

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.06.90.

(30) Priorité : 30.11.88 GB 8827934.

(71) Demandeur(s) : PLESSEY OVERSEAS LIMITED —
GB.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.02.92 Bulletin 92/09.

(72) Inventeur(s) : Shorrocks Nicholas Martyn et
Whatmore Roger William.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

(73) Titulaire(s) :

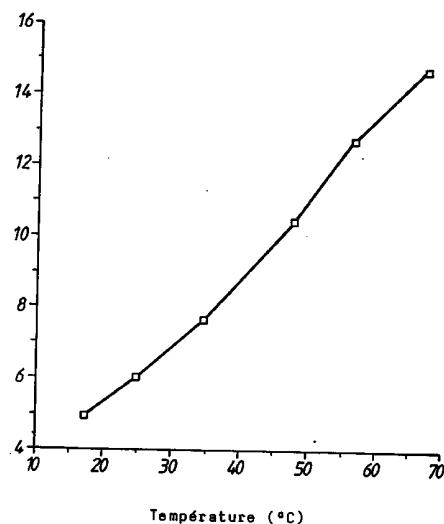
(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés : Transformation de la demande de
brevet européen n° 9311720 déposée le 13.11.89.
La date indiquée en 22 est celle de la transformation
(chap. III du décret n° 781011 du 10 octobre 1978)

(74) Mandataire : Cabinet Simonnot.

(54) **Perfectionnement au bolomètres diélectriques.**

(57) Des modifications de composition sont apportées au
tantalate de plomb et de scandium ferroélectrique (PST)
afin que les performances comme matériau électronique
soient accrue. Le PST est utilisé en particulier dans des ap-
plications de détecteurs infrarouges, sous forme d'un maté-
riaux sensible d'un bolomètre diélectrique. Une modification
permet une température optimale proche de 20 °C. Une se-
conde modification augmente cette température. Ceci per-
met le fonctionnement du détecteur sur une large gamme
de températures externes, avec stabilisation par chauffage,
sans qu'il soit nécessaire d'assurer un refroidissement.

Les deux modifications de composition assurent un équi-
libre des valences entre les éléments substituants et sub-
stitués, empêchent une réduction notable de la résistivité
électrique du matériau par l'une ou l'autre modification.



La présente invention concerne des matériaux ferro-électriques destinés à être utilisés dans des capteurs et des dispositifs électroniques et notamment dans les applications des détecteurs infrarouges à bolomètre diélectrique, et plus précisément elle concerne des modifications de composition du tantalate de plomb et de scandium ferro-électrique (Pb_2ScTaO_6) ou PST.

Un bolomètre diélectrique est un détecteur d'un rayonnement électromagnétique incident parce qu'il détecte les variations de température, et il constitue une forme particulière d'un détecteur pyroélectrique. L'effet pyroélectrique existe dans tous les matériaux qui sont cristallographiquement polaires et il s'observe sous forme d'une libération de charges à la surface d'un tel matériau lorsque celui-ci présente un changement de température. Les détecteurs pyroélectriques d'un rayonnement exploitent cet effet en permettant au rayonnement incident de provoquer un changement de température dans un matériau pyroélectrique et en détectant les changements correspondants à l'aide d'un circuit électronique.

Les matériaux qui sont polaires ne nécessitent aucun champ électrique pour présenter cet effet. Les bolomètres diélectriques ont un fonctionnement analogue, mais ils nécessitent un champ électrique de polarisation pour la création ou l'induction de l'effet pyroélectrique ; dans le cas contraire, la réponse est semblable. Ainsi, les détecteurs pyroélectriques fonctionnent par intégration du rayonnement incident avec production d'un changement de température qui provoque à son tour la libération de charges électriques. Ceci peut être distingué des détecteurs non intégrateurs, tels que les photodétecteurs, qui créent directement des charges sous l'action d'énergie incidente à une longueur d'onde convenable.

L'élément bolométrique est équivalent, au point de vue électrique, à un condensateur polarisé par une tension constante. Lorsque la température (T) de l'élément varie, une charge électrique est créée parce que les propriétés

diélectriques du matériau détecteur varient avec la température. La sensibilité à la charge est proportionnelle au facteur

$$\frac{\partial D}{\partial T} \Big|_V$$

5 qui peut être appelé le coefficient pyroélectrique induit (p) avec le déplacement électrique (D) induit par la tension de polarisation (V).

Cette réponse est analogue à celle des détecteurs pyroélectriques. En conséquence, des descriptions bien connues des performances et des applications des dispositifs pyroélectriques s'appliquent pratiquement aux dispositifs bolométriques diélectriques. En particulier, le facteur de mérite bien connu

$$F_D = p / [c / (\epsilon \epsilon_0 \operatorname{tg} \delta)]$$

15 s'applique aux deux types de dispositifs. F_D est dérivé du rapport de la sensibilité du détecteur à son bruit de Johnson et est utilisé pour la comparaison de matériaux différents. Des caractéristiques favorables des matériaux dépendent d'un coefficient pyroélectrique induit de valeur 20 élevée, d'une faible capacité thermique en volume (c), d'une faible constante diélectrique (ϵ) et de faibles pertes ($\operatorname{tg} \delta$). Une tension de polarisation utilisée lors du fonctionnement d'un bolomètre diélectrique nécessite en outre qu'un matériau favorable possède une résistivité 25 élevée (ρ) afin qu'un courant continu de fuite éventuelle soit réduit au minimum.

