

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou



Faculté des Sciences
Département de chimie

Mémoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme de

Master recherche en chimie
Option physique et chimie des matériaux

Sujet :

**« Synthèse et caractérisation d'un matériau céramique pour résonateurs
hyperfréquences à base de $\text{Nd}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ sans le tantale »**

Réalisé par : **M^{lle} ILOURMANE Adidi**

Dirigé par : **M^{me} AMAOUZ Nouara** Maître de Conférences à l'UMMTO

Co-dirigé par : **Mr ITAALIT Brahim** Doctorant à LUSAC, Université de Caen,
Basse Normandie ; France

Soutenu le : 10/10/2012
Devant le jury composé de :

Mr S. MEZIANE	Maître Conférences /A	UMMTO	Président
Mr A. CHAOUCHI	Maître Conférences /A	UMMTO	Examineur
Mme N. OUABADI	Maître Assistante /A	UMMTO	Examinatrice

2011/2012

PRESENTATION DU LABORATOIRE

Le Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (L.U.S.A.C.) a été créé en 1994, et est rattaché à l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Normandie (ESIX) et à l'Université de Caen Basse-Normandie. Il rassemble une vingtaine d'enseignants-chercheurs des différentes composantes scientifiques du site universitaire de Cherbourg : IUT Cherbourg Manche, Licence Sciences et Ecole d'Ingénieurs de Cherbourg.

Le L.U.S.A.C. est divisé en trois axes de recherche principaux :

- ✚ Un axe Composants et Systèmes Electroniques.
- ✚ Un axe Mécanique des Fluides.
- ✚ Un axe Céramiques, Capteurs, Composants et Procédés.

C'est au sein de l'équipe Céramiques, Capteurs, Composants et Procédés que ce stage s'est déroulé.



**Laboratoire Universitaire des
Sciences Appliquées de Cherbourg**
Rue Louis Aragon
BP 78 50130
Cherbourg-Octeville
02-33-01-42-33



Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Universitaire des Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC) dans l'équipe Céramiques, Capteurs Composants et Procédés (CCCP), dans le cadre d'une convention de stage entre ce laboratoire et l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou.

*Je tiens à remercier le Professeur **Hamid GUALOUS**, le directeur du LUSAC, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LUSAC et pour sa gentillesse et sa bonne humeur.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à ma promotrice, **Mme AMAOUZ Nouara**, maître de conférences à l'UMMTO, d'avoir accepté de m'encadrer. Merci pour son sérieux qui me poussait à travailler d'avantage et pour la confiance qu'elle m'avait témoigné tout au long de ce travail.*

*Je remercie également **Mr Brahim Itaalit** pour m'avoir appris énormément de choses sur les céramiques, pour m'avoir co-encadré durant le stage. Je tiens à le remercier pour avoir supervisé mon travail.*

*Mes vifs remerciements vont à **Mr. David HOUIVET** maître de conférences, à l'université de Caen, responsable de l'équipe CCCP, de m'avoir invité pour ce stage au sien de son équipe et d'avoir veillé au bon déroulement du stage ainsi que mon séjour à Cherbourg.*

*Je tiens à remercier très sincèrement **Mr. Smail MEZIANE**, Maître de Conférences à l'Université de Tizi Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.*

*Je tiens à remercier vivement **Mr. Ahcène CHAOUCHI** Maître de Conférences à l'UMMTO et **Mme. Nadia OUABADI**, Maître Assistante à L'UMMTO pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de faire parti du jury de ce mémoire.*

*Je voudrai aussi remercier **Mr. Régisse QUERCIOULI** pour m'avoir fais partager son expérience et découvrir plusieurs appareils et technique de recherche.*

*De manière générale je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai croisé dans le laboratoire céramique ainsi que le personnel de LUSAC, précisément **Stéphanie CREVON** pour sa bonne humeur et sa gentillesse.*

Je n'oublierai évidemment pas de remercier tous les enseignant (e)s du Département de chimie et de physique auxquels revient le mérite de notre formation.

Je remercie également ma familles pour leur grand soutien et tout(e) s mes ami(e) s.

Le mérite de ce travail revient à toutes les personnes qui ont participé à sa réalisation et auxquelles j'exprime ma profonde reconnaissance.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

*Ma source de tendresse, celle qui me gave de son amour, sans rien attendre en
retour, ma chère mère;*

*Celui qui ne cessera jamais de m'encourager, et dont je suis et serai toujours
fière: mon chère père;*

Ma chère grand-mère;

La mémoire de mes grands parents ;

Ma sœur Fettouma à qui je souhaite beaucoup de succès dans toute sa vie ;

Tous mes frères et sœurs;

Mon oncle et à toutes mes tantes;

Ma promotrice Mme: Amaouz Nouara;

A Mon co-promoteur Brahim Itaalit;

Tous les membres du jury;

Mes ami(e) s;

Tous ceux qui m'ont aidé lors de la réalisation de ce travail.



Adidi



SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITES</u>	
I / GÉNÉRALITES.....	2
I-1 / Les matériaux	2
I-2 / Définitions	2
I-2-1 / Céramique.....	2
I-2-2 / Isolant.....	3
I-2-3 / Diélectrique.....	4
II / GRANDEURS CARACTÉRISTIQUES D'UN MATÉRIAU DIÉLECTRIQUE.....	4
III / RÉSONATEURS DIÉLECTRIQUES HYPERFRÉQUENCES.....	7
III-1 / Historique (Les résonateurs céramiques).....	7
III-2 / Généralités sur les résonateurs.....	8
III-3 / Fréquence de résonance.....	9
III-4 / Applications.....	10
IV / RÉSONATEURS À BASE DE TANTALE.....	10
<u>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION</u>	
I / DE LA POUDRE À LA CÉRAMIQUE.....	12
I-1/ Méthode de synthèse d'un matériau céramique dense	12
I-2/ Matières premières.....	12
I-3 / Mélangeage et broyage des poudres.....	14
I-4 / Chamottage ou calcination.....	14
II-5/ Mise en forme, pressage.....	15
II-6/ Frittage.....	16
II / CARACTÉRISATION DES POUDRES ET DES CÉRAMIQUES.....	17
II-1 / Caractérisation structurale par diffraction des rayons X.....	17
II-2 / Caractérisations thermiques.....	18
II-2-1 / Dilatométrie.....	18
II-2-2 / Analyse thermogravimétrique.....	18
II-3 / Caractérisations microstructurales des céramiques.....	19
II-3-1 / Densité.....	19

II-3-2 / Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	20
a- Principe.....	20
b- image.....	21
III / Caractérisation des propriétés diélectriques hyperfréquences.....	22
<u>CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</u>	
I/ Caractérisations des poudres.....	23
I-1 / Analyse thermogravimétrique des poudres.....	23
I-2 / Analyse des rayons X de la poudre de NCT.....	24
II / Synthèse et caractérisation des céramiques.....	25
II-1 / Analyse Dilatométrique.....	25
II-2 / Analyse structurale par diffraction aux rayons X.....	26
II-3 / Analyse texturale par Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
III / Propriétés diélectriques.....	29
III-1 / Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques.....	29
IV/ Mesures hyperfréquences (Q^*f , τ_f).....	31
V-1 / Coefficient de stabilité en température (τ_f).....	31
VI-2 / Facteur de mérite (Q^*f).....	32
V/ Température de recuit (Influence d'un cycle thermique de recuit).....	33
V-1 / Mesures hyperfréquences après recuit à : 1200°C ,1300°C et 1400°C pendant 10h	33
V-2 / Mesures hyperfréquences après recuit à 1200°C pendant 20h.....	34
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	36
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	37
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	39
<u>LISTE DES FIGURES</u>	40

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Le développement des systèmes électroniques dans le domaine des hyperfréquences impose l'utilisation de filtres, composants qui incluent un «résonateur caractérisé d'une part par une bande de fréquence de résonance la plus étroite possible, mais aussi la plus stable en fonction de la température, et d'autre part par des pertes diélectriques les plus faibles possibles à cette fréquence. Les principales applications sont les radars, les télécommunications par satellite et le radiotéléphone. Bien que concurrencés par les résonateurs à air en particulier pour les plus faibles fréquences, les résonateurs céramiques sont les principaux composants utilisés.

L'objectif principal de ce travail est l'élaboration et la caractérisation physico-chimique de nouvelles céramiques de structure pérovskite à base de néodymium trivalent. En vue d'application dans le domaine de résonateurs hyperfréquences.

Dans un premier temps, la composition chimique la plus adaptée en termes de stabilité en température a été recherchée. Notre choix s'est porté sur les solutions solides de type $(1-x)[\text{Nd}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]-x[\text{La}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]$ (NCT-LCT) à base de néodymium, lanthane et de cobalt. Par la suite, nous avons cherché à optimiser les procédés de synthèse afin d'obtenir un facteur de mérite aussi grand que possible.

Seules quelques familles de matériaux répondent à ces exigences, et notamment les pérovskites à base de tantale. Le coût de production de ces matériaux ne cesse d'augmenter du fait de la flambée des prix de ce dernier. Et afin de remédier à ce problème financier, humain et écologique, il serait indispensable de mener des recherches visant à ne plus utiliser le tantale dans les résonateurs.

Ce travail a contribué à la mise en place des expérimentations et de l'étude concernant les résonateurs hyperfréquences sans tantale à base de néodymium.

Le présent mémoire est structuré de la manière suivante:

Le premier chapitre est consacré aux rappels théoriques et définitions des résonateurs hyperfréquences et généralités sur les matériaux céramiques et diélectriques.

Les différentes techniques expérimentales utilisées, que ce soit pour la synthèse des céramiques ou la caractérisation de leurs différentes propriétés, sont décrites dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus. Puis une conclusion générale vient clôturer ce mémoire.

CHAPITRE I: GENERALITES

I- Généralités

I.1- Les matériaux

Les matériaux sont des solides d'origine naturelle ou artificielle utilisés pour la fabrication d'objets, de machines, pour la construction de bâtiment, de ponts, de barrages, de véhicules, de navires, d'avions... Les matériaux sont indispensables dans notre société dans laquelle ils jouent un rôle essentiel [1] et [2].

Il existe quatre grandes classes de matériaux:

- les métaux et leurs alliages;
- les polymères organiques;
- les céramiques;
- les composites.

I.2- Définitions

I.2.1- Céramique

Le mot céramique a été emprunté du grec κεραμικός (*keramikos*) qui signifie « l'argile », lui-même dérivé de κέραμος (*keramos*) qui signifie « vase d'argile » [3]. Depuis des milliers d'années, l'argile a servi de matière première pour la fabrication de poteries, de briques et de tuiles [4].

Mais qu'est-ce qu'une céramique ? De nombreuses définitions ont été données aux céramiques, on pourra les définir d'une manière générale comme suit : « la céramique est un domaine scientifique, technique et industriel qui s'occupe de la fabrication et des propriétés des solides inorganiques polycristallin non métalliques présentant une structure complexe de grains et de joint de grains. ».

Le terme céramique évoque souvent des objets rustiques comme des poteries, des briques et des tuiles, mais le mot céramique signifie un objet solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. Les céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est à dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joints de grains) comme illustrée sur la figure 1.

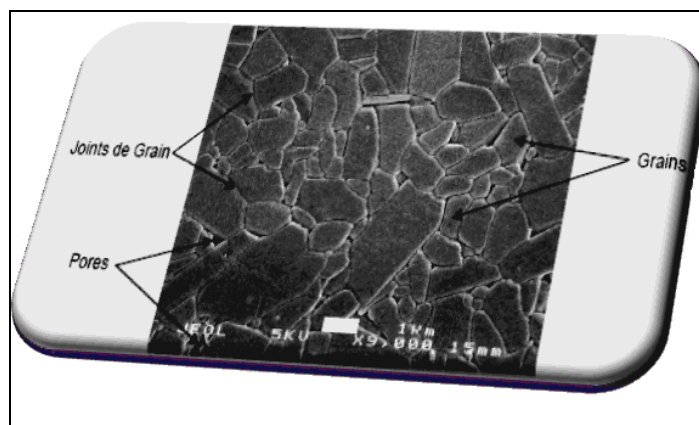


Figure 1 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.

Lors d'un cycle de conférences organisé conjointement à Sèvres à la fin des années 1960 par l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles (ENSCI), la Société Française de Céramiques (SFC) et l'Institut de la Céramique Française (ICF), trois définitions ont été proposées afin de nous permettre de préciser les notions de technologie céramique, de matériau céramique et de produit céramique :

- ❖ **Technologie céramique :** procédé de fabrication consistant à façonner, à la forme désirée, un objet composé de poudres minérales, puis, par cuisson à haute température, à consolider cet objet dont la forme reste conservée.
- ❖ **Matériau céramique :** matériau solide artificiel constitué de minéraux anhydres cristallisés, éventuellement associés à une phase vitreuse, formés par synthèse à haute température.
- ❖ **Produit céramique :** pièce constituée d'un matériau céramique, obtenue généralement par un procédé spécifique (technologie céramique).

Ainsi, il nous est aisé de parvenir à la conclusion suivante : une céramique n'est pas un matériau ou une famille de matériaux, mais un objet qui a été façonné selon une technologie particulière appelée technologie céramique.

I.2.2- Isolant

C'est une substance qui a une conductivité électrique suffisamment faible pour être utilisée, afin de séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents. On peut considérer comme synonymes les mots isolant et diélectrique.

I.2.3- Diélectrique

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

II- Grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique

Quelle que soit la classe à laquelle appartient un matériau diélectrique celui-ci est caractérisé par quatre grandeurs qui sont : la résistance d'isolement, la constante diélectrique, les pertes diélectriques et le coefficient de stabilité en température. Ces quatre grandeurs étant largement décrites dans la littérature nous ne présenterons ici que leurs principales significations physiques.

🚧 La résistance d'isolement (la résistivité ρ)

Elle traduit les facultés du matériau à s'opposer au passage d'un courant continu. Pour un diélectrique parfait la résistivité est infinie. Cependant les propriétés de conduction, donc d'isolation, d'un matériau sont régies par la structure de bande de celui-ci. La largeur de la bande interdite n'étant jamais infinie (présence de défauts, etc.) ce cas n'existe pas. On admet cependant, que pour une application comme diélectrique donc comme isolant quasi-parfait, la valeur de la résistivité des matériaux doit être supérieure à 10^{11} Ohm.cm.

