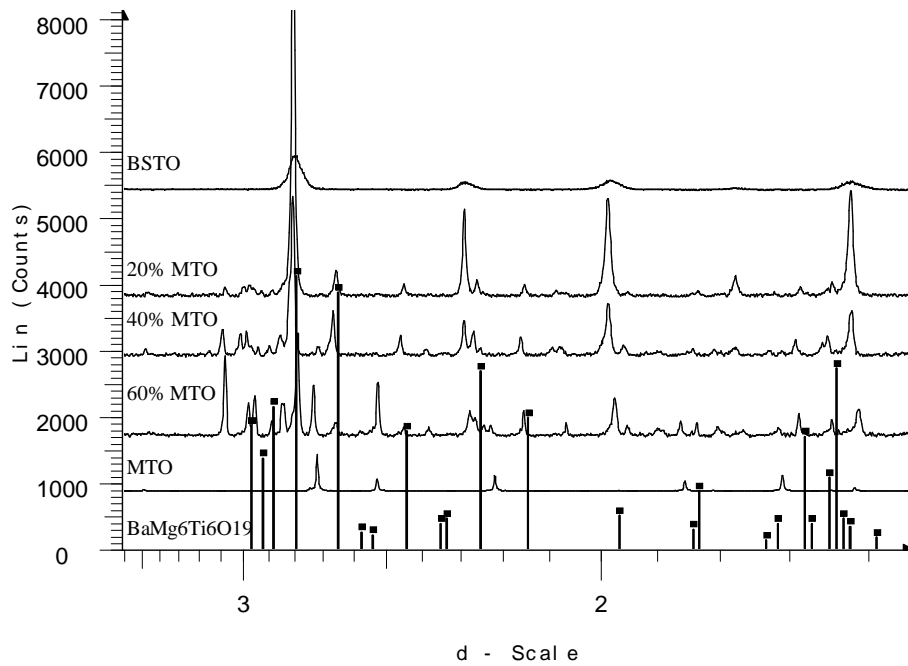


Figure 5.20 : Diffractogrammes des composites à base de BSTO, lot13, et de MTO. Mise en évidence de phases secondaires. ■, positions théoriques des raies de  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ .

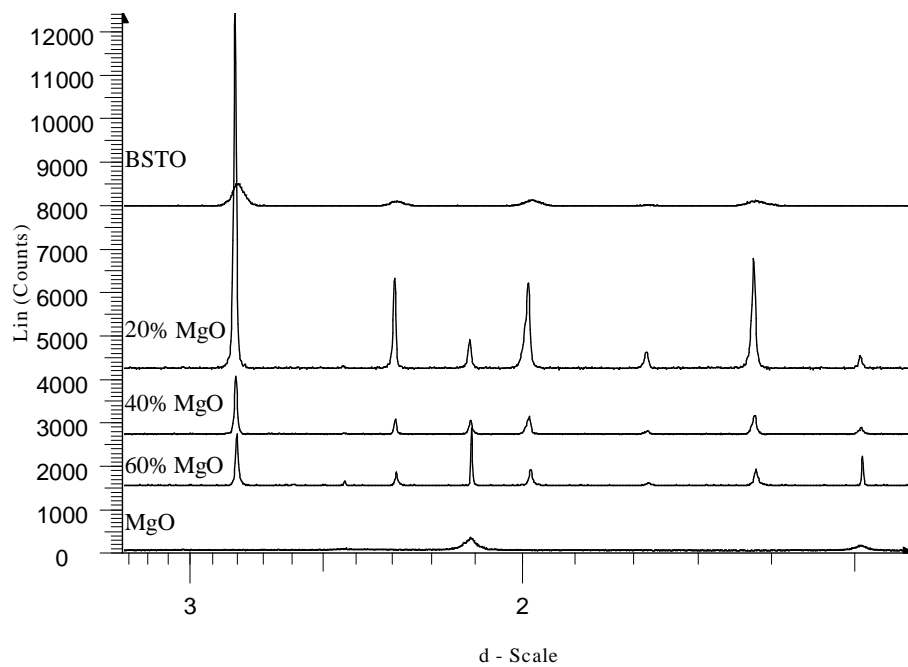


Figure 5.21 : Diffractogrammes des composites à base de BSTO, lot13, et de MgO.

*Remarque :* sur les deux figures ci-dessus, les raies des diffractogrammes relatives au BSTO sont très larges car il s'agit du diffractogramme de la poudre broyée. Or, sur la Figure 3.11, nous avons montré que le broyage conduit à un élargissement des raies. De même, les raies relatives à MgO sont très larges car il s'agit d'une poudre très fine (voir § 5.5).

Dans le Tableau 5.9, nous avons regroupé les évolutions des intensités des raies principales des trois phases détectées dans les composites à base de MTO. On remarque que les évolutions des intensités sont proportionnelles aux quantités de BSTO et MTO introduites

dans les matériaux. En outre, plus la quantité de BSTO diminue, plus les intensités des raies de la phase  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  augmentent. La réaction entre les deux phases, BSTO et MTO, est plus importante. La quantité de magnésium augmentant, la diffusion du magnésium sera plus massive et ainsi la formation de la phase  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  sera privilégiée.

	BSTO	MTO	$BaMg_6Ti_6O_{19}$
1321	89,8	3,8	6,4
1322	72,7	4,3	23
1323	37,4	35	27,6

Tableau 5.9 : Evolution des intensités des raies 110 du BSTO, 104 de MTO et 114 de  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ .

### 5.5. Essai de synthèse de la phase $BaMg_6Ti_6O_{19}$ mise en évidence dans les composites à base de MTO.

Nous avons choisi de synthétiser la phase  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  de manière à connaître son comportement diélectrique, notamment en hyperfréquences. Il nous sera alors possible de quantifier son impact sur les propriétés des composites en hyperfréquences, gamme de fréquence qui nous intéresse. La synthèse de cette phase s'est avérée difficile car les poudres obtenues présentaient le plus souvent des phases parasites. Nous avons réalisé des rebroyages successifs des poudres de manière à les éliminer, en vain. Nous présentons dans ce paragraphe l'essai qui a conduit à la poudre la plus « pure ».

Drobyshevskaya et al. [1] ont étudié les propriétés cristallographiques de la phase  $BaMg_6Ti_6O_{19}$ , leurs travaux sont à la source de la publication de la fiche JCPDS n°42-0441. Dans leur protocole expérimental, ils proposaient de fritter un mélange stœchiométrique de titanate de baryum  $BaTiO_3$  et de carbonate de magnésium  $MgCO_3$  à une température comprise entre 1360 et 1380°C pendant 2h. Il nous a semblé meilleur, pour augmenter la réactivité du mélange, de partir de l'oxyde de titane et des carbonates de baryum, de strontium et de magnésium. Le mélange d'oxydes précurseurs avait la composition suivante, pour 100g : (les masses pesées tiennent compte des pertes au feu des poudres)

- m  $BaCO_3$  = 22,95 g
- m  $MgCO_3$  = 64,13 g
- m  $TiO_2$  = 54,95 g

Les poudres ont alors été mélangées pendant 4h au Turbula avant d'être broyées pendant 1h en attriteur de manière à ce que les poudres soient bien réactives. Le cycle de frittage a été choisi après une analyse par ATD/ATG du mélange d'oxydes ). Les pics observés sur les courbes d'ATD peuvent être expliqués. Ils correspondent aux dégradations successives des matières premières, comme indiqué sur la figure. Dans le cas de  $BaCO_3$ , il ne s'agit pas de dégradation mais de transformations allotropiques, passage d'une structure orthorhombique à une structure tétragonale (790°C) et d'une structure tétragonale à une structure cubique (908°C).

Il apparaît alors qu'au-delà de 1220°C, plus aucune réaction n'a lieu. Nous avons alors choisi de chamotter le mélange des poudres à 1205°C pendant 2h sous air. Le cycle était le suivant :

- montée en température de 200°C/h
- palier de 2h à 1205°C
- descente en température à 1205°C.

Nous avons volontairement choisi une rampe en température assez rapide de manière à empêcher la formation de phases secondaires. La diffraction des rayons X sur la poudre chamottée a révélé la présence d'oxydes précurseurs  $TiO_2$  et  $MgO$ . Nous avons alors fait un

second essai de chamottage à 1275°C. Dans la poudre ainsi obtenue, on observe, d'après le diffractogramme (Figure 5.23), essentiellement du BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub>. Il reste une phase, en très faible quantité, proche de la structure de MgTiO<sub>3</sub>, qui disparaîtra au frittage (voir Figure 5.24).

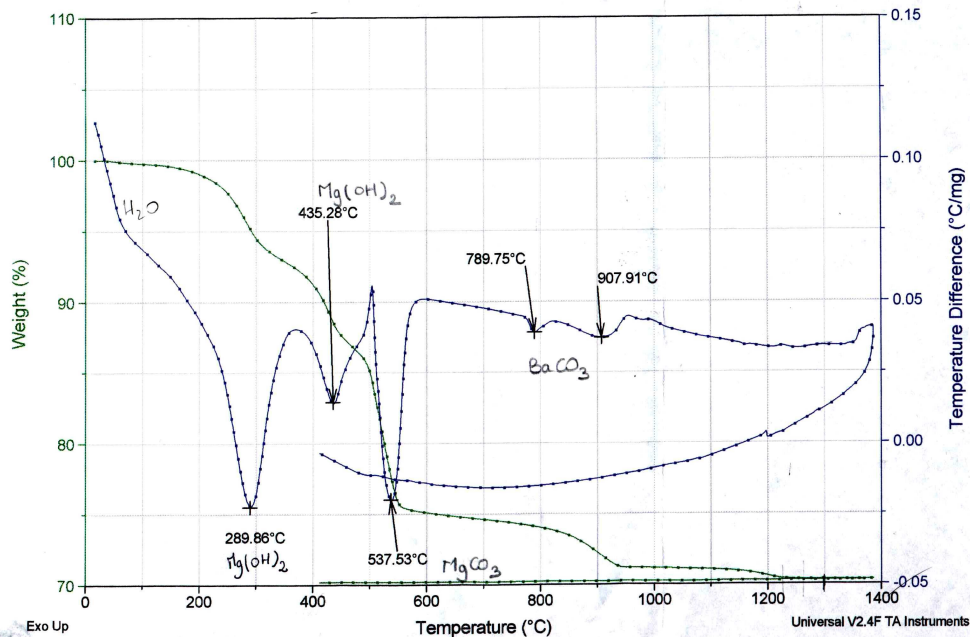


Figure 5.22 : Analyse par ATD/ATG du mélanges d'oxydes pour la synthèse de BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub>.

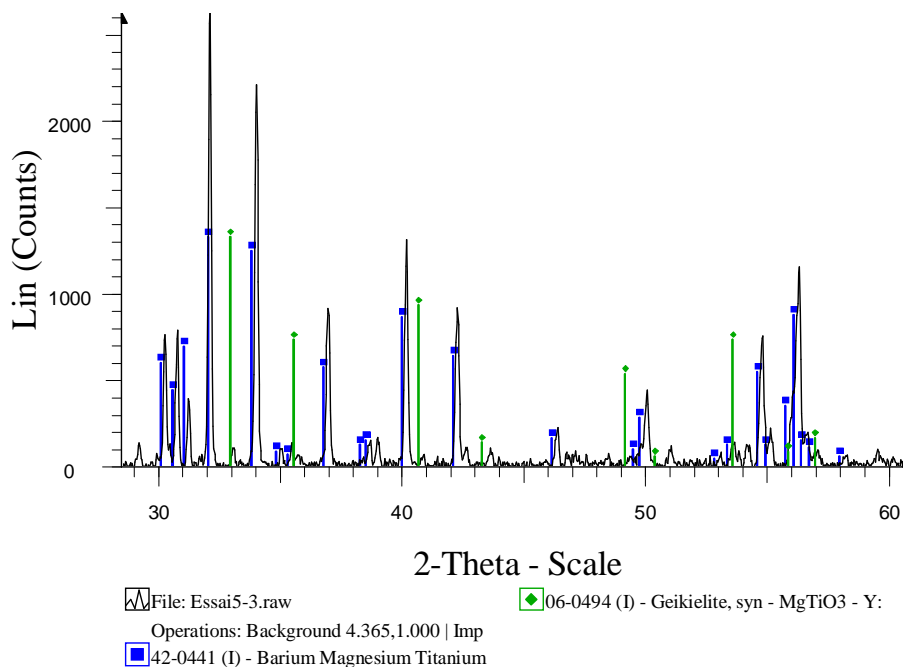


Figure 5.23: Diffractogramme de la chamotte de BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub> traitée thermiquement à 1275°C.

Cette poudre chamottée a ensuite été frittée selon le cycle suivant :

- montée en température de 200°C.h<sup>-1</sup>
- palier à 1350°C pendant 1 h,
- descente en température de 200°C.h<sup>-1</sup>

La phase formée a été analysée par DRX. On obtient, à l'image de la Figure 5.24, alors essentiellement la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ . Des essais de rebroyage puis rechamottage ont été réalisés en espérant résorber ces phases secondaires mais en vain.

Partant du même mélange d'oxydes précurseurs, un essai de frittage-réactif a été conduit. Le mélange de poudres a été mis en forme par pressage isostatique à 1500 bars puis fritté à  $1363^\circ\text{C}/3\text{h}/\text{air}$  avec une montée en température de  $70^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Il apparaît alors, sur la Figure 5.24, que la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  est complètement formée. Les pics sont identifiés mais légèrement décalés par rapport aux positions théoriques. Les raies de diffraction sont fines, témoignant d'une taille de grains micronique de la poudre.

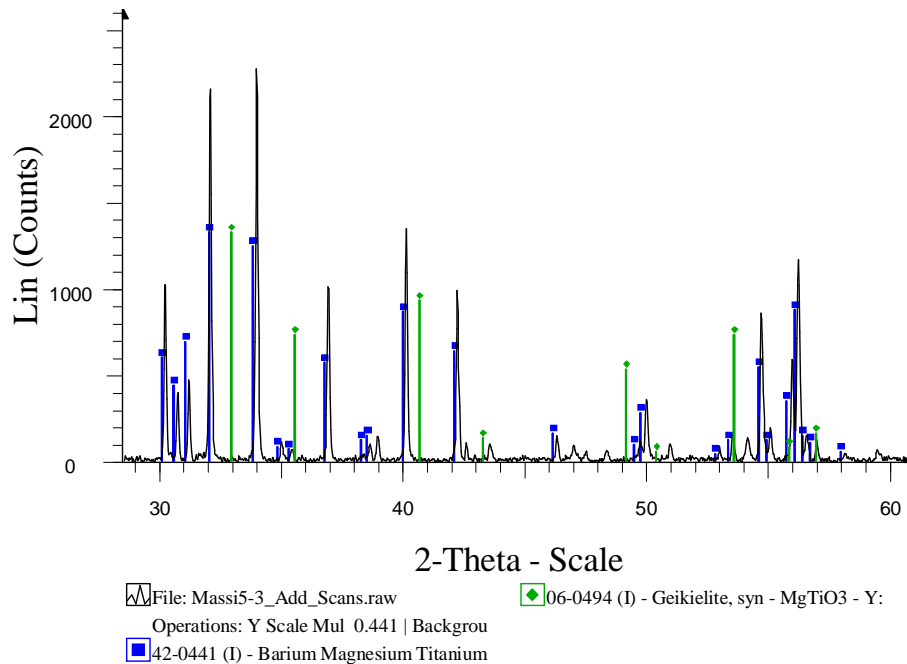


Figure 5.24 : Diffractogramme de la céramique de  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  frittée à  $1365^\circ\text{C}/3\text{h}/\text{air}$ .

## 5.6. Conclusion.

Des composites céramiques diphasés ont été synthétisés. Dans ce chapitre, nous avons exposé les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les caractérisations physico-chimiques des poudres et des céramiques obtenues.

Les poudres céramiques de BSTO ont été obtenues par la technique « voie solide », dont nous avons déjà discuté dans les chapitres précédents. Nous avons ajouté à cette phase des poudres commerciales de  $\text{MgTiO}_3$  (noté MTO) ou de  $\text{MgO}$ . Plusieurs composites ont été réalisés de manière à s'approcher des propriétés diélectriques recherchées.

Plusieurs axes ont été étudiés :

- **L'influence de la granularité des deux poudres constituant du composite.** Pour cela, nous avons soit mélangé du BSTO broyé pendant 6h à l'attriteur avec du MTO non broyé, soit cobroyé les deux poudres.
- **L'influence du dopage par le manganèse :** dans les céramiques de BSTO, nous avons montré son efficacité pour réduire les pertes autant à basses fréquences qu'en hyperfréquences. Deux modes d'introduction du manganèse ont été envisagés, à savoir avant ou après chamottage de la poudre de BSTO. Le

manganèse joue aussi le rôle d'agent de frittage, il permet d'obtenir des densités de céramiques supérieures.

- **L'influence de la température de frittage.** Nous avons réalisé soit des pressages à chaud à 1200°C/1h/air, soit des frittages naturels à 1350 ou 1400°C. L'influence du temps de palier a aussi été envisagée.
- **L'influence de la nature de l'oxyde non ferroélectrique,** MTO ou MgO, et de sa proportion dans le composite.

Les techniques de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage ont mis en évidence **la présence de phases secondaires dans les composites à base de MTO quel que soit le mode de frittage. Il s'agit majoritairement de la phase  $Ba_{1-x}Sr_xMg_6Ti_6O_{19}$ ,** dont nous avons entrepris la synthèse pour connaître son comportement en hyperfréquences. Dans les composites à base de MgO, les diffractogrammes et les analyses chimiques par microsonde X ne révèlent pas de phase secondaire. Cependant, les calculs des paramètres de maille des deux phases indiquent qu'il y aurait formation de phases secondaires également dans les composites à base de MgO mais que les techniques d'analyses utilisées ne permettent pas de montrer.

## 5.7. Bibliographie.

[1] N. D. Drobyshvskaya, E. I. Gindin, G. K. Kirillova, T. A. Magamadova, and S. M. Polyakov, "Barium magnetitanate  $BaMg_6Ti_6O_{19}$  with the magnetoplumbite structure," *Inorganic Materials*, vol. 25, pp. 1641, 1990.

**CHAPITRE 6 :**  
**ÉTUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES**  
**DES MATERIAUX COMPOSITES CERAMIQUES.**

**6.1. Introduction.**

L'influence de la microstructure sur les propriétés diélectriques des céramiques de BSTO a été mise en évidence dans le chapitre 4. Nous avons alors souligné le rôle important de la température de Curie, tant sur les permittivités que sur la commandabilité. Les mécanismes qui influent sur les pertes sont alors apparus différents selon la gamme de fréquence. Est-il possible de généraliser ces conclusions aux composites céramiques ?

Avant d'analyser les mesures réalisées sur ces composites à basses fréquences et en hyperfréquences, nous proposons un rappel sur la modélisation des propriétés diélectriques des composites.

Ensuite, nous exposerons les propriétés à basses fréquences des composites, pour des fréquences inférieures à 10 MHz. Des mesures en température permettront d'atteindre les valeurs de températures de Curie des composites.

Nous analyserons ensuite les propriétés en hyperfréquences (0,3 – 18 GHz) des différents composites. Une comparaison avec les propriétés de la phase secondaire,  $Ba_{1-x}Sr_xMg_6Ti_6O_{19}$ , sera proposée pour juger de son rôle, notamment sur les pertes.

Enfin, les différents résultats obtenus nous ont conduit à envisager une nouvelle structure des composites, de manière à abaisser les pertes qui demeurent trop élevées pour l'application.

**6.2. Les mesures basses fréquences.**

6.2.1. Caractéristiques diélectriques à basses fréquences et à température ambiante.

6.2.1.1. Influence du mode de frittage.

Les permittivités des différentes céramiques sont regroupées sur la Figure 6.1 et les tangentes de pertes sur la Figure 6.2. On distingue deux gammes de valeurs pour les permittivités. Les céramiques obtenues par pressage à chaud présentent des permittivités voisines de 1300 alors que les céramiques obtenues par frittage naturel présentent des permittivités proches de 700. Quatre céramiques sur six présentent un comportement semi-conducteur : leurs pertes sont très élevées à très basses fréquences. Seules les céramiques 622-1 (pressée à chaud) et 722-2 (frittée naturellement) ont un comportement de « bon diélectrique ». Ce sont des céramiques non dopées au manganèse. A ce stade de l'analyse, il est difficile d'expliquer de telles différences de comportement.



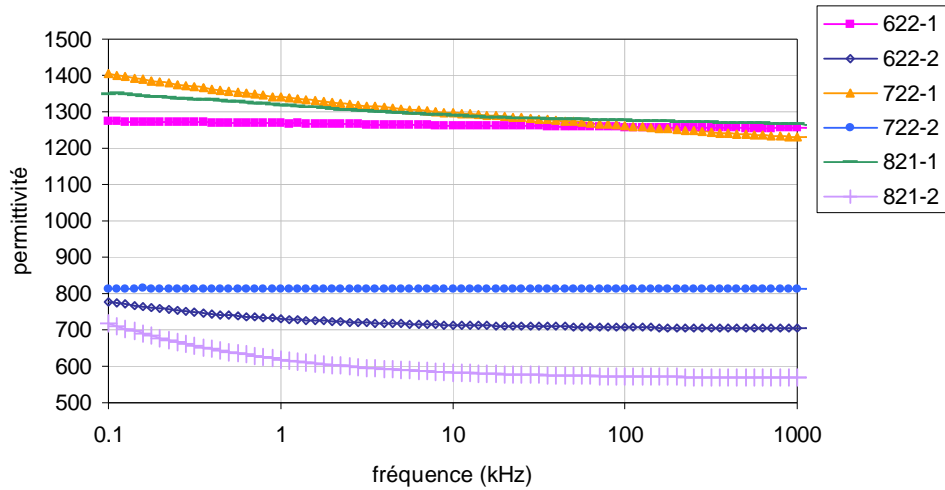


Figure 6.1 : Permittivités à basses fréquences des céramiques composites de la première série d'expériences : influence des conditions de frittage.

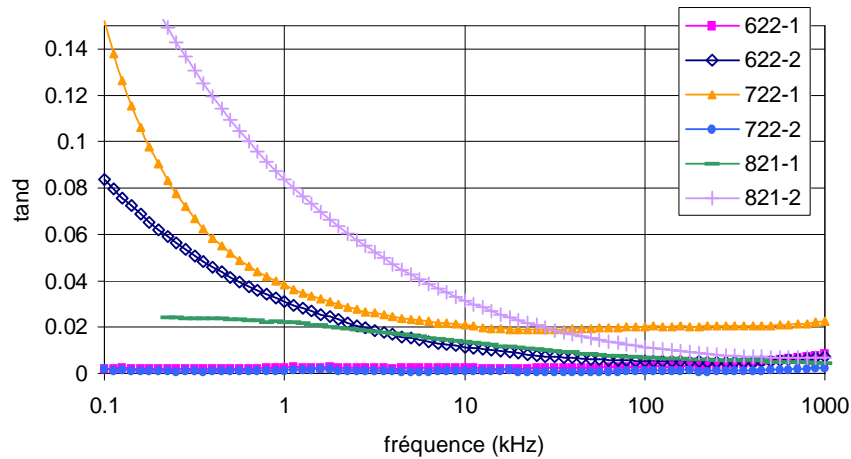


Figure 6.2: Tangentes de pertes à basses fréquences des céramiques composites de la première série d'expériences : influence des conditions de frittage.

Le Tableau 6.1 propose un bilan des mesures à 1 MHz pour la première série d'expériences. Les valeurs de commandabilité sont comme attendu plus faibles que dans le cas des céramiques de BSTO pures étudiées au Chapitre 4. Toutefois, on remarque, comme dans le cas des céramiques de BSTO, que les commandabilités sont supérieures pour les céramiques obtenues par frittage naturel.

Echantillon	Dopage Mn	Frittage	$\epsilon'$	$Tan\delta$ (%)	Cmd (%)
621-1	Oui	1200°C/1h/air	990	0,7	2,8
622-1	Non	1200°C/1h/air	1250	0,1	4,0
622-2	Non	1400°C/5h/air	700	0,7	8,8
721-1	Oui	1200°C/1h/air	1000	2,4	1,1
722-1	Non	1200°C/1h/air	1230	2,2	0,3
722-2	Non	1400°C/5h/air	810	0,2	3,2
821-1	Oui	1200°C/1h/air	1270	0,4	0,2
821-2	Oui	1400°C/5h/air	570	0,7	4,8

Tableau 6.1 : Bilan des mesures effectuées à 1 MHz pour les céramiques de la première série d'expériences : influence des conditions de frittage.

*6.2.1.2. Influence du dopage et du mode de dopage.*

A la lecture, le Tableau 6.1 révèle l'influence du dopage des poudres par le manganèse et de son mode d'introduction. De même que pour les céramiques de BSTO, l'ajout de 1% molaire de manganèse dans les composites entraîne une baisse des permittivités et des commandabilités.

Les pertes ne sont pas abaissées lorsque l'ajout de manganèse a lieu après chamottage, c'est-à-dire quand on ajoute de la solution de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Ainsi, l'ajout de manganèse dans les céramiques composites favoriserait un comportement semi-conducteur qui aurait pour conséquence d'augmenter les pertes à basses fréquences. Un ajout de manganèse par cette méthode ne garantit pas que l'élément diffuse dans la structure du solide, il pourrait rester aux joints de grains.

L'ajout du manganèse avant le chamottage de la phase BSTO, lors de l'étape de synthèse par voie solide, semble favorable à une augmentation des permittivités et à une diminution des pertes, comme le montrent les résultats obtenus par pressage à chaud. Le manganèse, dans ces conditions, est intégré directement dans la structure du BSTO. Nous avons vu par MEB que sa répartition est homogène dans les matériaux (voir les cartographies du paragraphe 5.3.4.2). Les ions manganèse sont donc dans les sites cristallins des ions titane et peuvent ainsi remplir le rôle de compensation de charges dans le matériau. Les pertes sont abaissées.

Nous recherchons avant tout des pertes faibles, ce qui nous a encouragé à doper les poudres de BSTO avant chamottage plutôt que le mélange des poudres après broyage en attriteur. De plus, les mesures en hyperfréquences confirmeront ce choix.