On a déjà utilisé des matériaux ferroélectriques à la fois pour les détecteurs bolométriques pyroélectriques et diélectriques. Dans le premier cas, les matériaux sont 30 choisis par exemple de manière que la température de fonctionnement soit bien inférieure à la température de transition ferroélectrique à paraélectrique (T_C), car le fonctionnement à proximité de la température T_C provoque une réduction progressive de la sensibilité au cours du 35 temps du fait de la dépolarisation du matériau. Dans le cas des bolomètres diélectriques, la plage de températures de fonctionnement peut comprendre T_C car la tension de polari-

sation stabilise la polarisation diélectrique du matériau et empêche tout comportement analogue à une dépolarisation. A proximité de T_c , les propriétés diélectriques varient très rapidement avec la température si bien que les 5 réponses pyroélectriques induites sont les plus fortes. Un avantage particulier de ces valeurs élevées de p est obtenu dans les grandes matrices de détecteurs dans lesquelles les éléments individuels sont relativement petits, éventuellement avec des surfaces (A) inférieures à 10^{-8} m^2 . Comme le 10 signal de charge est proportionnel à (pA) , la valeur élevée de p compense la faible valeur de A .

On a fabriqué un grand nombre de matériaux ferroélectriques et de nombreux parmi eux, notamment ceux qui ont une température T_c proche de la température ambiante, 15 peuvent être utilisés dans les applications bolométriques diélectriques. En particulier, le tantalate de plomb et de scandium ($\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$, appelé dans la suite PST) possède de nombreuses propriétés souhaitables qui sont nécessaires. Il peut être facilement fabriqué sous forme d'une céramique de 20 haute qualité ayant presque la densité théorique. Ses propriétés mécaniques sont bonnes, et il est compatible aux opérations de découpe et de polissage habituelles à la fabrication à la fois des détecteurs bolométriques pyroélectriques et diélectriques. Les propriétés électriques du 25 PST conviennent aux détecteurs de hautes performances.

Les propriété électriques du PST, en particulier p , ϵ et $\text{tg}\delta$ sont mesurées sur une gamme de températures et une gamme de champs électriques de polarisation. On a constaté: qu'un champ d'environ 5.10^6 V/m était suffisamment intense 30 pour donner de bonnes performances. La figure 1 représente la variation de F_D avec la température pour un tel champ, calculée d'après des mesures réalisées sur une tranche de 100 μm d'épaisseur de PST. La valeur de crête de F_D est supérieure d'un facteur 2 environ à celle qui est observée 35 dans les matériaux pyroélectriques habituels tels que le sulfate de triglycine, le niobiate de strontium et de baryum et les céramiques de la famille du titanate-zirco-

nate de plomb. Cependant, les performances de crête sont obtenues à environ 50 °C, bien au-dessus des températures habituelles de fonctionnement de 15 à 25 °C. Il serait souhaitable de modifier cette température des performances 5 de crête afin qu'elle soit réglée et adaptée à une température particulière de fonctionnement sans dégradation des propriétés souhaitables du PST. Comme la réponse du bolomètre est reliée à la transition, ceci équivaut à réduire la température T_c d'une valeur pouvant atteindre 30 °C sans 10 modification aucunement des autres propriétés électriques. Dans certaines conditions de fonctionnement, il peut être souhaitable d'augmenter T_c , par exemple dans les dispositifs qui doivent fonctionner à chaud ou dans un système 15 électronique dans lequel il est nécessaire de chauffer le dispositif, au lieu de stabiliser sa température par chauffage et refroidissement.

La présente invention repose sur la réalisation du fait qu'il est possible de modifier la structure du PST afin d'ajuster la température à laquelle il présente un 20 fonctionnement de crête, tout en maintenant la résistivité électrique à une valeur suffisamment élevée pour que les tensions de polarisation nécessaires à un fonctionnement convenable ne provoquent pas un courant excessif de fuite, pouvant affecter le fonctionnement du dispositif.

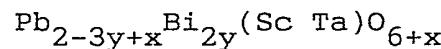
25 Ainsi, bien qu'on ait constaté selon l'invention que le remplacement d'une partie du plomb par une certaine quantité de bismuth (ou d'un matériau équivalent) réduisait la température de transition (T_c), le bismuth ayant une valence égale à trois a tendance à augmenter le nombre 30 d'électrons libres dans la structure puisque le plomb a une valence de deux seulement. La solution est l'addition d'une certaine quantité de potassium (ou d'un élément équivalent) ayant une valence de un afin que le nombre d'électrons libres soit réduit.

35 On a constaté aussi qu'il était possible selon l'invention d'elever la température de transition (T_c) par remplacement d'une certaine partie du tantale par du

niobium, tous deux ayant des valences égales à cinq. Dans ce cas, la résistivité électrique reste inchangée.

Ainsi, l'invention concerne un matériau ferroélectrique comprenant du tantalate de plomb et de scandium dans lequel une proportion prédéterminée du plomb, du scandium ou du tantale est remplacée par un ou plusieurs autres éléments de manière que la température de transition T_c varie de la quantité voulue, le matériau conservant sa résistivité électrique ou celle-ci n'étant pas réduite d'un facteur supérieur à 10 environ.