La permittivité relative ϵ_r , le facteur de qualité Q et le coefficient de stabilité de la fréquence de résonance avec la température τ_f , sont les trois paramètres importants permettant de caractériser les résonateurs hyperfréquences.

🚧 La permittivité relative ou constante diélectrique

La permittivité d'un matériau isolant traduit la capacité de celui-ci à stocker de l'énergie. En effet, la charge électrique Q d'un échantillon est reliée à la capacité C et la tension appliquée V par la relation :

$$Q = C * V \quad (1)$$

La capacité C est liée à la permittivité par la relation :

$$C = n\epsilon_0\epsilon_r \frac{S}{e} \quad (2)$$

Où n représente le nombre de couche diélectrique actives, S la surface des électrodes et e l'épaisseur totale. Pour une géométrie et une tension données, plus la permittivité ϵ_r est élevée plus la quantité de charges électriques Q et donc la quantité d'énergie stockée sont élevées.

Cette permittivité est une propriété intrinsèque du matériau. Sa valeur est due à des phénomènes de polarisation de dipôles électriques. Dans le domaine des hyperfréquences, seules deux contributions sont à considérer:

- La polarisabilité ionique due au déplacement des anions et des cations par rapport à leur position d'équilibre dans le réseau cristallin. Cette contribution est prépondérante.
- La polarisabilité électronique due à une déformation des nuages électroniques des atomes;

Il est important que la permittivité relative soit la plus élevée possible, car la taille d'un résonateur est inversement proportionnelle à la racine carrée de la permittivité relative. En réalité, afin que d'autres conditions puissent être rencontrées, la gamme de matériaux est restreinte approximativement à $20 < \epsilon_r < 100$.

Les pertes diélectriques

À la fréquence de résonance les énergies électriques et magnétiques sont emmagasinées à l'intérieur du résonateur. En réalité, il existe des pertes appelées pertes diélectriques correspondant à l'énergie dissipée dans l'air au voisinage du résonateur. Sous l'effet de champs alternatifs, la constante diélectrique est en fait imaginaire: $\epsilon = \epsilon' + i.\epsilon''$. Comme nous l'avons dit précédemment, le mécanisme de polarisabilité ionique présente un phénomène de résonance dans le domaine infrarouge, gamme des térahertz. Cet éloignement des fréquences d'utilisation des résonateurs rend tout effet sur la partie réelle de la constante diélectrique imperceptible. En revanche, la partie imaginaire croît régulièrement avec la fréquence. Ce phénomène de pertes est intrinsèque au cristal parfait. Il est dû à des interactions soustractives du spectre de résonance infrarouge [5], c'est-à-dire aux termes anharmoniques de l'énergie de vibration du réseau. Il existe des phénomènes de pertes extrinsèques liés d'une part à l'inhomogénéité du cristal réel (défauts, lacunes, atomes dopants, isotopes...) et d'autres liés à l'inhomogénéité des céramiques (dislocations, étendues, joints de grains, pores, inclusions et phases secondaires).

Le but recherché est d'avoir le moins de dissipation d'énergie possible ce qui revient à chercher à obtenir des diélectriques avec le plus petit **tan δ** possible.

On définit la tangente des pertes **tanδ** comme le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie fournie au résonateur. On a la relation:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3)$$

L'énergie dissipée par le condensateur **tanδ** est de la forme $V.I.\cos \varphi$ dans cette expression, φ représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I . Dans le cas d'un diélectrique parfait le déphasage entre tension et intensité serait égal à 90° et l'énergie dissipée serait donc nulle. L'angle δ est défini comme étant égal à $90-\varphi$.

On définit également le facteur de qualité ou coefficient de surtension Q qui est plus utilisé pour caractériser les résonateurs comme étant l'inverse des pertes diélectriques.

$$\triangleright Q \approx \frac{1}{\tan \delta} \quad (4)$$

Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance f , Q diminue. On considère alors en pratique le produit $Q \times f$ qui est constant. Il est appelé facteur de mérite. En réalité, on a $Q \times f = \text{constante}$ pour les fréquences supérieures à 5GHz.

Le coefficient de stabilité en température de la constante diélectrique

Représente comme son nom l'indique la stabilité de la permittivité, ou plus précisément de la partie réelle de celle-ci, sur une plage de température donnée. Il est noté τ_ε et défini comme suit :

$$\triangleright \tau_\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T * \varepsilon_{25^\circ C}} \quad (5)$$

Il peut également être calculé à partir de la capacité (la capacité et la permittivité étant liées). Il s'exprime alors comme suit :

$$\triangleright \tau_\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta T * \varepsilon_{25^\circ C}} \quad (6)$$

Le coefficient de stabilité τ_f caractérise les variations de la fréquence de résonance en fonction de la température. Il est donné par la relation:

$$\triangleright \tau_f = \frac{1}{f} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta \tau} \quad (7)$$

Il est lié au coefficient de stabilité de la constante diélectrique par la relation:

$$\triangleright \tau_f = -\alpha - \frac{\tau_\varepsilon}{2} \quad (8)$$

Dans les applications hyperfréquences actuelles, il est important, afin que la fréquence du signal reste constante malgré les modifications de température, que le coefficient de stabilité soit proche de zéro ($\tau_f \sim \pm 2\text{ppm}/^\circ\text{C}$), mais non nul afin de compenser l'expansion thermique de la cavité micro-ondes [6].

III- Résonateurs diélectriques hyperfréquences

III.1- Historique (Les résonateurs céramiques)

Le concept résonateur a été introduit par Richtmyer [7] en 1939. Les résonateurs céramiques offrent des avantages importants en termes de gain de place et de sélectivité du signal par rapport aux structures traditionnelles. Basé sur le modèle original de Richtmyer, un résonateur céramique monomode a une forme cylindrique et possède une cavité axiale centrale, permettant aux ondes de circuler dans l'anneau externe solide. Malgré la simplicité du modèle, les premiers résonateurs céramiques n'ont été réalisés que 30 ans plus tard [8]. Il a fallu attendre 10 ans de plus pour voir apparaître sur le marché les premiers composants de haute qualité [9] [10].

Dans les années 1960, le dioxyde de titane (TiO_2) a été étudié [11] dans le cadre des résonateurs hyperfréquences. Il est caractérisé par une permittivité relative proche de 100, un facteur de qualité élevé et une forte instabilité en température ($\tau_f \sim +450\text{ppm}/^\circ\text{C}$). D'autre part, des études ont été menées sur la composition $\text{BaTiO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ de structure bronze de tungstène, par Bolton [8]. Il a été trouvé que cette composition est stable en température (τ_ϵ proche de zéro) avec une permittivité relative voisine de 80. Les travaux de Bolton ont formé la base des recherches dans le domaine des matériaux à structure bronze de tungstène [12].

Entre la fin des années 1970 et le début des années 1980, des recherches ont été menées autour de matériaux incluant $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, $(\text{Zr},\text{Sn})\text{TiO}_4$ et BaTi_4O_9 . En 1981, Plourde et Ren [13] ont rapporté, dans leur investigation sur différentes familles de matériaux, que la valeur de $Q \times f_0$ accessible était autour de 36.000GHz, avec un ϵ_r maximum de 40. L'explosion du marché des télécommunications dans les années 1990, a stimulé les recherches dans le domaine des diélectriques pour:

1. applications micro-ondes,
2. les téléphones portables, dans le domaine des matériaux à haute permittivité relative ($\epsilon_r \sim 75\text{-}90$)
3. les applications fixes (radars...) dans le domaine des matériaux à très fort facteur de qualité ($Q \times f \sim 30.000$ à 3GHz).

Les matériaux les plus étudiés sont les matériaux à structure bronze de tungstène (forte permittivité relative) et les pérovskites complexes, tel que $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ($\epsilon_r \sim 24-29$ et Q élevé). Des études récentes sont focalisées sur d'autres familles de matériaux, telle que les pérovskites simples (exemple $\text{CaTiO}_3\text{-LaAlO}_3$, $\epsilon_r \sim 45$) et les composés biphasés de structure $\alpha\text{-PbO}_2\text{-ZrTiO}_4\text{-ZnNb}_2\text{O}_6$ ($\epsilon_r \sim 44$) dont les valeurs de $Q \times f_0$ avoisinent les 48.000GHz.

III.2- Généralités sur les résonateurs

Les résonateurs diélectriques hyperfréquences sont des composants isolants capables de résonner à une certaine fréquence appelée fréquence de résonance, comprise dans la gamme 500MHz à 100GHz. Le plus souvent, ils se présentent sous la forme de cylindres, parallélépipèdes ou tubes.

Dans les systèmes électroniques actuels utilisant le domaine des hyperfréquences - tels les radars ($f \approx 30\text{GHz}$), les télécommunications par satellite (de 10 à 12GHz) ou les téléphones portables (autour de 2GHz)- il est nécessaire d'utiliser des filtres, incluant des résonateurs hyperfréquences. Ces filtres doivent, d'une part avoir une bande de résonance la plus étroite et la plus stable possible, notamment en fonction de la température, et d'autre part des pertes diélectriques les plus faibles à cette fréquence.

Diverses familles de matériaux sont utilisées dans la fabrication de céramiques diélectriques hyperfréquences. Les principales sont listées dans le tableau 1, accompagnées des caractéristiques des composants réalisés :

Tableau 1 : Principaux matériaux utilisés pour réaliser des résonateurs céramiques [14]

Matériaux	ϵ	$\tau_\epsilon(\text{ppm.K}^{-1})$	Q	Fréquence (GHz)
Al_2O_3	9	-60	50.000	10
$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$	24	0	26.000	10
Diagramme Ba-Zn-Ta-O	30	-3 à +3	12.000	6
Diagramme Zr-Sn-Ti-O	37 à 38	-3 à +3	13.000	4
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	39	-5 à +5	14.000	3
Diagramme Ca-Ti-Terre Rare-Al	47	20	6.000	6.5
Diagramme Ba-Ln-Ti-O (Ln = Ln, Nd, Sn)	78 à 80	0 à 10	12.000	1
$\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$	90 à 100	-10 à +10	5.000	1

Tous ces matériaux sont de très bons isolants, caractérisés par de très faibles pertes diélectriques.

Les matériaux présentés dans ce tableau ne correspondent pas à des céramiques de composition structurale parfaitement définie : dans la plupart des cas, les composants sont

formés de matériaux polyphasés très complexes, et leur optimisation est réalisée expérimentalement et généralement de manière empirique. Ces matériaux peuvent être formés de plusieurs phases dont les structures et microstructures dépendent directement de la technologie céramique utilisée pour leur élaboration.

III.3- Fréquence de résonance

La fréquence de résonance est déterminée par la géométrie de l'échantillon et sa permittivité relative. À fréquence de résonance fixée, pour pouvoir réduire la taille des résonateurs (les dimensions), il est nécessaire de travailler avec des matériaux possédant des permittivités plus grandes. Des matériaux avec des fortes permittivités existent mais généralement ils possèdent une stabilité des propriétés en fonction de la température (τ_f) insuffisante. Certains composés ont des (τ_f) négatifs et d'autres positifs. La formation d'un composé possédant un (τ_f) négatif et d'un autre de signe positif devrait conduire à un résonateur avec un (τ_f) très faible permettant une utilisation industrielle. Il est important de constater que peu de compositions avec un (τ_f) négatif élevés sont recensés dans la littérature.

Il existe trois modes principaux de résonance en fonction de la forme, de l'environnement et de la fonction recherchée: les modes TE^1 , TEM^2 et HEM^3 , composés eux-mêmes d'une infinité de modes. Les résonateurs cylindriques sont les plus répandus. Ils sont utilisés selon le mode de résonance appelé $TE_{01\delta}$. Dans ce mode, les lignes de champ magnétique traversent le résonateur cylindrique selon des lignes bouclant à l'extérieur, permettant ainsi le couplage avec un guide d'onde passant à proximité du résonateur, alors que les lignes de champ électrique sont des lignes concentriques à l'axe du cylindre (figure 1)

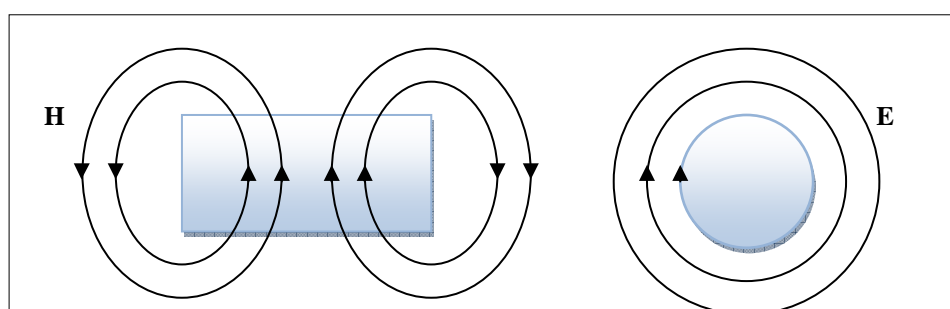


Figure2: Distribution des lignes de champs magnétique et électrique dans le mode $TE_{01\delta}$

La fréquence de résonance est liée à la fois à la permittivité relative du matériau et aux dimensions du composant. Pour la calculer, il est nécessaire de résoudre les équations de

¹ **TE** : transverse électrique (pas une composante transverse du champ électrique)

² **TEM** : transverse électromagnétique (pas de composante transverse du champ magnétique)

³ **HEM** : hybride électromagnétique (une composante transverse des champs électrique et magnétique)

Maxwell. Même pour un résonateur cylindrique simple en mode de résonance $TE_{01\delta}$, leur résolution est très complexe.

III.4- Applications

Les domaines d'application des circuits micro-ondes sont nombreux et variés. Parmi les applications courantes, nous pouvons mentionner les oscillateurs DRO⁴/VCO⁵, les filtres, les duplexeurs⁶... On retrouve ces composants dans le domaine de la téléphonie mobile (téléphone cellulaire, téléphone sans fil, stations relais de téléphonie), mais aussi dans les têtes de réception des antennes satellite, les systèmes GPS, les radars, les systèmes wifi...