*6.2.1.3. Influence de la composition du composite.*

L'étude de l'influence de la quantité de chacune des deux phases dans le composite fait l'objet de la seconde série d'expériences. Il s'agit des mélanges de BSTO (lot13) avec MTO ou MgO. Le bilan des mesures effectuées à 1 MHz est exposé dans le Tableau 6.2.

On remarque que plus la quantité d'oxyde non ferroélectrique, MTO ou MgO, augmente dans le composite :

- plus les valeurs de permittivités baissent ;
- plus les commandabilités diminuent ;
- plus les pertes sont faibles.

Ces résultats sont conformes à ce que nous pouvions attendre. Cependant les valeurs des pertes varient beaucoup d'un échantillon à l'autre. En effet, les composites à base de MTO frittés avec un palier de 3h se sont avérés avoir un comportement semi-conducteur (noté S.C. dans le Tableau 6.2) tandis que les composites frittés pendant 5h présentent un comportement diélectrique normal (noté D). Comme cela a été dit au § 4.4.1.2, un palier de frittage plus long pourrait permettre de limiter les effets de réduction dans les composites car ils sont alors plus poreux (voir Tableau 6.2) et de ce fait l'air peut s'introduire plus aisément dans la structure. L'oxydation des céramiques, par l'air, à la descente en température au cours du frittage sera favorisée.

Le composite qui contient 60% de MgO présente aussi un comportement semi-conducteur, au contraire des échantillons contenant 20 et 40% de MgO, malgré une porosité plus faible.

Nous avons vu que les temps de palier jouent sur le comportement diélectrique des composites. De même, les commandabilités sont différentes. Dans le cas des composites à base de MTO, un palier de 3h entraîne des commandabilités plus élevées qu'un palier de 5h.

Echantillon	Composition	Frittage	Densité(%)	$\epsilon'$	$Tan\delta$ (%)	Cmd (%)	Comportement
1321	20% MTO	1350°C/3h/air	87	780	3,3	7,2	S.C
	20% MTO	1350°C/5h/air	88	730	0,2	5,8	D
1322	40% MTO	1350°C/3h/air	86	92	1,6	1,22	S.C
	40% MTO	1350°C/5h/air	82	120	1,2	0,96	D
1323	60% MTO	1350°C/3h/air	90	43	0,05	0,19	S.C
	60% MTO	1350°C/5h/air	84	57	0,001	0,21	D
1324	20% MgO	1350°C/3h/air	95	1020	0,03	1,25	D
1325	40% MgO	1350°C/3h/air	93	235	0,004	0,4	D
1326	60% MgO	1350°C/3h/air	86	44	2,0	Non mesurable	S.C

**Tableau 6.2: Propriétés diélectriques, à 1 MHz, des céramiques de la deuxième série d'expériences : influence du taux d'oxyde non-ferroélectrique.**

#### 6.2.1.4. Influence du cycle de frittage naturel.

Les composites 1321 (issu du lot 13) et 821 (issu du lot8) ont la même composition : 80%  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,99}Mn_{0,01}O_3$  + 20% MTO. Comparons les commandabilités du composite 1321 fritté à 1350°C/3h/air (Tableau 6.2) et 821 fritté à 1400°C/5h/air (Tableau 6.1). Il apparaît que le composite fritté à 1350°C/3h/air a la commandabilité la plus élevée, 7,2 contre 4,77. Une baisse de la température de frittage et du temps de palier est donc favorable à une amélioration de la commandabilité. Cette modification du mode de frittage entraîne une modification de la microstructure des céramiques composites. Les tailles de grains du BSTO sont de 2,7  $\mu m$  pour le composite 821 et seulement de 0,7  $\mu m$  pour le composite 1321. Nous avons montré, dans le cas des céramiques de BSTO, que la microstructure jouait un rôle important sur les propriétés diélectriques. Le composite 821 présente les permittivités et les tangentes de pertes les plus faibles.

#### 6.2.2. Etude des caractéristiques diélectriques basses fréquences en température.

##### 6.2.2.1. Influence de la température de frittage.

Les températures de Curie ( $T_c$ ) concernant la première série d'expériences sont regroupées dans le Tableau 6.3. Nous y avons rappelé les valeurs du Tableau 6.1, de manière à comparer les propriétés diélectriques à basses fréquences et les températures de Curie.

Echantillon	Dopage Mn	Frittage	$\epsilon'$	$Tan\delta$ (%)	Cmd (%)	Température de Curie (°C)
621-1	Oui	1200°C/1h/air	990	0,7	2,7	-27
622-1	Non	1200°C/1h/air	1260	0,08	4,0	-18
622-2	Non	1400°C/5h/air	700	0,7	8,8	-24
721-1	Oui	1200°C/1h/air	1000	2,4	1,1	-17
722-1	Non	1200°C/1h/air	1230	2,2	0,3	-21
722-2	Non	1400°C/5h/air	810	0,2	3,2	-23
821-1	Oui	1200°C/1h/air	1270	0,4	0,2	-20
821-2	Oui	1400°C/5h/air	570	0,7	4,8	-26

**Tableau 6.3 : Comparaisons des mesures des permittivités, des tangentes de pertes, des commandabilités et des températures de Curie mesurées à 1 MHz. Influence de la température de frittage.**

Le comportement diélectrique des céramiques composites BSTO/MTO est inverse de celui des céramiques de BSTO. En effet, une augmentation de la température de frittage conduit à un abaissement des températures de Curie et, en conséquence, à une diminution des permittivités mesurées à la température ambiante. Dans le chapitre 5 (paragraphe 5.3.4.1), nous avons montré qu'une augmentation de la température de frittage entraînait une augmentation de la taille des grains. Ainsi, dans le cas présent, ce n'est pas la taille des grains qui gouverne les propriétés diélectriques des composites car sinon les  $T_c$  seraient augmentées (voir paragraphe 4.2.2.1). La diminution de la température de Curie quand on augmente la température de frittage doit être le fruit de la réaction qui a lieu entre les deux phases. La diffusion des éléments serait favorisée à plus haute température, ce qui peut aisément se concevoir.

Le cobroyage des poudres, plutôt qu'un mélange des poudres après broyage du BSTO, ne modifie que très peu les valeurs de  $T_c$ . On pouvait s'attendre à ce que le cobroyage rende les poudres plus réactives et de ce fait favorise la formation de ou des phases secondaires. Dans ce cas, nous aurions observé une nette baisse des valeurs de  $T_c$ .

Les valeurs des températures de Curie sont nettement inférieures à celles obtenues pour des céramiques de BSTO. Elles sont de l'ordre de  $-25^\circ\text{C}$  contre  $-5^\circ\text{C}$  pour des céramiques de BSTO pures obtenues par frittage naturel et  $-15^\circ\text{C}$  dans le cas d'un dopage au manganèse. C'est pourquoi, les commandabilités sont nettement inférieures.

Malgré une baisse des températures de Curie quand la température de frittage augmente, les commandabilités augmentent. La théorie de Landau montre que la commandabilité est fonction du champ appliqué et de la température de Curie. C'est pourquoi, dans le cas de BSTO, nous avons montré qu'une augmentation de la température de Curie entraîne une augmentation de la commandabilité (voir § 4.3.2.2, théorie de Johnson). Dans le cas présent, on voit que la commandabilité apparaît donc être fonction d'un troisième paramètre : la taille de grains. Lorsque la température de frittage augmente, la taille des grains de BSTO augmente et les commandabilités sont améliorées.

#### 6.2.2.2. Influence du dopage par le manganèse et du mode de dopage.

Dans le cas d'un mélange de BSTO broyé et de MTO non broyé, le dopage au manganèse provoque une baisse des températures de Curie des composites, à l'image de ce qui est observable pour les céramiques de BSTO. Par contre, dans le cas du cobroyage, le dopage au manganèse semble avoir peu d'effet sur les températures de Curie. Les valeurs des températures de Curie doivent avant tout être sensibles à la formation de la phase secondaire. L'effet du dopage par le manganèse est alors minoritaire et donc difficilement discernable.

#### 6.2.2.3. Influence de la nature de l'oxyde non ferroélectrique.

Les mesures de températures de Curie ont été réalisées sur les céramiques obtenues à partir d'un palier de frittage de 3h, céramiques les plus commandables. Les résultats sont consignés dans le Tableau 6.4. Pour comparaison, nous avons ajouté les valeurs de permittivités, de tangentes de pertes et de commandabilités mesurées à 1 MHz.

De même que pour les composites de la première série d'expériences, les températures de Curie sont inférieures à celle du BSTO. On remarque que plus la quantité de BSTO diminue dans les composites à base de MTO, plus la température de Curie baisse. Ce comportement est à relier aux observations faites dans le Tableau 5.10 où nous avons montré que la quantité de phase secondaire augmente avec la baisse de la quantité de BSTO. De plus, les courbes  $\epsilon' = f(T)$  (voir Figure 6.3 et Figure 6.4) montrent que les intensités des pics de

Curie s'atténuent quand la quantité de BSTO diminue. Plus la quantité de BSTO diminue dans le composite, plus le matériau devient paraélectrique. En parallèle, au pic de Curie est associé un pic de pertes.

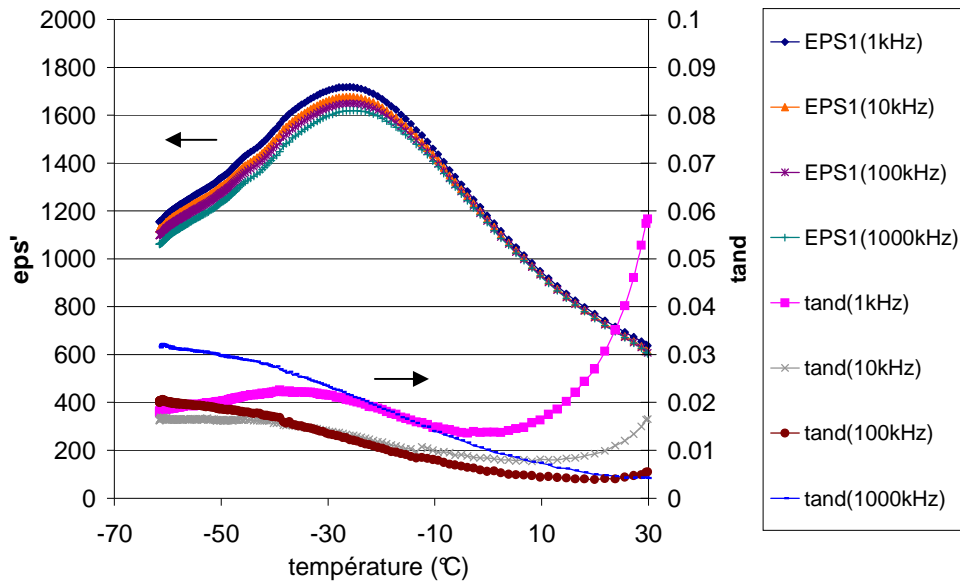


Figure 6.3 : Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes en fonction de la température pour l'échantillon 1321.

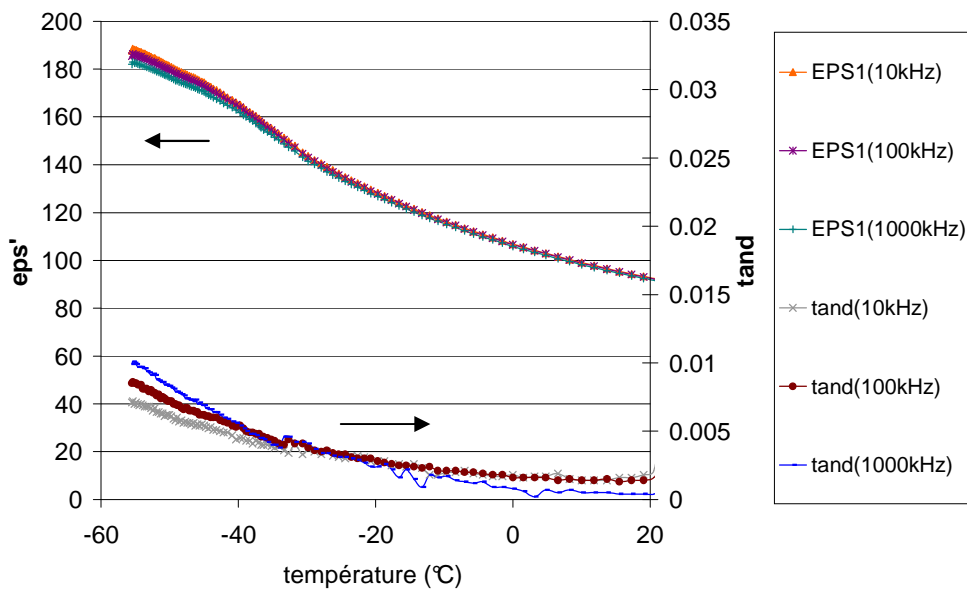


Figure 6.4 : Evolution de la permittivité et de la tangente de pertes en fonction de la température pour l'échantillon 1322.

S'il n'y avait pas réaction entre les deux phases des composites, la température de Curie ne changerait pas car les phases MTO et MgO ne sont pas ferroélectriques. On s'attend donc, au vu des diffractogrammes, à observer une température de Curie constante pour les céramiques à base de MgO. Or, il n'en est rien. Les températures de Curie sont même, au contraire, très fortement abaissées puisque 20% de MgO entraîne une baisse de  $T_c$  de  $-15$  à  $-41^\circ\text{C}$ . Les mesures diélectriques confirment donc les calculs des paramètres de maille réalisés

dans le chapitre 5. Une étude du dopage des céramiques de BaTiO<sub>3</sub> par MgO a été conduite par Nagai et al. [1]. Ils ont mis en évidence qu'un dopage de 2% mol. de MgO entraîne une chute de la température de Curie de 42°C. Ils ont noté que la solubilité de MgO dans BaTiO<sub>3</sub> est comprise entre 1 et 2% mol ; ainsi le décalage du pic de Curie sature dès 1% mol de MgO introduit. Ces travaux montrent que un faible dopage en MgO suffit à modifier considérablement les valeurs des températures de Curie.

Les faibles valeurs de T<sub>c</sub> justifient le fait que les céramiques à base de MgO soient si peu commandables. De même que pour les composites à base de MTO, plus la quantité de BSTO diminue dans le composite, plus le matériau devient paraélectrique. Le pic de Curie, auquel correspond un pic de pertes, s'atténue.

Composition	T <sub>c</sub> (°C)	ε'	tanδ(%)	Cmd (%)
0%	-15	3100	0,1	15,2
20% MTO	-26	780	3,4	7,2
40% MTO	-55	92	1,6	1,22
60% MTO	<-60	43	0,05	0,96
20% MgO	-41	1020	0,03	1,25
40% MgO	<-60	240	0,004	0,4
60% MgO	<-60	44	2,0	-

**Tableau 6.4 : Bilan des mesures de températures de Curie sur les céramiques frittées à 1350°C/3h/air. Comparaisons des permittivités, tangentes de pertes et commandabilités mesurées à 1 MHz.**

#### 6.2.2.4. Conclusions.

Cette analyse des résultats pour des fréquences inférieures à 10 MHz, à la température ambiante, couplée à l'analyse des valeurs de températures de Curie a permis de montrer que l'effet principal qui influe sur les propriétés diélectriques à basses fréquences des composites est la formation de phases secondaires.

Nous avons vu que ces composites présentent des températures de Curie très basses, de l'ordre de -10°C en dessous de celle du BSTO et ce quelle que soit la nature de l'oxyde. En effet, alors que la diffraction des rayons X ne révélait la formation de phases secondaires que dans le cas des composites avec MTO, une réaction semble donc avoir lieu également dans les composites à base de MgO. Elle est certes être peu importante mais suffit à perturber fortement les propriétés diélectriques des composites. Nous avons alors montré que plus la température de frittage augmente, plus les températures de Curie diminuent et en conséquence plus les permittivités diminuent. Les pertes ne semblent pas être dépendantes de T<sub>c</sub> ; elles sont en fait fortement dépendantes du comportement semi-conducteur ou non de la céramique.

Les céramiques obtenues par frittage naturel ont les commandabilités les meilleures bien que ces céramiques aient les températures de Curie les plus faibles. Il existerait un effet de taille de grains du BSTO. La taille des grains augmentant avec la température, la commandabilité serait améliorée.

### 6.3. Les mesures en hyperfréquences.

#### 6.3.1. Nécessité du recuit des céramiques.

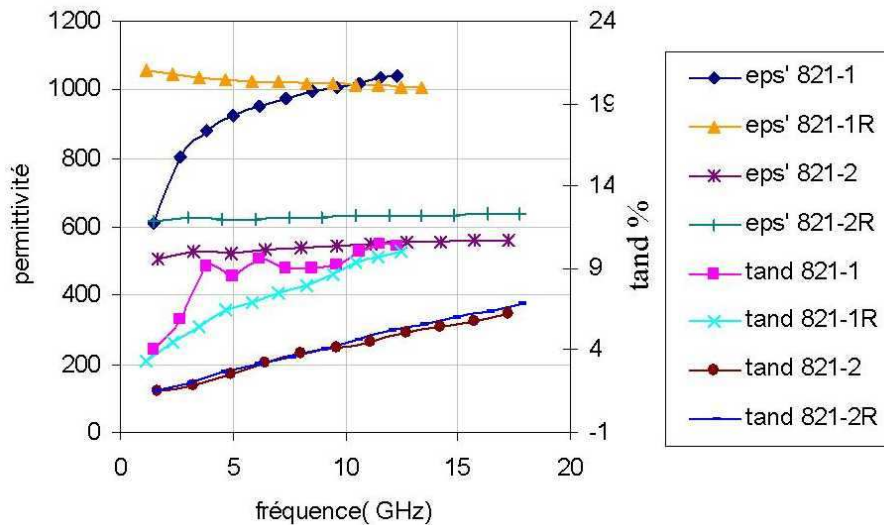
Nous avons étudié l'effet du recuit sur les céramiques composites issues du lot 8 (Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,99</sub>Mn<sub>0,01</sub>O<sub>3</sub> broyé avec ZrO<sub>2</sub>-Y) :

- 821-1 : 80 % lot8 + 20% MTO, fritté à 1200°C/1h/air
- 821-2 : 80% lot8 + 20% MTO, fritté à 1400°C/5h/air.

Ces céramiques ont été mesurées avant puis après recuit à 1200°C/1h/O<sub>2</sub>. Les céramiques recuites sont notées avec un R sur la Figure 6.5. Le recuit a eu lieu après usinage, en accord avec les résultats obtenus avec les céramiques de BSTO (voir § 4.4.1.1).

Le recuit de ces céramiques entraîne une augmentation des permittivités pour les deux modes de frittage et une baisse des valeurs de pertes, peu marquée pour la céramique frittée à 1400°C/5h/air. L'effet du recuit est donc le même que pour les céramiques de BSTO pures (voir paragraphe 4.4.1.1).

Dans la suite du mémoire, nous ne présenterons donc que les mesures réalisées sur les céramiques recuites à 1200°C/1h/O<sub>2</sub>.



**Figure 6.5 : Mise en évidence de la nécessité du recuit des céramiques composites pour les mesures en hyperfréquences.**

### 6.3.2. Résultats de la première série d'expériences.

#### 6.3.2.1. Permittivités et pertes en hyperfréquences.

Les évolutions des permittivités en fonction de la fréquence pour les céramiques de la première série d'expériences sont représentées sur la Figure 6.6 et les tangentes de pertes sur la Figure 6.7. En accord avec les mesures à basses fréquences des permittivités et des températures de Curie, les céramiques qui présentent les plus faibles permittivités sont les céramiques obtenues par frittage classique. Ce sont les céramiques qui présentent les plus faibles températures de Curie. Pour les céramiques pressées à chaud, les céramiques dopées au manganèse présentent des permittivités plus faibles, les pics de Curie étant déplacés vers les basses températures. Ces sont des résultats identiques à ceux observés pour les céramiques de BSTO.

En ce qui concerne les pertes diélectriques, l'analyse est la même que pour les céramiques de BSTO. Les céramiques obtenues par frittage classique ont les tangentes de pertes les plus faibles. Les céramiques obtenues par pressage à chaud ont des tangentes de pertes plus faibles lorsqu'elles sont dopées au manganèse, à l'exception de la céramique 621-1 qui présente les tangentes de pertes les plus élevées de toutes les céramiques pressées à chaud. *On remarque donc que le facteur important est la température de frittage.*

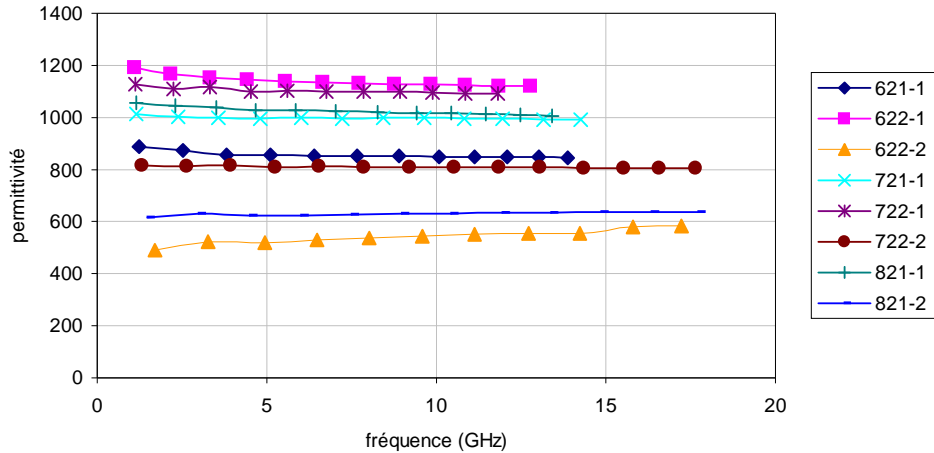


Figure 6.6 : Evolution des permittivités des céramiques de la première série d'expériences en fonction de la fréquence.

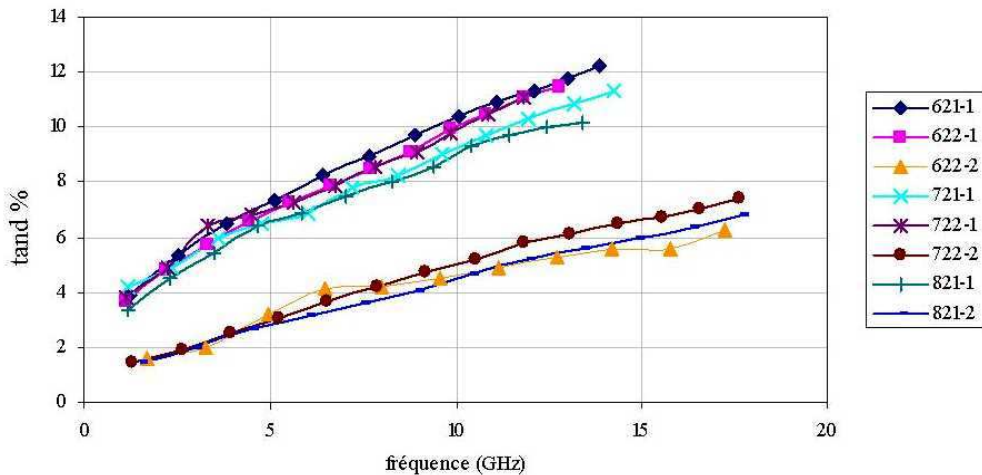


Figure 6.7: Evolution des pourcentages de tangentes de pertes des céramiques de la première série d'expériences en fonction de la fréquence.

### 6.3.2.2. Influence du mode de préparation des composites.

La comparaison de ces résultats nous a conduit à conclure que le dopage au manganèse le plus efficace, en terme de pertes diélectriques, est celui qui a lieu avant le chamottage (céramique 821). Par pressage à chaud, on obtient alors les tangentes de pertes les plus faibles et par frittage naturel des tangentes de pertes très faibles qui augmentent linéairement avec la fréquence. C'est pourquoi, nous avons opté pour ce mode de dopage dans la suite du travail.

On remarque aussi que le cobroyage des poudres n'apporte pas d'amélioration des valeurs de pertes et de permittivités.

Ces comportements sont similaires à ceux obtenus pour les basses fréquences.



6.3.2.3. Comparaison des propriétés du lot 8 et de ses composites.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de comparer les propriétés diélectriques des :  
- céramiques BSTO lot8, dopé avec 1% molaire de manganèse, frittées à 1200°C/1h/air ou à 1400°C/5h/air (céramique qui a conduit aux plus faibles pertes)  
- céramiques composites issues du lot8 mélangé à 20% pondéral de MTO et frittées à 1200°C/1h/air ou à 1400°C/5h/air.

Cette comparaison est donnée sur les Figures 6.8 et 6.9, où nous avons reporté les comportements en hyperfréquences des céramiques recuites. Les permittivités obtenues sont nettement inférieures dans le cas des céramiques composites. Par exemple, elles passent de 2900 (lot8) à 630 pour le composite obtenu par frittage naturel.

Les pertes des composites sont supérieures à celles du lot 8 dans le cas du pressage à chaud et quasiment identiques dans le cas du frittage naturel.

Sur la Figure 6.2, nous avons montré que la céramique composite issue du lot 8 et pressée à chaud à 1200°C présente un comportement semi-conducteur. Dans ce cas, il y aurait réduction des ions titane dans la céramique, du fait de l'introduction du titanate de magnésium. Les pertes mesurées en hyperfréquences sont alors supérieures à celles de la céramique de BSTO pur.