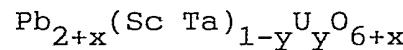
PST est un oxyde ferroélectrique ayant une structure de réseau du type de la pérovskite. On sait que de tels matériaux peuvent être facilement dopés, avec une large gamme d'oxydes métalliques, afin leurs propriétés électriques et notamment T_c soient réglées. Le remplacement de petites quantités de plomb par de l'uranium ou du bismuth a été étudié. T_c a été réduite de la manière voulue, mais la résistivité électrique a été aussi réduite de 10^{12} - 10^{13} $\Omega \cdot \text{m}$ pour PST à moins de 10^9 $\Omega \cdot \text{m}$ pour ces deux matières de dopage. L'addition de Bi a été réalisée sous la forme :



L'addition de Bi a modifié T_c et ρ de la manière suivante (pour $x = 0,1$) :

	Y	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\rho(\Omega \cdot \text{m})$
25	0	28	10^{12} - 10^{13}
	0,02	12	-
	0,05	6	$9 \cdot 10^8$

L'addition de U a été réalisée sous la forme :



30 L'addition de U a modifié T_c et ρ de la manière suivante (pour $x = 0,1$) :

	Y	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	$\rho(\Omega \cdot \text{m})$
	0,02	21	$5 \cdot 10^8$

Ces réductions de T_c sont utiles dans certains dispositifs, notamment les détecteurs ayant de plus grandes zones élémentaires. Cependant, la réduction de résistance pose un problème dans le cas des détecteurs de petites

surfaces pour lesquels il est souhaitable que la résistivité soit suffisamment élevée pour que le bruit de gre-
naille du courant de fuite i_L soit inférieur au bruit de Johnson associé aux pertes diélectriques, c'est-à-dire :

5 $ei_L < 4k_B T C t g \delta$

pour toutes les fréquences angulaires concernées ω . Dans ce cas, C désigne la capacité du détecteur, T la température absolue, k_B la constante de Boltzmann et e la charge de l'électron. Cette limite dépend du dispositif mais, pour 10 les applications aux détecteurs de PST, elle équivaut pratiquement à :

$$\rho > 10^{11} \Omega \cdot m$$

15 Comme la matière de dopage (trois dans le cas du bismuth, six dans le cas de l'uranium) diffère du matériau remplacé (le plomb ayant une valence deux ou Sc/Ta ayant une valence moyenne de quatre respectivement), ces matières de dopage ont tendance à donner des électrons au réseau et à augmenter la conductivité.

L'invention concerne le remplacement du plomb dans 20 PST, avec conservation de l'équilibre des valences, de manière que T_C soit réduit de façon réglable sans réduction de sa résistivité électrique et en particulier elle concerne le remplacement d'une partie du plomb par des quantités molaires égales de bismuth et de potassium. L'équilibre 25 est réalisé entre le bismuth (valence trois) et le potassium (valence un).

Selon l'invention, une autre composition d'une céramique destinée à des détecteurs de bolomètres diélectriques est la suivante :

30 $Pb_{2-2y+x} K_y Bi_y ScTaO_{6+x}$

y étant un nombre compris entre 0 et 0,20 et x étant un nombre compris entre 0 et 0,20. Une valeur de x supérieure à 0 donne un excès d'oxyde de plomb dans le matériau. On sait que ceci est avantageux, à la fois pour la compensation de la perte de plomb pendant la fabrication de la céramique et pour favoriser la formation de la phase pérovskite voulue. La valeur y détermine la valeur de T_C ;

on a observé que T_c pouvait être estimée d'après la relation

$$(25 - 650 y) \text{ } ^\circ\text{C pour } 0 < y < 0,06$$

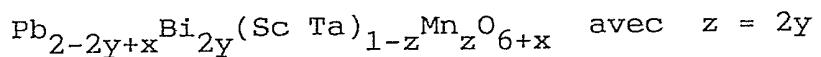
Une telle céramique, avec $x = 0,14$ et $y = 0,04$, a été fabriquée et analysée électriquement. La résistivité mesurée était comprise entre 10^{12} et $2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, cette valeur étant suffisamment élevée pour être acceptable, et T_c était d'environ $0 \text{ } ^\circ\text{C}$. La figure 2 représente la variation de F_D avec la température pour un champ de polarisation appliquée de $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Si l'on compare avec la figure 1, on peut noter que les configurations des deux courbes sont semblables de même que les valeurs de crête des facteurs de mérite, alors que la température optimale de travail, indiquée par la crête de F_D , a été réduite d'environ $50 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $25 \text{ } ^\circ\text{C}$. Cette réduction correspond à la variation de T_c de $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ à $0 \text{ } ^\circ\text{C}$, si bien que, pour d'autres valeurs de y , la température optimale de fonctionnement, pour ce champ de polarisation, peut être prédictive comme étant approximativement de la forme :

$$(51 - 650 y) \text{ } ^\circ\text{C}$$

Par exemple, des mesures réalisées sur une céramique ayant une composition correspondant à $x = 0,14$, $y = 0,06$ donnent une valeur de crête de F_D à $14 \text{ } ^\circ\text{C}$, proche de la valeur prédictive de $12 \text{ } ^\circ\text{C}$.

D'autres matières de dopage peuvent être utilisées, avec conservation de l'équilibre des valences, par exemple par remplacement du potassium par du lithium, du sodium, du rubidium ou du césium (qui ont tous une valence un). Il faut noter que, alors que le remplacement de Pb^{2+} par du bismuth réduit ρ car l'action est celle d'un donneur d'électrons, l'addition de K^+ comme accepteur d'électrons augmente la résistivité à une valeur acceptable. Dans un prolongement de ce principe, la compensation de la substitution formant donneur d'électrons de Pb^{2+} par Bi^{3+} peut être obtenue avec une substitution formant accepteur d'électrons pour $\text{Sc}^{3+}/\text{Ta}^{5+}$ (avec une valence moyenne de

4+). Ceci peut être obtenu par utilisation par exemple de M_n ou Fe^{3+} . Une composition à cet effet serait alors :



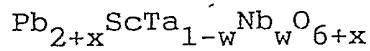
Pour que les performances soient les meilleures sur 5 une large gamme de températures de fonctionnement, par exemple entre - 40 et + 70 °C, PST et le matériau modifié par KBi tire avantage d'une certaine stabilisation externe de la température lorsqu'un certain chauffage est réalisé aux températures les plus basses et un certain refroidissement aux températures les plus élevées. Le refroidissement 10 est en général plus délicat à réaliser que le chauffage car il implique par exemple l'utilisation de dispositifs à effet Peltier.

