

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.06.90.

③0 Priorité : 30.11.88 GB 8827934.

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

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.*

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)

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

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

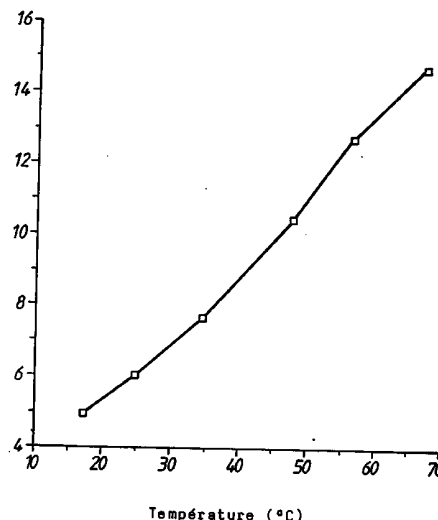
⑦3 Titulaire(s) :

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 accrues. Le PST est utilisé en particulier dans des applications de détecteurs infrarouges, sous forme d'un matériau sensible d'un bolomètre diélectrique. Une modification permet une température optimale proche de 20 °C. Une seconde modification augmente cette température. Ceci permet 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 équilibre des valences entre les éléments substituants et substitués, empêchent une réduction notable de la résistivité électrique du matériau par l'une ou l'autre modification.



FR 2 666 083 - A1



La présente invention concerne des matériaux ferro-  
électriques destinés à être utilisés dans des capteurs et  
des dispositifs électroniques et notamment dans les appli-  
cations des détecteurs infrarouges à bolomètre diélec-  
trique, et plus précisément elle concerne des modifications  
5 de composition du tantalate de plomb et de scandium ferro-  
électrique ( $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ ) ou PST.

Un bolomètre diélectrique est un détecteur d'un  
rayonnement électromagnétique incident parce qu'il détecte  
10 les variations de température, et il constitue une forme  
particulière d'un détecteur pyroélectrique. L'effet pyro-  
électrique existe dans tous les matériaux qui sont cristal-  
lographiquement polaires et il s'observe sous forme d'une  
libération de charges à la surface d'un tel matériau  
15 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  
20 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  
25 création ou l'induction de l'effet pyroélectrique ; dans le  
cas contraire, la réponse est semblable. Ainsi, les détec-  
teurs pyroélectriques fonctionnent par intégration du  
rayonnement incident avec production d'un changement de  
température qui provoque à son tour la libération de  
30 charges électriques. Ceci peut être distingué des détec-  
teurs 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  
35 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

$$\partial D(\partial T)_V$$

- 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  
10 connues des performances et des applications des dispositifs pyroélectriques s'appliquent pratiquement aux dispositifs bolométriques diélectriques. En particulier, le facteur de mérite bien connu

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

- 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 ( $\epsilon$ ) et de faibles pertes ( $\text{tg}\delta$ ). Une tension de polarisation utilisée lors du fonctionnement d'un bolomètre diélectrique nécessite en outre qu'un matériau favorable possède une résistivité  
25 électrique élevée ( $\rho$ ) 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  $10^{-8} \text{ m}^2$ . 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 ferro-électriques 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 pyro-électriques et diélectriques. Les propriétés électriques du  
25 PST conviennent aux détecteurs de hautes performances.

Les propriétés électriques du PST, en particulier  $p$ ,  $\epsilon$  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  $5 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  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  $100 \mu\text{m}$  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 électronique dans lequel il est nécessaire de chauffer le  
15 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.

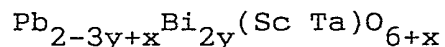
25 Ainsi, bien qu'on ait constaté selon l'invention que le remplacement d'une partie du plomb par une certaine quantité de bismuth (ou d'un matériau équivalent) réduisait la température de transition ( $T_C$ ), le bismuth ayant une valence égale à trois a tendance à augmenter le nombre  
30 d'électrons 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'élever 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.