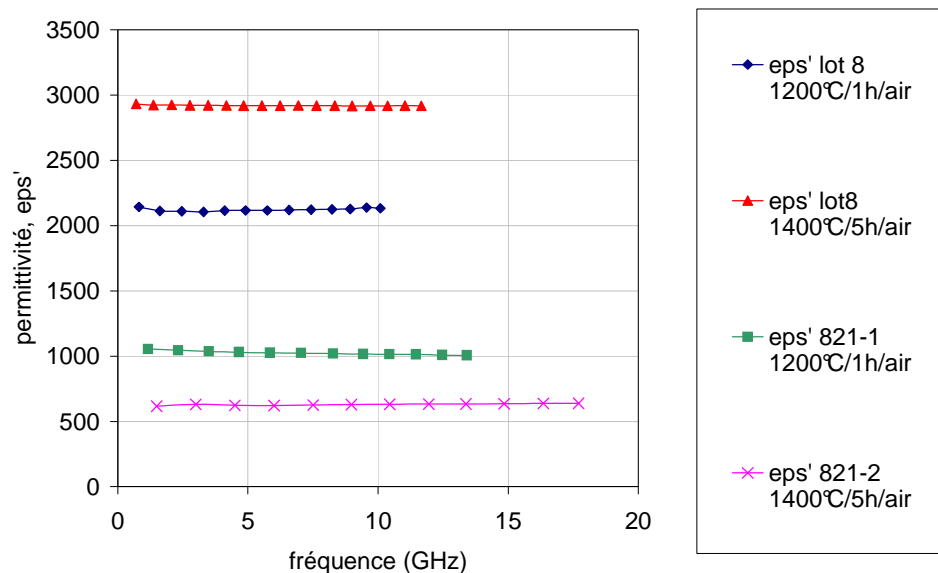


Figure 6.8 : Comparaison du comportement des céramiques composites issues du lot 8 et de la céramique lot8. Evolution des permittivités en fonction de la fréquence.

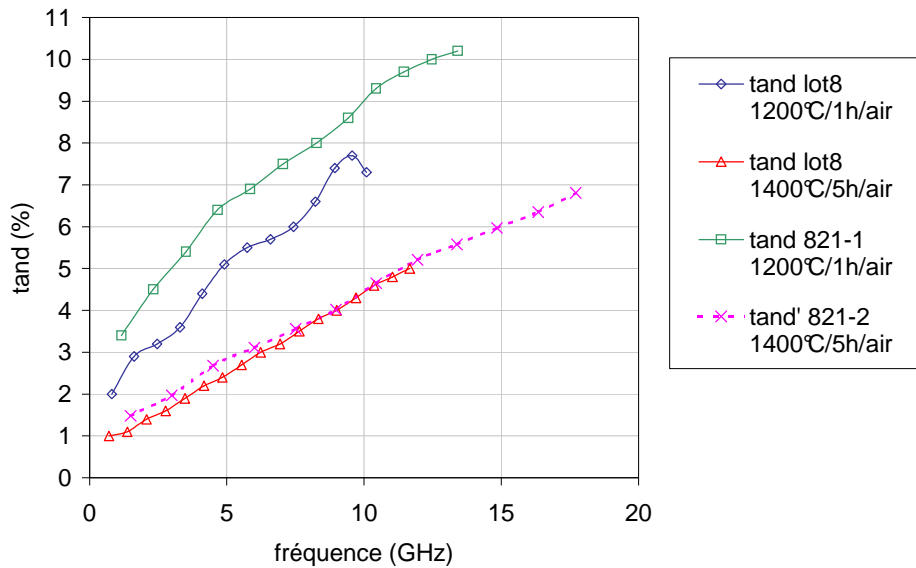


Figure 6.9: Comparaison du comportement des céramiques composites issues du lot 8 et de la céramique lot8. Evolution tangentes de pertes en fonction de la fréquence.

Nous avons voulu vérifier ces valeurs de pertes par une mesure par la technique de Hakki et Coleman. En effet, on est en mesure de penser que les pertes mesurées en ligne coaxiale pourraient être dues en grande partie à la métallisation. Les résultats sont consignés dans le Tableau 6.5. On remarque alors que les tangentes de pertes mesurées par la technique de Hakki et Coleman sont inférieures de 50% à celles mesurées en ligne coaxiale. On peut donc à nouveau conclure, comme dans le cas des céramiques de BSTO, que les tangentes de pertes mesurées par la technique en ligne coaxiale sont pour 50% environ dues à la métallisation de l'échantillon.

Il est intéressant de comparer les tangentes de pertes du lot 8 et du composite lot8+MTO, les échantillons étant frittés dans les mêmes conditions. La technique de Hakki et Coleman conduit à des valeurs de facteur de qualité Q très proches, un écart de 10 peut être vu comme une erreur expérimentale. Cela montre que le composite n'a en réalité pas plus de pertes que le BSTO pur, la phase secondaire formée ne modifierait en rien les valeurs de tangentes de pertes.

	Fréquence (GHz)	Q	Tand (%) Hakki et Coleman	Tand (%) ligne coaxiale
Lot 8 (1400°C/5h/air)	1,5	128	0,78	1,36
821-2 (1400°C/5h/air)	1,5	138	0,73	1,48

Tableau 6.5 : Comparaison de la mesure en ligne coaxiale et en résonateur diélectrique.

### 6.3.3. Résultats de la deuxième série d'expériences.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de discuter de l'influence de la nature de l'oxyde introduit dans le BSTO, à savoir MTO ou MgO, et de l'influence de la quantité de cet oxyde sur les propriétés en hyperfréquences des céramiques obtenues. Ces résultats seront comparés à ceux obtenus pour le lot13, poudre de BSTO dopée avec 1% molaire de manganèse qui nous a servi à synthétiser cette série de composites.

6.3.3.1. Céramiques composites à base de MTO.

Les courbes  $\epsilon' = f(f)$  et  $\tan\delta = f(f)$  sont données sur les Figures 6.10 et 6.11, pour les différents taux de MTO introduits. On remarque que plus la quantité de BSTO diminue dans le composite, plus les permittivités et les tangentes de pertes diminuent.

Il est intéressant de noter l'effet du temps de palier sur les propriétés en hyperfréquences. Pour les permittivités, ces temps influent peu sur les valeurs. Par contre, les tangentes de pertes sont modifiées. Un palier de 3h conduit dans les trois cas à des pertes plus faibles. Il est tout à fait concevable qu'un palier plus long en température favorise les échanges de matière et donc la formation de la phase secondaire. Il faudrait pouvoir faire des rayons X quantitatifs, ce qui impose de connaître le facteur de forme de la phase  $Ba_{1-x}Sr_xMg_6Ti_6O_{19}$  qui a la structure complexe de l'hexaferrite de baryum, pour bien quantifier la phase  $Ba_{1-x}Sr_xMg_6Ti_6O_{19}$  dans chaque composite.

Dans ce cas, cela suppose que la phase  $Ba_{1-x}Sr_xMg_6Ti_6O_{19}$  a des tangentes de pertes en hyperfréquences supérieures à celles du BSTO dopé avec 1% molaire de manganèse (voir caractérisation de la phase au § 6.3.4).

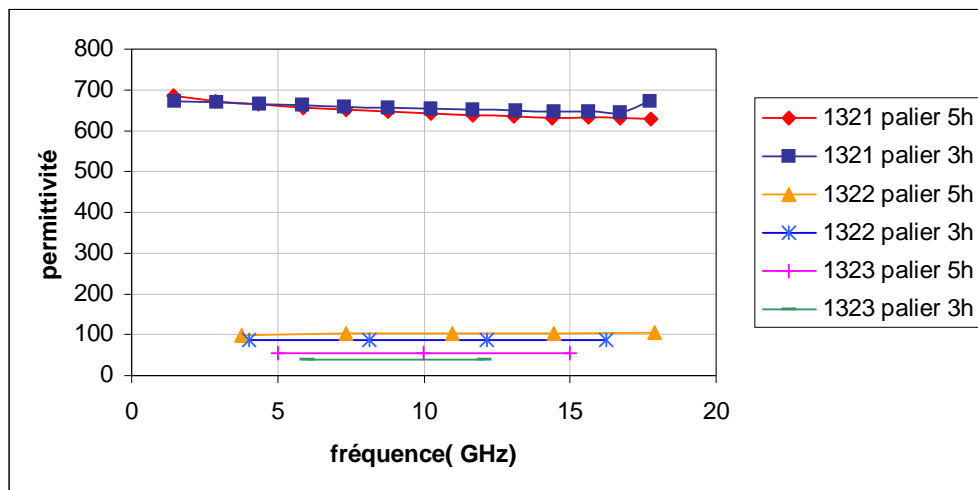


Figure 6.10 : Evolutions des permittivités en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MTO.

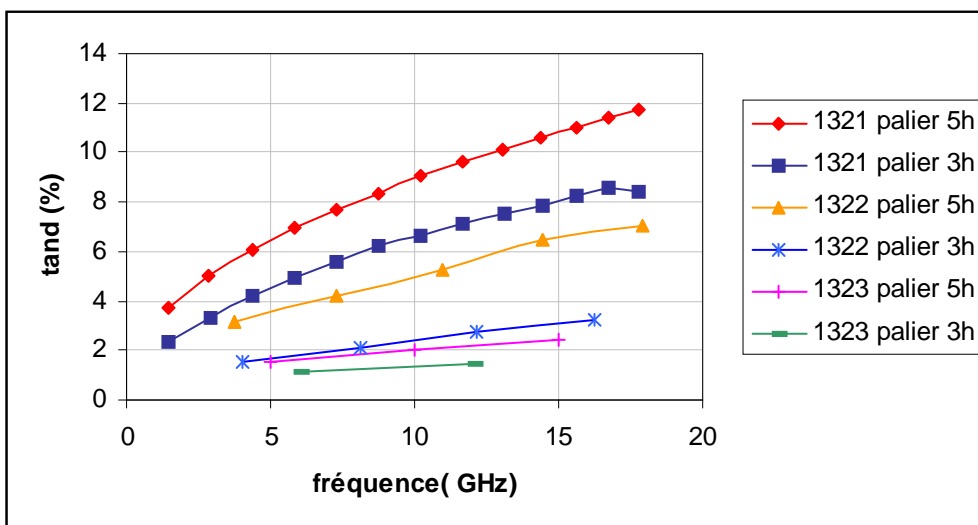


Figure 6.11 : Evolutions des tangentes de pertes en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MTO.

6.3.3.2. Céramiques composites à base de MgO.

Les courbes  $\epsilon' = f(f)$  et  $\tan\delta = f(f)$  sont données sur les Figures 6.12 et 6.13, pour les différents taux de MTO introduits. On remarque que plus la quantité de BSTO diminue dans le composite, plus les permittivités et les tangentes de pertes diminuent. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de températures de Curie. Plus la quantité de BSTO diminue dans le composite, plus les valeurs de  $T_c$  diminuent. En conséquence, on mesure des permittivités plus faibles et des pertes plus faibles.

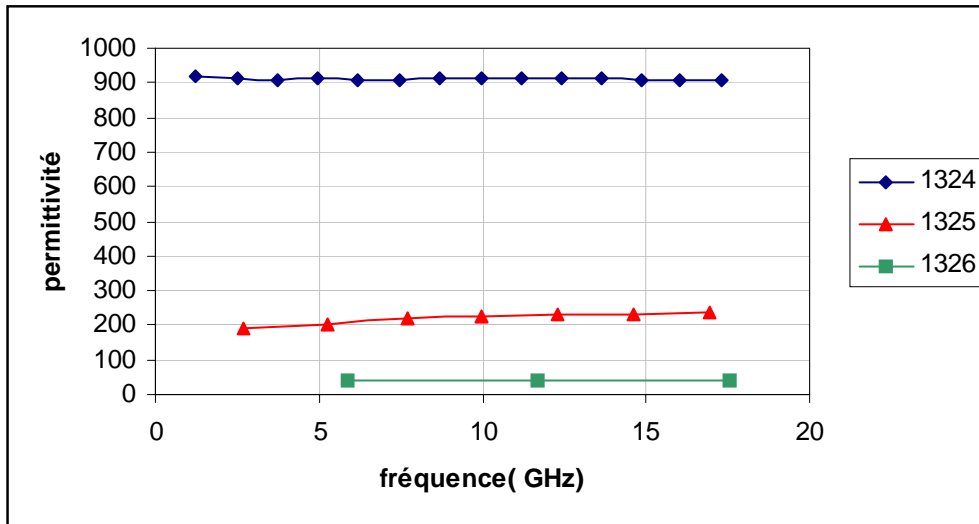


Figure 6.12 : Evolutions des permittivités en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MgO.

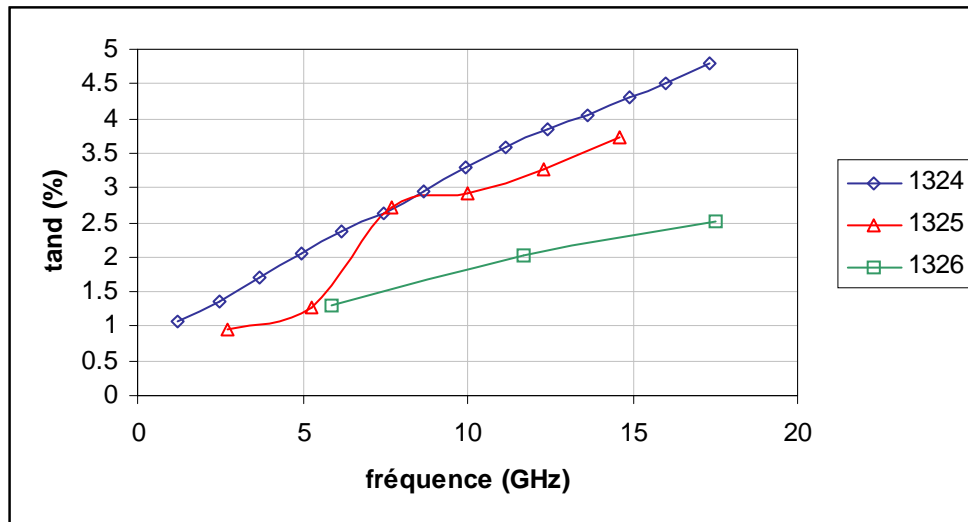


Figure 6.13 : Evolutions des tangentes de pertes en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MgO.

6.3.4. Caractérisations de la phase BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub>.

Les deux essais de réalisation de céramiques de BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub> ont été caractérisés par la technique de mesure en ligne coaxiale.

La Figure 6.14 représente l'évolution de la partie réelle  $\epsilon'$  et de la partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité. A 1 MHz, on mesure  $\epsilon' = 7,38$  et  $\epsilon'' = 0,03$  d'où une tangente de pertes de 0,37 %. Le matériau présente donc une permittivité et des pertes faibles. Une mesure de commandabilité a aussi été conduite. Il s'avère que le matériau n'est pas commandable, on a mesuré une commandabilité égale à 0,34%.

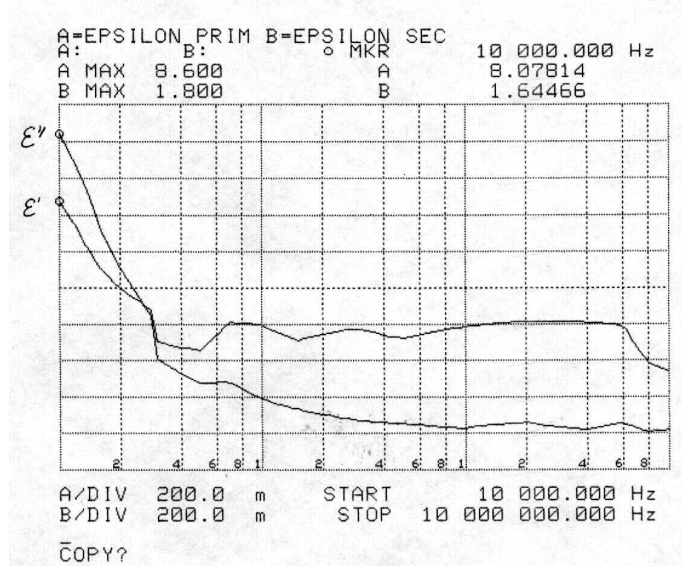


Figure 6.14 : Propriétés à basses fréquences de la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

Une caractérisation en hyperfréquences de la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  a été réalisée par la technique de mesure en ligne coaxiale. Etant donné la valeur faible de permittivité de cette phase, il n'est pas possible d'exploiter les résonances d'épaisseur des échantillons comme nous le faisons pour les céramiques, composites ou non, de BSTO. Nous avons donc utilisé la technique classique de mesure présentée au début du §.2.5.2.1., que l'on fait en dehors des résonances d'épaisseur.

Les résultats sont présentés sur la Figure 6.15. En terme de permittivité, les deux modes de synthèse conduisent à des valeurs proches tandis que le frittage réactif conduit à des tangentes de pertes supérieures. Pour les deux céramiques, quelle que soit la fréquence, les valeurs de permittivités complexes sont stables. Nous nous devons de préciser que ces céramiques sont poreuses (environ 10% de porosité).

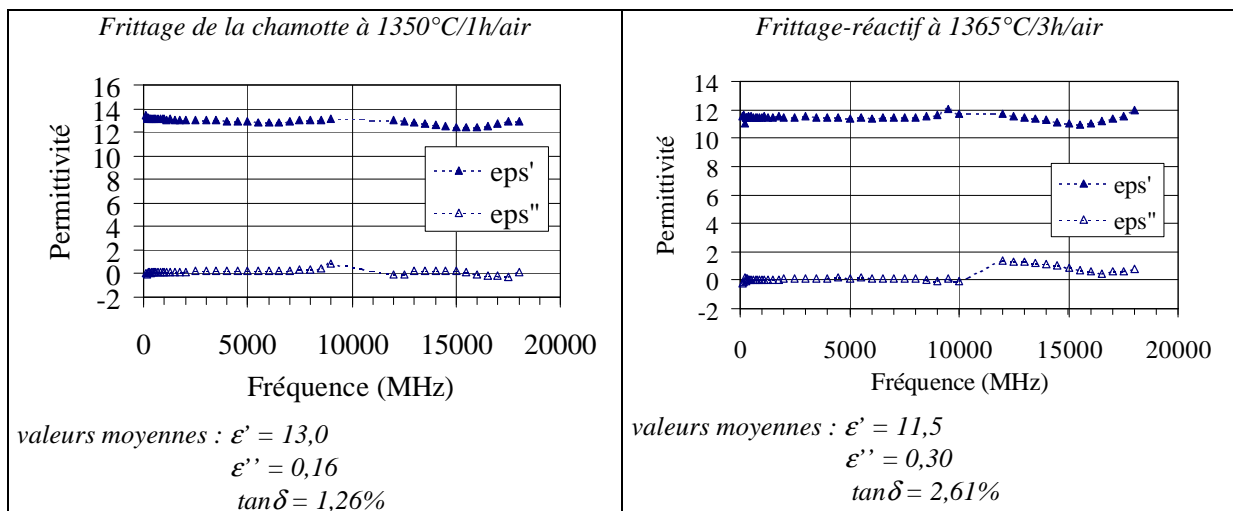


Figure 6.15 : Propriétés en hyperfréquences de la phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ .

On remarque alors que les pertes diélectriques obtenues pour ces échantillons sont proches de celles obtenues pour les céramiques composites BSTO/MTO et BSTO/MgO à 1,5 GHz. Lorsque la fréquence augmente, les pertes de la phase BaMg<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19</sub> sont inférieures à celles des composites. *Les pertes mesurées dans les composites ne seraient donc qu'en faible partie dues à la phase secondaire.*

#### 6.4. Les mesures dans la gamme de fréquence 10 MHz-1Ghz.

L'objectif de ce paragraphe est de montrer s'il existe, ou non, une relaxation diélectrique des composites dans la gamme de fréquence 10 MHz-1 GHz. Pour cela, nous avons repris les mesures large bande, présentées au Chapitre 2. De telles expériences ont été réalisées sur les céramiques de BSTO (voir paragraphe 4.5) et ont montré qu'aucun pic de pertes n'était observé. Nous avons choisi de présenter les résultats relatifs aux céramiques obtenues par frittage naturel car ce sont les céramiques qui conduisent aux meilleurs résultats diélectriques. Toutefois, les conclusions exposées dans ce paragraphe sont identiques à celles obtenues pour les céramiques composites frittées par pressage à chaud.

Nous allons comparer les résultats obtenus par les techniques large bande et ligne coaxiale et nous montrerons alors leurs limites.

Sur la Figure 6.16, nous avons regroupé les mesures large bande et les mesures en ligne coaxiale réalisées sur l'échantillon 821 fritté à 1400°C/5h/air. De même que pour les céramiques de BSTO, on n'observe pas de pic de pertes et une faible variation des valeurs de permittivités. Elles ne baissent que de 170 entre 200 MHz et 1 GHz.

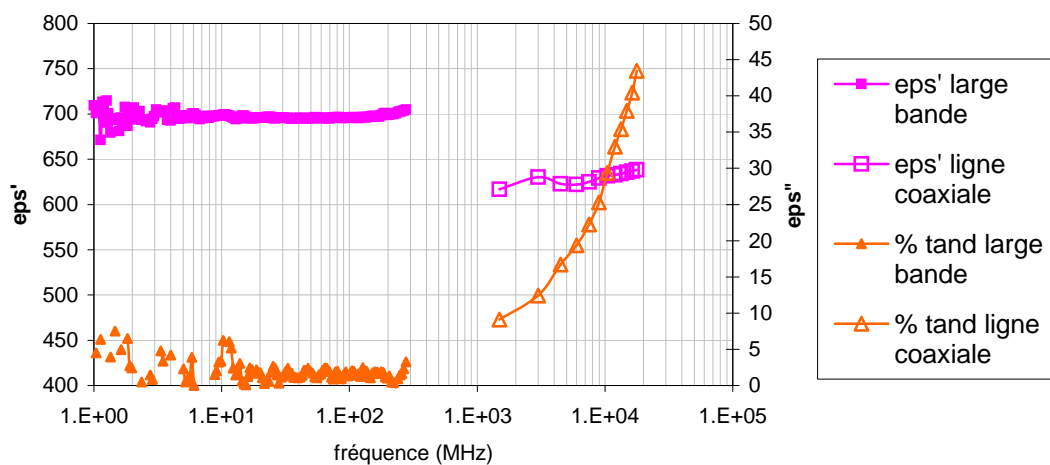


Figure 6.16 : Mesures en large bande et en ligne coaxiale pour l'échantillon 821 fritté à 1400°C/5h/air.

Nous avons réalisé les mêmes mesures sur la série de composites de lot 13 mélangé avec du MTO, correspondant à la deuxième série d'expériences. Sur la Figure 6.17, nous avons représenté les évolutions de la partie imaginaire de la permittivité pour les échantillons :

- 1322 : 60% BSTO (lot13 broyé) et 40% MTO
- 1323 : 40% BSTO (lot13 broyé) et 60% MTO

Du fait de leurs faibles valeurs de constante diélectrique, entre 100 et 200, les problèmes de résonance de diamètre (voir Chapitre 2) sont repoussés au-delà de 1 GHz. On a alors un recouvrement des techniques de mesures en large bande et en ligne coaxiale. On

remarque, par la technique large bande que les valeurs de la partie imaginaire de la permittivité restent constantes sur toute la gamme de fréquence. Pour l'échantillon 1322, qui a une permittivité double de celle de l'échantillon 1323, nous avons mesuré  $\epsilon''$  égale à 160 avec la technique large bande et  $\epsilon''$  égale à 1600 avec la technique en ligne coaxiale, à la fréquence de 1,5 GHz. Soit un facteur 10 entre les deux mesures de la partie imaginaire de la permittivité. Cependant, nous savons que ces deux techniques utilisent des échantillons métallisés. Par ces techniques, on mesure donc simultanément les pertes diélectriques de la céramique et les pertes métalliques.

Ces résultats confirment la contribution de pertes métalliques, induites par la brasure, dans les mesures en ligne coaxiale. Si l'on traçait  $\tan \delta = f(f)$ , on remarquerait dans le cas du composite 1322 que les tangentes de pertes sont multipliées par 4 lors d'une mesure en ligne coaxiale, en comparaison à une mesure large bande.

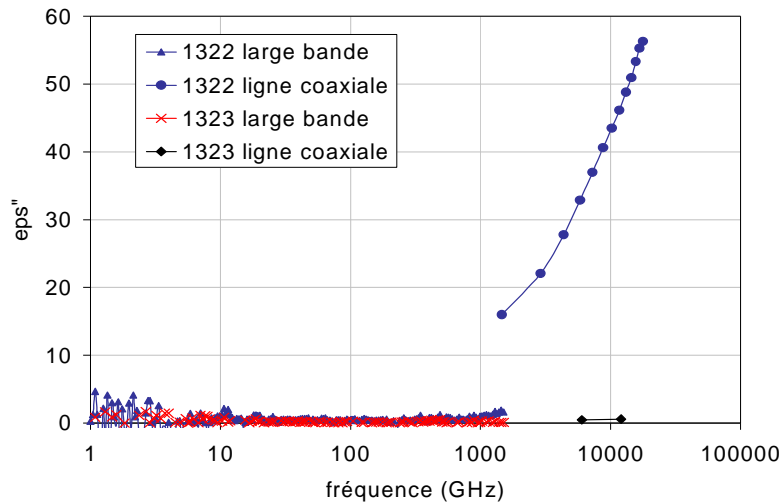


Figure 6.17 : Mesures en large bande et en ligne coaxiale pour les échantillons 1322 et 1323 frittés à 1350°C/3h/air.