IV- Résonateurs à base de tantale

De nos jours, de nombreuses céramiques utilisées pour les applications aux résonateurs hyperfréquences, possèdent des structures pérovskites complexes à base de « BZT » dopé, c'est-à-dire de compositions à base de $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$.

Les propriétés micro-ondes initiales du BZT ont été caractérisées par Kawashima et al. ($\epsilon_r = 30$, $Q = 6.500$ à $12GHz$ et $\tau_f \sim 0$) [15]. Des recherches plus poussées, quant aux températures et aux temps de frittages, leur ont permis de relier l'ordre dans la structure au facteur de qualité Q .

Tamura & al. [16] et Davies & al. [17] ont ensuite exploré les propriétés du BZT avec des ajouts de $BaZrO_3$. Après recuit, ils ont obtenu des valeurs de $Q \times f_0$ de l'ordre de $130.000GHz$ pour un ϵ_r de 30 et un τ_f nul. Cette composition a actuellement des applications commerciales et entre directement en compétition avec le système $BZT-SrGa_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ (SGT) dont des propriétés ont été étudiées par Kageyama et al. [18].

Du fait du coût élevé du tantale, des recherches ont été menées pour substituer partiellement celui-ci par du niobium, moins coûteux. Ce choix a été motivé par plusieurs raisons: les oxydes Nb_2O_5 et Ta_2O_5 ont la même structure cristalline et les ions Nb^{5+} et Ta^{5+} ont le même rayon ionique ($0,64\text{\AA}$) et la même structure électronique ($4p6$ et $5p6$) respectivement [19]. Plusieurs compositions ont été synthétisées, notamment le composé $BaZn_{1/3}Nb_{2/3}$ (BZN) dont les propriétés ($\epsilon_r = 38$, $\tau_f = +40$ et $Q \times f_0 = 60.000GHz$) le rendent prometteur pour des applications micro-ondes. En 2001, la composition $0.9Ba([Zn_{0,60}Co_{0,40}]_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.1Ba(Ga_{0,5}Ta_{0,5})O_3$ (BCZN-BGT) a été synthétisée par

⁴ DRO : sont des types d'oscillateurs très simples à un transistor, qui utilisent une pastille de céramique (diélectrique) comme cavité résonante.

⁵ VCO : Voltage Control Oscillator

⁶ Un duplexeur : est un dispositif électronique permettant l'utilisation d'une même antenne pour l'émission et la réception du signal

Hugues et al. [20]. Elle présente un τ_f nul, une constante diélectrique de 35 et un $Q = 32000$ à 3,05GHz, ($Q \times f_0 \sim 100.000\text{GHz}$).

Des recherches ont également été effectuées pour substituer intégralement le tantale. Endo et al. [21], par substitution du cobalt par du zinc sur le site B de la pérovskite BCN ($\text{BaCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$), ont obtenu une composition avec un τ_f nul et un $Q \times f_0$ de 70.000GHz à 6,5GHz.

Le but de cette étude est de synthétiser de nouvelles compositions céramiques de structure pérovskite à base de néodymium trivalent de formule générale :

$(1-x)[\text{Nd}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3] - x[\text{La}(\text{Co}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3]$. En vue d'application dans le domaine de résonateurs hyperfréquences.

CHAPITRE II: TECHNIQUES DE SYNTHÈSES ET DE CARACTÉRISATIONS

I- De la poudre à la céramique

I.1- Méthode de synthèse d'un matériau céramique dense

Les résonateurs hyperfréquences sont des matériaux céramiques massifs. Dans cette étude, tous les matériaux céramiques sont élaborés par réaction en voie solide. Les différentes étapes sont résumées sur l'organigramme suivant (figure 3).

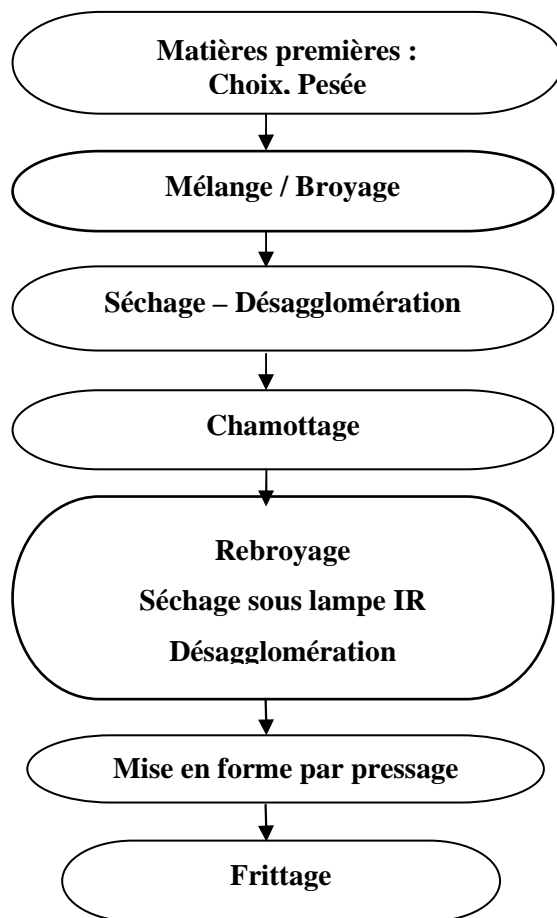


Figure 3: Organigramme de l'élaboration d'un matériau pour résonateurs hyperfréquences céramiques.

I.2- Matières premières

Les céramiques ont été synthétisées à partir des précurseurs qui nous ont été fournis par la société française TEMEX. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-1. Une correction des pertes au feu sur les masses à peser a été effectuée.

Tableau II-1 : Caractéristiques des matières premières.

Précurseur	Provenance	Pureté (%)	Perte au feu ($T^{\circ}=800^{\circ}\text{c}$) %
TiO ₂	Temex	99	Très faible
Nd ₂ O ₃	Cerac	99.9	2
Co ₃ O ₄	Temex	99	Très faible
La ₂ O ₃	Temex	99.995	5

Des balances électroniques de précision ont été utilisées pour les pesées de nos composés. Nous disposons de deux balances en fonction des masses à peser : une balance Précisa 180A (précision $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ g, jusqu'à 180g) (fig. 4a) et balance Précisa 3100C (précision $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ g, jusqu'à 3 kg) (fig. 4b).

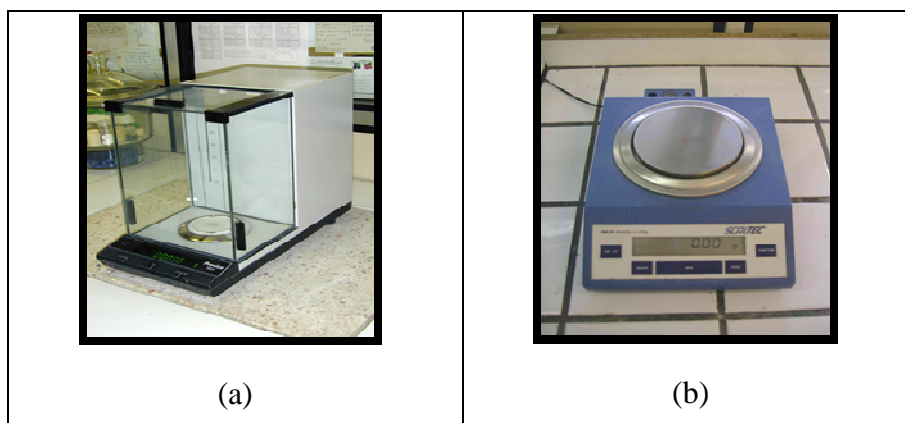


Figure 4 : Balances électroniques de précision

La composition $(1-x)[\text{Nd}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3]-x[\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3]$ a été obtenue par mélange des deux pérovskites $\text{Nd}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (NCT) et $\text{La}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ (LCT) synthétisées séparément par attrition. Le tableau II-2 résume les pourcentages massiques de NCT et LCT.

Tableau II-2 : Compositions synthétisées

Valeurs de x	Pourcentage massique (%)	
	(1-x) NCT	x LCT
x = 0	100	0
x = 0.2	80	20
x = 0.4	60	40
x = 0.6	40	60
x = 0.8	20	80
x=1	0	100

I.3- Mélangeage et broyage des poudres

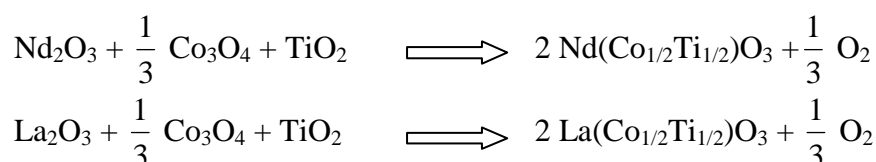
Le mélangeage/broyage est l'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. Cette opération permet l'homogénéisation de la préparation et la modification de la distribution granulométrique (distribution étroite). Les propriétés finales du matériau synthétisé dépendent essentiellement de l'étape mélangeage/broyage. En effet, la réaction à l'état solide fait intervenir le transport des constituants par les mécanismes de diffusion. De ce fait, un mélange intime des oxydes précurseurs aussi bien qu'un resserrement de la granulométrie et un accroissement de la surface spécifique sont des conditions favorables à ce type de synthèse. Une petite taille de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit [22].

Le mélangeage broyage est effectué par attrition à l'aide d'un attritor (figure 5). Le procédé de l'attrition met en œuvre des petites billes très dures et de petits diamètres de l'ordre du millimètre, mises en rotation avec la (ou les) poudre(s) à broyer en milieu humide. La poudre est broyée par choc ou par cisaillement entre les billes. Cette méthode de broyage met en œuvre de fortes énergies [23]. La barbotine récupérée est séchée dans une étuve à 125°C. La poudre séchée est désagglomérée dans un mortier en agate (figure 6).

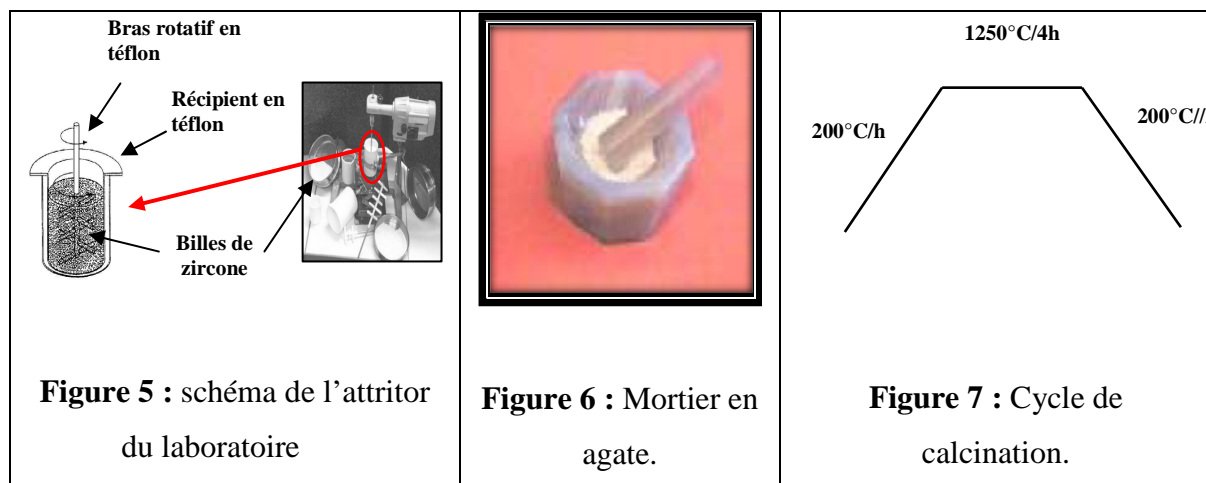
I.4- Chamottage (calcination)

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité [24]. Le chamottage consiste à faire subir au mélange de poudres un cycle thermique. Au cours de ce traitement, les poudres vont réagir par des phénomènes de diffusion en phase solide et former la phase cristalline recherchée. Les caractéristiques finales de la poudre chamottée dépendent du cycle thermique appliqué (température, temps). La calcination a été effectuée dans un four statique Pyrox sous atmosphère libre.

Les réactions mises en jeu lors du traitement thermique sont :



Les poudres obtenues après attrition, ont été chamottées à 1250 °C pendant 4h suivant le cycle de calcination schématisé sur la figure 7.



Le plus souvent, les mécanismes de diffusion au cours de l'opération de chamottage conduisent à un état aggloméré. Or la vitesse de densification augmente avec la taille des cristallites. C'est ainsi qu'un rebroyage ou une nouvelle désagglomération des poudres calcinées, est souvent recommandé avant l'étape de frittage. Dans cette étude, les poudres NCT et LCT synthétisées, dispersées dans l'éthanol, ont été rebroyées dans un broyeur planétaire ou la pulvérisette pendant 20min (Fig. 8a). Après le rebroyage, le mélange est séché sous des lampes infrarouges (les épiradiateurs, Fig. 8b) afin de diminuer le temps de séchage par conséquent limiter les phénomènes de ségrégations par sédimentation.

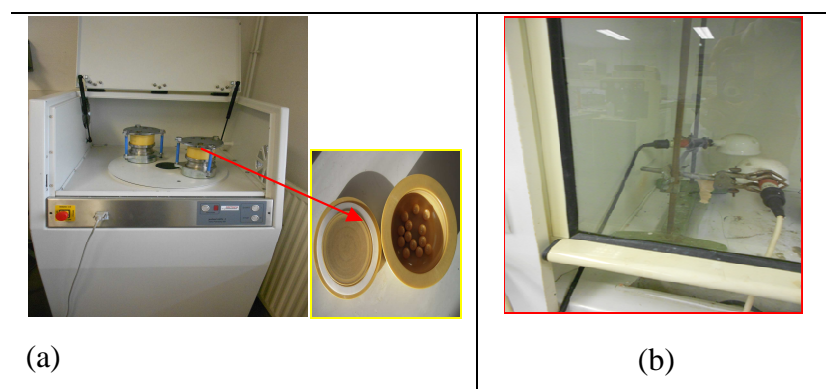


Figure 8 : Le broyeur planétaire de type semi-planétaire et lampes infrarouge.