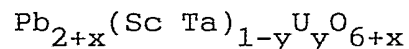
PST est un oxyde ferroélectrique ayant une structure de réseau du type de la pérovskite. On sait que de tels matériaux peuvent être facilement dopés, avec une large gamme d'oxydes métalliques, afin leurs propriétés électriques et notamment  $T_C$  soient réglées. Le remplacement de petites quantités 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  $10^{12}$ - $10^{13}$   $\Omega.m$  pour PST à moins de  $10^9$   $\Omega.m$  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  $\rho$  de la manière suivante (pour  $x = 0,1$ ) :

	Y	$T_C$ (°C)	$\rho$ ( $\Omega.m$ )
25	0	28	$10^{12}$ - $10^{13}$
	0,02	12	-
	0,05	6	$9.10^8$

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



L'addition de U a modifié  $T_C$  et  $\rho$  de la manière suivante (pour  $x = 0,1$ ) :

	Y	$T_C$ (°C)	$\rho$ ( $\Omega.m$ )
	0,02	21	$5.10^8$

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 grenaille du courant de fuite  $i_L$  soit inférieur au bruit de Johnson associé aux pertes diélectriques, c'est-à-dire :

$$5 \quad e i_L < 4 k_B T \omega C \tan \delta$$

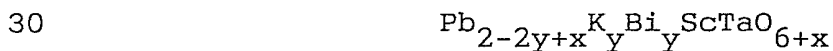
pour toutes les fréquences angulaires concernées  $\omega$ . Dans ce cas,  $C$  désigne la capacité du détecteur,  $T$  la température absolue,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $e$  la charge de l'électron. Cette limite dépend du dispositif mais, pour  
10 les applications aux détecteurs de PST,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

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

Comme la matière de dopage (trois dans le cas du bismuth, six dans le cas de l'uranium) diffère du matériau remplacé  
15 (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 :



$y$  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  
35 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  $2.10^{12} \Omega.m$ , 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 appliqué de  $5.10^6 \text{ V/m}$ . S'il 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 prédite comme étant approximativement de la forme :

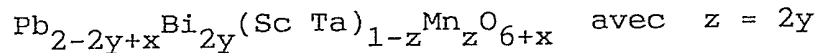
$$(51 - 650 y) \text{ } ^\circ\text{C}$$

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 prédite 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  $\rho$  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  $Sc^{3+}/Ta^{5+}$  (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 :



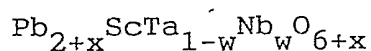
Pour que les performances soient les meilleures sur  
 5 une large gamme de températures de fonctionnement, par exemple entre - 40 et + 70 °C, PST et le matériau modifié par KBi tire avantage d'une certaine stabilisation externe de la température lorsqu'un certain chauffage est réalisé aux températures les plus basses et un certain refroidissement  
 10 ment aux températures les plus élevées. Le refroidissement 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 tantale 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  
 25  $T_c$  comprise dans la plage allant de 25 à 120 °C.

L'invention concerne un remplacement du tantale 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 tantale 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

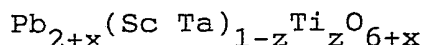
de  $T_C$  ; on a observé que  $T_C$  pouvait être exprimée sous la forme :

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

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

Par comparaison avec PST non modifié, la modifica-  
10 tion 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  $67^\circ C$ , 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  $\mu m$ .

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

3. Broyage dans l'acétone comme indiqué précédemment  
30 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  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , à un poids connu de  $ScTaO_4$ , broyage pendant six heures dans l'acétone et séchage.

35 5. Calcination du mélange par chauffage à  $920^\circ C$  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 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  $\text{ScTaO}_4$  (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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  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  $\mu m$ .
- 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.

- Lors d'un dépôt en solution, des composés solubles des cations métalliques nécessaires sont synthétisés et
- 20 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.

- Au cours du dépôt par pulvérisation cathodique, le matériau est pulvérisé sur une cible convenable et est
- 35 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 compris 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.

20

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.