En conséquence, il est avantageux dans une certaine 15 mesure de modifier PST pour accroître sa température de transition afin qu'aucun refroidissement ne soit nécessaire. Un équilibre des valences est encore nécessaire pour l'obtention d'une résistivité électrique élevée. Une modification convenable comprend le remplacement d'une 20 partie du tantalum par du niobium, ces deux éléments ayant des valences égales à 5.

Le niobiate de plomb et de scandium, appelé PSN dans la suite, est connu pour avoir une température T_c d'environ 120 °C, si bien qu'un mélange de PST et PSN a une température T_c comprise dans la plage allant de 25 à 120 °C. 25

L'invention concerne un remplacement du tantalum dans PST avec équilibre des valences, afin que T_c augmente de manière réglable sans dégradation de ses propriétés électriques, en particulier par remplacement de tantalum par une 30 quantité molaire égale de niobium.

Selon l'invention, la composition d'une céramique destinée à des détecteurs bolométriques diélectriques est la suivante :



35 w étant un nombre compris entre 0 et 1,0 et x un nombre compris entre 0 et 0,20. La valeur de w détermine la valeur

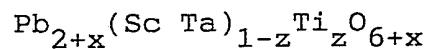
de T_c ; on a observé que T_c pouvait être exprimée sous la forme :

$$(25 + 16w + 80w^2)$$

Une telle céramique avec $w = 0,40$ et $x = 0,10$ a été 5 fabriquée et évaluée électriquement. La résistivité mesurée était d'environ $1,2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ et T_c était de 43°C . La figure 3 représente la variation de F_D avec la température lorsque le champ de polarisation appliqué est de $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

Par comparaison avec PST non modifié, la modification a à la fois augmenté la température optimale de fonctionnement, comme prévu, et accru marginalement la valeur de crête de F_D . La température de crête F_D était de 67°C , correspondant à la température de mesure la plus élevée.

15 Une autre substitution qui peut aussi augmenter T_c est le remplacement de Sc/Ta par Ti de la manière suivante :



PST avec K et Bi peut être facilement fabriqué sous 20 forme d'un bloc céramique. Par exemple, le procédé suivant a été utilisé pour la fabrication d'une céramique densifiée presque au maximum, avec une fine dimension granulaire, comprise entre 1 et 2 μm .

1. Pesée de quantités molaires égales de poudres de 25 Sc_2O_3 et Ta_2O_5 de haute pureté, formation d'une suspension dans l'acétone, broyage pendant deux heures et séchage.

2. Réaction à $1400-1450^\circ\text{C}$ pendant deux heures à l'air afin que ScTaO_4 se forme.

30 3. Broyage dans l'acétone comme indiqué précédemment pendant quatre heures, séchage et répétition de l'étape 2.

4. Pesée et addition de quantités molaires convenables de poudres de haute pureté de PbO , Bi_2O_3 et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, à un poids connu de ScTaO_4 , broyage pendant six heures dans l'acétone et séchage.

35 5. Calcination du mélange par chauffage à 920°C pendant trois heures à l'air.

6. Broyage pendant quatre heures dans l'acétone, séchage et tamisage de la poudre résultante.

7. Addition d'un liant organique, tel que le liant "Cranco" et formation d'une ébauche par compression à 5 froid.

8. Chauffage de l'ébauche à 500 °C afin que le liant soit consumé puis à 1 200 °C pour pressage à chaud pendant six heures dans l'oxygène à une pression de 175 bars (2,5 tsi).

10 On a constaté que cette opération convenait à des diamètres de bloc de 2 à 5 cm et à une épaisseur d'environ 1 cm. La composition du bloc peut être réglée avec précision au cours des étapes de pesée 1 et 4. La formation préliminaire de la phase ScTaO_4 (étapes 1 et 2) a été 15 déterminée comme avantageuse pour la production de la structure voulue de pérovskite dans la céramique finale.

On a observé que la céramique produite pouvait être améliorée par recuit supplémentaire. Un exemple de programme est le suivant :

20 chauffage à 1 150 °C à une vitesse de 300 °C/h.
maintien à 1 150 °C pendant cent heures
refroidissement à température ambiante à une vitesse de 300 °C/h.

Le procédé peut être réalisé dans des conditions 25 riches en plomb, données par une poudre intermédiaire telle que PST ou du zirconate de plomb afin que les pertes de plomb, qui est relativement volatil, soient évitées. Cette opération de recuit ne provoque aucune croissance granulaire notable, mais n'augmente pas la netteté de la transition ferroélectrique et provoque une amélioration du 30 facteur de mérite F_D . Ceci est associé à un ordre accru du réseau cristallin, le recuit favorisant la formation d'une structure ayant des plans cristallins (111) de tantale et de scandium qui alternent.

35 Le procédé de fabrication d'une céramique utilisé pour le PST modifié par Nb est analogue. Dans l'étape 1, un mélange de Nb_2O_5 et Ta_2O_5 en quantités molaires convenables

remplace Ta_2O_5 . Dans l'étape 4, aucune poudre de Bi_2O_3 ou $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ n'est nécessaire. Le recuit postérieur à la fabrication décrit précédemment est aussi particulièrement avantageux.