I.5- Mise en forme, pressage

La technique de mise en forme utilisée ici est le pressage uniaxial. Avant le pressage, les poudres sont enrobées avec un liant organique l'APV (un alcool polyvinylique en solution aqueuse). Le rôle du liant est d'assurer la cohésion de la pièce crue par le pressage.

Le liant est ajouté manuellement à la poudre à raison de 0.5 à 1% en masse de liant par rapport à la masse de poudre sèche. Le mélange ainsi obtenu est alors séché à l'étuve puis désaggloméré au mortier avant d'être pressé sous forme de cylindre. Pour les résonateurs, la hauteur de la pastille (l'échantillon) est égale à son rayon.

Le pressage est réalisé à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale Carver[®] et de moules en acier de diamètres adaptés, (fig. 9). La pression généralement appliquée est de 2 T.

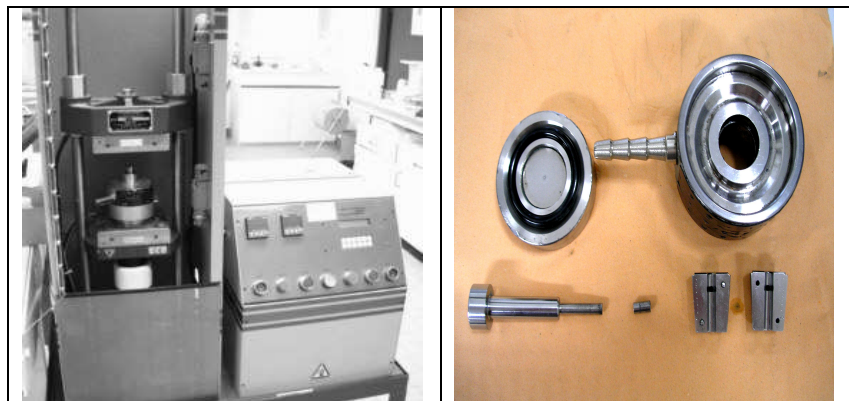


Figure 9 : Presse uniaxiale Carver et le moule de pressage

I.6- Frittage

L'une des phases finales du cycle d'élaboration du matériau céramique est le frittage. Le frittage peut se définir, selon Cizeron [25] comme «la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs constituants». Le terme « frittage » peut être défini de façon générale comme «le traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre grains d'un comprimé sans fusion totale de celui-ci ». Lors du frittage, les grains grossissent et se soudent entre eux. La porosité se réduit entraînant ainsi la densification de l'échantillon [14]

Les pastilles sont frittées sous air, dans un lit de poudre afin d'éviter leur pollution par diffusion et garder leurs propriétés électriques identiques en tout point. Les caractéristiques de la céramique frittée dépendent des caractéristiques et de la microstructure de la pièce crue, mais également de l'atmosphère, de la pression et de la température. Les mécanismes associés généralement au frittage ont été décrits par plusieurs auteurs [25] [26]. Nous rappelons ici les trois grandes étapes de cette opération :

✚ Le stade initial se caractérise par la formation et la croissance relativement rapide de cols entre les particules par transport de matière par diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur. Durant ce stade, il n'y a pas de croissance des grains ni de retrait de l'échantillon.

✚ Au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris une forme polyédrique, et les pores interconnectés que l'on assimile à des canaux tendent vers leur forme d'équilibre. La porosité est encore continue et ouverte jusqu'à la fin de ce stade. Généralement, on considère que la densification se produit par réduction de la section des canaux poreux situés le long des arêtes des grains. Vers la fin de ce stade, les pores peuvent devenir instables et se rétrécissent localement pour devenir isolés. Il s'agit de la fermeture de la porosité, qui correspond à la fin de ce stade. La densité atteint alors 90 à 95% de la densité théorique. [14]

✚ Le dernier stade fait intervenir un phénomène de croissance granulaire, dû à la migration des joints de grain et l'étranglement des canaux poreux qui provoque la fermeture de la porosité. On considère généralement que les pores, une fois isolés, rétrécissent continûment jusqu'à leurs disparitions plus ou moins complète. Il peut également apparaître un phénomène de coalescence des grains, les plus petits disparaissent au profit des plus gros, ce qui peut mener à l'apparition d'une porosité secondaire.

La partie finale de mise en œuvre des pastilles est le polissage. Le but de ce procédé est de rendre les surfaces efficaces des pastilles aussi planes et parallèles que possible et enlever toute porosité apparente en surface. Cela contribue à la diminution des pertes diélectriques. Après le polissage, les pastilles sont passées aux ultrasons, rincées à l'eau et à l'alcool, puis séchées.

II- Caractérisation des poudres et des céramiques

II.1- Caractérisation structurale par diffraction des rayons X

Lorsqu'un matériau polycristallin ou une poudre cristalline sont soumis à un rayonnement X monochromatique, celui-ci est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ entre les rayons incidents et diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg [27]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \dots \dots \dots (II - 1)$$

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan réticulaire. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle 2θ est caractéristique du matériau et de sa structure cristalline (la position des atomes dans le plan).

L'appareil utilisé est un diffractomètre Inel Equinox 3000 (fig. 10a) équipé d'une anode de cuivre ($\lambda = 0.15406$ nm). La détection est assurée en temps réel par un détecteur courbe INEL CPS 180 (fig. 10b) gazeux ne présentant pas de discrimination en énergie. Son domaine angulaire est de 110° en 2θ et son rayon de courbure est de 180 mm.



Figure 10a : INEL Equinox 3000

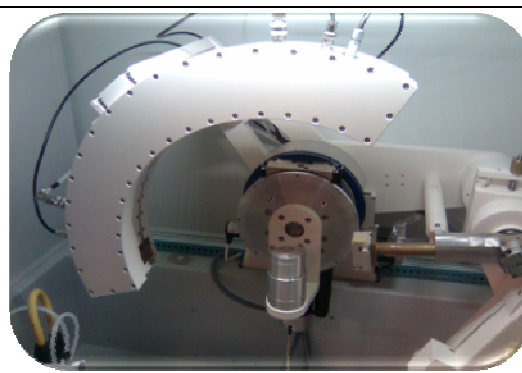


Figure 10b: Détecteur angulaire Inel CPS 18

II.2- Caractérisations thermiques

II.2.1- Dilatométrie

Les analyses dilatométriques permettent principalement de suivre, au cours d'un cycle thermique, les transformations physico-chimiques du matériau d'une part et de caractériser les différents stades du frittage des céramiques d'autre part. Le dilatomètre utilisé est un Setaram Setsys Evolution (fig. 11), permettant de travailler de la température ambiante jusqu'à 2400°C ., sous atmosphère contrôlée.

II.2.2- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG), permet de suivre les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'échantillon est placé dans un creuset à l'intérieur d'un four et relié à une microbalance. L'appareil utilisé est un Setaram TG-DTA92 (fig. 12), équipé d'une microbalance électronique à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux ressorts. Le fléau est asservi à une position constante par un système optoélectronique. Il permet de travailler jusqu'à 1750°C sous atmosphère contrôlée.

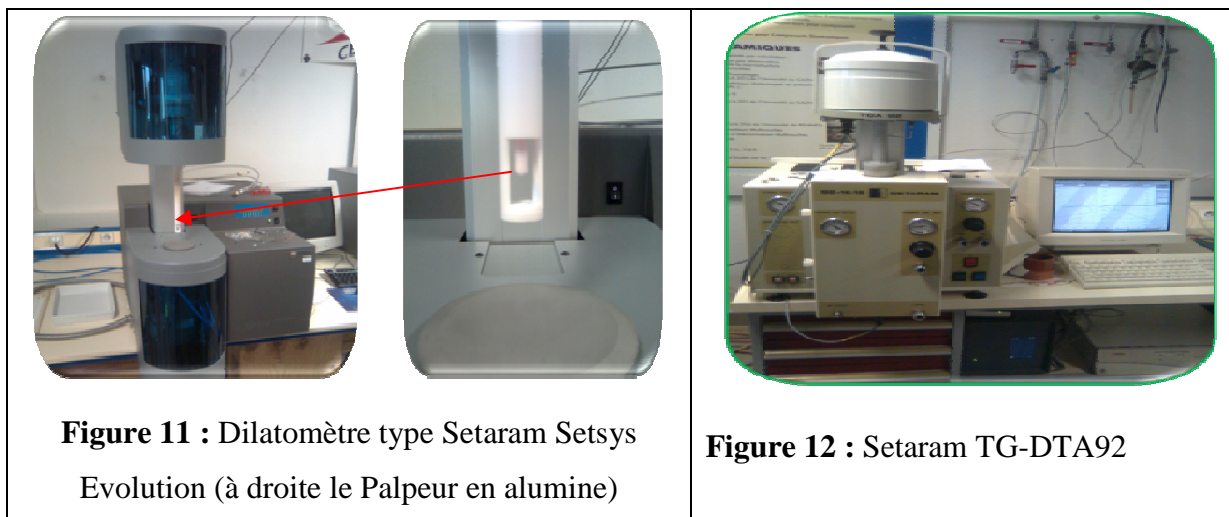


Figure 11 : Dilatomètre type Setaram Setsys Evolution (à droite le Palpeur en alumine)

Figure 12 : Setaram TG-DTA92

II.3- Caractérisations microstructurales des céramiques

II.3.1- Densité

La mesure de la densité des matériaux céramiques est effectuée par pesée avec une balance de précision Precisa 180A suivie d'une mesure du volume au moyen d'un pycnomètre à hélium de type Micromeritics AccuPyc 1330 (fig. 13). Le volume est déterminé en mesurant la variation de pression d'hélium entre deux chambres calibrées : la chambre échantillon et la chambre d'expansion. En utilisant l'hélium, on atteint grâce à cette mesure la densité squelettique de la céramique quand celle-ci présente une porosité ouverte.



Figure 13 : Micromeritics AccuPyc

$$\rho_{cal} = \frac{m}{V_{cal}} \dots\dots\dots (II-2)$$

V_{cal} : volume calculé à l'aide des mesures pycnométriques ;

ρ_{cal} : densité squelettique ;

m : masse de l'échantillon.

$$POROSITE \quad (\%) = \frac{V_{\text{apparent}} - V_{\text{squelettique}}}{V_{\text{apparent}}} * 100 \quad (\text{II-3})$$

V_{apparent} est le volume calculé à partir du diamètre et de l'épaisseur de la pastille et $V_{\text{squelettique}}$ (V_{cal}) est le volume mesuré par le pycnomètre. Le volume est en fait mesuré selon un cycle de 5 à 10 analyses.

II.3.2- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la microstructure du matériau, telle la distribution de la taille des grains ainsi que le type de porosité existant dans la céramique. L'examen micrographique est effectué à l'aide d'un microscope JEOL JSM-840A à filament de tungstène équipé d'un système de microanalyse des rayons X (EDX) de marque Thermo®. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire (6 à 270Pa), à l'état de poudre ou à l'état massif.

a- Principe

L'échantillon étant isolant, est métallisé à l'or par pulvérisation cathodique, avant l'observation afin de permettre l'écoulement des charges électriques. Pour l'observation de la microstructure, certains échantillons ont été polis par étapes successives avec des solutions diamantées, dont les diamants sont calibrés de 9 μm à 1 μm .

La microscopie électronique s'appuie sur les interactions électron-matière. Le matériau est bombardé par un canon à électrons, entraînant l'émission de divers signaux (Fig. 14a).

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion, fig. 14b) dont la taille dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon.

Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

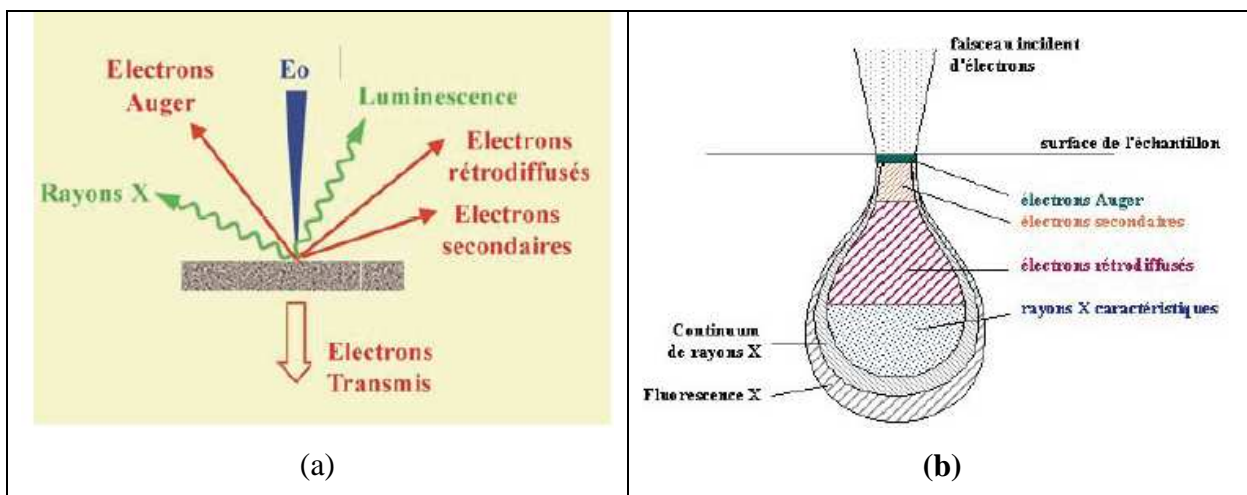


Figure 14 : (a) Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et signaux émis par le matériau (b) poire de diffusion.

L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet.

Le faisceau électronique incident est accéléré sous une tension pouvant aller de 3 à 30kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques.

b- Image

L'image de la surface des échantillons est reconstituée grâce à la détection des électrons secondaires. Ceux-ci, de faible énergie ($< 50\text{eV}$), issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Ces électrons de faible énergie, arrachés aux atomes par le faisceau incident, ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (de l'ordre de 10 nm). Les images présentent une bonne résolution et permettent d'appréhender le contraste topographique de l'échantillon, dans une large gamme de grossissements.