## 6.5. Modélisation du comportement diélectrique en hyperfréquences des composites.

La démarche proposée dans ce mémoire était une démarche expérimentale. Partant de considérations bibliographiques, nous avons entrepris la réalisation de céramiques composites que nous avons alors caractérisées. Une autre solution consisterait en l'utilisation de méthodes numériques pour essayer de prévoir le comportement des céramiques diélectriques composites. L'étude par le calcul des permittivités de milieux hétérogènes n'est pas un sujet nouveau. En effet, avant 1900, différents auteurs entreprirent de décrire par des équations les permittivités de mélanges complexes. Il s'agissait le plus souvent de modèles décrivant des sphères conductrices baignant dans un milieu isolant. Les premiers résultats relatifs aux pertes diélectriques, dues à une polarisation du matériau, datent aussi de la fin du 19<sup>ème</sup> siècle et ce, notamment, grâce au développement des théories de Lorentz et Maxwell. Ensuite, les auteurs n'ont eu de cesse de proposer des modèles afin de décrire les nombreuses situations dans lesquelles les matériaux composites interviennent. Il existe donc à ce jour un nombre important de modèles, issu de ces théories du début du siècle et plus particulièrement des théories du milieu effectif décrit par Maxwell-Garnett ou par la suite par Bruggeman. Le succès de ces approches numériques réside dans la relative simplicité de mise en équations des problèmes. Dans ce paragraphe, nous proposons d'exposer quelques méthodes numériques qui devraient permettre de prévoir les propriétés diélectriques des céramiques



composites. Il sera alors intéressant de comparer les simulations aux résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

**Remarque : les théories utilisées dans ce travail sont présentées dans l'Annexe 2. Il s'agit d'un exposé sur l'historique de ces concepts ainsi qu'un bilan des différentes théories proposées jusqu'à ce jour. Nous y avons ajouté les programmes utilisés dans cette partie.**

6.5.1. Les modèles utilisés pour décrire un composite diphasé.

6.5.1.1. Les modèles.

Dans notre cas, si l'on fait abstraction des phases secondaires mises en évidence et qui sont en volume minoritaire dans les composites, les céramiques sont constituées de deux phases : une phase hôte et des inclusions. Les phases sont décrites par deux grandeurs :

- Phase 1 :  $\epsilon_1^*$  = permittivité complexe ,  $\eta_1$  = fraction volumique ,
- Phase 2 :  $\epsilon_2^*$  = permittivité complexe ,  $\eta_2$  = fraction volumique ,

Le composite est décrit quand à lui par les grandeurs  $\epsilon_m^*$  et  $\nu_m$ .

Il existe quatre façons pour décrire un milieu diphasé, présentées sur la Figure 6. 18, le modèle série, le modèle parallèle, la phase 1 joue le rôle de l'hôte et la phase 1 joue le rôle des inclusions. Les modèles série et parallèle sont décrits au § 6.6. On a alors :

Modèle série :  $\epsilon_m = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\eta_1 \epsilon_2 + \eta_2 \epsilon_1}$

Modèle parallèle:  $\epsilon_m = \eta_1 \epsilon_2 + \eta_2 \epsilon_1$

Les modèles mélanges peuvent être décrits à l'aide de l'approche de Maxwell-Garnett

$$\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = \eta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}$$

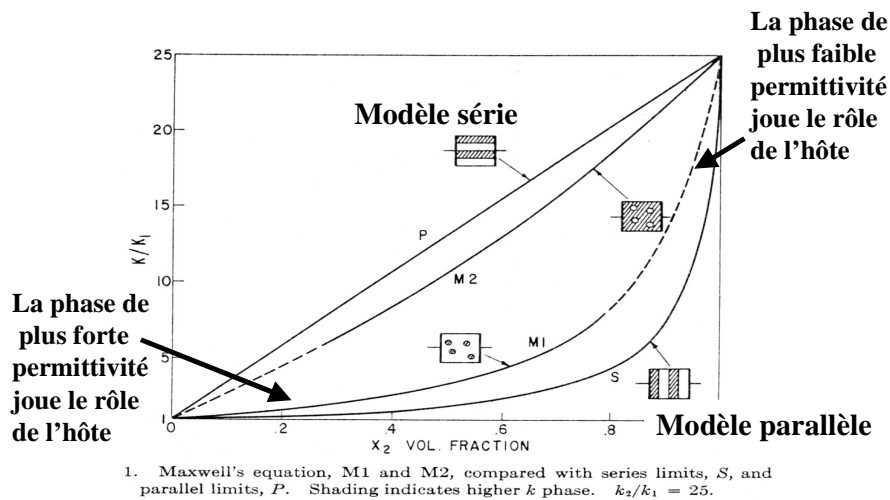


Figure 6. 18 : Modèles de base permettant de décrire les composites diphasés.



6.5.1.2. Qui est l'hôte, qui est l'inclusion ?

L'approximation de Maxwell-Garnett permet de définir qui joue le rôle de l'inclusion dans le composite.

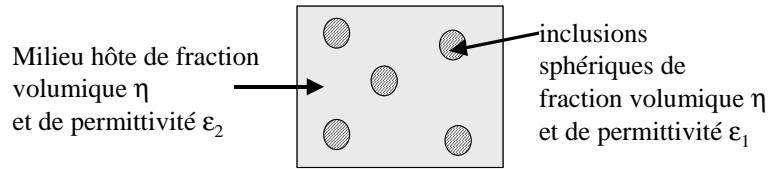


Figure 6.19 : Description schématique d'un composite mélange.

Si l'on suppose que le composite suit le modèle décrit sur la Figure 6.19, il est possible d'écrire, à partir de l'équation donnée au § 6.5.1.1., que :

$$\epsilon_m = \frac{(2A\eta_1 + 1)}{1 - A\eta_1} \quad \text{avec} \quad A = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_2 + \epsilon_1}$$

On peut alors tracer l'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon_m'$ ) et tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) du milieu composite en fonction de la fraction volumique en MTO, en considérant que BSTO joue le rôle de l'hôte (Figure 6.20), ou en BSTO, en considérant que MTO joue le rôle de l'hôte (Figure 6.21). Les résultats théoriques sont comparés aux échantillons 1321, 1322 et 1323 obtenus après un palier de frittage de 3h (voir § 6.3.1.3) pour une fréquence de mesure de 10 GHz. Il s'agit de mesures réalisées par la technique en ligne coaxiale.

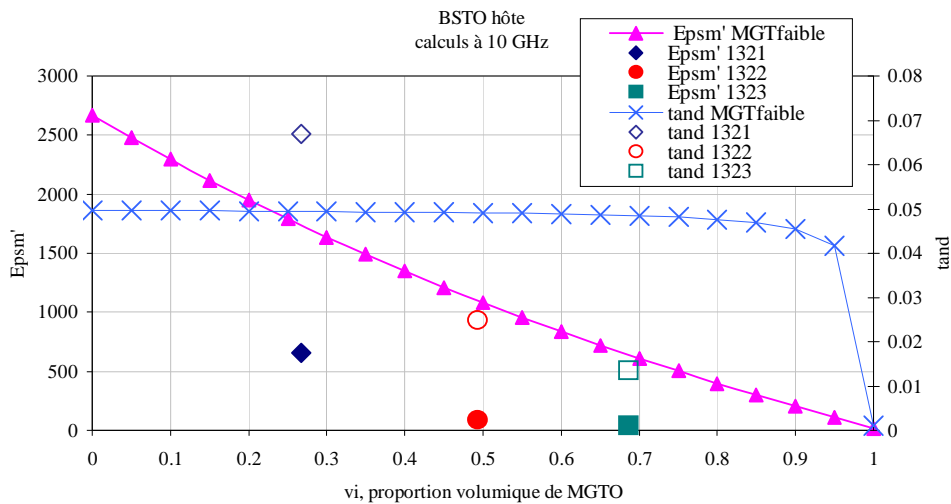


Figure 6.20 : Evolution de la partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon_m'$ ) et tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) du milieu composite en fonction de la fraction volumique en MTO, en considérant que BSTO joue le rôle de l'hôte.

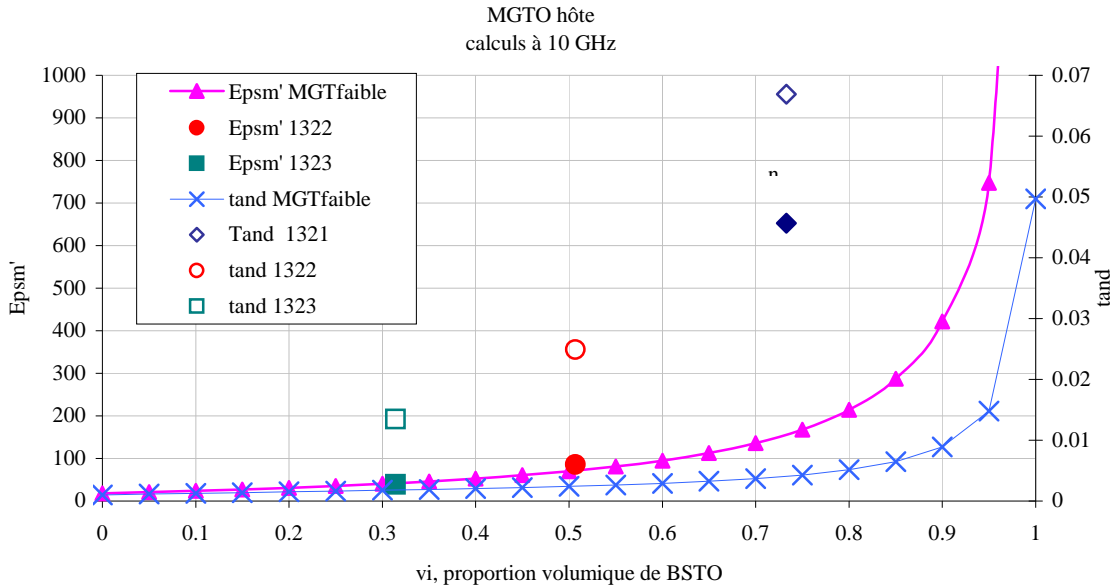


Figure 6.21 : Evolution de la partie réelle de la constante diélectrique ( $\epsilon_m'$ ) et tangente de l'angle de pertes ( $\tan\delta$ ) du milieu composite en fonction de la fraction volumique en BSTO, en considérant que MTO joue le rôle de l'hôte.

En observant ces figures, on remarque que les points expérimentaux sont très éloignés des points calculés lorsque BSTO joue le rôle de l'hôte. Par contre, les points expérimentaux conduisent à une allure de l'évolution de la constante diélectrique et de la tangente de pertes proche de celle donnée par la théorie lorsque l'on décrit le composite comme étant formé d'inclusions de BSTO baignant dans une matrice de MGTO. Toutefois, même si les allures des courbes sont proches, les valeurs sont très différentes. Expérimentalement, nous avons mesuré des valeurs supérieures de permittivité (pour une fraction volumique de BSTO > à 0,7%) et de tangentes de pertes. On explique les valeurs supérieures de tangentes de pertes par le fait qu'expérimentalement on mesure non seulement les pertes de la céramique mais aussi celles de la métallisation.

Ces calculs confirment les observations réalisées au MEB (cf §.5.4.3.1) où nous avons mis en évidence que les grains de BSTO étaient entourés d'une matrice de MTO, moins réfractaire et donc qui fritte avant.

### 6.5.2. Comparaison de la théorie et de l'expérience.

Parmi les nombreuses théories présentées dans l'Annexe 2, nous en avons retenues deux :

- la théorie du milieu effectif,
- la théorie de Looyenga.

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus par la simulation et les expériences.

#### 6.5.2.1. Calculs dans le cadre de la théorie du milieu effectif symétrique.

Le modèle choisi est le modèle symétrique de Bruggeman car, dans bien des cas, ce modèle conduit à une bonne description des permittivités complexes des mélanges. Il postule

alors que la matrice recouvre toute les inclusions sphériques. Le modèle étant symétrique, on peut inverser le rôle des inclusions et de la matrice hôte.

Les équations mises en jeu dans cette théorie sont rappelées ci-dessous (voir Annexe2):

$$\eta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + (1-d)\epsilon_m} + \eta_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_2 + (1-d)\epsilon_m} = 0 \text{ avec } \eta_1 + \eta_2 = 1 \text{ et } d = 3$$

ou de façon plus générale par :

$$\sum_j \eta_j (\epsilon_j - \epsilon_m) / (\epsilon_j + 2\epsilon_m) = 0$$

Si l'on considère le composite formé de deux constituants, à savoir dans notre cas BSTO et MTO, le développement de l'équation ci-dessus nous conduit à un polynôme du second degré :

$$2\epsilon_m^2 + \epsilon_m [3\eta_1(\epsilon_2 - \epsilon_1) + (\epsilon_1 - 2\epsilon_2)] - \epsilon_1 \epsilon_2 = 0$$

A l'aide d'un programme développé sous le logiciel Matlab (cf. Annexe 2, EMA\_1.m) permettant de faire varier la valeur de la fraction volumique  $\eta_1$  en BSTO, nous avons obtenu la valeur de la constante diélectrique complexe du composite  $\epsilon_m$ , en fonction de  $\eta_1$  qui varie de 0 à 1. Il est nécessaire de connaître le comportement diélectrique des deux phases constituantes du composite. Nous avons choisi pour la phase BSTO les résultats de la céramique obtenues à partir du lot 13 broyé (voir Figure 4.27) et du MTO mesurés par la technique en ligne coaxiale, dont les résultats sont donnés dans le Tableau 6.6. Les résultats de la simulation seront comparés aux résultats obtenus avec les composites à base du lot 13 :

- 1321 : 80% pondéral BSTO + 20% MTO ou 73,3% volumique de BSTO + 26,7% MTO
- 1322 : 60% pondéral BSTO + 40% MTO ou 50,7% volumique de BSTO + 49,3% MTO
- 1323 : 40% pondéral BSTO + 60% MTO ou 31,4% volumique de BSTO + 60,6% MTO

Les céramiques, composites et BSTO, ont été frittées à 1350°C/5h/air. La céramique de MTO a été frittée à 1400°C/5h/air. Il s'agit donc de céramiques à « gros grains ».

Fréquence (MHz)	BSTO lot 13 broyé ( $T_{\text{frittage}} = 1350^\circ\text{C}/5\text{h}/\text{air}$ )			MTO ( $T_{\text{frittage}} = 1400^\circ\text{C}/5\text{h}/\text{air}$ )		
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan \delta$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan \delta$
0.709	2892.97	30.55	1.06	17.1	0.03	0.18
1.389	2881.92	35.91	1.25	17.1	0.04	0.23
2.105	2880.98	43.93	1.52	17.0	0.06	0.35
2.785	2881.48	53.57	1.86	17.0	0.05	0.29
3.501	2881.07	64.66	2.24	17.0*	0.05*	0.29*
4.181	2875.86	74.84	2.60	17.0*	0.05*	0.29*
4.897	2872.4	86.51	3.01	17.0*	0.05*	0.29*
5.577	2869.38	93.41	3.26	17.0*	0.05*	0.29*
6.293	2867.5	102.49	3.57	17.0*	0.05*	0.29*

6.974	2865.94	110.3	3.85	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
7.690	2863.77	120.56	4.21	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
8.406	2862.09	127.64	4.46	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
9.086	2859.82	134.58	4.71	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
9.766	2858.68	143.29	5.01	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
10.446	2857.81	149.79	5.24	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
11.091	2854	156.94	5.50	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>
11.663	2960.28	173.35	5.86	17.0 <sup>*</sup>	0.05 <sup>*</sup>	0.29 <sup>*</sup>

Tableau 6.6 : Mesures des permittivités complexes et des tangentes de pertes pour BSTO et MTO, mesurées par la technique en ligne coaxiale.

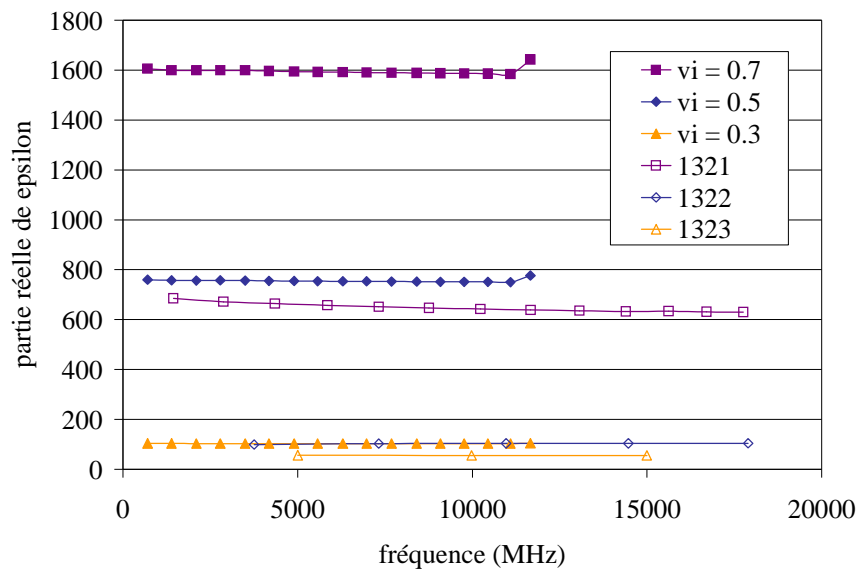


Figure 6.22 : Comparaison des constantes diélectriques obtenues pour trois fractions volumiques de BSTO données à partir de la théorie de Bruggeman et des expériences sur les échantillons 1321, 1322 et 1323.

Sur la Figure 6.22, on observe que les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques. On peut attribuer cette différence au fait que les céramiques composites mesurées présentent de la porosité (comprise entre 12 et 18%, voir Tableau 5.7). Toutefois les allures de courbes sont identiques.

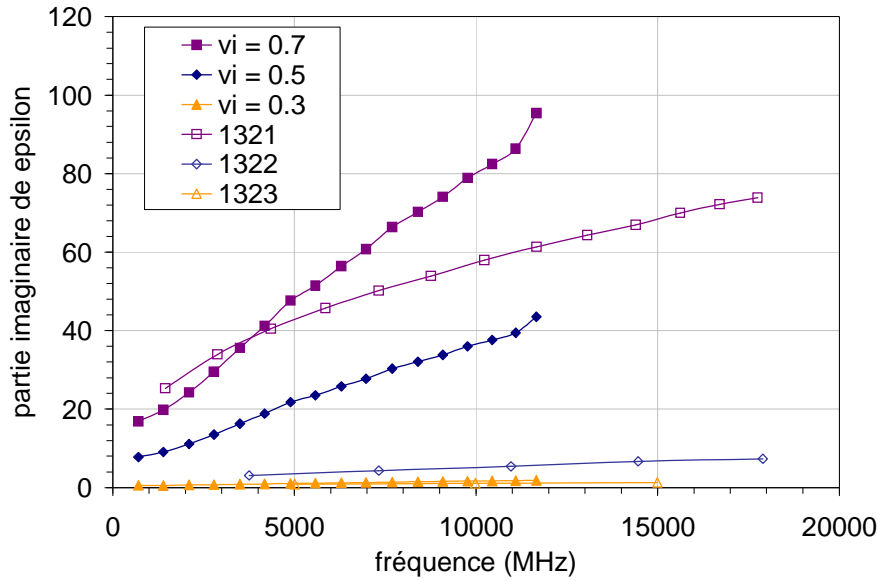


Figure 6.23: Comparaison des parties imaginaires de la permittivité obtenues pour trois fractions volumiques de BSTO données à partir de la théorie de Bruggeman et des expériences sur les échantillons 1321, 1322 et 1323.

Sur la Figure 6.23, on remarque que les valeurs des parties imaginaires théoriques de la permittivité sont supérieures aux valeurs expérimentales. Les mêmes remarques que pour les parties réelles de la permittivité peuvent être énoncées.

6.5.2.2. Calculs dans le cadre de la théorie de Looyenga.

Nous avons choisi aussi d'étudier les résultats obtenus à l'aide de la théorie de Looyenga car il s'agit d'un modèle symétrique qui peut être appliqué à une dispersion de particules de forme quelconque et orientées aléatoirement (milieu non isotrope). Schématiquement, le composite peut être décrit à l'aide de la Figure 6.24.

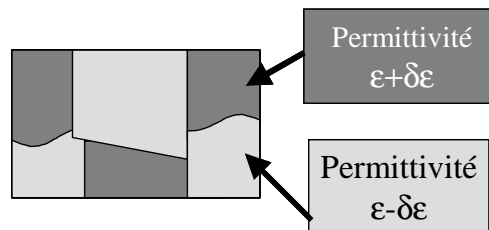


Figure 6.24 : Description schématique du composite par la théorie de Looyenga.

La théorie de Looyenga est basée sur l'équation suivante:

$$\epsilon_m = \left[ \epsilon_2^{1/3} + \eta_1 (\epsilon_1^{1/3} - \epsilon_2^{1/3}) \right]^3.$$

Les solutions d'une telle équation sont facilement obtenues à l'aide d'un programme développé à l'aide du logiciel Matlab (cf. Annexe 2, Looyenga.m). Les permittivités

complexes sont obtenues en fonction de la valeur de la fréquence et du taux de substitution en BSTO dans le composite.

De même, nous comparons les valeurs de la simulation avec les valeurs expérimentales obtenues avec les échantillons 1321, 1322 et 1323. On remarque alors que les valeurs expérimentales demeurent, pour les mêmes raisons, inférieures aux valeurs théoriques.

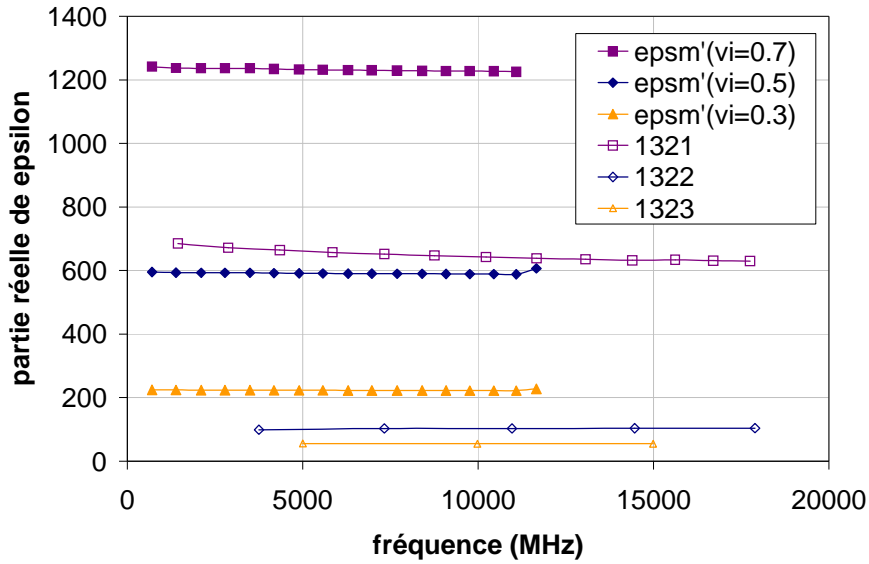


Figure 6.25: Comparaison des constantes diélectriques obtenues à partir de la théorie de Looyenga pour trois fractions volumiques de BSTO et des expériences sur les échantillons 1321, 1322 et 1323.

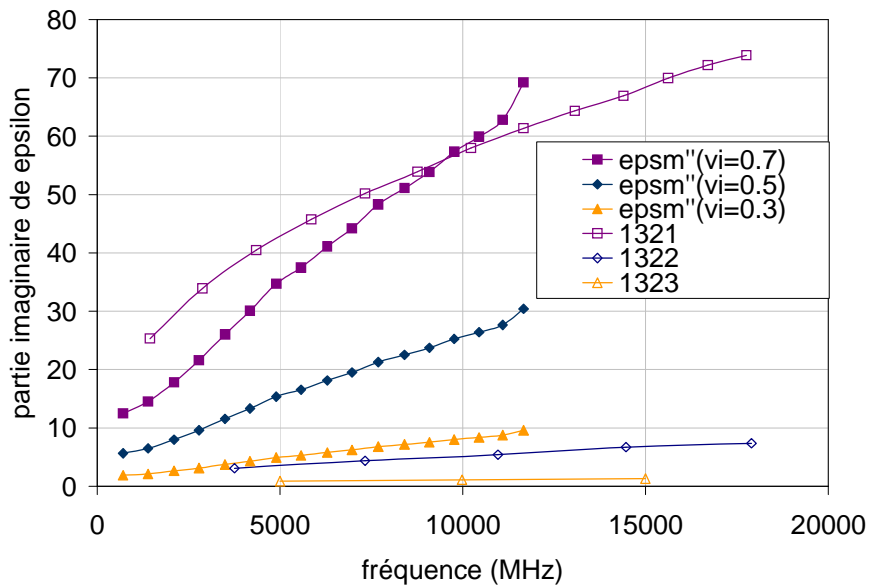


Figure 6.26: Comparaison des parties imaginaires de la permittivité obtenues à partir de la théorie de Looyenga pour trois fractions volumiques de BSTO et des expériences sur les échantillons 1321, 1322 et 1323.

### 6.5.3. Conclusion.

Nous avons étudié deux modèles :

- le modèle de Bruggeman, encore appelé approximation du milieu effectif,
- le modèle de Looyenga, indépendant de la forme des particules.

Il apparaît que le modèle de Looyenga, comparé à celui de Bruggeman, refléterait mieux les propriétés diélectriques des céramiques composites de BSTO et MTO. Nous pouvons expliquer cette différence de la schématisation respective des composites par l'un et l'autre modèle. Le modèle de Bruggeman suppose que des inclusions sphériques sont noyées dans une matrice qui possède les propriétés du milieu effectif. Cette description est adaptée au cas où la phase de BSTO est en faible concentration dans le composite. Quant au modèle de Looyenga, il suppose que le matériau composite est constitué de deux phases dont on peut décrire les propriétés diélectriques comme des écarts à la valeur moyenne que serait le composite. Cette dernière description représente mieux des composites formés de deux phases en concentrations non négligeables, comme dans notre situation où nous avons 70% volumique de BSTO et 30% de MGTO.

Toutefois, des écarts entre la théorie et l'expérience demeurent du fait de la structure réelle des composites (porosité, interdiffusion...) qui modifie de façon notable les valeurs de permittivités complexes. Dans des cas aussi complexes que ces composites, il est difficile de prévoir théoriquement le comportement diélectrique. De plus, il faudrait ajouter à ces préoccupations, l'aspect modélisation de la commandabilité. Nous avons souligné au chapitre 4 (cf. § 4.3) que le concept de percolation (voir Annexe 2) et la théorie de Landau permettent de décrire phénoménologiquement l'évolution de la commandabilité.

## **6.6. Une perspective : les composites multi-couches.**

Ce paragraphe constitue une des perspectives aux travaux réalisés. A la lecture de ce chapitre, nous avons pu noter que les pertes diélectriques mesurées pour les composites étaient identiques à celles du BSTO, si les mesures sont effectuées par la technique de Hakki et Coleman. Notre objectif était non seulement d'abaisser les permittivités par la réalisation de composites mais aussi d'abaisser les pertes.

Nous avons alors cherché une structure particulière des composites qui pourrait favoriser cette baisse des pertes. Nous nous sommes inspirés des montages série et parallèle classiques des matériaux composites diphasés, comme cela est montré sur la Figure 6.27.