5 Dans une autre approche pour la fabrication de ce matériau, de minces couches peuvent être formées sur un substrat convenable, l'épaisseur des couches convenant à l'application. Dans le cas des détecteurs infrarouges, ceci peut nécessiter une épaisseur de l'ordre de 3 à 50 μm .
10 Toute une gamme de techniques de dépôt de couches de mélanges d'oxydes métalliques sont bien connues et peuvent être adaptées à ce matériau. Des exemples sont le dépôt en solution, le dépôt chimique en phase vapeur et la pulvérisation cathodique. L'attention est attirée sur notre
15 demande de brevet en cours d'examen 8809955.1 (notre référence F20477) qui décrit un procédé de fabrication de PST.

20 Lors d'un dépôt en solution, des composés solubles des cations métalliques nécessaires sont synthétisés et mélangés dans des proportions nécessaires à la composition finale. Des couches successives sont déposées sur le substrat, par évaporation du solvant et décomposition thermique des composés précités, jusqu'à ce que l'épaisseur nécessaire soit atteinte.

25 Au cours du dépôt chimique en phase vapeur, des composés volatils des cations métalliques nécessaires sont synthétisés et sont évaporés et mélangés dans un courant gazeux qui passe sur un substrat chauffé. La croissance se produit par décomposition thermique des composés précités à 30 la surface du substrat. La composition du film déposé peut être réglée par ajustement des vitesses d'évaporation des composés métalliques.

35 Au cours du dépôt par pulvérisation cathodique, le matériau est pulvérisé sur une cible convenable et est déposé sur un substrat. La cible peut être un bloc céramique et sa composition règle la composition du film déposé.

Dans toutes ces techniques, une étape ultérieure de recuit thermique en atmosphère oxydante peut être avantageuse pour l'augmentation de la cristallinité du film. Un exemple de température convenant à un tel recuit est 5 comprises entre 700 et 1 000 °C.

La technique de formation d'un composé de tantalate de scandium, dans une étape intermédiaire de la fabrication de la céramique, peut être avantageuse dans toutes ces techniques de dépôt en couches couches. Ceci peut être 10 réalisé par dépôt de couches alternées de scandium-plus-tantale ou de scandium-plus-tantale-plus-niobium et de plomb-plus-bismuth-plus-potassium, ou d'oxydes de plomb, avant diffusion accélérée thermiquement afin qu'un film homogène soit produit.

15 Il est important que le substrat utilisé ne réagisse pas excessivement avec les matières du film mince, et ne dégrade pas les propriétés voulues, soit pendant le dépôt soit pendant les étapes ultérieures de recuit. La croissance a été réalisée de manière satisfaisante sur l'alumine, le saphir, l'oxyde de magnésium et le nitrure d'aluminium. Il est possible d'utiliser des substrats plus réactifs protégés par une couche inerte de revêtement, par exemple par dépôt sur du silicium protégé par un mince film d'alumine.

25 Un avantage possible à la fois du silicium et de l'oxyde de magnésium est qu'ils peuvent être facilement retirés par attaque chimique, par exemple par de l'hydroxyde de potassium et de l'acide phosphorique respectivement. L'extraction sélective de régions du substrat permet 30 l'isolement de zones d'un film mince de PST modifié avant un traitement ultérieur. Ceci est avantageux dans les applications des détecteurs infrarouges car le substrat peut agir comme un radiateur : l'enlèvement du substrat augmente l'isolation thermique du matériau du détecteur et 35 augmente la sensibilité du détecteur, surtout aux basses fréquences.

Un exemple particulier de fabrication sous forme d'un bloc céramique est donné dans la suite.

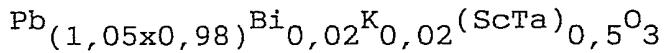
Exemple de préparation de tantalate de plomb et de scandium dopé par du bismuth et du potassium

5 Réaction préalable de poudre de ScTaO₄

On pèse 7,149 g de Sc₂O₃ et 22,851 g de Ta₂O₅. On broie au broyeur à boulets pendant deux heures dans l'acétone avec un milieu de broyage formé de ZrO₂ dans des pots de "polythène". On sèche et on tamise puis on fait réagir 10 préalablement dans un creuset de Al₂O₃ pendant deux heures à 1 450 °C dans l'air statique avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 300 °C/h. On broie et on tamise avec un tamis à orifices d'environ 250 µm et on broie à nouveau au broyeur à boulets pendant quatre heures. 15 On sèche et on tamise puis on fait réagir à nouveau pendant deux heures à 1 450 °C dans l'air statique, avec les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement. On broie et on tamise avec un tamis à orifices de 250 µm.

Préparation de la céramique

20 Destinée à la préparation d'une céramique ayant la composition :



Fabrication de poudre

On pèse 28,710 g de poudre de ScTaO₄ préparée comme 25 décrit précédemment et on ajoute 45,487 g de PbO, 0,923 g de Bi₂O₃ et 0,364 g de K₂C₂O₄.H₂O. Ces quatre composés sont alors broyés au broyeur à boulets dans l'acétone avec un milieu de broyage de ZrO₂ dans du polyéthylène pendant six heures.

30 La suspension est séchée et tamisée avec un tamis à orifices de 250 µm. La poudre est calcinée dans un creuset de Al₂O₃ à 920 °C pendant trois heures dans l'air statique avec des vitesses de chauffage et de refroidissement de 300 °C/h, puis broyée et tamisée par un tamis à orifices de 250 µm et broyée à nouveau au broyeur à boulets pendant quatre heures dans l'acétone. Enfin, le matériau est séché et tamisé par un tamis à orifices de 100 µm. La poudre

résultante subit alors une addition de 5 % en poids d'une solution d'un agent liant acrylique du commerce pour céramique (c'est-à-dire "Cranco" de ICI) dilué par de l'acétone: L'ensemble est séché avec agitation de temps en temps pendant le séchage et, lorsqu'il est séché presque complètement, il est tamisé avec un tamis à orifices de 250 μm et est séché de manière poussée.