III- Caractérisation des propriétés diélectriques hyperfréquences

Les caractérisations hyperfréquences ont été effectuées dans une cavité hyperfréquence en cuivre, reliée à un appareil de mesure Agilent 8720ES S-Parameter Network Analyser (fig. 15), capable d'effectuer des mesures dans la gamme 50MHz à 20GHz.



Figure 15 : Agilent 8720SE S-Parameter Network Analyser

Cet appareil nous a permis d'isoler les pics caractéristiques de nos matériaux, et grâce à un protocole préprogrammé, d'obtenir les valeurs exactes de la fréquence de résonance, du facteur de qualité et des pertes. Les caractérisations hyperfréquences en température ont été menées dans une étuve Prolabo entre 20°C et 100°C.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus lors des différentes manipulations effectuées au cours de ce travail, ont été étudiés et interprétés dans cette partie.

I- Caractérisations des poudres

I.1- Analyse thermogravimétrique des poudres

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur les poudres, à fin de suivre le processus de décomposition des précurseurs et d'estimer la température de chamottage. L'analyse a été réalisée sous air entre 40 et 1300°C avec une vitesse de montée en température de 10°C/min. Les courbes ATG obtenues sont représentées dans la figure 16 ci-dessous.

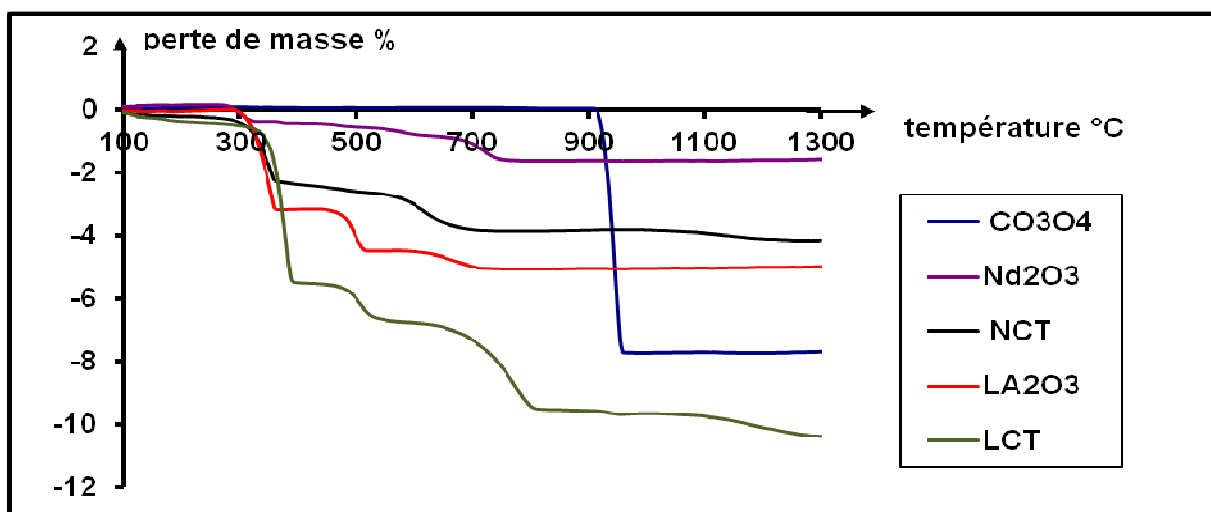


Figure 16 : Analyse thermogravimétrique des poudres

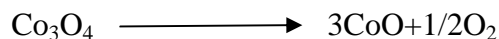
La décomposition thermique des précurseurs se produit en plusieurs étapes.

La première perte de masse est observée entre 100 et 300°C ; elle correspond sans doute à la déshydratation de la surface.

Dans cet intervalle de température, les fortes pertes sont enregistrées pour le précurseur La₂O₃ et la poudre LCT synthétisée. Ceci peut s'expliquer par une forte hydratation de l'oxyde de lanthane par rapport aux oxydes de néodymium et de cobalt.

Une deuxième perte survient à partir de 300°C et s'accélère rapidement pour se terminer au voisinage de 400°C. Cette perte de masse peut être attribuée à la décomposition des précurseurs de départ. Une autre perte de masse débute à 490°C pour s'achever au voisinage de 700°C. Cette perte de masse correspond probablement à l'élimination des OH internes liés, c'est à dire l'eau résiduelle piégée dans les pores, et au début de la cristallisation (changement de structure, i.e. le passage de l'état amorphe à l'état cristallin).

Une perte de masse de 7.7% est observée vers 910°C pour l'oxyde de cobalt. Cette perte peut être attribuée à la réduction de Co_3O_4 , selon la réaction suivante :



En tenant compte de ces résultats, nous avons jugé important de chamotter les oxydes précurseurs (Nd_2O_3 et La_2O_3) à 800°C avant la synthèse. Les poudres synthétisées séparément (NCT et LCT) ont été calcinées à 1100°C. Les poudres obtenues ont été analysées aux diffractions des rayons X. Nous présentons ci-dessous uniquement le diagramme de la poudre NCT calcinée à 1100°C. Il est important de signaler que les poudres calcinées à 1100°C s'hydratent facilement en contact avec l'air. Pour cette raison nous avons calciné à une température plus élevée (1250°C).

I.2- Analyse des rayons X de la poudre de NCT

Sur le diffractogramme de la figure 17, nous pouvons identifier la phase NCT de structure orthorhombique, dont le pic principal $\langle 121 \rangle$ apparait à $2\theta = 32.274^\circ$, proche de la phase NdTiO_3 [PCPDF : 86-1141]. Le logiciel utilisé pour le dépouillement des clichés DXR est le *X'Pert HighScore*.

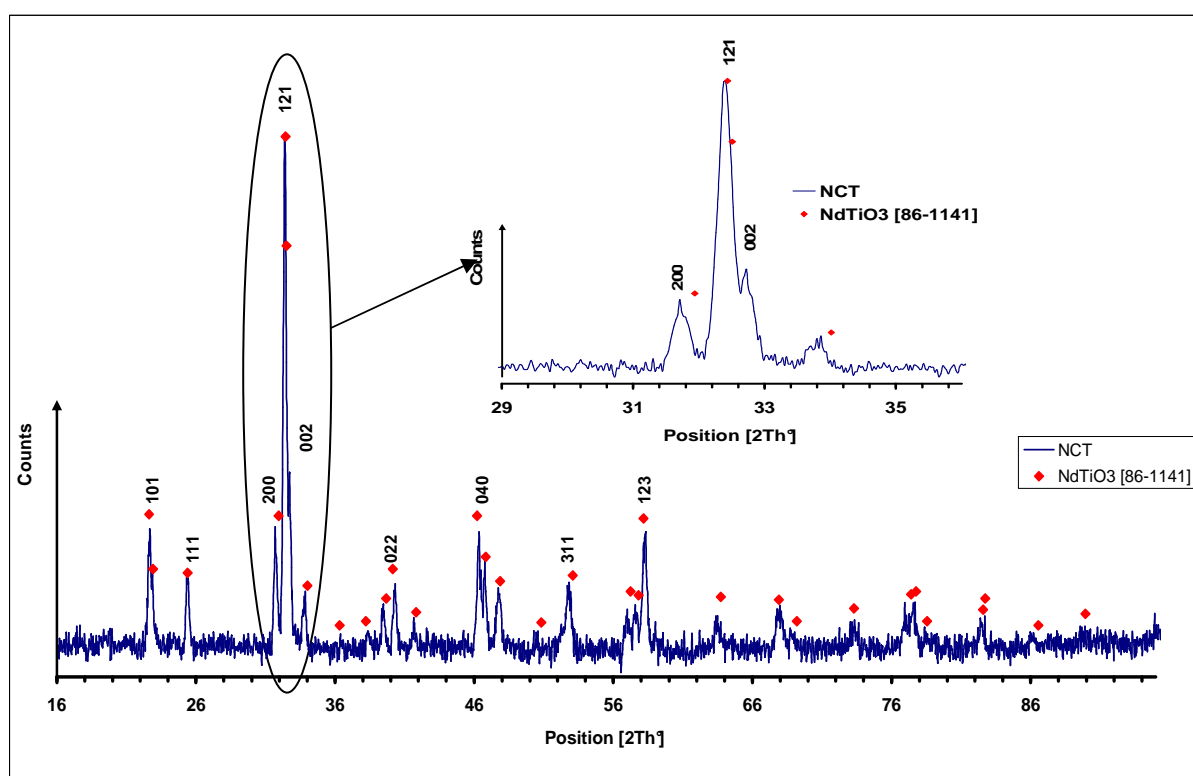


Figure 17 : DRX de la poudre NCT chamottée à 1100°C

Vu la quantité du travail effectuée dans cette étude, nous ne pourrions pas exposer la totalité des résultats obtenus sur les poudres et sur les céramiques. Nous nous développerons, dans ce mémoire, uniquement les résultats obtenus sur les matériaux massifs.

II- Synthèse et caractérisation des céramiques

II.1- Analyse Dilatométrique

L'analyse dilatométrique a été réalisée sur des échantillons compactés sous forme de cylindres, afin de déterminer la température de frittage optimale des résonateurs.

Sur la figure 18, sont représentées les courbes TMA obtenues. Nous remarquons qu'après une légère dilatation usuelle, les échantillons prennent du retrait au voisinage de 1340°C qui se poursuit et s'accélère rapidement pour se terminer à 1500°C sans aucune anomalie.

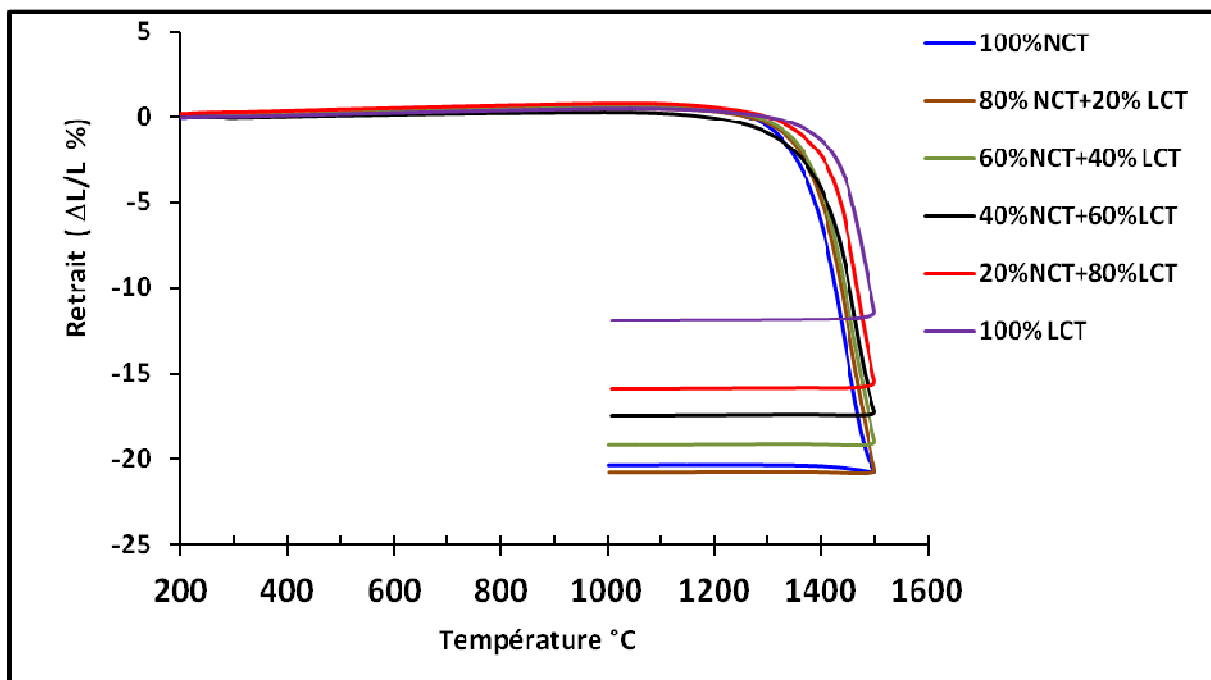


Figure 18 : Courbes dilatométriques des compositions NLCT

On remarque aussi que plus la teneur en LCT est élevée dans le mélange plus les courbes de retrait sont décalées vers des températures plus élevées. De manière générale, les courbes dilatométriques représentées dans la figure 18 ci-dessus, révèlent une température de fin de densification de 1500°C, quasiment identique pour tous les échantillons.

Suite aux résultats des analyses dilatométriques, les échantillons ont été frittés dans un lit de poudres à 1550°C, afin d'éviter la diffusion dans le support. Le cycle thermique est représenté dans la figure 19.

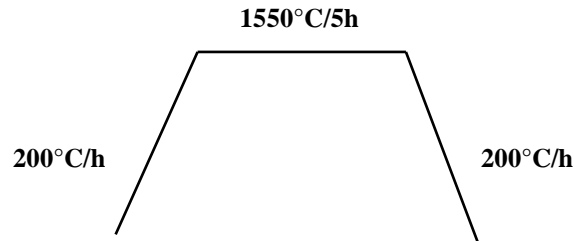


Figure 19 : Profil de température utilisé au cours du frittage.