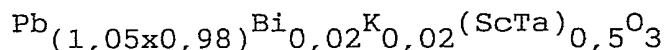
Exemple de préparation de tantalate de plomb  
et de scandium dopé par du bismuth et du potassium

5 Réaction préalable de poudre de  $\text{ScTaO}_4$

On pèse 7,149 g de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et 22,851 g de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . On broie au broyeur à boulets pendant deux heures dans l'acétone avec un milieu de broyage formé de  $\text{ZrO}_2$  dans des pots de "polythène". On sèche et on tamise puis on fait réagir  
10 préalablement dans un creuset de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{ScTaO}_4$  préparée comme  
25 décrit précédemment et on ajoute 45,487 g de  $\text{PbO}$ , 0,923 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et 0,364 g de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ces quatre composés sont alors broyés au broyeur à boulets dans l'acétone avec un milieu de broyage de  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  
35 250 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  $\mu\text{m}$  et est séché de manière poussée.

#### Fabrication de la céramique

La poudre céramique et le liant sont d'abord comprimés 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , laissant un espace d'environ 3 mm tout autour, rempli de poudre de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fondue n° 60 (orifices de 250  $\mu\text{m}$ ), de la poudre plus grossière de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec un tube latéral afin que  $\text{O}_2$  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 nitrure 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  $\text{O}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est retiré par frottement du bloc à l'aide de carborundum. Le bloc céramique est alors enduit de cire et placé sur une plaque d'acier et les deux  
10 faces sont rectifiées à la meule diamantée jusqu'à ce que tout  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ait été retiré. L'échantillon est enfin fixé avec une cire sur un dispositif de montage et il est rectifié au diamètre nécessaire.



REVENDEICATIONS

1. Matériau ferroélectrique contenant du tantalate de plomb et de scandium, dans lequel une proportion prédéterminée du plomb, du scandium ou du tantale 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 :

$$\text{Pb}_{2-2y+x} \text{Q}_y \text{Bi}_y \text{ScTaO}_{6+x}$$

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.

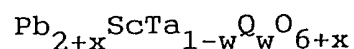
25 5. Matériau ferroélectrique selon la revendication 4, dans lequel le matériau a la composition :

$$\text{Pb}_{2-2y+x} \text{Bi}_{2y} (\text{Sc Ta})_{1-z} \text{Q}_z \text{O}_{6+x}$$

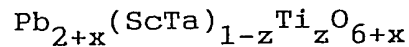
$z = 2y$ ,  $0 < y < 0,20$  et  $0 < x < 0,20$ , Q étant un matériau choisi parmi le manganèse et le fer.

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           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 tantale 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 tantale, et la réaction  
de ces quantités mutuellement pendant une période prédéter-  
minée, à une température supérieure à 1 400 °C, afin que  
ScTaO<sub>4</sub> se forme,

30           (b) l'addition d'une quantité prédéterminée d'oxyde  
de plomb à une quantité prédéterminée de ScTaO<sub>4</sub>, le mélange  
de ces quantités, et la calcination du mélange par chauff-

fage à une température comprise entre 800 1 000 °C afin que  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  se forme,

(c) la formation d'une ébauche de  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  et la compression à chaud de l'ébauche pendant un temps prédéterminé afin que la masse volumique du matériau de l'ébauche soit accrue.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel, dans l'étape (a), des quantités molaires égales de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  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),  $\text{ScTaO}_4$  qui est formé est broyé et séché puis chauffé à nouveau pendant une période prédéterminée à une température supérieure à 1 400 °C.

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.

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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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 ajoutées.