Fabrication de la céramique

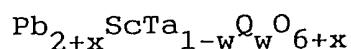
La poudre céramique et le liant sont d'abord compactés à froid dans un moule comprenant une matrice et un poinçon formés d'acier à outil à froid, de dimension nécessaire. Le bloc est placé dans un moule ayant une matrice et un poinçon de Si_3N_4 , laissant un espace d'environ 3 mm tout autour, rempli de poudre de Al_2O_3 fondue n° 60 (orifices de 250 μm), de la poudre plus grossière de Al_2O_3 fondue n° 10 (orifices de 2 mm) étant placée à la partie supérieure et à la partie inférieure afin que l'extraction soit facilitée. Le moule est alors placé dans un four réalisé en deux moitiés par des éléments de chauffage de SiC. Le moule est supporté par un tube de Al_2O_3 , avec un tube latéral afin que O_2 puisse circuler dans le moule pendant la compression à chaud. La moitié du four est placée dans une presse hydraulique qui est initialement commandée manuellement pendant l'étape de compression à chaud. Lorsque le moule de nitride de silicium a été chargé de la poudre comprimée à froid, l'autre moitié du four est placée dans la presse et les deux moitiés de four sont serrées l'une contre l'autre. Le four est chauffé avec un organe convenable de réglage de température à 500 °C, avec une vitesse de 300 °C/h. Lorsque la température atteint 500 °C, elle est maintenue pendant deux heures afin que le liant organique soit brûlé. Le courant de O_2 commence à température ambiante et se poursuit jusqu'à ce que la température atteigne 1 200 °C. Après deux heures à 500 °C, la température est portée à 1 200 °C à une vitesse de 600 °C/h. Lorsque la température atteint 800 °C, la pression maximale de compression de 175 bars (2,5 tsi) est

appliquée. La température de frittage de 1 200 °C est maintenue pendant six heures, et la pression de 175 bars (2,5 tsi) est aussi maintenue pendant cette période.

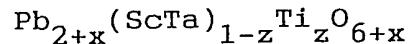
La pression est alors supprimée et le four est 5 refroidi à température ambiante à une vitesse de 100 °C/h. Après refroidissement, le moule est retiré et l'échantillon est extrait. L'excès de Al_2O_3 est retiré par frottement du bloc à l'aide de carborundum. Le bloc céramique est alors 10 enduit de cire et placé sur une plaque d'acier et les deux faces sont rectifiées à la meule diamantée jusqu'à ce que tout Al_2O_3 ait été retiré. L'échantillon est enfin fixé avec une cire sur un dispositif de montage et il est rectifié au diamètre nécessaire.

REVENDICATIONS

1. Matériau ferroélectrique contenant du tantalate de plomb et de scandium, dans lequel une proportion préterminée du plomb, du scandium ou du tantalum est remplacée
- 5 par un ou plusieurs autres éléments afin que la température de transition (T_c) soit modifiée de la quantité voulue, avec conservation de la résistivité électrique du matériau à la même valeur ou sans réduction de la résistivité électrique d'un facteur supérieur à plus de 10 environ.
- 10 2. Matériau ferroélectrique selon la revendication 1, dans lequel la température de transition est abaissée par remplacement par des quantités réglées de bismuth et d'un élément choisi parmi le potassium, le lithium, le sodium et le césium.
- 15 3. Matériau ferroélectrique selon la revendication 2, dans lequel le matériau a la composition :
- $Pb_{2-2y+x}^{Q} Bi_y ScTaO_{6+x}$
- avec $0 < y < 0,20$ et $0 < x < 0,20$, Q étant un élément choisi parmi le potassium, le lithium, le sodium et le
- 20 césium.
4. Matériau ferroélectrique selon la revendication 1, dans lequel la température de transition du matériau est abaissée par incorporation de quantités réglées de bismuth et de manganèse ou de fer.
- 25 5. Matériau ferroélectrique selon la revendication 4, dans lequel le matériau a la composition :
- $Pb_{2-2y+x}^{Bi_{2y}} (Sc Ta)_{1-z}^{Q} O_{6+x}$
- $z = 2y$, $0 < y < 0,20$ et $0 < x < 0,20$, Q étant un matériau choisi parmi le manganèse et le fer.
- 30 6. Matériau ferroélectrique selon la revendication 1, dans lequel la température de transition du matériau est élevée par incorporation de quantités réglées de niobium ou de titane.
7. Matériau ferroélectrique selon la revendication
- 35 6, dans lequel la composition du matériau est la suivante :



avec $0 < w < 1,0$ et $0 < x < 0,2$ ou



avec $0 < z < 0,25$ et $0 < x < 0,2$.

5 8. Capteur électrique contenant un matériau ferro-
électrique selon l'une quelconque des revendications
précédentes.

9. Capteur électrique selon la revendication 8,
formant un bolomètre diélectrique.

10. Bolomètre diélectrique contenant un matériau
ferroélectrique qui contient du tantalate de plomb et de
scandium dans lequel une quantité prédéterminée de plomb,
de scandium ou de tantalum est remplacée par un élément
substituant destiné à modifier la température de transition
15 du matériau avec conservation de la résistivité électrique
du matériau à la même valeur ou sans réduction de cette
résistivité d'une quantité telle que les tensions de
polarisation nécessaires au fonctionnement du bolomètre ne
créent pas un courant excessif de fuite pouvant affecter le
20 fonctionnement du dispositif.