II.2- Analyse structurale par diffraction aux rayons X

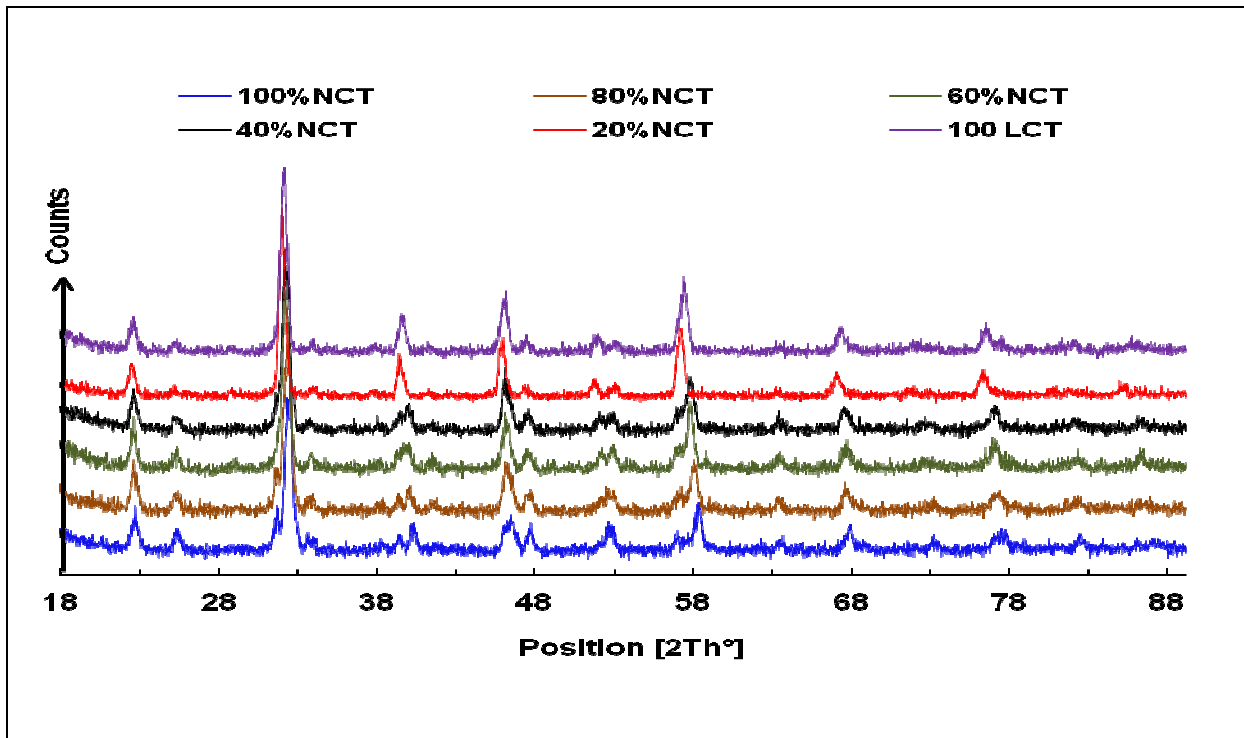


Figure 20 : Diffractogramme de rayon X réalisés sur les résonateurs frittés

La figure 20 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X des céramiques frittées à 1550°C. Les clichés de diffraction montrent que la substitution des atomes Nd par les atomes La dans la maille de $\text{Nd}(\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ne modifie pas la structure de celle-ci, hormis un léger décalage vers les faibles valeurs de 2θ . Tous les pics se superposent. Ceci peut s'expliquer par les valeurs des rayons atomiques très proches ($r_{\text{La}}=2.74\text{\AA}$, $r_{\text{Nd}}=2.64\text{\AA}$).

II.3- Analyse texturale par Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les céramiques obtenues à 1550°C ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies (Fig. 21 et 22), montrent des surfaces plus au moins poreuses par contre les observations des fractures (observation en cœur), mettent en évidence une porosité intergranulaire très faible. Ceci permet de supposer que la porosité en surface, peut être due à l'arrachement des grains lors du polissage.

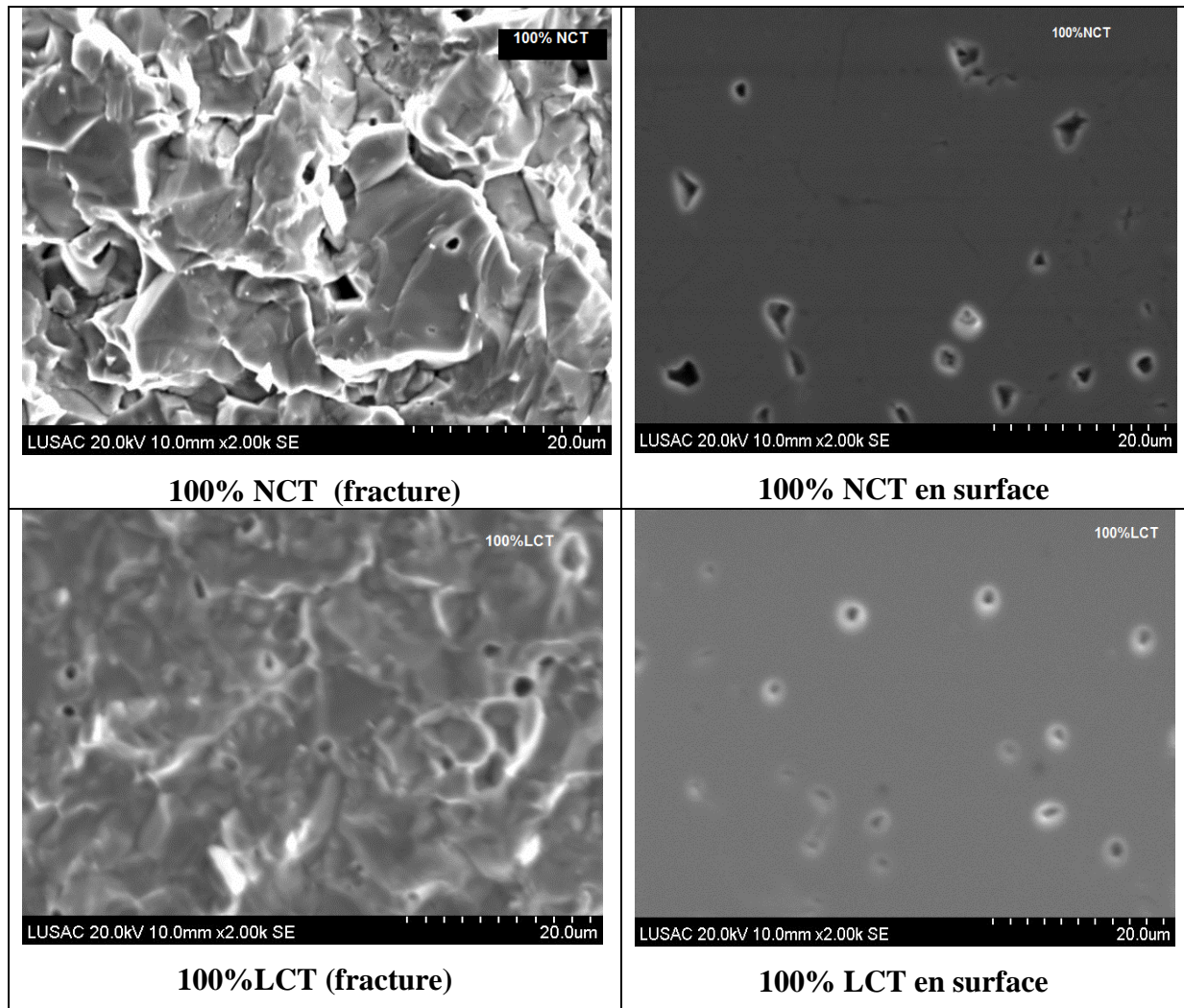


Figure 21 : micrographies des céramiques NCT et LCT

Les céramiques ont une distribution granulométrique hétérogène. Certains grains ont une taille inférieure à 2 μm par contre d'autres dépassent les 6 μm. Les grains sont soudés entre eux ; les petits grains s'insèrent entre les gros grains de manière à réduire la porosité.

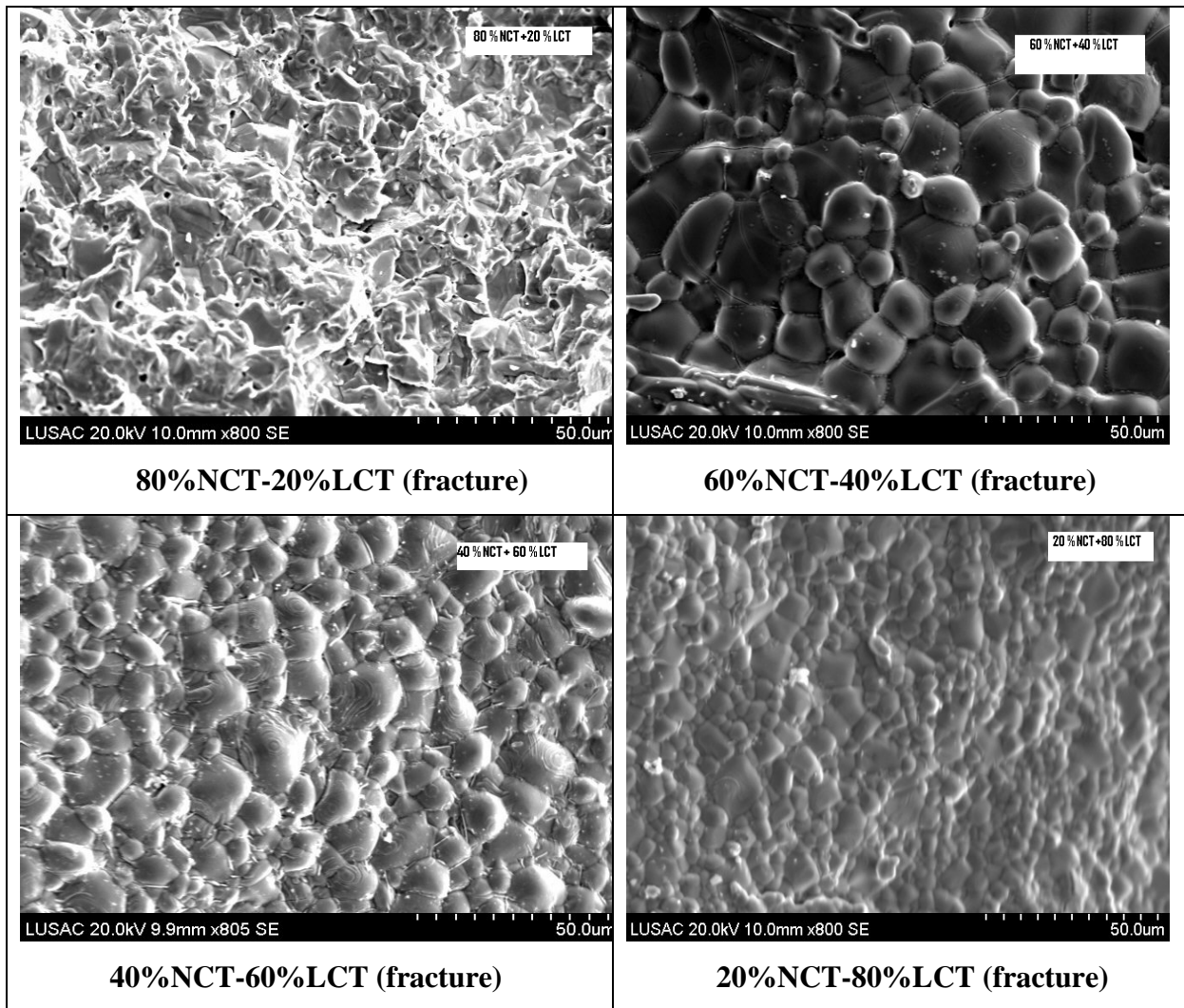


Figure 22: micrographies des céramiques NLCT

Nous remarquons aussi que la taille des grains diminue avec le taux de substitution de manière considérable. Cette diminution entraîne l'augmentation de la densification des céramiques. Ce qui est en parfait accord, avec les taux de densification regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Taux de densification des compositions (1-x)NCT-xLCT

Valeur de x	Composition en NCT(%)	Taux de densification (D%)
0	100%NCT	92
0.2	80%NCT	95
0.4	60%NCT	98
0.6	40%NCT	97
0.8	20%NCT	97
1	0%NCT	95

III- Propriétés diélectriques

III.1- Mesures de la permittivité et des pertes diélectriques

Nous avons étudié l'évolution de la permittivité et des pertes diélectriques des résonateurs NLCT, avec la température pour les différentes compositions (voir figures 23 et 24). Les deux surfaces de base des pastilles cylindriques sont métallisées avec de l'argent. Les électrodes en Ag ont été déposées à l'aide d'un pinceau sur les deux surfaces des disques. Pour favoriser l'adhésion céramique-métal, les échantillons métallisés sont recuits à 780°C.

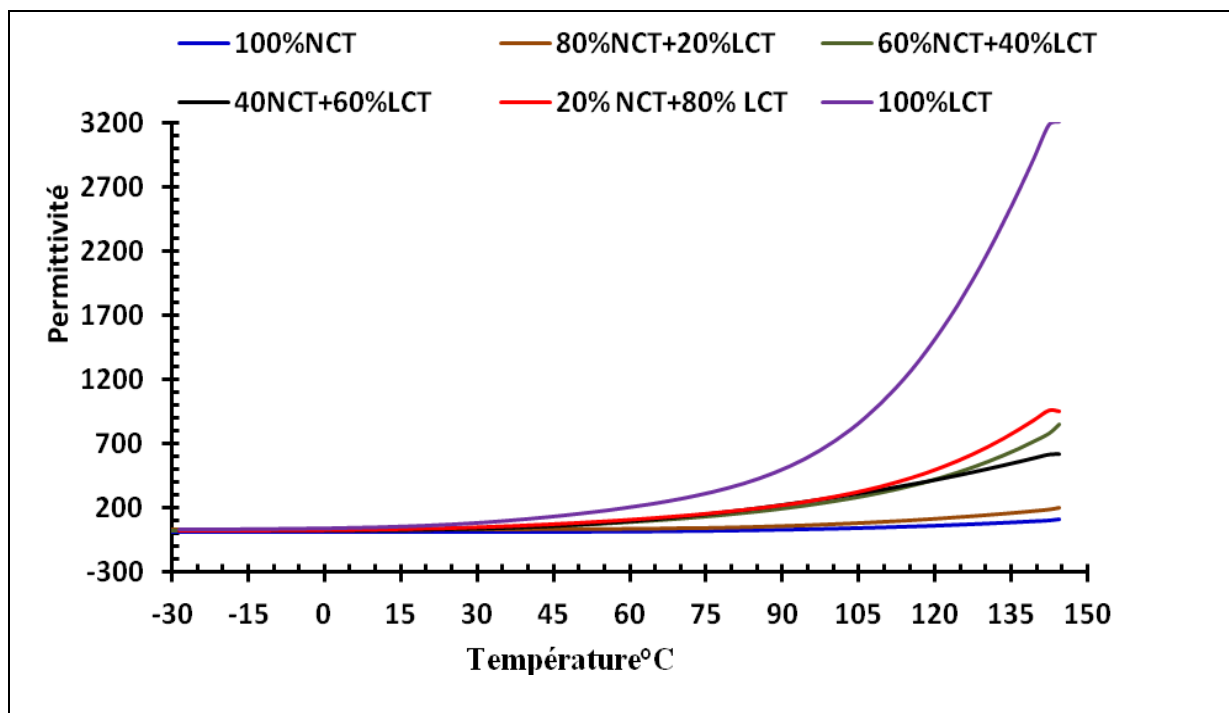


Figure 23 : Évolution de la constante diélectrique des résonateurs NLCT en fonction de la température.