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

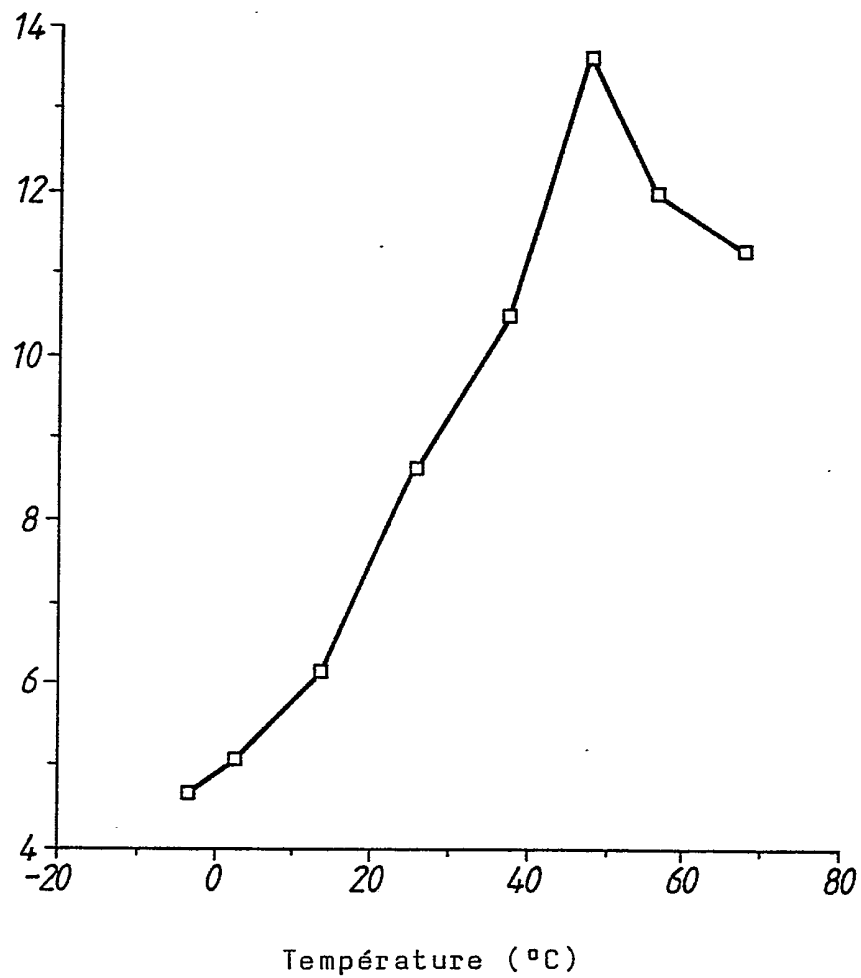
d'un matériau liant et par pressage à froid qui forme une ébauche, et l'ébauche est chauffée à une température relativement basse afin que le matériau du liant soit brûlé et l'ébauche est ensuite chauffée à une température relativement élevée avec compression afin qu'une ébauche de densité accrue soit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

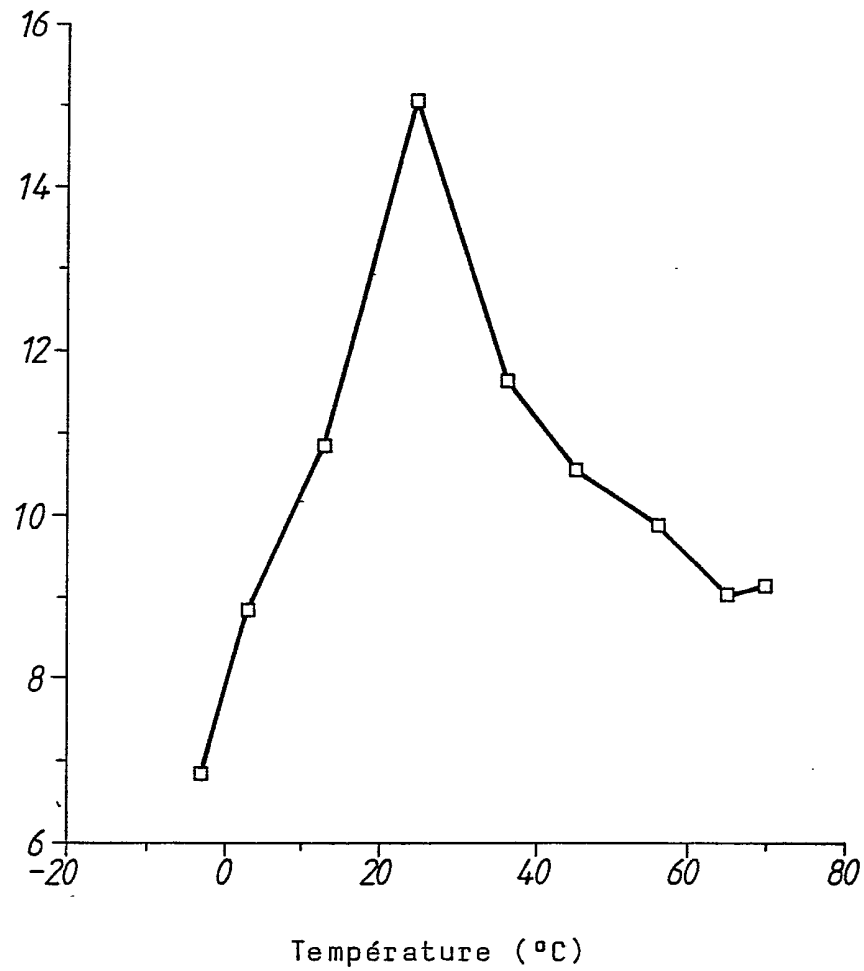
23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le recuit est réalisé dans des conditions riches en plomb.