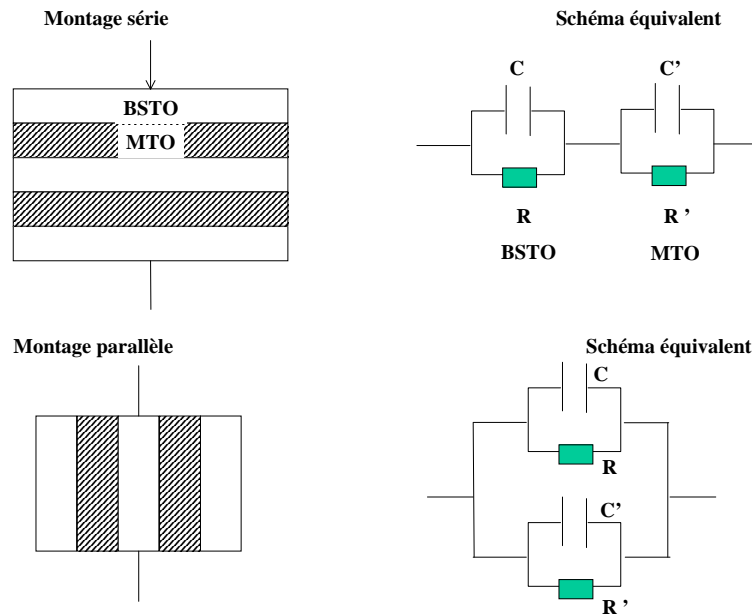


Figure 6.27 : Schémas de principe et schémas équivalents des montages série et parallèle.

Dans le cas d'un diélectrique parfait supposé purement capacitif pour la simplification du raisonnement, on trouve par des calculs simples à l'aide des impédances complexes des montages équivalents:

- pour le montage série :

le montage devient équivalent à deux capacités série dont la capacité totale vaut :

$$C = cc' / (c + c')$$

Dans ce cas, on voit que le matériau qui gouverne les propriétés diélectriques du multi-couche est celui de plus faible capacité.

Nous savons que :

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / e$$

Il est alors possible de modifier la valeur de la capacité en jouant sur l'épaisseur des couches dans le multi-couche. Ainsi, il serait possible de faire en sorte que le BSTO, qui a la permittivité la plus forte, possède la capacité la plus faible à condition de réduire son épaisseur.

L'impédance complexe du BSTO qui gouverne les propriétés est, dans le cas général :

$$Z = 1/R + j\omega$$

La tangente de pertes est alors écrite  $\tan\delta = 1/(Rc\omega)$ . Puisque la capacité du BSTO (c) est plus faible que celle du MTO (c'), on a alors  $\tan\delta \gg \tan\delta'$ . Le MTO créerait alors une sorte de « barrière de pertes ». Dans une telle configuration, les pertes seraient abaissées.

- pour le montage parallèle, en considérant en première approximation que le matériau est purement capacitif, le schéma devient équivalent à deux capacités en parallèle.

$$C = c + c'$$

Là, encore, il est possible de jouer sur l'épaisseur des couches. Toutefois, avec une telle configuration, il sera impossible de réduire les pertes.

Pour valider ce modèle, des céramiques composites multi-couches ont été réalisées au LCR, à base de BSTO et de MTO ou de BSTO et de MgO [2]. Au vu de ces résultats, une



étude plus complète de ces multi-couches a été conduite de manière à bien définir le protocole expérimental pour mieux maîtriser les propriétés de ces composites [2]. Il s'agit d'empilements successifs de couches de BSTO et d'oxyde non ferroélectrique par alternance, selon les motifs décrits ci-dessous de manière à empiler environ 100 couches,

**1+1** = 1 couche de BSTO + 1 couche de MTO, empilées alternativement, le motif ainsi créé est répété environ 50 fois

**1+2** = 2 couches de BSTO + 1 couche de MTO, empilées alternativement,

**1+3** = 3 couches de BSTO + 1 couche de MTO, empilées alternativement.

**1+1 MgO** = 1 couche de BSTO + 1 couche de MgO, empilées alternativement.

Les couches ont approximativement des épaisseurs de 0,2 mm. Ces empilements ont alors été frittés à 1350C/5h/air.

Nous présentons sur la Figure 6.28, les mesures de permittivités en fonction de la fréquence qui ont été réalisées par la méthode en ligne coaxiale sur 4 échantillons (le symbole R indique un recuit des composites à 1200°C/1h/O<sub>2</sub>).

Sur la Figure 6.29, les évolutions de  $\tan\delta = f(f)$  sont représentées pour ces différents échantillons.

Le composite 1+3 peut être apparenté aux composites réalisés avec 80% de BSTO et 20% de MTO. Les taux de dilution sont alors sensiblement pareils. Les valeurs de permittivités sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les composites mélanges. Toutefois, les pertes sont plus élevées. En revanche, deux compositions apparaissent prometteuses pour l'application, à savoir :

- 1+2 MTO : sa commandabilité vaut 4,4% et la tangente de pertes à 1,5 GHz est de 2,41% pour une permittivité de l'ordre de 450 ;
- 1+1 MgO : sa commandabilité vaut 13% et la tangente de pertes à 1,5 GHz est de 1,82% pour une permittivité de l'ordre de 600.

Ces deux échantillons permettent de combiner à la fois de la commandabilité et des pertes raisonnables. D'autant plus que, comme nous l'avons noté pour les composites mélanges, les tangentes de pertes sont fortement augmentées par la brasure.

On peut expliquer ces résultats par le fait que la structure multi-couche favorise moins la formation de la phase secondaire, puisque les deux phases constituantes du composites ne sont en contact qu'au niveau des interfaces des couches. Les variations des températures de Curie, notamment, seraient moindre et, de ce fait, de la commandabilité peut être mesurée. Dans l'étude entamée suite à ces résultats, nous proposons de réaliser des échantillons ayant les températures de Curie nécessaires pour valider cette hypothèse.

De ces premiers résultats, on peut espérer, notamment avec les composites à base de MgO, obtenir des composites commandables, c'est-à-dire avec des commandabilités supérieures à 10% dans les conditions de mesures, et avec de faibles tangentes de pertes. Cette série d'expériences ne constituait qu'une validation du principe. Il faudra maintenant établir un protocole précis de synthèse qui permettra d'obtenir des résultats reproductibles. Les études physico-chimiques seront à faire de manière à comprendre les propriétés diélectriques de ces composites multi-couches.

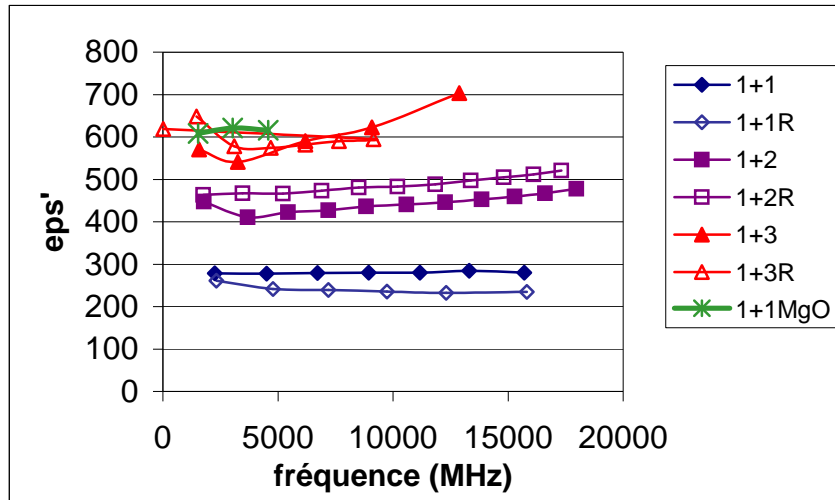


Figure 6.28 : Premiers essais de céramiques multi-couches. Evolution de la permittivité en fonction de la fréquence, en hyperfréquences.

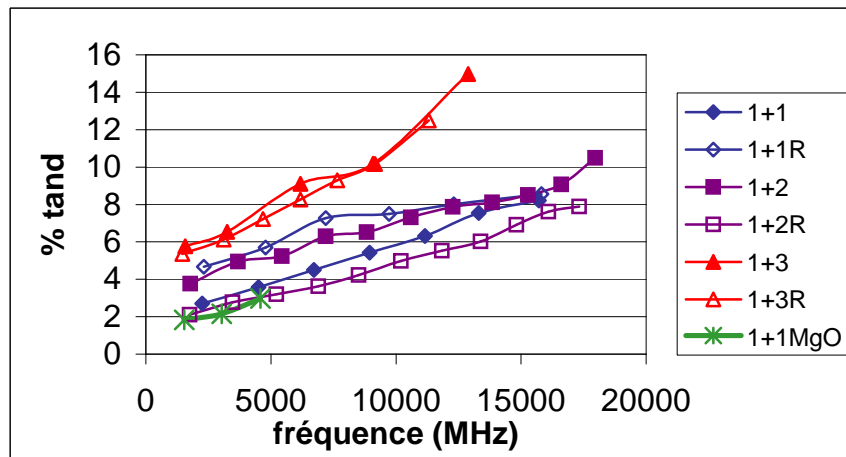


Figure 6.29: Premiers essais de céramiques multi-couches. Evolution de la tangente de pertes en fonction de la fréquence, en hyperfréquences.

## 6.7. Conclusion.

La réalisation de céramiques composites à base de BSTO et d'un oxyde non-ferroélectriques, à savoir MTO ou MgO, a permis d'abaisser les valeurs de permittivités de façon significative, environ d'un facteur 3. Malheureusement, les commandabilités ont aussi été diminuées. Par contre, nous avons conservé le même niveau de pertes, autour de 0,8% à 1,5 GHz dans le cas d'une mesure par la technique de Hakki et Coleman.

Les mesures diélectriques en température à basses fréquences ont montré que la température de Curie était abaissée de  $-10^{\circ}\text{C}$  au moins. C'est une des raisons pour lesquelles les composites sont moins commandables (environ de fois moins commandables que les céramiques de BSTO pures).

Cette baisse de la température de Curie dans les composites est à associer à la formation d'une phase secondaire,  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ . Plus la quantité de cette phase augmente dans le composite, plus celui-ci devient paraélectrique. Les mesures de  $T_c$  ont alors montré que cette phase se forme non seulement dans les composites à base de MTO mais aussi dans les

composites à base de MgO. Le contrôle de la température de frittage et du palier de frittage est nécessaire, il conditionne les propriétés diélectriques des composites.

***Lorsque la température de frittage augmente, les valeurs de température de Curie baissent et pourtant les commandabilités augmentent. Il existerait un effet de taille de grains qui favoriserait la commandabilité.***

La comparaison de plusieurs techniques de mesures a permis de mettre en évidence l'influence de la métallisation des échantillons lors de la mesure en ligne coaxiale. Les pertes sont alors doublées. ***De plus, il semblait par cette technique que les composites avaient des pertes supérieures à celles de céramiques de BSTO pures. En réalité, par la technique de Hakki et Coleman, ces valeurs apparaissent identiques.***

Une tentative de description théorique du comportement diélectrique des composites a été proposée. Elle a permis de rappeler les principaux modèles développés à ce jour de même et les concepts sur lesquels ils sont basés. Cependant, nous avons mis en évidence les limites de tels modèles face à la complexité de structure des composites étudiés.

De manière à pouvoir concilier à la fois une baisse des permittivités et des pertes et une conservation de la commandabilité, nous avons proposé une nouvelle structure pour les composites. ***Une organisation « multi-couche » du composite, par alternance de couches de BSTO et de couches d'oxyde non-ferroélectrique, pourrait être moins favorable à la formation de phases secondaires.*** De plus, par un empilement des couches selon le modèle série, en jouant sur leurs épaisseurs, on pourrait modifier les tangentes de pertes. Cette voie nous semble constituer une perspective intéressante.

## **6.8. Bibliographie**

- [1] T. Nagai, K. Iijima, H. J. Hwang, M. Sando, T. Sekino, and K. Niihara, "Effect of MgO doping on the phase transitions of BaTiO<sub>3</sub>," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 107-112, 2000.
- [2] S. Abily, "Réalisations et caractérisations de composites multi-couches," *stage de DESS, THALES LCR, Orsay-Saclay*, 2001.

## CONCLUSION GENERALE.

L'objectif de cette étude était de réaliser des céramiques commandables ayant une permittivité modérée (de 30 à 1000) et les pertes les plus faibles possibles pour des applications aux hyperfréquences, telles que des résonateurs diélectriques accordables ou des déphaseurs. Par commandabilité, on entend l'aptitude d'un matériau à modifier sa constante diélectrique sous l'action d'un champ appliqué. Dans ce travail, nous avons été amenés à préciser cette définition communément utilisée car la valeur de la commandabilité est fonction du champ appliqué. Nous avons alors proposé la définition :

$$\%cmd = \frac{\varepsilon(E) - \varepsilon(0)}{\varepsilon(0)} \times 100 \times \frac{1}{E} \quad \text{unité : \% .mm.kV}^{-1}$$

Parmi les différentes céramiques potentielles pour ces applications, les céramiques du diagramme de phase BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> sont apparues comme les plus intéressantes pour concilier à la fois les propriétés de commandabilité et de pertes diélectriques faibles.

Au travers de l'étude bibliographique sur les céramiques de titanate de baryum-strontium, il s'est avéré que la composition Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub> correspond au mieux à nos exigences. Cependant, les valeurs de permittivités demeurent trop élevées, de l'ordre de quelques milliers. Des chercheurs américains ont alors proposé de réaliser des céramiques composites formées de deux phases : une phase Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ferroélectrique dont la température de Curie est inférieure à l'ambiante (T<sub>c</sub> ≈ -5°C), et qui confère au composite sa commandabilité, et une phase non-ferroélectrique telle que MgTiO<sub>3</sub> ou MgO qui permet d'abaisser la constante diélectrique et les pertes du matériau, au prix d'une certaine baisse de commandabilité. L'étude bibliographique a mis en évidence la faisabilité de tels composites mais a révélé une absence d'étude de leurs propriétés physico-chimiques en vue de comprendre leurs comportements diélectriques. Avant d'étudier le comportement diélectrique des céramiques composites, il était impératif de comprendre celui des céramiques de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>, phase qui confère les propriétés originales aux composites. La connaissance de la microstructure des céramiques et sa corrélation à la température de Curie et aux phénomènes de relaxations diélectriques sont apparues nécessaires pour expliquer leurs propriétés diélectriques.

La première étape de cette étude a consisté en l'élaboration des céramiques de Ba<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>TiO<sub>3</sub>. De manière à obtenir des poudres de taille de grains nanométrique, nous avons allié à la synthèse par voie solide le broyage par attrition. Nous avons alors montré que la nature des billes de broyage (notamment leur densité) mais surtout la viscosité de la barbotine contrôlaient la taille et la morphologie des poudres broyées. Une barbotine fluide conduit à une distribution granulométrique plus régulière. Le broyage des poudres dans l'alcool s'est avéré nécessaire pour limiter la carbonatation des poudres.

Le frittage par pressage à chaud a permis d'obtenir des céramiques denses (98-99% de la densité théorique) avec des tailles de grains voisines de 350 nm. En comparaison aux travaux de Bernaben et al. réalisés au LRRS (chapitre3, [5]) sur BaTiO<sub>3</sub>, nous avons divisé de moitié la taille des grains. Rappelons qu'avant de caractériser électriquement ces céramiques, il est nécessaire de les recuire de façon à résorber les contraintes induites par la pression, mises en évidence par DRX. Quant au frittage naturel, il a permis d'obtenir des céramiques de taille de grains micrométrique (de quelques microns à une dizaine) pour une densité au mieux de 96%.

Les céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  ont ensuite été caractérisées électriquement à basses fréquences et en hyperfréquences. Nous avons alors pu préciser le rôle de la microstructure sur les propriétés diélectriques de ces céramiques. La « clé » pour comprendre le comportement diélectrique des céramiques de titanate de baryum-strontium est la température de Curie. L'approche théorique de la commandabilité, à l'aide de la théorie de Landau, a montré que plus le champ appliqué est important et plus la température d'utilisation est proche de la température de Curie, plus le matériau est commandable. Notons le comportement non-linéaire de la commandabilité qui explique l'« inertie » de la commandabilité pour les faibles champs appliqués.

L'étude des températures de Curie a permis de montrer que deux facteurs jouent un rôle important :

- *La microstructure des céramiques.* Plus la taille des grains diminue dans les céramiques, plus la température de Curie diminue et plus la transition de phase devient diffuse, tendant à disparaître pour les grains les plus fins. C'est pourquoi, les céramiques à grains fins sont moins commandables que les céramiques à « gros grains » et présentent des permittivités plus faibles ;
- *Le dopage des céramiques.* Le dopage « volontaire » avec le manganèse a pour conséquence d'abaisser les températures de Curie. Le dopage « involontaire » des poudres par les billes de broyage modifie aussi les températures de Curie. Les billes de  $ZrO_2$ -Y augmentent les valeurs de  $T_c$  tandis que les billes de  $ZrO_2$ -Ca et de  $ZrO_2$ -Ce abaissent les valeurs de  $T_c$ . Ainsi, le dopage au manganèse et les broyages avec  $ZrO_2$ -Ca ou  $ZrO_2$ -Ce dégradent les valeurs de commandabilité et abaissent les permittivités.

L'étude des pertes diélectriques des céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes :

- La taille des grains et le dopage de la céramique influent sur les valeurs de tangentes de pertes. Les céramiques à grains fins ont systématiquement des pertes supérieures aux céramiques à gros grains. Nous pourrions attribuer cela au fait que les céramiques à grains fins possèdent une concentration en joints de grains supérieure. Les céramiques dopées avec 1% molaire de manganèse et frittées par frittage conventionnel ont conduit aux pertes les plus faibles.
- Pour des fréquences inférieures à 5 GHz, les tangentes de pertes mesurées par la technique en ligne coaxiale sont pour moitié dues à la métallisation de l'échantillon.
- Les céramiques présentent toutes une relaxation, très diffuse, dans la gamme de fréquence 0,1 kHz-1GHz qui entraîne une légère baisse de la permittivité mais pas d'augmentation des pertes. Au-delà de quelques 500 MHz, les pertes diélectriques augmentent linéairement avec la fréquence. Les pertes mesurées semblent atteindre une valeur limite basse lorsque l'on optimise le matériau ; il s'agirait de pertes intrinsèques au matériau. Nous avons alors supposé l'existence d'une relaxation diélectrique dans la gamme des GHz, ceci expliquerait les pertes supérieures. En accord avec les résultats de Kazaoui dans  $BaTiO_3$  (chapitre 1, [9], [10]), cette relaxation serait de type dipolaire, elle serait liée aux déplacements corrélés des ions  $Ti^{4+}$ , dans la cage d'ions oxygène, disposés selon des chaînes de corrélation. Quand la taille des grains diminue, les pertes sont supérieures. On envisage alors deux mécanismes possibles : soit la fréquence de relaxation est décalée vers les basses fréquences, soit la relaxation devient plus diffuse.

Ayant établi les corrélations qui existent entre la microstructure des céramiques de  $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$  et leurs propriétés diélectriques, à basses fréquences et en hyperfréquences, nous étions à même d'étudier les céramiques composites à base de  $MgTiO_3$  ou  $MgO$ . Plusieurs axes de recherches ont été choisis :

- l'influence de la granularité des poudres constituant les composites;
- l'influence du dopage par le manganèse et son mode d'introduction dans le composite;
- l'influence du mode et de la température de frittage ;
- l'influence de la nature de l'oxyde non-ferroélectrique,  $\text{MgTiO}_3$  ou  $\text{MgO}$ .

Des analyses par diffraction des rayons X ont permis de mettre en évidence que quel que soit le mode d'élaboration, les céramiques à base de  $\text{MgTiO}_3$  présentent des phases secondaires constituées majoritairement de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$ . Les diffractogrammes des composites à base de  $\text{MgO}$  ne révèlent pas de phase secondaire, toutefois le calcul des paramètres de maille des deux phases laisse entendre une interdiffusion des éléments.

Les caractérisations diélectriques de ces céramiques composites ont montré que leur comportement diélectrique est l'inverse de celui des céramiques de titanate de baryum-strontium pures. En effet, lorsque la température de frittage augmente, les valeurs des températures de Curie baissent et pourtant les commandabilités augmentent. Nous avons attribué cela à un effet de taille de grains ; la croissance des grains favoriserait la commandabilité. La comparaison des résultats obtenus par différentes techniques a montré que les composites présentent des pertes identiques à celles des céramiques de titanate de baryum-strontium. Toutefois, les permittivités ont été réduites d'un facteur trois environ. De même, les commandabilités sont réduites. Les meilleures performances obtenues à 1,5 GHz sont :

Echantillon	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\tan\delta$ ligne (%)	1/Q résonateur	Cmd (%)
821-2	615	9,1	1,5	0,73	4,8
1321-2	675	16,5	2,5	-	7,2

Les mesures de températures de Curie ont révélé une baisse importante des valeurs puisque 20% d'oxyde non-ferroélectrique entraîne une baisse de  $-10^\circ\text{C}$  au moins. C'est pourquoi, les céramiques composites sont moins commandables. Les températures de Curie des composites à base de  $\text{MgO}$  sont ainsi drastiquement abaissées ce qui témoigne d'une interdiffusion, faible en quantité (elle n'est pas observable par DRX) mais lourde de conséquences. Les mesures diélectriques de la nouvelle phase  $\text{BaMg}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  ont montré qu'elle possède une faible permittivité (autour de 13) et des tangentes de pertes de 1,3% en ligne coaxiale. Aussi, cette phase ne doit pas contribuer aux pertes dans les composites.

Une tentative de prévision des comportements diélectriques des composites par la simulation a été conduite. Il s'avère que le problème à traiter est complexe (porosité, interdiffusion...) et ne peut être décrit facilement à l'aide de modèles simples.

Au terme de cette étude, il apparaît que la microstructure des céramiques joue un rôle prépondérant sur les propriétés diélectriques des céramiques, composites ou non, à base de BSTO. Toutefois, l'hypothèse que les céramiques à grains fins permettraient d'améliorer les performances des dispositifs micro-ondes s'est avérée inexacte. Elles permettent certes une réduction des permittivités mais au détriment de la commandabilité et des pertes. Les céramiques de BSTO à gros grains apparaissent prometteuses pour les applications mais il reste à analyser le phénomène de relaxation présent dans la gamme des GHz. Pour cela, il faudrait réaliser des mesures au-delà de 10 GHz, dans les domaines de l'infra-rouge lointain et des ondes millimétriques. Nous pourrions alors vérifier la présence d'une relaxation dans les céramiques de BSTO. Pour contourner ce problème, nous avons proposé une structure originale. Il s'agit de réaliser des composites multi-couches, qui pourraient être moins favorable à la formation de phases secondaires. De plus, par un empilement des couches selon le modèle série, en jouant sur leurs épaisseurs, on pourrait modifier les tangentes de pertes en créant des « barrières de pertes ». Cette voie, en cours d'étude, constitue une perspective intéressante.

**CONDITIONS DE PREPARATION DES CERAMIQUES POUR CE TRAVAIL.****1. Céramiques de titanate de baryum-strontium**

C = intervient dans la synthèse des composites

\* **PRSHO = pressage à chaud**

	<b>Poudre</b>	<b>Nature</b>	<b>Chamottage</b>	<b>Broyage (milieu, billes)</b>	<b>Frittage</b>	<b>Echantillon</b>
	<b>Lot1 et Lot 2</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	-	-
	<b>Lot3</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> (lot1 + lot2)	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	PRSHO* 1100°C/1h/air PRSHO 1200°C/1h/air PRSHO 1150°C/1h/air PRSHO 1200°C/1h/air essai forgeage 1400°C/5h/air	Lot3-1 Lot3-2 Lot3-3 Lot3-4 Lot3-5
	<b>Lot4</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Ca	PRSHO 1100°C/1h/air PRSHO 1200°C/1h/air PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air 1465°C/5h/air	Lot4-1 Lot4-2 Lot4-3 Lot4-4 Lot4-5
	<b>Lot5</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	PRSHO 1200°C/1h/air PRSHO 1150°C/1h/air	Lot5-1 Lot5-2
<b>C</b>	<b>Lot6</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	-	-
<b>C</b>	<b>Lot7</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	-	-	-
<b>C</b>	<b>Lot8</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air PRSHO 1240°C/1h/air	Lot8-1 Lot8-2 Lot8-3
	<b>Lot9-1</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Y	PRSHO 1200°C/1h/air	Lot 9_1-1
	<b>Lot9-2</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Eau, ZrO2-Ce	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air	Lot9-2_1 Lot9-2_2
	<b>Lot10</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Alcool, ZrO2-Ce	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air	Lot 10-1 Lot 10-2
	<b>Lot11</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Alcool, ZrO2-Ce	1400°C/5h/air	Lot11-2
	<b>Lot12</b>	MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Alcool, ZrO2-Ce	-	-
<b>C</b>	<b>Lot13</b>	Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub>	1000°C/2h/air 1000°C/2h/air 1000°C/2h/air	Alcool, ZrO2-Ce Aucun Aucun	1355°C/5h/air 1350°C/3h/air 1350°C/5h/air	Lot13-1 Lot13ch-1 Lot13ch-2

**2. Céramiques composites à base de titanate de baryum-strontium et de MgTiO<sub>3</sub> ou MgO**

\* PRSHO = pressage à chaud

<i>Echantillon</i>	<i>Nature</i>	<i>Chamottage du BSTO</i>	<i>Broyage (poudre, milieu, billes)</i>	<i>Frittage</i>
<b>621-1</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Du BSTO, eau, ZrO <sub>2</sub> -Y	PRSHO* 1200°C/1h/air
<b>622-1</b> <b>622-2</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Du BSTO, eau, ZrO <sub>2</sub> -Y	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air
<b>721-1</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Cobroyage , eau, ZrO <sub>2</sub> -Y	PRSHO 1200°C/1h/air
<b>722-1</b> <b>722-2</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> TiO <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Cobroyage, eau, ZrO <sub>2</sub> -Y	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air
<b>821-1</b> <b>821-2</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot8, eau, ZrO <sub>2</sub> -Y	PRSHO 1200°C/1h/air 1400°C/5h/air
<b>1321-1</b> <b>1321-2</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1355°C/5h/air 1350°C/3h/air
<b>1322-1</b> <b>1322-2</b>	60% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 40% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1355°C/5h/air 1350°C/3h/air
<b>1323-1</b> <b>1323-2</b>	40% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 60% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1355°C/5h/air 1350°C/3h/air
<b>1324-4</b>	80% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 20% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1350°C/3h/air
<b>1325-3</b>	60% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 40% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1350°C/3h/air
<b>1326-3</b>	40% Ba <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O <sub>3</sub> + 60% MgTiO <sub>3</sub>	1000°C/2h/air	Poudre lot13, alcool, ZrO <sub>2</sub> -Ce	1350°C/3h/air



## APPROCHE THEORIQUE DE LA DETERMINATION DES PERMITTIVITES COMPLEXES DES CERAMIQUES COMPOSITES.

### 1.1. Historique.

Un nombre important de théories sur les milieux hétérogènes a été développé au cours du 19<sup>ième</sup> siècle lié au développement de la théorie du champ moléculaire et auquel sont associés les noms de Clausius, Mossotti, Lorenz et Lorentz.