Les courbes de permittivités en fonction de la température ont presque la même allure. La variation de la constante diélectrique est très faible à basses températures, pour toutes les compositions. On remarque que la variation de la permittivité en fonction de la température reste quasiment linéaire pour $x=0$ et $x=0.2$.

On distingue aussi que la permittivité est constante jusqu'à 100°C, pour $x=0.4$; 0.6 et 0.8, au delà de cette température la permittivité augmente avec la température.

C'est à partir de 40°C, qu'on distingue une augmentation considérable de la permittivité pour x=1. On conclut alors que la permittivité augmente avec la température et avec le taux de substitution. Le tableau III-2 regroupe les valeurs d'Epsilon à la température ambiante (25°C).

Tableau III-2 : Valeurs de ϵ_r en fonction de x

Valeur de x	Composition	ϵ_r à 25°C
0	NCT	10
0.2	0.8NCT-0.2LCT	28
0.4	0.6NCT-0.4LCT	39
0.6	0.4NCT-0.6LCT	38
0.8	0.2NCT-0.8LCT	48
1	LCT	72

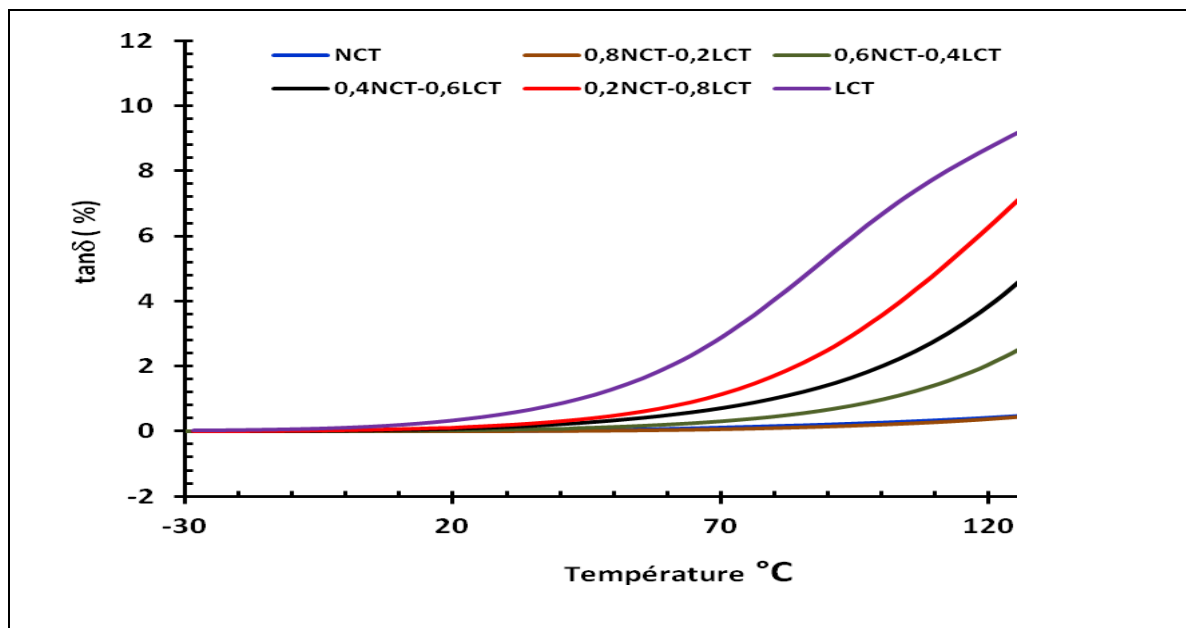


Figure 24: Evolution des pertes diélectriques des résonateurs NLCT en fonction de la température.

On remarque que les pertes diélectriques sont très faibles et quasiment constante avec l'augmentation de la température pour les compositions dont x=0 et 0.2. Par contre pour $x \geq 0.4$, $\tan \delta$ augmente avec l'augmentation de la température.

IV-Mesures hyperfréquences (Q_{xf} , τ_f)

IV.1-Coefficient de stabilité en température (τ_f)

La propriété principale recherchée pour les résonateurs hyperfréquences est la stabilité de la fréquence de résonance en fonction de la température.

La figure 25 ci-dessous, donne l'évolution du τ_f en fonction des compositions de la solution solide NLCT.

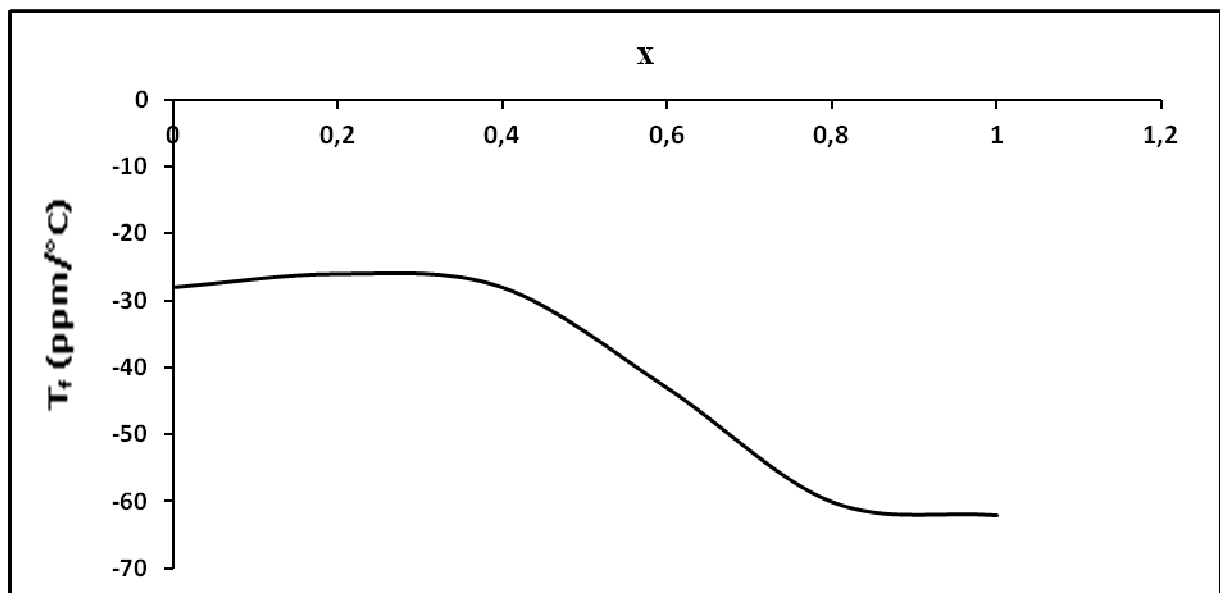


Figure 25 : Evolution du τ_f en fonction de la composition x

Nous avons pu constater un τ_f proche de 0 pour $x=0,2$, soit la composition 0,8NCT-0,2LCT. Aussi on constate que les valeurs de τ_f augmentent en valeur absolus, avec le taux de substitution.

IV.2- Facteur de mérite (Q^*f)

Le tableau III-3 ci-dessous résume les propriétés hyperfréquences que nous avons obtenues pour la composition NLCT à différentes valeurs de x.

Tableau III-3: Propriétés hyperfréquences des pastilles en fonction de la composition x.

Valeur de x	NCT(%)	f (GHz)	Q	Q×f (GHz)
0	100	5.27	3785	19 949
0.2	80	5.19	4018	20 860
0.4	60	5.15	2515	5 057
0.6	40	5.03	3461	17 397
0.8	20	5.67	2825	16 009
1	0	4.66	2360	10 995

On remarque sur la figure 26 une légère diminution des valeurs de facteur de mérite (Qxf) avec le taux de substitution, hormis dans le cas du x=0.4 où la valeur de Q×f diminue fortement, ceci peut être dû aux erreurs de manipulation. Une augmentation légère du facteur de mérite est observée pour x=0.2, cela se concorde bien avec la stabilité en température de cette composition. Enfin on remarque que la fréquence de résonance reste quasiment constante dans tous les cas.

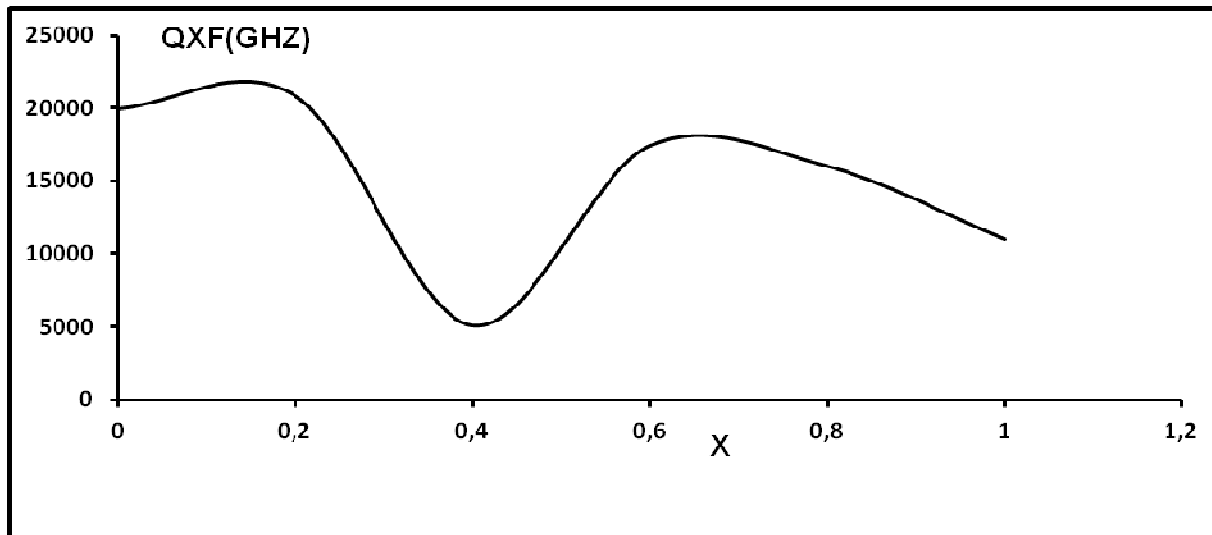


Figure 26: Évolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la composition.

V-Température de recuit (Influence d'un cycle thermique de recuit)

Nous avons suivi l'effet du cycle de recuit sur les facteurs de mérite (Qxf).

V.1-Mesures hyperfréquences après recuit à 1200°C, 1300°C et à 1400°C pendant 10h.

Des essais de recuits de 10 heures pour des températures comprises entre 1200°C et 1400°C ont été effectués, dans un four sous air, sur des résonateurs préalablement frittés à 1550°C pendant 5h. Le tableau III-4 résume les valeurs de QXF que nous avons obtenues pour les différentes compositions.

Tableau III-4 : Qxf des résonateurs NLCT après recuit à différentes températures.

x	NCT (%)	QXF recuit 1200/10h	QXF recuit 1300/10h	QXF recuit 1400/10h
0	100	35 605	22 552	14 734
0.2	80	51 978	28 442	15 624
0.4	60	5 604	13 804	9 319
0.6	40	19 972	20 373	11 319
0.8	20	29 803	30 939	8 064
1	0	11 745	12 262	8 272

Une nette amélioration des propriétés hyperfréquences (Qxf élevé) a été observée pour $x=0.2$ à 1200°C/10h (fig.27). En effet, pour un temps de recuit de 10heure, le facteur $Q \times f$ des pastilles recuites à 1200°C/10h est environ 2 fois supérieur à celui des pastilles recuites à 1400°C et 1300°C. $Q \times f$ ($x=0.2/1200^\circ\text{C}/10\text{h}$) supérieur à 50 000GHz.

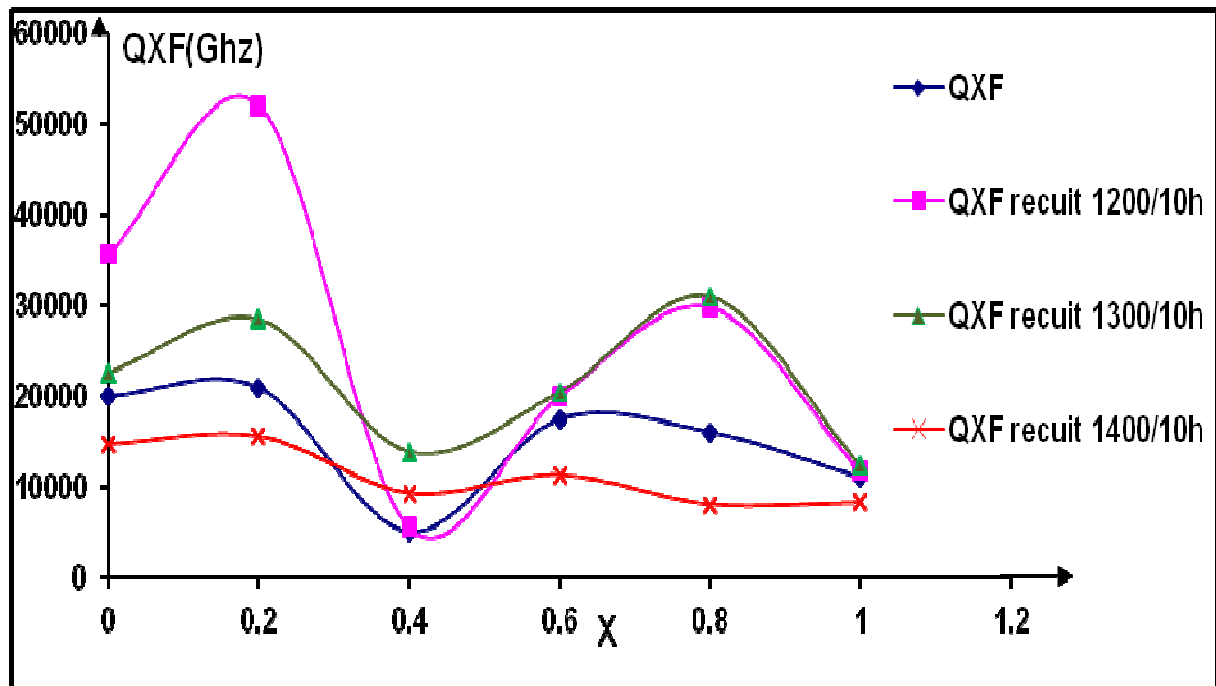


Figure 27 : Évolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la composition, après un recuit à différentes températures.