1/3

*Fig.1.*

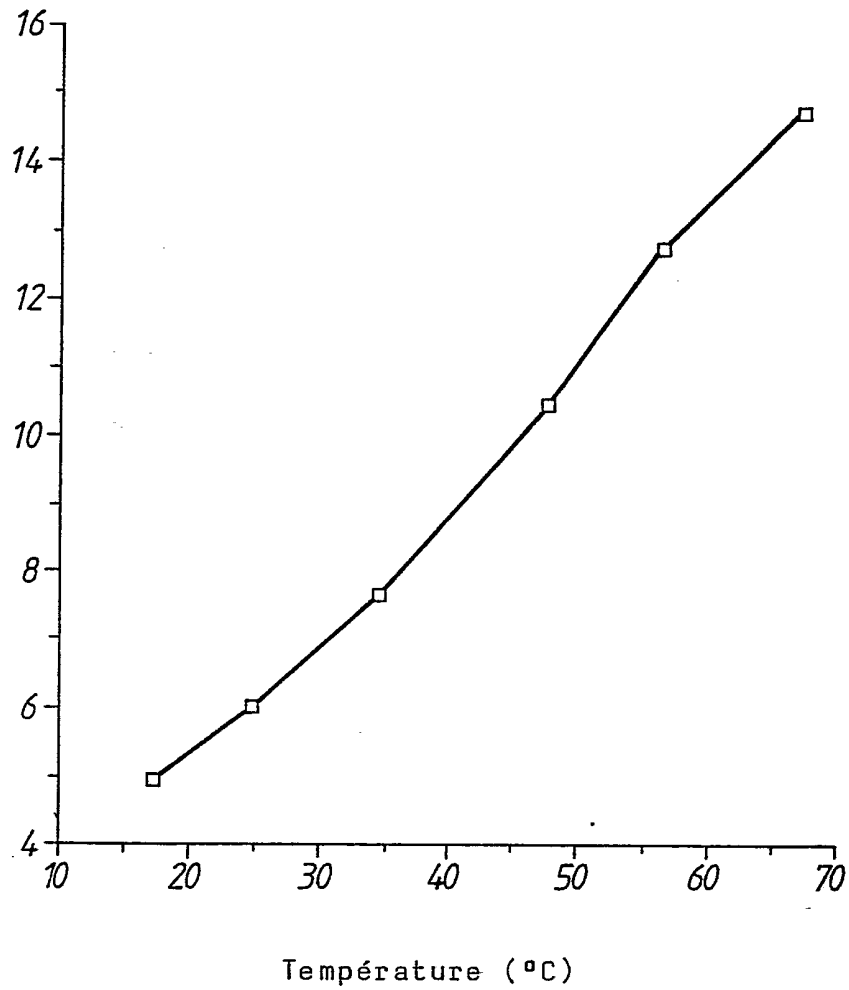
Facteur de mérite  $F_D$  du PST selon la température, mesuré avec un champ de polarisation de  $5 \cdot 10^6$  V/m.

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  $5 \cdot 10^6$  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.