En 1850, Mossotti publie un article, résumé plus tard en anglais [1], dont le titre traduit à lui seul la volonté de comprendre le comportement des milieux hétérogènes : " Analytical discussion of the influence which the action of a dielectric medium exerts on the distribution of the electricity on the surfaces of several electric bodies dispersed in it."

Un pas important est fait par Lorenz [2], entre 1869 et 1880, qui développe un modèle, basé sur sa propre théorie de l'électromagnétisme, introduisant une équation d'onde pour étudier les composites subissant des vibrations issues des modes optiques.

Clausius en 1879 [3] propose une variante proche du modèle qui sera développé plus tard par Bruggeman dans les théories du milieu effectif. Il associe, comme l'avaient fait Faraday et Mossotti, les molécules à des sphères conductrices entourées d'un milieu continu qui a la constante diélectrique du matériau composite.

Cependant, dans de nombreux ouvrages modernes, on associe à la théorie du champ effectif le nom de Lorentz. Le modèle de Lorentz [4] suppose que chaque molécule est placée au centre d'une sphère - à condition que les distances entre les molécules soient grandes devant les distances entre les noyaux et les atomes. Les molécules agissent les unes sur les autres sous forme de dipôles ponctuels. Chaque molécule génère un champ local  $E_i$ , la contribution de ces champs locaux ne perturbe pas pour autant le champ  $E$  appliqué au matériau puisque l'on suppose que les molécules sont uniformément polarisées et qu'elles ont des dimensions très petites au regard de la distance qui les sépare.

En 1904, J.C. Maxwell Garnett dérive à nouveau la relation de Clausius-Mossotti-Lorenz-Lorentz lors de l'étude d'un verre contenant des inclusions de petites sphères métalliques [5]. Sa théorie est basée sur les équations de Maxwell, non seulement en mode statique mais aussi en considérant l'aspect ondulatoire.

L'approche moderne de l'étude des milieux inhomogènes est associée à Bruggeman [6] qui élabore en 1935 deux théories : la théorie du milieu asymétrique et celle du milieu symétrique que nous présenteront au paragraphe 1.3. Ces modèles sont source de nombreux autres travaux que nous présenterons au paragraphe 1.6.

### 1.2. Les équations quasi-statiques pour décrire un milieu diélectrique homogène.

*Note* : dans les expressions suivantes, **les quantités vectorielles seront notées en caractère gras.**

1.2.1. La théorie du champ local de Lorentz.

Par convention, on écrit que le champ agissant sur une entité polarisable est  $\mathbf{E} + \gamma \mathbf{P}$  où  $\mathbf{E}$  est le champ moyen agissant sur le milieu. Si la distribution de ces entités était réellement aléatoire, le champ résultant, encore appelé champ effectif, serait  $\mathbf{E}$ . Dans cette approche, il est important de noter que les particules polarisables sont isolées. Dans le raisonnement qui va suivre, on se limitera à des particules parfaitement sphériques, immergées dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_0$ .

Dans chaque molécule soumise à un champ local  $\mathbf{E}_1$ , il apparaît un moment dipolaire induit :

$$\mathbf{p} = (\alpha_e + \alpha_a + \alpha_o) \mathbf{E}_1 = \alpha \mathbf{E}_1 \quad (1)$$

où  $\alpha_e$  = polarisabilité électronique de l'atome due au déplacement du nuage électronique sous l'action du champ externe  $\mathbf{E}$ ,

$\alpha_a$  = polarisabilité atomique due au déplacement élastique des noyaux sous l'action du champ  $\mathbf{E}$ .

$\alpha_o$  = polarisabilité d'orientation. Sous l'action du champ  $\mathbf{E}$ , les molécules tendent à s'orienter.

Au niveau du matériau que l'on considère pour une meilleure compréhension comme un diélectrique homogène, linéaire et isotrope, on peut écrire que

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

où  $\mathbf{D}$  est vecteur déplacement électrique, c'est-à-dire que le champ  $\mathbf{D}$  dû au déplacement des charges entre les électrodes d'un condensateur est la somme du champ électrique  $\mathbf{E}$  appliqué aux électrodes et de la polarisation  $\mathbf{P}$  en son sein. De ce fait

$$\epsilon_0 \mathbf{E} = \mathbf{D} - \mathbf{P} = \mathbf{D} - n \mathbf{p}$$

où  $n$  est le nombre d'entités polarisables par unité de volume et  $\mathbf{p}$  le moment dipolaire induit pour chaque entité.

On peut alors écrire que les  $n$  dipôles par unité de volume présents dans le diélectrique contribuent chacun pour  $-\mathbf{p}$ . Pour chaque dipôle élémentaire, on peut concevoir facilement qu'un tiers de  $-\mathbf{p}$  soit issu du volume polarisé tandis que les 2/3 restants sont issus du volume entourant la sphère. Si on considère à présent une entité polarisable dans le volume  $V$ , sa contribution au champ moyen externe  $\mathbf{E}$  sera de  $-\mathbf{p}/3(V-v)$  en posant  $V$  = volume entourant la sphère de volume  $v$ . Puisque  $v \ll V$ , il vient que l'entité polarisable considérée, subissant le champ induit des  $N$  dipôles l'entourant dans le volume  $V$ , est exposée à un champ induit de  $-2N\mathbf{p}/3V$  ou  $-2n\mathbf{p}/3$ .

Le champ effectif à l'intérieur de la sphère est donc :

$$\epsilon_0 \mathbf{E}_{eff} = \mathbf{D} - 2n\mathbf{p}/3 = \mathbf{D} - \frac{2}{3} \mathbf{P} = (\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) - \frac{2}{3} \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}/3 \quad (2) \text{ et } (3)$$

$$\mathbf{E}_{eff} = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0}$$

C'est l'expression du champ local, ou effectif, de Lorentz.

1.2.2. Relation de Clausius-Mossotti.

Considérons que les entités polarisables ont une polarisabilité globale  $\alpha$ , soit

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{\text{eff}}$$

Par unité de volume, on a donc

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = n\alpha \mathbf{E}_{\text{eff}}$$

De plus, par définition,

$$\mathbf{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E}$$

Par identification de ces deux formules, il vient :

$$n\alpha \mathbf{E}_{\text{eff}} = (\epsilon - \epsilon_0) \mathbf{E}$$

soit

$$\epsilon - \epsilon_0 = n\alpha \mathbf{E}_{\text{eff}} / \mathbf{E} = n\alpha \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3\epsilon_0} \right) / \mathbf{E} = n\alpha \frac{2\epsilon_0 + \epsilon}{3\epsilon_0} \quad (4)$$

ou encore

$$\frac{n\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon} \quad (5)$$

si on définit la constante diélectrique réduite par  $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$ , on obtient

$$\boxed{\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3}} \quad (6)$$

C'est la relation de Clausius-Mossotti que l'on peut aussi écrire en combinant (4) et (5)

1.2.3. L'approximation de Maxwell-Garnett.

En considérant à présent un matériau constitué de sphères de constante diélectrique  $\epsilon_1$  entourées d'un milieu de constant diélectrique  $\epsilon_2$  et en supposant que les deux constituants voient le même champ  $\mathbf{E}$ , il vient d'après (6)

$$\boxed{\frac{\epsilon - \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_2} = \eta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}} \quad (7)$$

où  $\eta_1$  est la fraction de l'espace occupé par le diélectrique de constante  $\epsilon_1$ .

On reconnaît la loi des mélanges de Rayleigh ou la formule de Maxwell-Garnett pour des sphères noyées dans une matrice diélectrique.

Dans l'approximation de Maxwell-Garnett, le matériau composite est schématisé de la façon suivante : des particules qui correspondent au premier constituant du composite sont noyées dans un milieu hôte continu (l'autre constituant du composite), on parle alors de "structure à grains séparés".

Il est important de noter que le développement de Maxwell-Garnett, n'est exact que pour de faibles concentrations d'inclusions. Généralement, on fixe cette limite à  $\eta_1 \leq 0.01$ .

### **1.3. Le diélectrique composite : les théories du milieu effectif.**

Un des intérêts majeurs des théories du milieu effectif est la relative simplicité d'obtention de la permittivité de milieux composites à partir des formules proposées.

Dans la théorie du milieu effectif (d'un mélange binaire ou d'ordre supérieur), on considère que les sphères ou plus généralement les ellipsoïdes sont entourées par un milieu qui a les propriétés du matériau composite. Elles sont toutes basées sur les équations de Maxwell et associées au nom de Bruggeman. Dans l'approximation de Bruggeman, le matériau composite est considéré comme étant rempli d'un mélange aléatoire de deux constituants, voire plus, on parle alors de "structure agrégée". Cette structure est modélisée par un mélange aléatoire de sphères homogènes, auxquelles on attribue les propriétés de chaque constituant.

#### 1.3.1. Le milieu asymétrique.

En 1935, Bruggeman propose une équation pour un milieu effectif asymétrique :

$$\boxed{\frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 - \epsilon_2} = (1 - \eta_1) \left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_2} \right)^{1/3}} \quad (8)$$

où  $\epsilon_1$  est la constante diélectrique des sphères ou ellipsoïdes, que l'on appellera à présent inclusions,

$\epsilon_2$  est la constante diélectrique du milieu qui entoure les sphères ou les ellipsoïdes, dorénavant nommé milieu hôte,

$\epsilon_m$  est la constante diélectrique du matériau composite,

$\eta_1$  est la fraction volumique des inclusions.

Ce modèle postule que le milieu hôte recouvre parfaitement les inclusions, de plus il suppose qu'il n'y a pas de limitation de la taille des grains.

Cette expression donne, dans bien des situations, une bonne description de la permittivité de milieux hétérogènes. Il est important de noter que ce modèle autorise les chevauchements des zones d'inclusions, contrairement au modèle de Maxwell-Garnett. De ce fait, il est plus proche de la réalité.

#### 1.3.2. Le milieu symétrique de Bruggeman.

Dans cette approche, Bruggeman suppose que le milieu composite est rempli avec des ellipsoïdes (ou des sphères) orientées, de même coefficient de dépolarisation, ces inclusions pouvant avoir une distribution granulométrique large.

Dans le cas de sphères ayant le même rayon R, l'équation donnant la constante diélectrique d'un milieu effectif symétrique est donnée par

$$\eta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + (d-1)\epsilon_m} + \eta_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_m}{\epsilon_2 + (d-1)\epsilon_m} = 0 \quad \text{avec } \eta_1 + \eta_2 = 1 \quad (9)$$

où  $d$  est la dimension d'espace ( $d=3$  pour des sphères).

La relation (9) est une équation quadratique dont la solution est [7]

$$\varepsilon_m = \frac{1}{2(d-1)} \left\{ d\xi - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \pm \left[ (d\xi - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4(d-1)\varepsilon_1\varepsilon_2 \right]^{1/2} \right\} \quad (11)$$

où  $\xi = \eta_1\varepsilon_1 + \eta_2\varepsilon_2$ . Le signe  $+$  dans les accolades est utilisé lorsque  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont tous deux réels et positifs.

Dans le cas d'un mélange binaire, le développement de l'équation (9) conduit à une équation quadratique en posant  $\eta_2 = 1 - \eta_1$

$$\boxed{2\varepsilon_m^2 + [3\eta_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2] \varepsilon_m - \varepsilon_1\varepsilon_2 = 0} \quad (12)$$

dont les racines s'extraient facilement à l'aide d'une calculatrice ou d'un logiciel mathématique. La même remarque que précédemment peut être formulée, à savoir que le signe  $+$  dans la racine est utilisé lorsque  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  sont tous deux réels et positifs.

Ce modèle est celui le plus souvent utilisé pour étudier le comportement de matériaux composites car il donne généralement des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement. En effet, le modèle de Bruggeman tient compte du phénomène de percolation (cf paragraphe 1.4) et prédit même un seuil de percolation pour chaque phase lorsque la concentration volumique de la phase considérée atteint 1/3.

Remarque : contrairement à l'approximation de Maxwell-Garnett, cette équation peut être facilement généralisée:

$$\sum_i \eta_i (\varepsilon_i - \varepsilon_m) / (\varepsilon_i + 2\varepsilon_0) = 0 \quad (10)$$

avec  $\sum_i \eta_i = 0$ .

#### **1.4. Le diélectrique composite : la théorie de percolation [8] [9].**

Une nouvelle approche des matériaux hétérogènes repose sur l'utilisation du concept de percolation, développé par le mathématicien Hammersley en 1956. D'abord appliquée à l'étude des gels, cette approche a permis une meilleure compréhension de nombreux problèmes de la matière désordonnée.

La description classique des matériaux repose sur le choix de l'échelle d'observation; trois classes peuvent être distinguées:

à l'échelle microscopique apparaissent les divers constituants, les matières premières, tels que les grains de sable et le ciment dans une dalle de béton;

à une échelle intermédiaire, ces constituants sont vus ensemble et forment un tout équivalent à un milieu homogène;

à l'échelle macroscopique, on prend en considération l'objet dans son intégralité ainsi que les sollicitations auxquelles il peut être soumis (par exemple la dalle de béton soumise à une force).

Toute la difficulté de cette approche classique réside dans le choix du milieu homogène équivalent, à l'échelle intermédiaire, qui décrira au mieux les propriétés macroscopiques du matériau.

Toutefois ces méthodes classiques sont incapables de décrire correctement un effet de seuil. Par exemple, prenons un composite constitué de 50% de carbone et de 50% de caoutchouc. Le

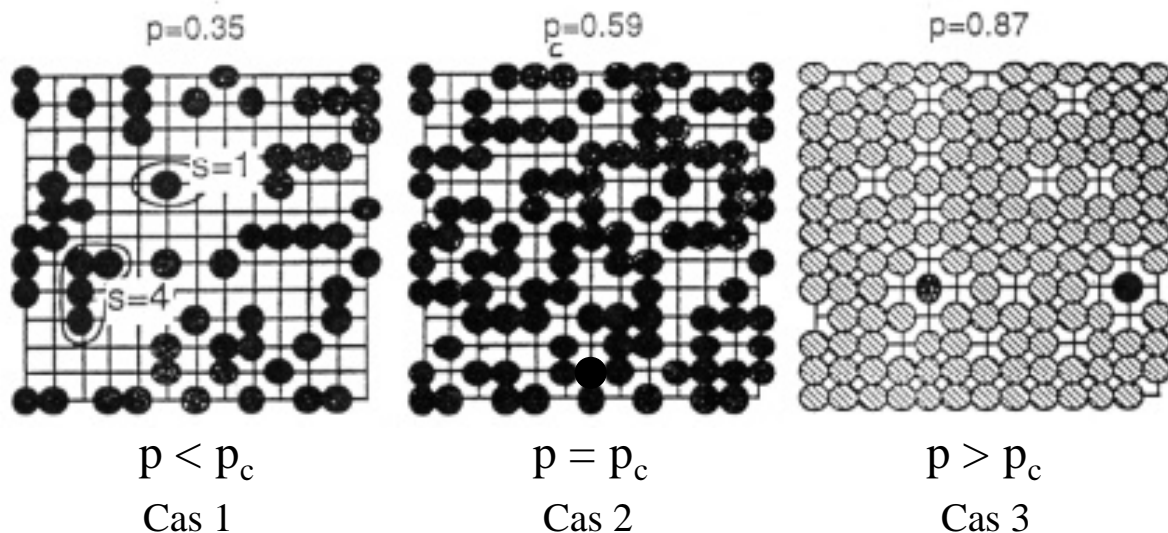
Le contraste entre les deux phases est net puisque la conductivité du carbone est de  $10^6$  contre 1 pour le caoutchouc. En appliquant une méthode de bornes (modèle parallèle ou modèle série), on trouve que la conductivité du milieu hétérogène est alors comprise entre deux valeurs limites correspondant à deux configurations extrêmes, à savoir une disposition en série ou en parallèle des conducteurs. On en déduit alors une conductivité comprise en  $5 \cdot 10^5$  et 2 !

L'intérêt de la percolation est pleinement apparu lorsque l'on a montré que les phénomènes qu'elle décrivait entraient dans le cadre plus général des transitions de phases, bénéficiant ainsi des développements théoriques accumulés depuis les années 1960.

La percolation est un modèle qui décrit l'accroissement de la connectivité aux grandes échelles quand à l'échelle microscopique la connectivité s'accroît au hasard. Deux grandeurs sont à définir : le seuil de percolation et la longueur de corrélation.

#### 1.4.1. Seuil de percolation.

Dans un souci de compréhension, nous allons appliquer ce concept à un système à deux dimensions. Soit un réseau grillagé de mailles carrées suffisamment étendu pour être considéré comme infini. On choisit alors de noircir une certaine fraction  $p$  d'intersections de mailles de façon aléatoire (percolation de site. Nous aurions pu choisir de noircir des liens de ce réseau, c'est-à-dire les côtés des mailles, et dans ce cas nous aurions parlé de percolation de liens). Une certaine fraction d'intersections  $q=1-p$  est alors libre. Trois cas sont envisageables (Figure 1.1) :



**Figure 1 : Percolation de site. Cas 1 : le réseau de point s'organise en amas finis, il n'est pas possible de trouver un chemin pour aller de l'un à l'autre. Cas 2 : au seuil de percolation, il existe un chemin pour traverser le réseau carré. Cas 3 : au dessus du seuil, il existe toujours un chemin pour traverser le réseau carré.**

La fraction volumique de sites  $p$  ne permet pas de traverser le réseau de part et d'autre. Il se forme alors des amas infinis, chacun étant constitué d'un ensemble de sites connectés. Il existe une valeur déterminée de  $p = p_c$  à partir de laquelle on peut trouver un chemin pour traverser le réseau. Cette valeur est appelée *seuil de percolation*. Il est important de noter que ce changement de régime se produit toujours pour la même valeur de  $p_c$ , quel que soit la

distribution aléatoire des sites. Cette valeur ne dépend que de la géométrie du réseau et vaut par exemple  $\frac{1}{2}$  pour un réseau grillagé à mailles carrées.

Au-delà du seuil de percolation, il existe toujours un chemin pour traverser le réseau.

#### 1.4.2. Longueur de corrélation.

Au-dessous du seuil de percolation, il se forme donc des amas dont la taille varie de celle d'un élément élémentaire ( Figure 1.1, cas 1,  $s = 1$ ) à une valeur maximale. Cette valeur maximale est appelée *longueur de corrélation*. Au fur et à mesure que l'on s'approche du seuil de percolation, la longueur de corrélation augmente jusqu'à tendre à diverger (transition de percolation). Au seuil de percolation, coexistent des structures de toutes tailles, c'est-à-dire que toutes les échelles sont équivalentes. On entrevoit alors facilement la difficulté d'une approche classique, puisqu'au voisinage du seuil de percolation l'échelle sur laquelle on doit effectuer une valeur moyenne deviendrait de plus en plus grande. En d'autres termes, il devient impossible de définir une échelle intermédiaire avec des dimensions bien précises.

#### 1.4.3. Loi de comportement.

Le concept de percolation est à corréler aux théories de transitions de phases et donc à la théorie de Landau [10] qui fournit un cadre général à l'étude des transitions de phases. Elle fait apparaître une grande universalité des transitions de phases. Les transitions de phases sont alors décrites par des lois de comportement qui sont des fonctions d'un paramètre d'ordre et d'un exposant critique.

La façon dont la longueur de corrélation ( $\xi$ ) tend vers l'infini au voisinage du seuil de percolation peut être décrite par une telle loi; où la longueur de corrélation  $y$  apparaît alors comme une fonction du paramètre  $p$  :

$$\xi \text{ est proportionnel à } |p - p_c|^v \quad (13)$$

où  $v$  est appelé exposant critique, c'est-à-dire un exposant qui au voisinage du seuil de percolation est indépendant de la géométrie du système. Pour un système à deux dimensions,  $v$  vaut environ 1,3 contre 0,8 pour un système à trois dimensions. Dans notre cas,  $p$  joue le rôle de paramètre d'ordre. Le concept de percolation a été appliqué à de nombreux problèmes [11] tels que l'étude de la transition sol-gel, l'étude de la conductivité par saut dans un solide où le désordre se situe à l'échelle atomique...

En appliquant ce concept aux permittivités complexes de milieux hétérogènes, on peut donner une loi de comportement de la forme :

$$\boxed{\text{Partie réelle de } \epsilon_m \text{ est proportionnelle à } (\eta_c - \eta)^v} \quad (14)$$

avec  $\eta_c$  = fraction volumique de seuil,  
 $\eta$  = fraction volumique de la phase qui percole,  
 $v$  = exposant critique.

Ces développements sont valables pour des fréquences nulles. Il s'agit donc de permittivités complexes statiques. Dans notre travail, nous travaillons à fréquence variable

dans le domaine des microondes. Cette théorie peut y être utilisée en précisant bien la méthode de travail.

### 1.5. Le diélectrique composite : la théorie de Looyenga [12].

En 1965, Looyenga propose une approche basée sur les modèles de Böttcher et Rayleigh. En redéfinissant les concepts de  $\epsilon_i$  par :

$$\epsilon_i = \epsilon_m + \delta \epsilon_m$$

et de  $\epsilon_h$  par :

$$\epsilon_h = \epsilon_m - \delta \epsilon_m$$

et en appliquant ces conditions à l'équation de Rayleigh (7), il vient :

$$\eta_1 = \frac{1}{2} + \frac{\delta \epsilon_m}{2(3\epsilon_m - 2\delta \epsilon_m)} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{6} \frac{\delta \epsilon_m}{\epsilon_m} \quad (15)$$

Le diélectrique composite de permittivités  $\epsilon_m$  est considéré comme étant constitué de zones de permittivités  $(\epsilon_m - \delta \epsilon_m)$  et  $(\epsilon_m + \delta \epsilon_m)$ , de fractions volumiques respectives  $\eta_1'$  et  $\eta_2' = 1 - \eta_1'$ . La fraction volumique du mélange de permittivité  $\epsilon_m$  vaut alors :

$$\eta_1(\epsilon_m) = (1 - \eta_1')\eta_1(\epsilon_m + \delta \epsilon_m) + \eta_1'\eta_1(\epsilon_m - \delta \epsilon_m) \quad (16)$$

où les fonctions  $\eta_1(\epsilon_m - \delta \epsilon_m)$  et  $\eta_1(\epsilon_m + \delta \epsilon_m)$ , représentent les valeurs de  $\eta_1$ , fraction volumique correspondant aux concentrations en particules de permittivités  $(\epsilon_m - \delta \epsilon_m)$  et  $(\epsilon_m + \delta \epsilon_m)$ .

Cette dernière équation peut être développée par un développement en série de Taylor au premier ordre :

$$\eta_1' = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \delta \epsilon \frac{d^2 \eta / d\epsilon^2}{d\eta_1 / d\epsilon_m} \quad (17)$$

que l'on peut aussi écrire sous forme d'équation différentielle

$$3\epsilon_m \frac{d^2 \eta_1}{d\epsilon_m^2} + 2 \frac{d\eta_1}{d\epsilon_m} = 0 \quad (18)$$

La solution qui satisfait les conditions aux limites,  $\epsilon_m = \epsilon_1$  pour  $\eta_1 = 1$  et  $\epsilon_m = \epsilon_2$  pour  $\eta_1 = 0$ , est

$$\eta_1 = \frac{\epsilon_m^{1/3} - \epsilon_2^{1/3}}{\epsilon_1^{1/3} - \epsilon_2^{1/3}} \quad (19)$$

ou encore

$$\boxed{\epsilon_m = \left[ \epsilon_2^{1/3} + \eta_1 (\epsilon_1^{1/3} - \epsilon_2^{1/3}) \right]^3} \quad (20)$$

C'est une expression symétrique par rapport à  $\eta_1$ .



On peut remarquer que cette équation ne fait pas intervenir la forme des particules et qu'elle peut être appliquée à une dispersion de particules de forme quelconque et orientées aléatoirement, c'est-à-dire qu'elle s'applique volontiers à un milieu anisotrope. Il est intéressant de noter que cette théorie ne fait pas intervenir de notions de seuil ou de longueur de corrélation.

#### **1.6. Le diélectrique composite : bilan des différentes lois de mélanges. Influence de la taille des particules.**

Les formules établies précédemment ont été obtenues dans le cas de particules sphériques, voire ellipsoïdales, noyées dans une matrice. De nombreuses théories, dérivées de celles que nous avons présentées, ont été développées selon la forme des particules. Dans ce paragraphe, on se propose de dresser un bilan des diverses lois de mélanges qui ont été établies. Un premier essai de classification suivant la forme des inclusions a été proposé par Van Beek [13] en 1967. Dans des travaux plus récents, tels que dans la thèse de A. Largeteau [14], cette classification a été actualisée.

**Tableau 1.1 : Différentes lois de mélanges.**

Les particules dont les formes sont définies ci-dessous sont représentées par l'indice 1, elles baignent dans un milieu 2. Elles sont exprimées en fonction de la fraction volumique en particules 1, notée pour simplifier  $\eta$ .