11. Procédé de formation d'un matériau ferroélec-
trique de tantalate de plomb et de scandium, le procédé
comprenant les étapes suivantes :

25 (a) la disposition de quantités prédéterminées
d'oxyde de scandium et d'oxyde de tantalum, et la réaction
de ces quantités mutuellement pendant une période prédéter-
minée, à une température supérieure à $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, afin que
 ScTaO_4 se forme,

30 (b) l'addition d'une quantité prédéterminée d'oxyde
de plomb à une quantité prédéterminée de ScTaO_4 , le mélange
de ces quantités, et la calcination du mélange par chauff-

fage à une température comprise entre 800 1 000 °C afin que Pb_2ScTaO_6 se forme,

5 (c) la formation d'une ébauche de Pb_2ScTaO_6 et la compression à chaud de l'ébauche pendant un temps prédéterminé afin que la masse volumique du matériau de l'ébauche soit accrue.

10 12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, dans l'étape (a), des quantités molaires égales de Sc_2O_3 et Ta_2O_5 sont mises sous forme d'une suspension dans l'acétone, la suspension étant broyée et séchée.

13. Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel, dans l'étape (a), des quantités réglées d'oxyde de niobium et d'oxyde de titane sont ajoutées.

14. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (a), $ScTaO_4$ qui est formé est broyé et séché puis chauffé à nouveau pendant une période prédéterminée à une température supérieure à 1 400 °C.

20 15. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (a), le chauffage est réalisé à une température comprise entre 1 400 et 1 450 °C.

16. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (b), les quantités sont mélangées par broyage pendant une période prédéterminée dans l'acétone et par séchage.

25 17. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (b), les quantités sont chauffées à une température d'environ 900 °C.

18. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (b), des quantités prédéterminées de Bi_2O_3 30 et $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ sont ajoutées.

19. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (b), des quantités prédéterminées d'oxyde de bismuth et d'oxydes choisis de manganèse, de fer, de potassium, de lithium, de sodium ou de césium sont 35 ajoutées.

20. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, pendant l'étape (c), une ébauche est formée par addition

d'un matériau liant et par pressage à froid qui forme une ébauche, et l'ébauche est chauffée à une température relativement basse afin que le matériau du liant soit brûlé et l'ébauche est ensuite chauffée à une température relativement élevée avec compression afin qu'une ébauche de densité accrue soit formée.

21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel l'ébauche est comprimée à chaud à une température d'environ 1 200 °C pendant plusieurs heures dans l'oxygène à une pression supérieure à 70 bars (1 tsi).

22. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le matériau ferroélectrique est recuit par chauffage progressif du matériau à une température d'environ 1 000 °C, maintien de la température pendant une période prédéterminée, puis refroidissement progressif du matériau.

23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le recuit est réalisé dans des conditions riches en plomb.

1/3

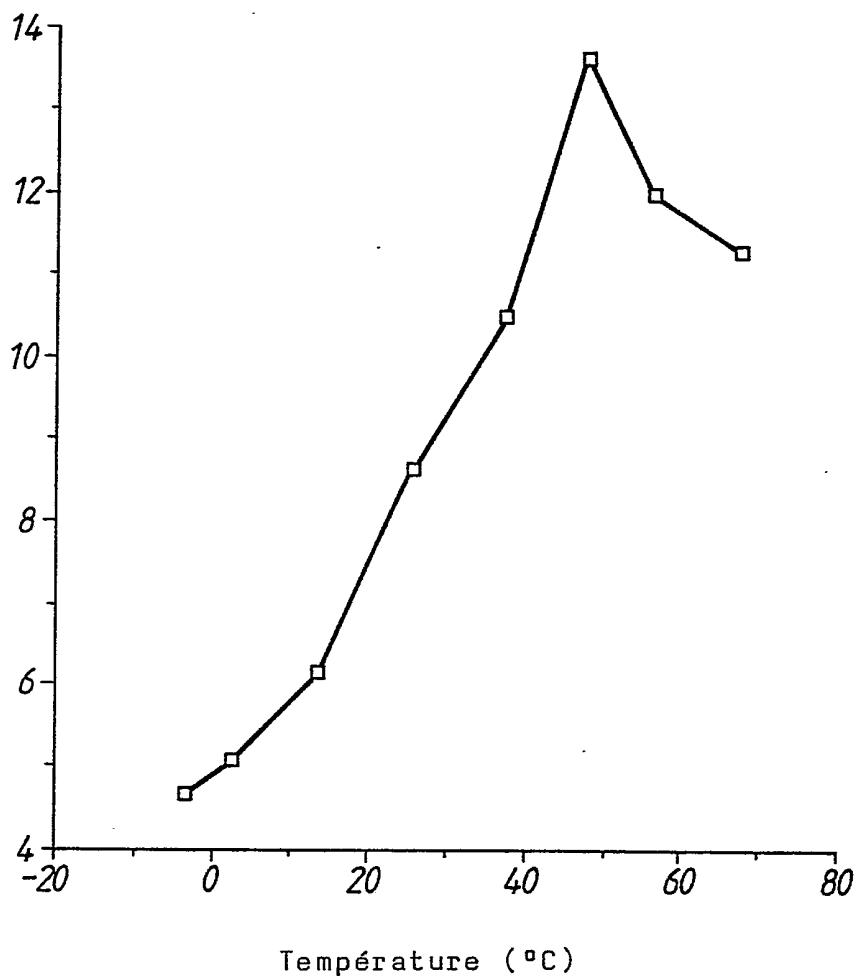


Fig.1.

Facteur de mérite F_D du PST selon la température, mesuré avec un champ de polarisation de 5.10^6 V/m.