V.2-Mesures hyperfréquences après recuit à 1200°C pendant 20h

Vu la valeur élevée de Qxf obtenue après un recuit à 1200°C/10h, nous avons essayé d'augmenter le temps de recuit à 20h, afin de voir l'effet du temps de recuit sur le facteur de mérite. Le tableau III-5 ci-dessous résume les valeurs de Qxf obtenues.

Tableau III-5 : Qxf des résonateurs NLCT après recuit à 1200°C/20h.

x	NCT(%)	QXF recuit 1200°C /20h
0	100	14 623
0.2	80	17 113
0.4	60	10 308
0.6	40	12 287
0.8	20	11 224
1	0	9 035

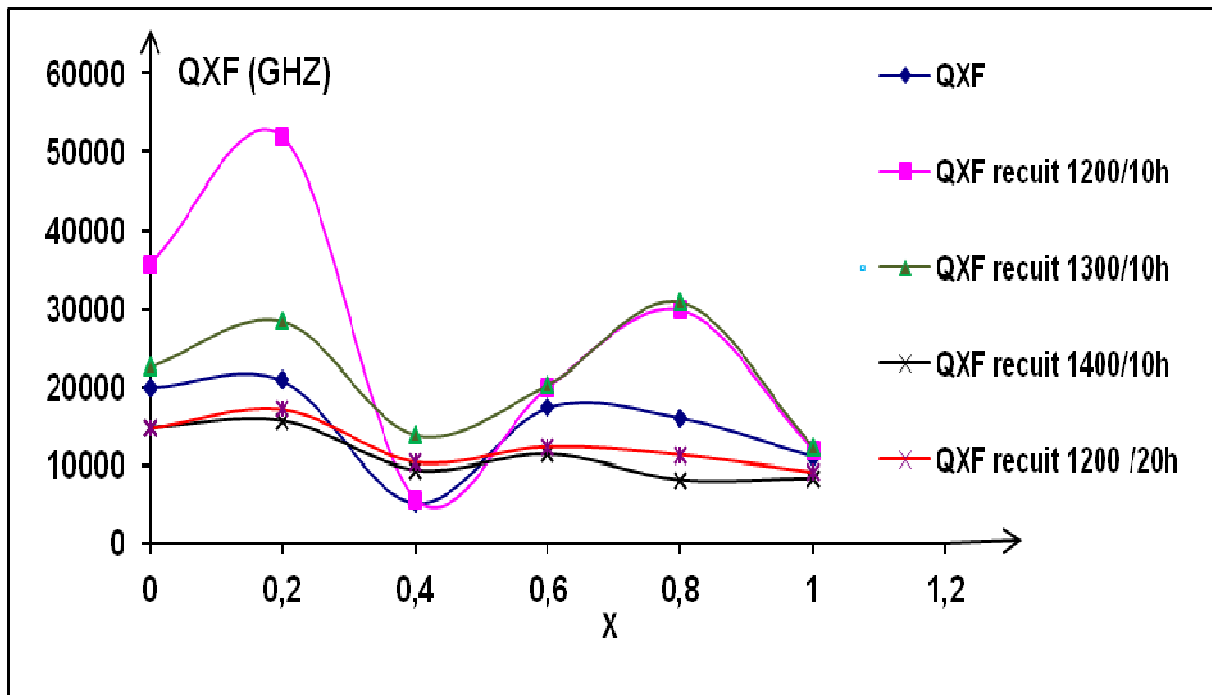


Figure 28 : Evolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la composition, après un recuit à 1200°C pendant 20h

Nous avons observé que l'augmentation du temps de recuit, n'apporte aucune amélioration du facteur de mérite des résonateurs, au contraire, il génère une forte baisse de cette propriété (fig. 28). En conclusion, un temps de recuit long n'améliore pas les propriétés hyperfréquences des résonateurs NLCT élaborés.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

Dans cette étude, des pastilles diélectriques sont utilisées comme résonateurs. Le but de cette investigation est l'augmentation des fréquences de travail vers des gammes plus élevées, notamment les GHz (sachant qu'il n'existe pas de matériau universel en hyperfréquence qui pourrait être utilisé dans une grande gamme de fréquence). Ce mémoire a pour objectif l'étude d'un matériau diélectrique NCT-LCT peu connu voire nouveau, avec des propriétés qui correspondent aux exigences de la technologie contemporaine. L'étude est focalisée sur la synthèse de céramiques fonctionnelles stables en température, pour application aux hyperfréquences (5 GHz). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

✚ L'existence de la phase NdTiO_3 de structure orthorhombique, a été mise en évidence dans la poudre de NCT. La substitution des ions Nd^{3+} dans les composés de type NCT par La^{3+} , ne modifie en rien, la structure de $\text{Nd}(\text{Co}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$.

✚ Une meilleure densification de nos céramiques est obtenue; une distribution granulométrique étroite et une diminution de la taille de grain avec le taux de substitution sont observées.

✚ La composition 0,8NCT-0,2LCT a été retenue pour la stabilité de sa fréquence de résonance en fonction de la température. Elle présente un facteur de qualité de 20859 GHz (mesuré à 5 GHz), une constante diélectrique $\epsilon_r=28$ et un $\tau_f=-26$ ppm/°C.

✚ Un recuit à 1200°C pendant 10 heures après frittage, a permis d'améliorer le facteur de mérite (51977GHz). Ce résultats est peut être prometteurs pour les applications industrielles. Des recuits à 1300 °C et à 1400°C/10h, n'ont apportés aucune amélioration du facteur de mérite. Un autre recuit à 1200°C pendant un long temps (20h), génère une forte baisse du facteur de mérite, ce qui nous laisse conclure qu'un long temps de recuit n'améliore pas forcément le facteur de mérite des résonateurs.

L'ensemble de ces travaux constitue, une contribution à l'étude des matériaux céramiques pour résonateur hyperfréquence sans tantale de structure orthorhombique. Il a permis d'une part d'établir des relations entre structure et propriétés diélectriques, d'autre part de montrer le paramètre sur lequel il est possible d'agir (le recuit) afin d'optimiser les propriétés hyperfréquences en vue d'une application spécifique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. Kurtz, J. mercier et G. Zambelli. « Introduction à la science des Matériaux » Presses Polytechnique Romandes – Lausanne 1987
- [2] J-P Bailon J-P., Dorlot J-M ; « Des Matériaux ». 3^e Edition, Presses Internationales Polytechnique, 2005. ISBN 2-553-00770-1.
- [3] www.cnrtl.fr ; De Lunier, *Dict. des Sciences et des Arts*, Le Normant et Nicolle cité par Tolmer ds *Fr. mod* ; t. 14, p. 300.
- [4] K. Bowen, Les céramiques fines, *Pour la Science*, décembre 1986, 126-34.
- [5] J-C. Mage et M. Labeyrie, Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences, *L'onde électrique*, 1990, 70, 5, 6-36.
- [6] I. M. Reaney, D. Iddles, Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks, *J. Am. Ceram. Soc* ; 2006, 89 [7] 2063-2072.
- [7] R. D. Richtmyer, Dielectric resonators, *J. Appl. Phys*; 1939, 10, 391-398.
- [8] R. L. Bolton, Thèse de Doctorat, University of Illinois, Urbana-Champaign, IL, 1968.
- [9] D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberseck et D. Suvorov, High stability, low loss dielectrics in the system BaO-Nd₂O₃-TiO₂-Bi₂O₃. *Ber. Deut. Keram. Ges*; 1978, 55, 346-350.
- [10] H. M. O'Brian, J. Thompson et J. K. Plourde, New BaO-TiO₂ compounds with temperature stable high permittivity and low dielectric loss. *J. Am. Ceram. Soc*; 1974, 57, 450-453.
- [11] S. B. Cohn, Microwave bandpass filters containing high Q dielectric resonators. *IEEE Trans. MTT*, 1968, MTT-16, 218.
- [12] T. Negas, G. Yeager, S. Bell, R. Amren, Chemistry and properties of temperature compensated microwave dielectrics, NIST special publication 804. Dans *Proceedings of the International Conference on Chemistry of Electronic and Ceramic Material*, 1990, 1991, 21-34.
- [13] J. K. Plourde, C.-L. Ren, Application of dielectric resonators in microwave components. *IEEE Trans. MTT*, 1981, 29, 754-770
- [14] J-M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen, J. Barton, *Traité des matériaux vol.16, Céramiques et verres, Principes et techniques d'élaboration*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005.
- [15] S. Kawashima, M. Nishida, I. Ueda et H. Ouchi, Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave frequencies, *J. Am. Ceram. Soc*; 1983, 66 [6] 421-423
- [16] H. Tamura, T. Konoike, Y. Sakabe et K. Wakino, Improved high-Q dielectric resonator with complex perovskite structure, *J. Am. Ceram. Soc*; 1984, 67 [4] c59-c61.

- [17] P. K. Davies et J. Tong, Effects of ordering-induced domain boundaries on low-loss $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - BaZrO_3 perovskite microwave dielectrics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80 [7] 1727-1740
- [18] K. Kageyama, Crystal structure and dielectric microwave dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $(\text{Sr},\text{Ba})(\text{Ga}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75 [7] 1767-1771
- [19] R. D. Shannon, et C. T. Prewett, Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst.* 1976, A32, 751
- [20] H. Hughes, D. Iddles, et I. M. Reaney, *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79(18), 2952–2954.
- [21] K. Endo, K. Fujimoto et K. Murakawa, Dielectric properties of ceramics in $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solutions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70 [9] C215-C218.
- [22] T. Chartier, «*Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques*», Paris, Hermès Science Publications, (2001)141-243.
Am. Ceram. Soc. Bull; 72, 3, 1993, 101-112.
- [23] Yang Z.Q; He L.L; Ye H.Q; The effect of ball milling on the microstructure of ceramic AlN; *Mat. Science Eng. A*, 323, 2002, 354-357.
- [24] J.M. Haussone, «*céramique pour l'électronique et l'électrotechnique*», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2002) p.272.
- [25] Cizeron, G ; «*Le frittage sous son aspect physico-chimique*», *L'industrie Céramique*, 1968, 611, 713-729
- [26] Bernache-Assolant, D ; «*Chimie-physique du frittage*», ed Hermes, Paris, 1993
- [27] E. W. Washburn, Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, *Proceedings National Academy of Science*, 1921, 7, 115-116

LISTE DES FIGURES

Figure 01 : Microstructure typique d'une surface céramique polie qui illustre les grains monocristallins, joints de grains et pores.....	03
Figure 02 : Distribution des lignes de champs magnétique et électrique dans le mode $TE_{01\delta}$	10
Figure 03 : Organigramme de l'élaboration d'u matériau pour résonateurs hyperfréquences céramiques.....	12
Figure 04 : Balances électroniques de précision.....	13
Figure 05 : Schéma de l'attritor du laboratoire.....	15
Figure 06 : Mortier en agate.....	15
Figure 07 : Cycle de calcination.....	15
Figure 08 : Le broyeur planétaire de type semi-planétaire et lampes infrarouge.....	15
Figure 09 : Presse uniaxiale Carver et le moule de pressage.....	16
Figure 10 : (a) INEL Equinox 3000 (b) Détecteur angulaire Inel CPS 18.....	18
Figure 11 : Dilatomètre type Setaram Setsys Evolution (à droite le Palpeur en alumine)..	19
Figure 12 : Setaram TG-DTA92.....	19
Figure 13 : Micromeritics AccuPyc.....	19
Figure 14 :(a) Schéma de pénétration du faisceau d'électrons et signaux émis par le matériau (b) poire de	21
Figure 15 : Agilent 8720SE S-Parameter Network Analyser.....	21
Figure 16 : Analyse thermogravimétrique des poudres.....	22
Figure 17 : DRX de la poudre NCT chamottée à 1100°C.....	23
Figure 18 : Courbes dilatométriques des compositions NLCT.....	24
Figure 19 : Profil de température utilisé au cours du frittage.....	25
	26

Figure 20 : Diffractogramme de rayon X réalisés sur les résonateurs frittés.....	26
Figure 21 : micrographies des céramiques NCT et LCT.....	27
Figure 22 : micrographies des céramiques NLCT.....	28
Figure 23 : Évolution de la constante diélectrique des résonateurs NLCT en fonction de la température.....	29
Figure 24 : Évolution des pertes diélectriques des résonateurs NLCT en fonction de la température.....	30
Figure 25 : Évolution du τ_f en fonction de la composition x.....	31
Figure 26 : Évolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la composition.....	32
Figure 27 : Évolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la, après recuit à des différentes températures composition.....	34
Figure 28 : Évolution du facteur de mérite (mesuré à 5 GHz) en fonction de la composition, après recuit à 1200°C pendant 20h.....	35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Caractéristiques des matières premières	08
Tableau II-1 : Caractéristiques des matières premières	13
Tableau II-2: Compositions synthétisées	13
Tableau III-1 : Taux de densification des compositions (1-x)NCT-xLCT	28
Tableau III-2 : Valeurs de ϵ_r en fonction de x	30
Tableau III-3: Propriétés hyperfréquences des pastilles en fonction de la composition.	32
Tableau III-4 : Qxf des résonateurs NLCT après recuit à des différentes	33
Tableau III-5 : Qxf des résonateurs NLCT après recuit à 1200°C /20h	34