**Rq :** les formules sont classées de la manière suivante [14]:

- formules dont la démonstration est rigoureuse
- formules dont la démonstration nécessite un certain nombre d'approximations
- formules dont les hypothèses ne sont pas justifiées
- formules empiriques

Forme des grains	Formules	Remarques	Références
Sphères	$\epsilon_m = 1 + 3\delta / \left[ \frac{\epsilon_1 + 2}{\epsilon_1 - 1} - \eta - 1.65 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 4/3} \delta^{10/3} \right]$	b	Rayleigh [15]
	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / (\epsilon_m + 2\epsilon_2) = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$	b	Rayleigh [15]
	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / (\epsilon_m + \mu\epsilon_2) = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + \mu\epsilon_2)$	d	Wiener [16]
	$1 / \epsilon_m = (1 - \eta) / \epsilon_2 + (\eta / \epsilon_1)$	a	Wiener
	$\epsilon_m = (1 - \eta)\epsilon_2 + \eta\epsilon_1$	a	Wiener
	$(\epsilon_m - 1) / (\epsilon_m + 2) = \eta(\epsilon_1 - 1) / (\epsilon_1 + 2) + (1 - \eta)(\epsilon_2 - 1) / (\epsilon_2 + 2)$	b	Wiener
	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / 3\epsilon_2 = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)$	b	Wagner [17]

	$\epsilon_m = \epsilon_2 \frac{\frac{2\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + 2\eta - 0.525 \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{10/3}}{\frac{2\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} - \eta - 0.525 \frac{3(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{10/3}}$	b	Runge [18]
	$\eta(\epsilon_1 - \epsilon_m) / (\epsilon_1 + 2\epsilon_m) + (1 - \eta)(\epsilon_2 - \epsilon_m) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_m) = 0$	b	Bruggeman [6]
	$1 - \eta = [(\epsilon_1 - \epsilon_m) / (\epsilon_1 - \epsilon_2)](\epsilon_1 / \epsilon_2)^{1/3}$	b	
	$\epsilon_m = \epsilon_2 \frac{\frac{2\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} + 2\eta - 1.227 \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{7/3} - 6.399 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{10/3}}{\frac{2\epsilon_2 + \epsilon_1}{\epsilon_1 - \epsilon_2} - \eta - 1.227 \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{7/3} - 2.718 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{4\epsilon_2 + 3\epsilon_1} \eta^{10/3}}$	b	Meredith et Tobias [19]
	$\epsilon_m = \epsilon_2 + 3\eta\epsilon_m \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{2\epsilon_m + \epsilon_1}$	b	Böttcher [20]
	$\epsilon_m = \epsilon_2^{1/3} + \eta(\epsilon_1^{1/3} - \epsilon_2^{1/3})^3$	b	Looyenga [12]
Ellipsoïdes	$\epsilon_m = \epsilon_2 \frac{\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} - \eta - 0.306 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \eta^4}{\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1} + \eta - 0.306 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \eta^4}$	b	Rayleigh [15]
	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / (\epsilon_m + \epsilon_2) = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + \epsilon_2)$	b	Rayleigh [15]

	$\epsilon_m = \epsilon_1 - (\epsilon_1 - \epsilon_2)(1 - \eta) \left( \frac{\epsilon_m}{\epsilon_2} \right)^\alpha \left( \frac{\epsilon_1 \beta + \epsilon_m}{\epsilon_1 \beta + \epsilon_2} \right)^\gamma$ $\epsilon_m(1) = 1 - [\eta(\epsilon_{1r} - 1)(1 - \beta_0) / (1 - A)]$ $\epsilon_m(2) = 1 + [\eta(\epsilon_{1r} - 1)(1 - \beta_0 \gamma - \beta_0) / (1 - A)(1 - \beta_0 \gamma)]$ $\epsilon_m(3) = 1 + [\eta(\epsilon_{1r} - 1)(1 - 2\beta_0 \gamma - \beta_0 - \beta_0^2 \gamma) / (1 - A)(1 - 2\beta_0 \gamma)]$ $\epsilon_m(1) = 1 - [\eta(1 - \epsilon_{1r}) / (1 - A)](1 - \beta_0)$ $\epsilon_m(2) = 1 - [\eta(1 - \epsilon_{1r})(1 - \beta_0) / (1 - A)(1 + \beta_0 \lambda)]$	$\alpha = 3A(1 - 2A) / (2 - 3A)$ $\beta = (2 - 3A) / (1 + 3A)$ $\gamma = 2(3A - 1) / (1 + 3A)(2 - 3A)$ <p>A facteur de forme</p> $\epsilon_{1r} = (\epsilon_1 / \epsilon_2) > 1$ $\beta_0 = \epsilon_{1r}^A / \epsilon_{1r}^{*A+1-A+(\epsilon_{1r}-1)\eta}$ $\gamma = (\epsilon_{1r} - 1)\eta / [\epsilon_{1r}^{*A+1-A+(\epsilon_{1r}-1)}]$ $\epsilon_{1r} = (\epsilon_1 / \epsilon_2) < 1$ $\beta_0 = (\epsilon_{1r}^A / (\epsilon_{1r}^{*A+1-A}))$ $\lambda = (1 - \epsilon_{1r})\eta / [\epsilon_{1r}^{*A+1-A}]$	<p>Reynold et Hough [21]</p> <p>Mandel [22]</p> <p>Mandel [22]</p>
Cylindres	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / 2\epsilon_m = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / (\epsilon_1 + \epsilon_2)$	b	Bruggeman [6]
Lamelles	$(\epsilon_m - \epsilon_2) / (2\epsilon_1 + \epsilon_m) = \eta(\epsilon_1 - \epsilon_2) / 3\epsilon_1$ $\epsilon_m = \epsilon_2 + \frac{1}{3}\eta[(\epsilon_1 - \epsilon_2)(2\epsilon_1 + \epsilon_2) / \epsilon_1]$	b b	Bruggeman [6] Van Beek [13]
Aiguilles	$\epsilon_m = \epsilon_2(1 - \frac{3}{2}\eta)$ $\epsilon_m = \epsilon_2(\eta / 3)\epsilon_1$ $\epsilon_m = \epsilon_2 + \frac{2}{3}\eta\epsilon_1$	b $\epsilon_2 > \epsilon_1$ et $\eta$ faible b $\epsilon_2 < \epsilon_1$ et $\eta$ faible  b $\epsilon_2 < \epsilon_1$	Polder et Van Saten [23]  Van Beek[13]

	$\epsilon_m = \epsilon_2 + \eta \left[ (\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_1 + 5\epsilon_2) / 3(\epsilon_1 + \epsilon_2) \right]$ $\epsilon_m = \epsilon_2 + \eta \left[ (\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_m + 5\epsilon_2) / 3(\epsilon_m + \epsilon_2) \right]$	b	Pradhan et Gupta [24]
		b	Van Beek [13]
Disques	$\epsilon_m = \epsilon_2 \left[ 1 - \frac{\eta}{3} \left( 2 + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \right) \right]$	b $\epsilon_2 > \epsilon_1$	Polder et Van Saten [23]
Cubes	$1 / \epsilon_m = \left[ (1 - \eta^{1/3}) / \epsilon_2 \right] + (\eta^{1/3} / \epsilon_1)$ $\epsilon_m = \frac{(\eta / r)^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2}{(\eta r^2)^{1/3} (\epsilon_2 - \epsilon_1) + \epsilon_1} + \epsilon_2 - \epsilon_2 (\eta / r)^{2/3}$ $\epsilon_m = [(\eta / r)^{2/3} \epsilon_1 \epsilon_2 / (\eta^{1/3} (\epsilon_2 - \epsilon_1) + \epsilon_1)] + (1 - \eta^{2/3}) \epsilon_2$	c	Loeb [14]
		c r = rapport d'épaisseur	Grossman et Isard [14]
		c r = 1	Grossman et Isard [14]
Quelconques	$\epsilon^k = \eta \epsilon_1^k + (1 - \eta) \epsilon_2^k$ <p>ou <math>\log \epsilon = \eta \log \epsilon_1 + (1 - \eta) \log \epsilon_2</math></p> $\epsilon_m = \epsilon_2 + \eta \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)(1 - K)}{1 - \eta K}$ $\epsilon_m \propto \epsilon_1 (\eta_c - \eta)^v$	d le plus souvent k = 0.33	Lichtenecker [25]
		b K = constante	Pierce [26]
		v exposant critique, v $\cong$ 2	Landau [10]
		b	

### 1.7. Bibliographie

- [1] O. F. Mossotti, “Analytical discussion of the influence which the action of a dielectric medium exerts on the distribution of the electricity on the surfaces of several electric bodies dispersed in it,” in *dictionary of scientific biography*, vol. 9, c. c. gillispie, Ed. new york: scriber's, 1974, pp. 547.
- [2] Lorenz, *Wiedemannsche Annalen*, vol. 11, pp. 70, 1880.
- [3] R. Clausius, in *Die mechanische Behandlung der Electricität*, Clausius, Ed. Braunschweig: Vieweg, 1879, pp. 62.
- [4] H. A. Lorentz, *The theory of Electrons*. Leipzig: Teubner, 1909.
- [5] J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 203, pp. 385, 1904.
- [6] D. A. G. Bruggeman, *Annalen Physik (Leipzig)*, vol. 24, pp. 636, 1935.
- [7] V. M. Shalaev, “Electromagnetic properties of small-particle composites,” *Physics Reports*, vol. 272, pp. 61-138, 1996.
- [8] P. G. De Gennes, “la percolation : un concept unificateur,” *La Recherche*, vol. 7, pp. 919-927, 1976.
- [9] E. Guyon and S. Roux, “Les matériaux hétérogènes,” *La Recherche*, vol. 18, pp. 1050-1058, 1987.
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Elektrodinamika sploshnoj sredy*. moscow: Nauka, 1982.
- [11] J. P. Clerc and G. Giraud, “La percolation,” *Annales de Physique*, vol. 8, 1983.
- [12] H. Looyenga, *Physica*, vol. 31, pp. 401, 1965.
- [13] L. K. H. Van Beek, “Dielectric behaviour of heterogeneous systems,” *Prog. Dielectr.*, vol. 7, pp. 69-114, 1967.
- [14] A. Largeteau, “Elaboration, caractérisation et modélisation de céramiques magnétodiélectriques à couches d'arrêt,” : Bordeaux, 1990.
- [15] J. W. Rayleigh, *Phil. Mag.*, vol. 34, pp. 481, 1892.
- [16] O. Wiener, *Abh. Sächs. Ges. (Akad.) Wiss.*, vol. 32, pp. 509, 1912.
- [17] K. W. Wagner, *Die Isolerstoffe der Electrotechnik*. Berlin: H. Schering, 1924.
- [18] I. Runge, *Z. Techn. Phys.*, vol. 6, pp. 61, 1925.
- [19] R. E. Meredith and C. W. Tobias, *J. Appl. Phys.*, vol. 31, pp. 1270, 1960.
- [20] C. J. F. Böttcher, “the dielectric constant of crystalline powders,” *Recl. Trav. Chim.*, vol. 64, pp. 47-51, 1945.
- [21] J. A. Reynolds and J. M. Hough, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, vol. B 70, pp. 769, 1957.

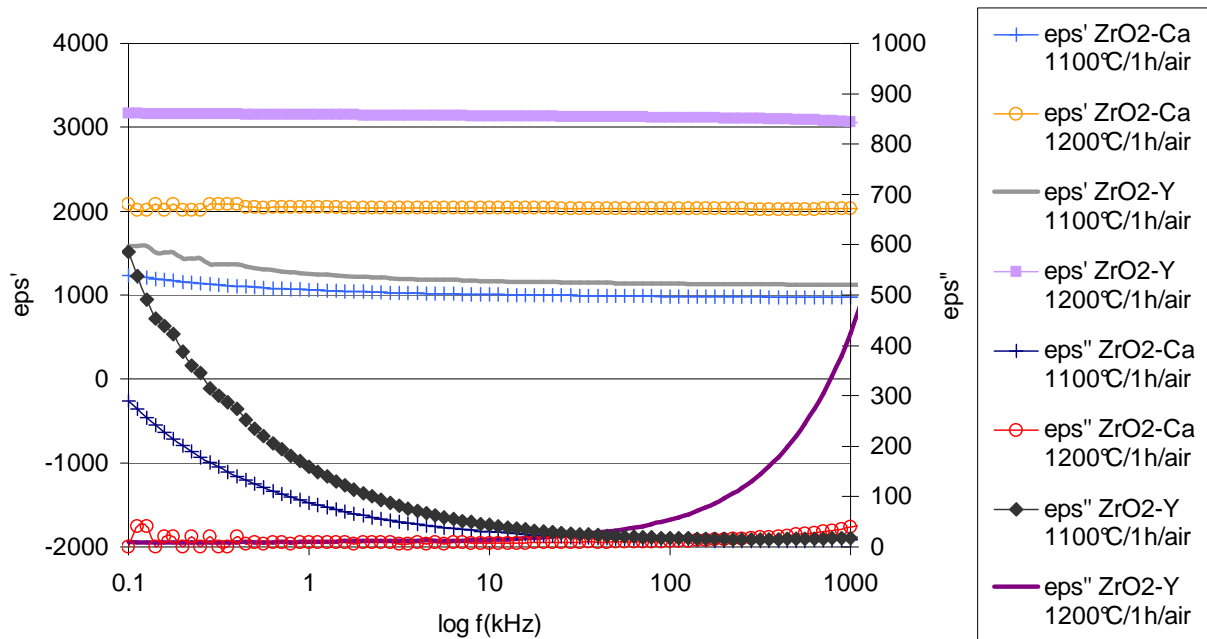
- [22] M. Mandel, *Physica*, vol. 27, pp. 827, 1961.
- [23] D. Polder and J. H. Van Santen, "The effective permeability of mixtures of solids," *Physica*, vol. 5, pp. 17, 1946.
- [24] B. P. Pradhan and R. C. Gupta, *Dielectrics*, vol. 1, pp. 195, 1964.
- [25] K. Lichtenecker, *Phys. Z.*, vol. 25, pp. 225, 1924.
- [26] C. A. R. Pierce, *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 6, pp. 358, 1955.

**ANNEXE 3 :**  
**COURBES  $\epsilon'' = f(f)$  : VERS LA COMPREHENSION DE L'ORIGINE DES PERTES DIELECTRIQUES.**

**1.1. Chapitre 4 : tracé des courbes  $\epsilon'' = f(f)$  en complément des courbes  $\tan\delta = f(f)$ .**

1.1.1 Mesures à basses fréquences.

Les courbes  $\epsilon'' = f(f)$  correspondant aux mesures à basses fréquences présentées dans le mémoire sont données sur la figure ci-dessous.



**Figure 4.1 bis : Comparaison des comportements basses fréquences de céramiques obtenues par pressage à chaud à 1100°C ou 1200°C/1h/air à partir de poudres broyées avec ZrO<sub>2</sub>-Ca ou ZrO<sub>2</sub>-Y.**

Cette figure apporte les mêmes commentaires que ceux formulés pour  $\tan\delta = f(f)$ .

1.1.2 Mesures en hyperfréquences.

Les différentes courbes  $\epsilon'' = f(f)$  correspondant dans le texte du mémoire aux courbes  $\tan\delta = f(f)$  pour les mesures en hyperfréquences sont données ci-dessous.



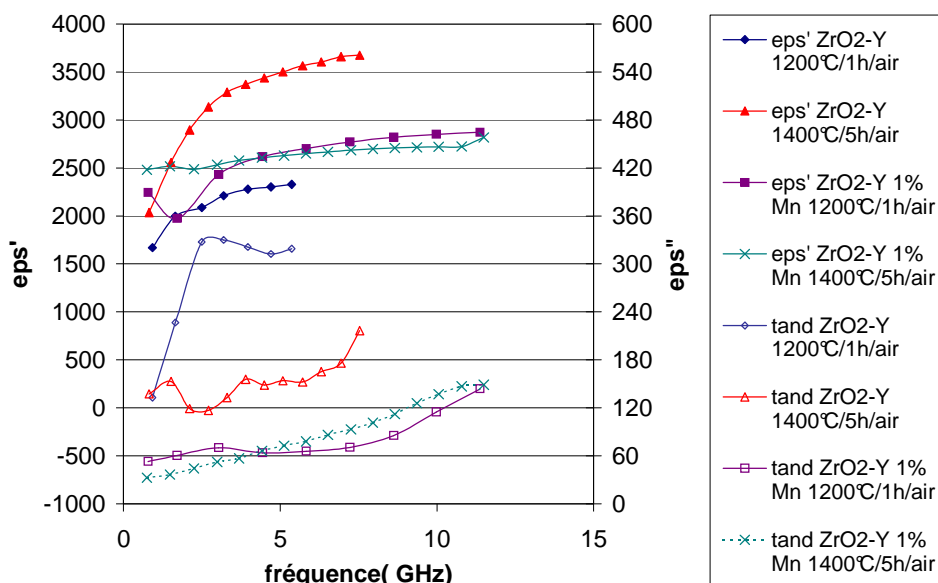


Figure 4.16 bis : Propriétés diélectriques des céramiques avant recuit dans la gamme de fréquence 0,1-18 GHz.

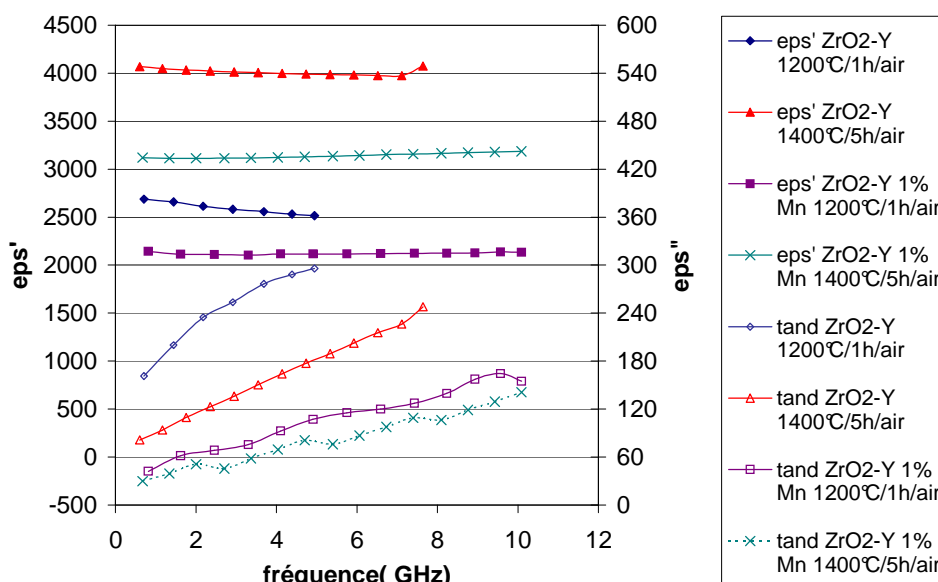


Figure 4.17 bis : Propriétés diélectriques des céramiques après recuit pendant 1h sous O<sub>2</sub> dans la gamme de fréquence 0,1-18 GHz.

L'effet du recuit des céramiques sur la partie imaginaire de la permittivité est très important dans le cas des céramiques non dopées au manganèse. Le phénomène de résonance observé disparaît alors. On note l'effet de « lissage » du manganèse sur les pertes. Il permet à la fois de réduire leurs valeurs et de les lisser ; les pertes augmentent alors linéairement avec la fréquence.

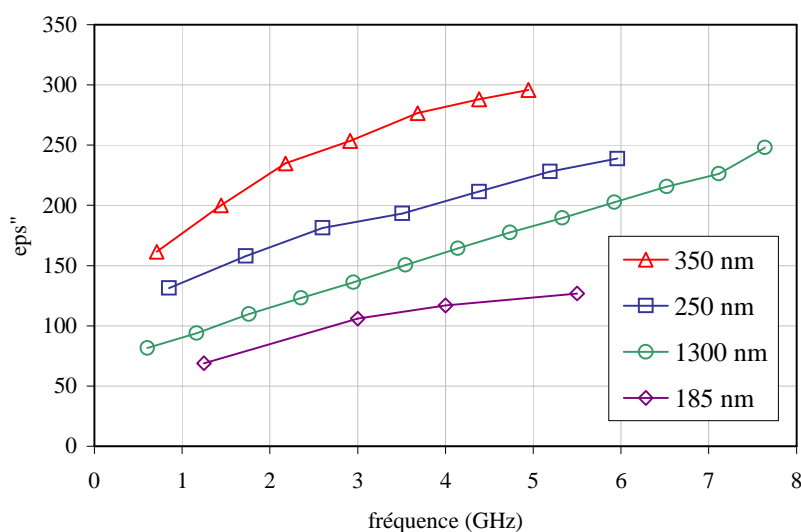


Figure 4.21 bis : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour des céramiques de tailles de grains différentes. Cas des céramiques issues du lot3.

La partie imaginaire de la permittivité semble passer par un maximum pour des tailles de grains comprises entre 350 et 1300 nm. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour les grains de plus petite taille soit pour la céramique la plus poreuse. On remarque alors, dans le cas du pressage à chaud, que plus la porosité diminue dans les céramiques et plus la taille des grains augmente, plus les pertes augmentent. Ces résultats sont cohérents avec les observations faites au § 4.4.1.2.

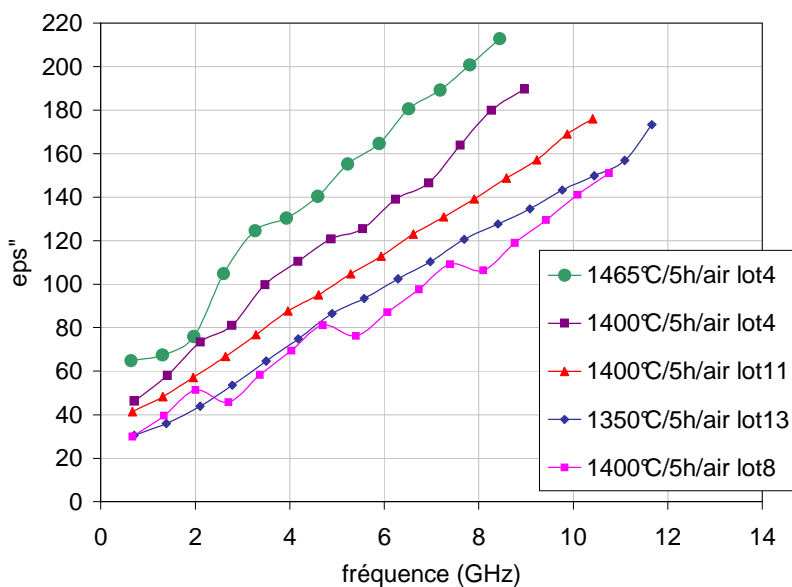


Figure 4.24 bis : Comparaison des propriétés hyperfréquences de céramiques suivant la température de frittage naturel.

Les céramiques non dopées au manganèse (cas du lot4) présentent des pertes diélectriques supérieures. L'effet de la température de frittage semble être prépondérant. Pour une même composition (lot4 ou lot11/lot13), une température de frittage supérieure entraîne une augmentation des pertes diélectriques. Enfin, en second ordre, on peut noter l'effet de la nature des billes de broyage. Les céramiques frittées à 1400°C/5h/air à partir du lot 8, broyé

avec  $ZrO_2$ -Y, ont des pertes inférieures à celles obtenues à partir du lot 11, broyé avec  $ZrO_2$ -Ce.

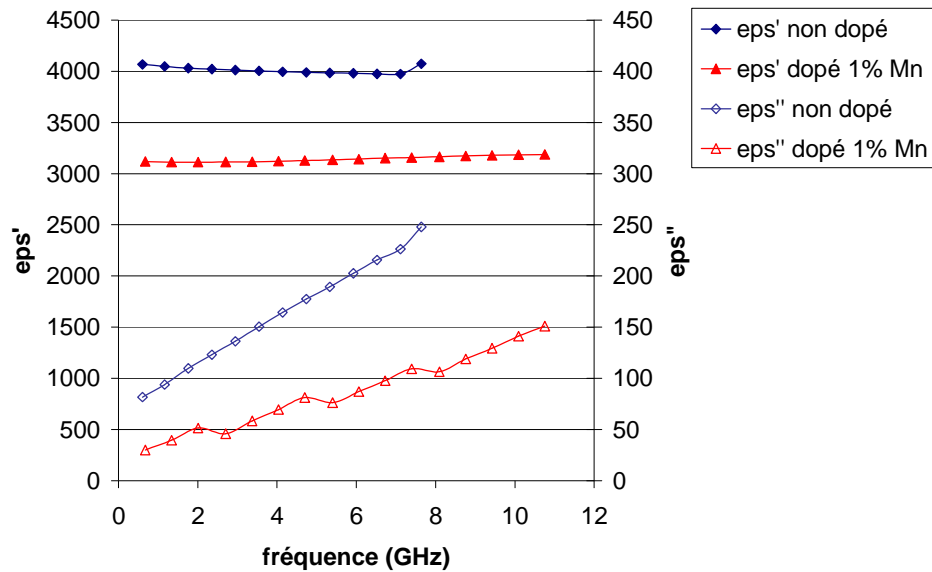


Figure 4.25 bis : Influence du dopage des céramiques par 1% mol de manganèse. Comparaison des lot3 et lot8 broyés avec  $ZrO_2$ -Y et frittés à  $1400^\circ C/5h/air$ .

Le dopage au manganèse entraîne une réduction des pertes diélectriques.