2/3

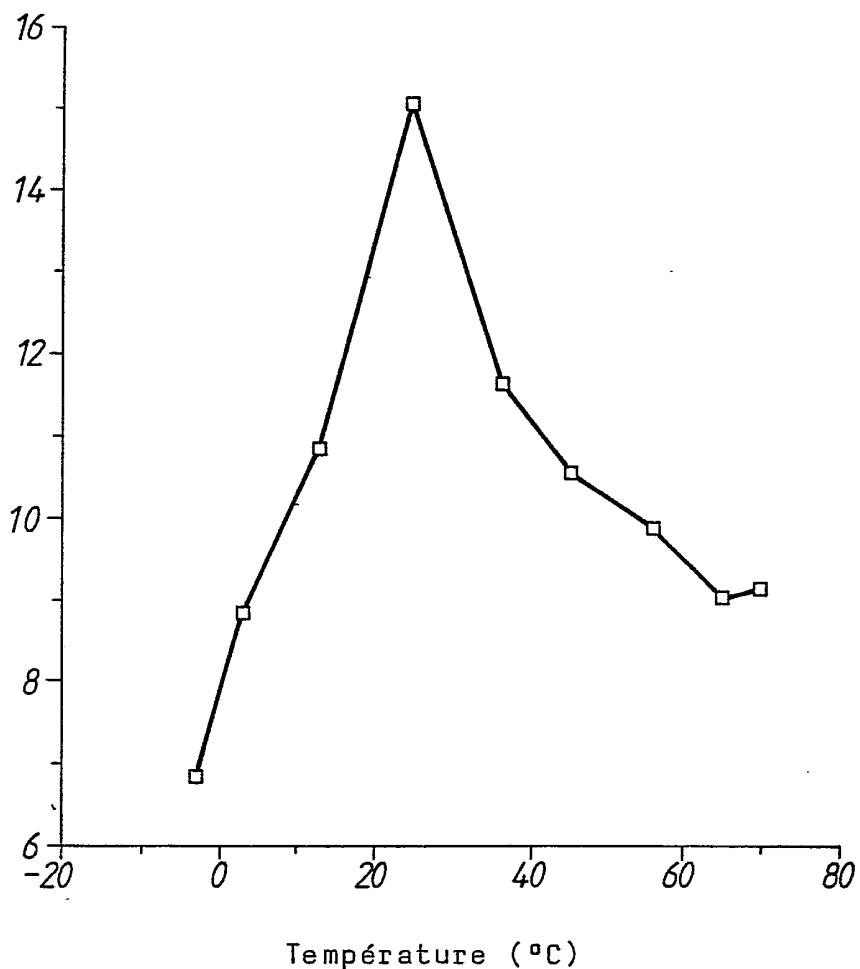


Fig.2.

Facteur de mérite F_D de PST modifié ($y = 0,04$, $x = 0,14$) selon température, mesuré avec un champ de polarisation de 5.10^6 V/m.

3/3

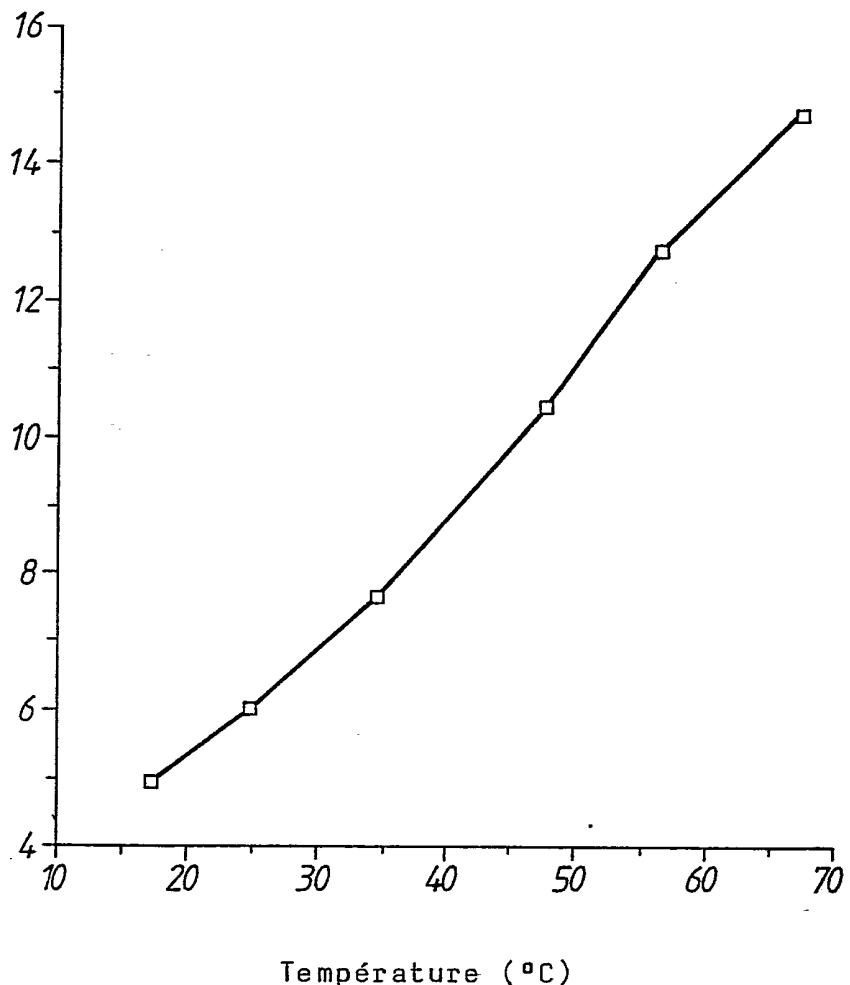


Fig.3.

Facteur de mérite F_D de PST modifié ($w = 0,40$, $n = 0,10$)
selon température, mesuré avec un champ de polarisation
de $5 \cdot 10^6$ V/m.