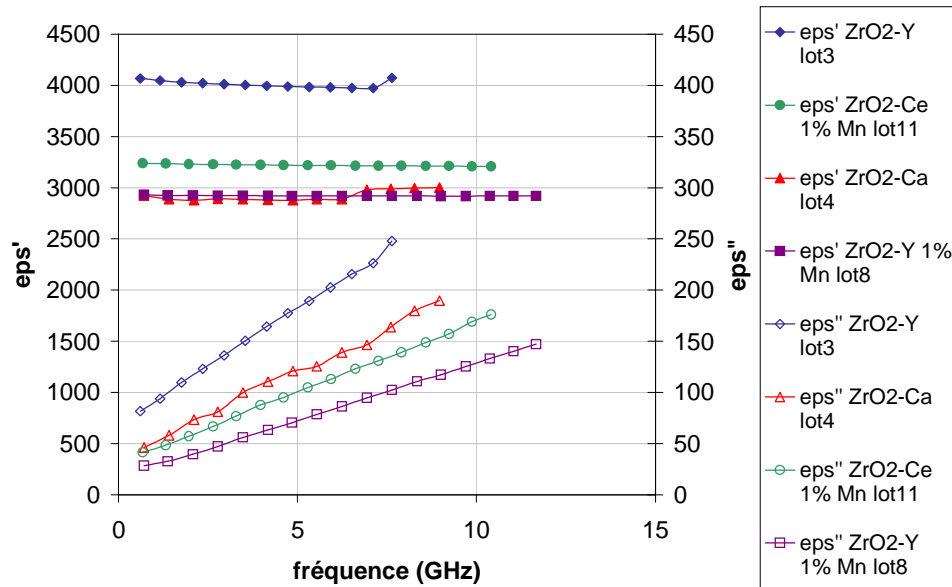


Figure 4.26 bis : Comparaison des propriétés hyperfréquences des céramiques selon la nature des billes de broyage. Cas de céramiques dopées avec 1% mol de manganèse, ou non.

Le dopage des poudres de BSTO avec 1% mol de Mn combiné avec un broyage avec les billes de  $ZrO_2$ -Y conduit aux pertes les plus faibles.

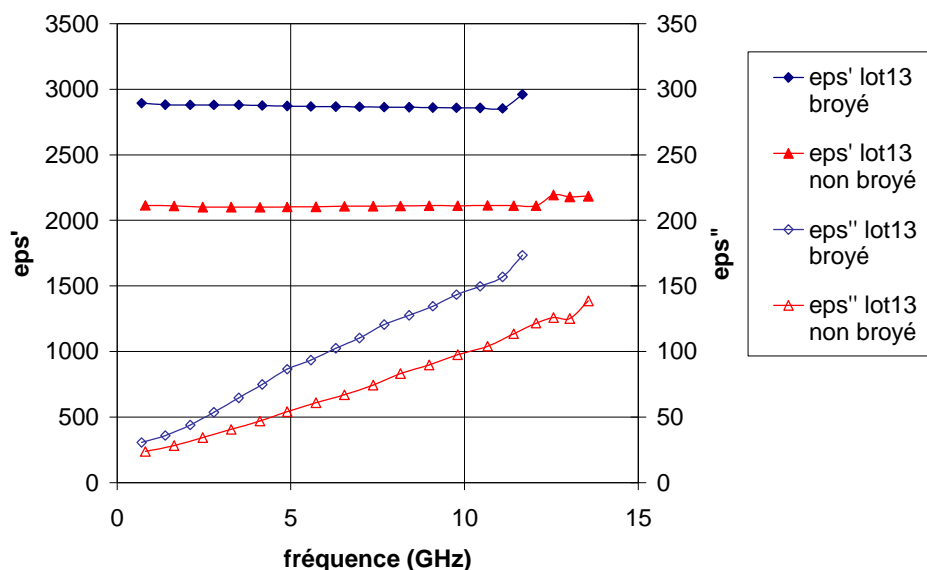


Figure 4.28 bis : Comparaison des propriétés en hyperfréquences des céramiques issues du lot 13, broyé ou non avec  $ZrO_2-Ce$ .

Le broyage des poudres conduit à des pertes diélectriques supérieures. On peut attribuer cela à plusieurs facteurs :

- la pollution engendrée par les billes de broyage,
- une homogénéisation de la phase qui peut conduire à une augmentation des pertes, du fait notamment d'un pic de Curie moins diffus,
- une meilleure densification de la céramique qui conduit à une plus forte valeur de permittivité.

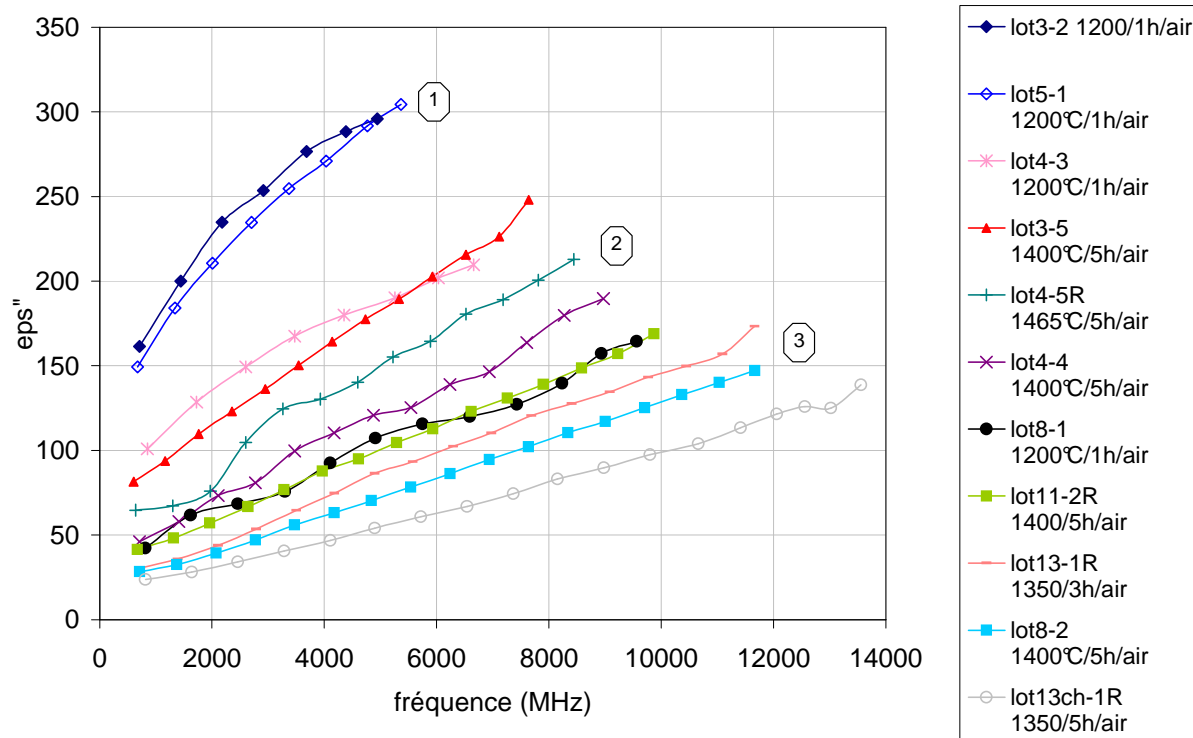


Figure 4.30 bis : Bilan des parties imaginaires des permittivités mesurées sur des échantillons recuits en hyperfréquences.

On retrouve les trois zones mises en évidence par les courbes  $\tan\delta = f(f)$ . Les pentes des droites  $\epsilon_s'' = f(f)$  diminuent de la zone 1 à la zone 3. Si l'on suppose un pic de relaxation au-delà des fréquences de mesures, on peut envisager trois cas :

- soit le pic de relaxation, qui présenterait le même profil quel que soit la nature de la céramique, serait décalé vers les fréquences plus basses pour des céramiques à grains fins et les céramiques (à gros grains ou à grains fins) non dopées au manganèse par comparaison aux céramiques à gros grains dopées.
- Soit le profil du pic est modifié selon la nature des céramiques mais la relaxation demeure à la même fréquence. Les céramiques à grains fins présenterait un pic de relaxation plus large qui provoquerait des pertes supérieures à plus basses fréquences.
- Soit une combinaison des deux phénomènes peut avoir lieu.

### 1.2. Chapitre 6 : tracé des courbes $\epsilon'' = f(f)$ en complément des courbes $\tan\delta = f(f)$ .

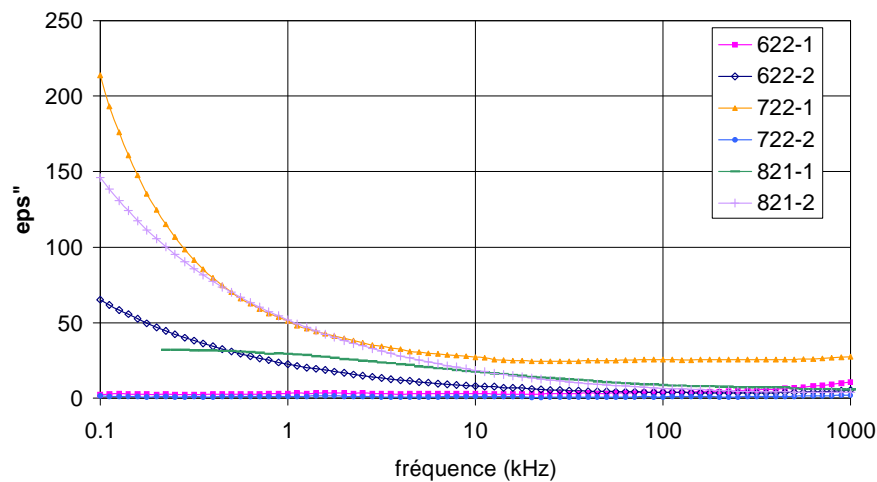


Figure 6.1 bis: Partie imaginaire de la permittivité à basses fréquences des céramiques composites de la première série d'expériences : influence des conditions de frittage.

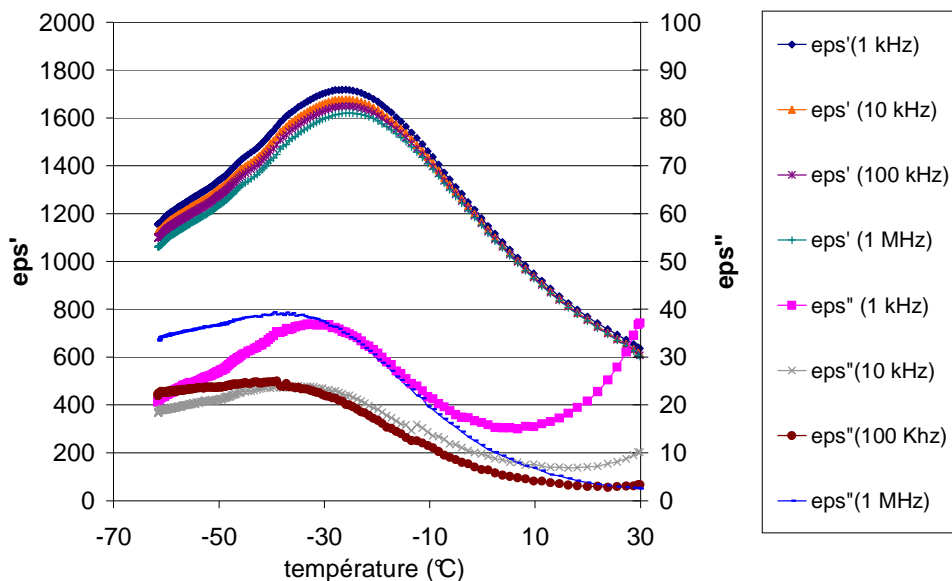


Figure 6.3 bis : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour l'échantillon 1322.

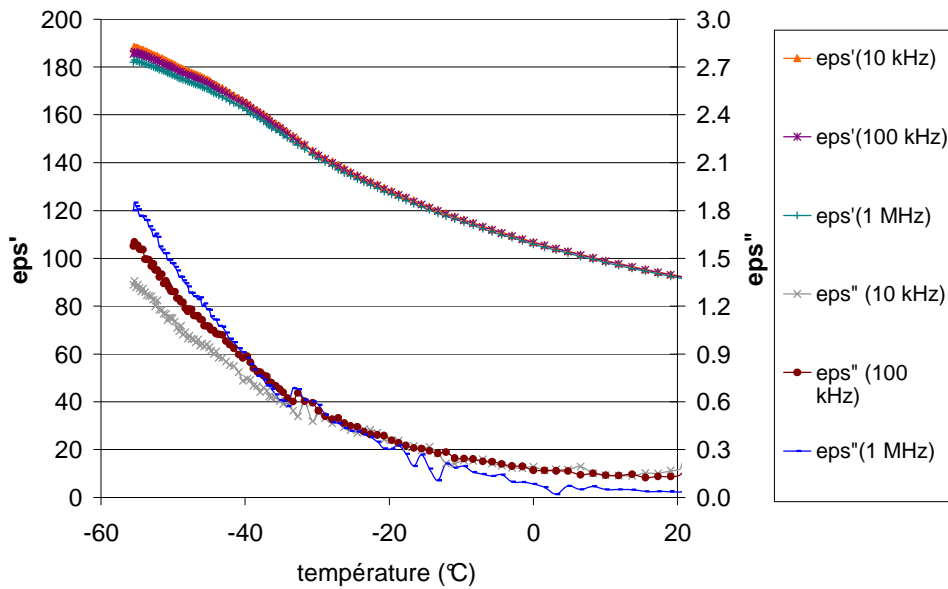


Figure 6.4 bis : Evolution des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la température pour l'échantillon 1322.

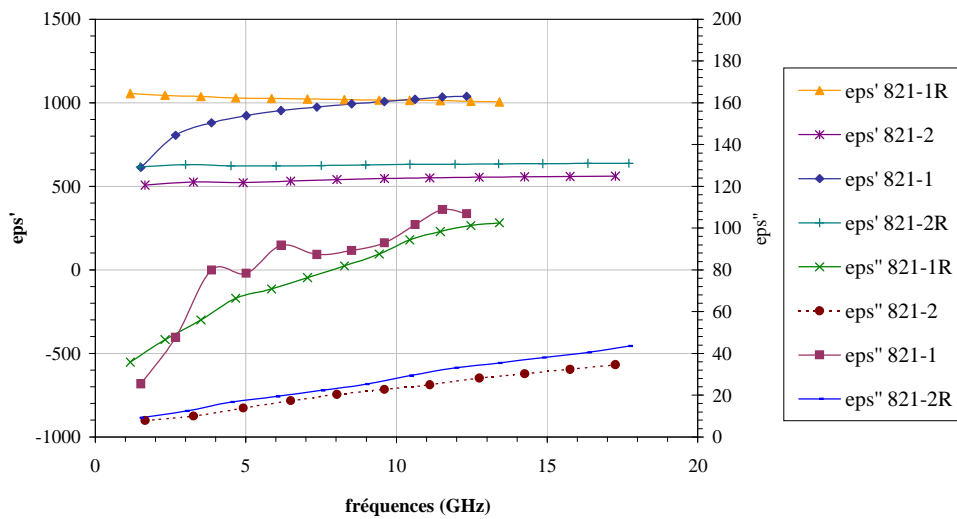


Figure 6.5 bis : Mise en évidence de la nécessité du recuit des céramiques composites pour les mesures en hyperfréquences.

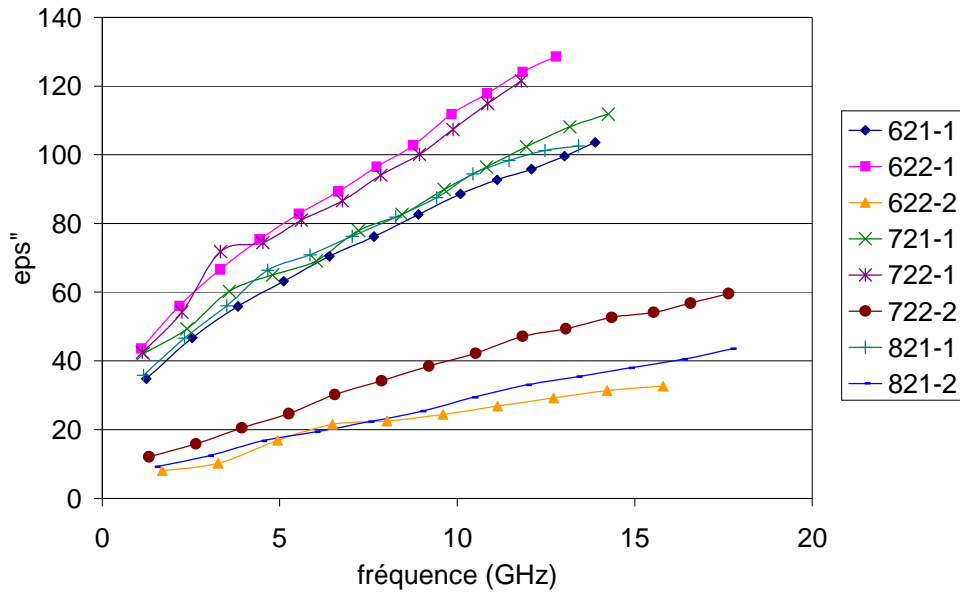


Figure 6.2 bis : Evolution de la partie imaginaire de la permittivité des céramiques de la première série d'expériences en fonction de la fréquence.

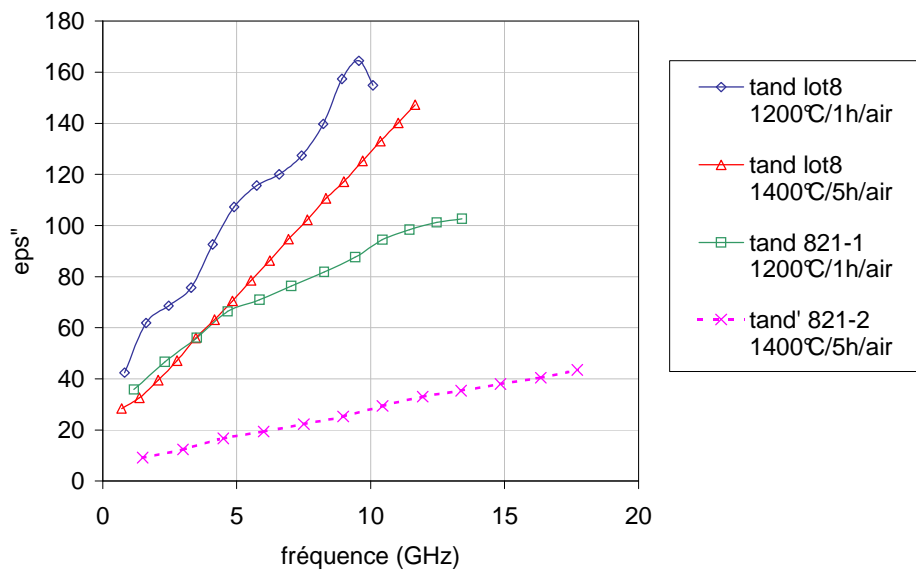


Figure 6.9 bis : Comparaison du comportement des céramiques composites issues du lot 8 et de la céramique lot 8. Evolution des tangentes de pertes en fonction de la fréquence.

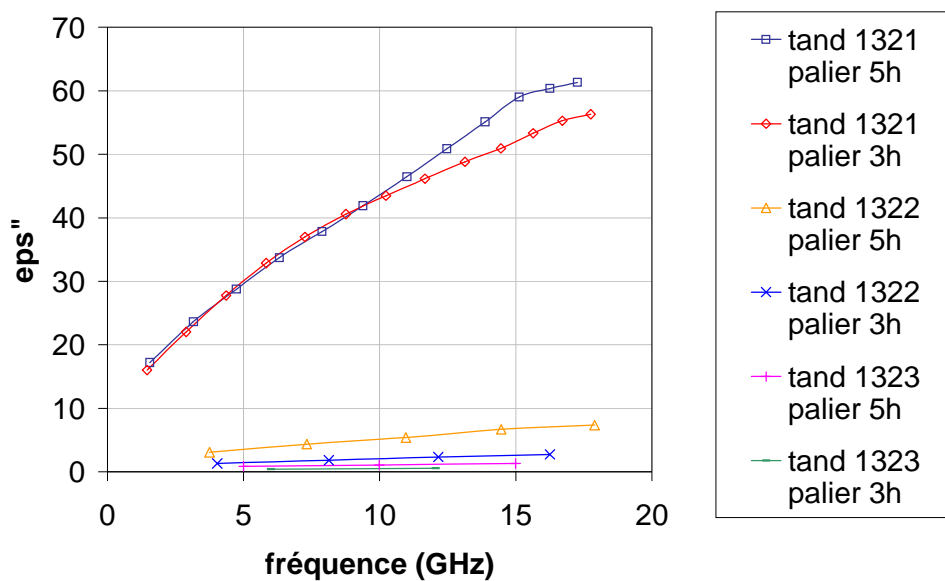


Figure 6.10 bis : Evolutions des tangentes de pertes en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MTO.

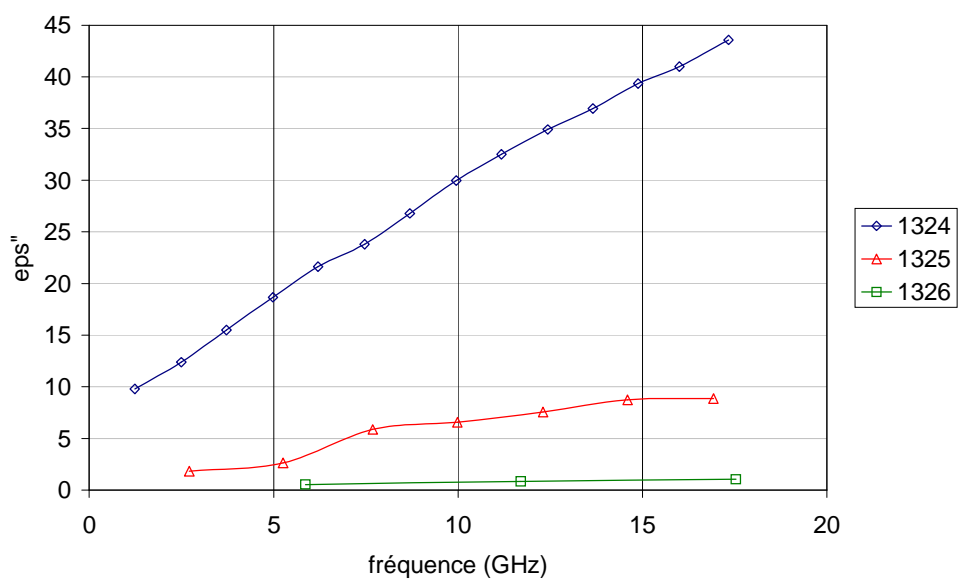


Figure 6.13 bis : Evolutions des tangentes de pertes en hyperfréquences des composites à base de lot13 et de MgO.



**Résumé :** Actuellement, les céramiques diélectriques suscitent de nombreux travaux pour des applications microondes (résonateurs diélectriques accordables ou déphaseurs). Pour cela, elles devront être commandables - modification de la constante diélectrique sous l'action d'un champ électrique – avoir une permittivité modérée (de 30 à 1000) et des tangentes de pertes les plus faibles possibles. Dans ce but, nous avons étudié des céramiques composites à base de  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (BSTO) et d'un oxyde non-ferroélectrique de faible permittivité ( $MgTiO_3$  ou  $MgO$ ). Il s'agissait de corrélérer la microstructure des céramiques et leurs propriétés diélectriques, notamment la température de Curie et les relaxations diélectriques.

Des céramiques à grains nanométriques de BSTO, pour comparaison à des céramiques à grains microniques obtenues par frittage conventionnel, ont été réalisées par pressage à chaud de poudres broyées par attrition. L'hypothèse que ces céramiques amélioreraient les performances des dispositifs microondes s'est avérée inexacte. Une réduction des permittivités est observée mais au détriment de la commandabilité et des pertes. Les céramiques à grains micrométriques de BSTO dopées Mn ont conduit aux meilleures performances. Cependant, les pertes mesurées atteindraient une valeur limite basse lors de l'optimisation du matériau ; il s'agirait de pertes intrinsèques au matériau dues à une relaxation diélectrique de type dipolaire dans la gamme des GHz. Il faudra le vérifier par des mesures en infra-rouge.

Les températures de Curie ( $T_c$ ) chutent drastiquement lors de l'ajout de  $MgTiO_3$  ou  $MgO$ , montrant une réaction entre les oxydes - observée par DRX seulement pour les céramiques à base de  $MgTiO_3$ . Une faible interdiffusion abaisse donc largement  $T_c$ , et de ce fait la permittivité, et dégrade la commandabilité. Pour pallier ces problèmes, une structure multicouche est testée. Un affinement des dopages des composites pourrait aussi améliorer les performances.

**Title : Tunable dielectric ceramics for microwave applications : composites based on barium-strontium titanate and a non-ferroelectric oxide.**

**Abstract:** Since the last decades, dielectric ceramics have been considered as attractive for microwave applications as tunable dielectric resonators or phase shifters. For that, ceramic devices should be tunable – change in dielectric constant with applied voltage- with moderate to low dielectric constant (30 to 1000) and loss tangent as low as possible. To reconcile these properties, composite ceramics based on  $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$  (BSTO) and a non-ferroelectric oxide with a low dielectric constant ( $MgTiO_3$  or  $MgO$ ) were synthesised. The aim of this study was to correlate the microstructure with the dielectric properties, especially the Curie temperature and the dielectric relaxation phenomena.

Ceramics with nanometric sized grains were obtained by hot uniaxial pressing of attrition milled powders in order to be compared with micrometric sized grains ceramics obtained by conventional way. The density of the milling balls and the viscosity of the slurry control the size and the morphology of the milled powders. The hypothesis that nanometric ceramics should improve the performances of the microwave devices was inaccurate. Of course the reduction of the grain size allowed the reduction of permittivity but to the detriment of tunability and loss tangent. Micrometric ceramics doped with Mn have led to the best properties. However, the measured loss tangents seemed to reach a lower limiting value when the materials were optimised; it may be attributed to intrinsic losses due to a dipolar relaxation phenomenon in the range of the GHz. Experiments in the infrared range should be performed.

A drastic decrease of the Curie temperature ( $T_c$ ) is observed when the amount of  $MgTiO_3$  or  $MgO$  increases in the composites. It shows a reaction between BSTO and the non-ferroelectric oxide, only observed by XRD for  $MgTiO_3$ . Thus, a slight interdiffusion can reduce significantly  $T_c$  and in consequence the permittivity and the tunability. A doping refinement of ceramics should improve the performances.

**Mots-clés : céramiques composites, titanate de baryum-strontium, attrition, microstructure, diélectriques hyperfréquences, résonateurs diélectriques accordables, pertes diélectriques.**

**Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides CNRS/UMR 5613 BP 47870 21078 DIJON Cedex**

**THALES Research and Technology France** Laboratoire “Dispositifs Céramiques pour l'Electronique” Domaine de Corbeville 91404 ORSAY Cedex